

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ФИЗИЧЕСКИЙ**  
**ИНСТИТУТ**  
*имени*  
*П. Н. Лебедева*



**Ф И А Н**

**ПРЕПРИНТ** МИТРОФАНОВ А. В.

**29**

**КИНЕТИКА ТРАВЛЕНИЯ ТРЕКОВЫХ  
МЕМБРАН С ВЫСОКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ**

**МОСКВА 2003**

## **Аннотация.**

Получены формулы, описывающие изменения массы и скорости травления трековых мембран с параллельными цилиндрическими или коническими порами в зависимости от времени химического травления. Расчеты выполнены в рамках простейшей модели, основанной на использовании двух основных параметров – скорости травления неповрежденного полимерного материала  $V_B$  и скорости травления трека  $V_T$ , но с учетом взаимных пересечений соседних пор, которые уже существенны при высокой пористости мембран. Для представления кинетических кривых служат безразмерные параметры и величины. Предложенные модельные кривые могут быть использованы для описания экспериментальных результатов, полученных при травлении полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран в водно-спиртовых растворах гидроксида калия или натрия. В частности, результаты расчетов представляют интерес для задачи изготовления трековых мембран с высокой пористостью, применяемых в качестве подложек тонкопленочных рентгеновских фильтров.

**Введение.** К важнейшему результату из области приложений ядерной физики и техники ускорителей можно отнести создание нового материала – полимерных трековых мембран [1-3]. Трековые мембраны – это пористые пленки, поры в которых образованы после облучения полимера осколками деления или ускоренными тяжелыми ионами и физико-химической обработки облученного материала. Радиационные повреждения полимера ионами или так называемые латентные треки имеют вид локализованных в поперечном направлении ( $\sim 10 - 100$  nm) сплошных протяженных дефектов структуры, совпадающих с траекториями тяжелых частиц в пленке. В результате избирательного химического травления треки «визуализируются», а конечная форма пор в трековой мембране определяется главным образом двумя величинами  $V_T$  и  $V_B$  или их отношением  $\beta = V_T / V_B$ , которое служит критерием селективности травления [3]. Здесь  $V_T$  – скорость травления треков,  $V_B$  – скорость травления однородных участков пленки, где нет радиационных дефектов.

Скорости  $V_T$  и  $V_B$  зависят, каждая по-своему, от типа полимера, состава травящего раствора и условий травления, прежде всего температуры. Кроме того,  $V_T$  и  $V_B$ , следовательно, параметр  $\beta$  определяются радиационной чувствительностью полимера и функцией потерь энергии  $dE/dx$  бомбардирующей пленку частиц, которая зависит от эффективного заряда иона и его скорости [4]. Селективностью травления можно управлять,

проводя предварительную сенсibilизацию треков УФ облучением или химическим способом [5].

Для изготовления мембран со сквозными порами необходимо, чтобы проекция пробега иона в полимерной пленке на ее нормаль превышала исходную толщину пленки  $L_0$ , а для удельных потерь  $dE/dx$  иона по всей длине трека выполнялось определенное пороговое условие [2].

«Ускорительные» трековые мембраны с толщиной  $\sim 5-25$  мкм в отличие от пористых мембран других типов имеют, как правило «калиброванные» поры, одинаковые по форме и размерам, которые могут варьироваться заданным образом в зависимости от вида ионов, их энергии, условий сенсibilизаций треков в пленке и травления [4, 5]. Именно это свойство трековых мембран с размерами пор в микронной и субмикронной области лежит в основе их широкого использования в качестве фильтров тонкой очистки газов и жидкостей.

Определенный интерес трековые мембраны представляют для различных других приложений, например, в оптике [2]. Пористые пленки со сквозными микроотверстиями применяются как спектрально-селективные дифракционные фильтры [6]. Они служат удобными и прочными подложками тонкопленочных рентгеновских фильтров [7, 8] и работают в спектральной области, в которой обычные однородные материалы имеют экспериментально высокие коэффициенты поглощения и поэтому

прозрачны для излучения в очень тонких слоях (с толщиной порядка 10-100 нм). Благодаря уникальным оптическим и механическим свойствам тонкопленочные рентгеновские фильтры на основе трековых мембран нашли новое применение в рентгеновской астрономии в системах регистрации изображения [7].

Заметим, что трековые мембраны, используемые в качестве рентгеновских фильтров, отличаются от стандартных «фильтрующих» мембран, прежде всего геометрией пор и их ориентацией. Если в рентгеновском канале с длиннофокусным объективом приоритетным свойством выбрана высокая эффективная площадь, то «согласованная» с оптической схемой трековая мембрана должна иметь цилиндрические параллельные поры, ориентированные вдоль оптической оси прибора и максимально возможную пористость, предельная величина которой диктуется соображениями прочности мембраны. К тому же, требуется согласовывать угловые апертуры рентгеновской оптики и каналов пор в мембране, а также частотно-контрастные характеристики детектора и фильтра и некоторые другие параметры. Трековые мембраны для рентгеновских фильтров получают из полимерной пленки при специальном («параллельном») режиме облучения ее на ускорителе тяжелых ионов и травлении с большой «передержкой», когда достигается высокая пористость мембраны, а треки в ней образуют парные и

многократные пересечения. Именно кинетика химического травления таких высокопористых мембран рассматривается в данной работе. Для определенности при выборе полимера и травящего раствора будем говорить о травлении полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) пленок, облученных тяжелыми ионами, хотя для нашего рассмотрения выбор материала может быть произвольным.

**Модель химического травления трековых мембран.** Итак, пусть в полимерной пленке толщиной  $L_0$  есть сквозные латентные треки, ориентированные перпендикулярно поверхности пленки,  $\rho$  - объемная плотность полимера,  $N$  - плотность треков, одинаковая (на макроуровне) по всей поверхности образца. Считается, что треки распределены по поверхности пленки случайным образом вследствие стохастического характера облучения и без теневого рисунка от маскирующей сетки или проволочек. Если такой образец поместить в водный или водно-спиртовой раствор щелочи, то происходит быстрое двухстороннее вытравление сердцевины трека (толщиной  $\Delta \sim 10$  nm) и его ореола (толщиной  $\sigma \sim 100$  nm) [9] со скоростью  $V_T$  и медленное, послойное травление поверхностей пленки со скоростью  $V_B$  [5]. Травящий раствор диффундирует в образовавшуюся пору, откуда в реакционный сосуд поступают продукты реакции, перемешиваясь с исходным травящим раствором. После того как вместо трека или его части

образовалась пора с травящим раствором, на границе раздела фаз полимер-жидкость происходит щелочной гидролиз пористой ПЭТФ пленки. Схема протекания этих реакций в водных и водно-спиртовых растворах щелочи для ПЭТФ представлены в ряде публикаций (см., например, работы [10-13]).

Если продолжать процесс травления, последующая эволюция формы пор с вытравленными треками определяется главным образом скоростью травления неповрежденного полимера  $V_B$  и событиями, при которых стенки, разделяющие соседние поры протравливаются насквозь, образуя парные и многократные пересечения. Дальнейшее травление приводит к многократным наложениям пор на больших участках мембран, к потере ее прочности и в конце концов к разрушению мембраны.

Рассмотрим, как в процессе травления изменяется во времени масса  $M(t)$  мембраны площадью  $S$ . Если  $V_B$  и  $V_T$  постоянные величины ( $V_T > V_B$ ), то при двухстороннем (симметричном) травлении пленки с латентными треками в ней образуются поры в виде конусов с осями, направленными вдоль треков или напоминающие форму песочных часов, когда время травления  $t > L_0 / 2V_T$ , т.е. когда треки оказываются протравленными по всей толщине пленки  $L_0$  (рис.1 Б и В). Угол при вершине конуса  $\delta$  и параметр  $\beta = V_T / V_B$  связаны известным соотношением  $\sin\delta = 1/\beta$  [1, 3], очевидным аналогом формулы для вычисления направления

распространения фронта ударной волны вдали от сверхзвукового самолета [3].

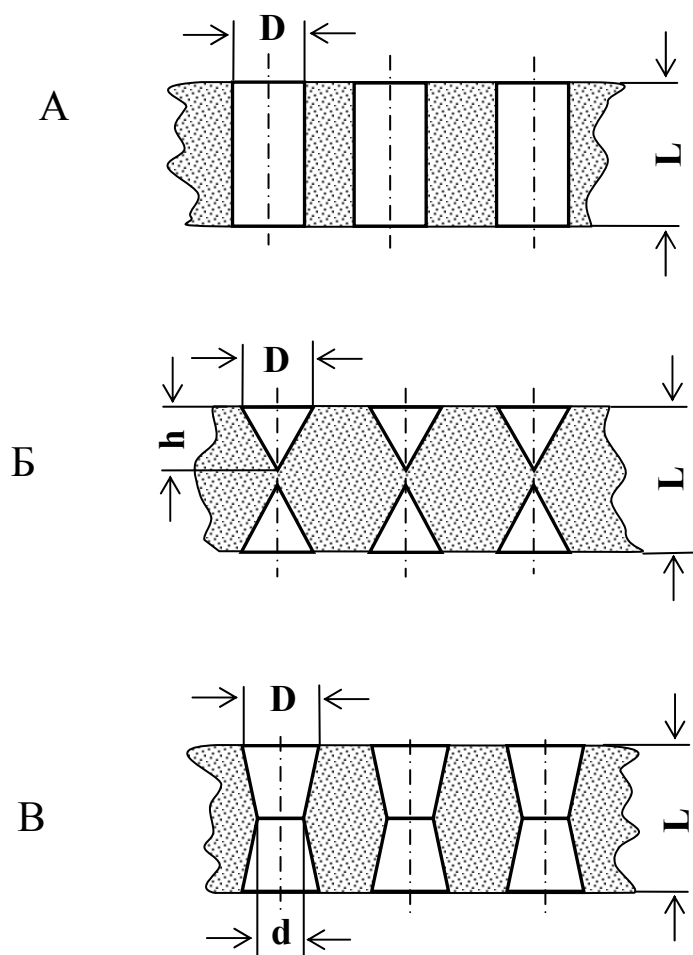


Рис. 1. Вид пор в трековых мембранах при нормальном облучении, А – цилиндрическая пора, Б – непротравленные насквозь («глухие») конические поры, В – сквозные симметричные поры типа «песочные часы».

**Трековые мембраны с цилиндрическими непересекающимися порами.** Для значений  $\delta \geq 5 \cdot 10^2 \div 10^3$  форма пор в трековой



мембране мало отличается от цилиндрической (рис.1А). В этом случае кинетические кривые  $M(t)$  и скорости потерь массы мембраны  $\frac{dM(t)}{dt}$  описываются наиболее простыми формулами. Нормированная величина массы мембраны  $M(t)/M_0$  как функция времени травления  $t$  выражается формулой:

$$Y = \frac{M(t)}{M_0} = (1 - P_{eff})L / L_0, \quad (1)$$

где  $M_0 = \rho S L_0$  – начальная масса мембраны,  $L = L(t)$  ее толщина, уменьшающаяся со временем по линейному закону:

$$\frac{L}{L_0} = 1 - \frac{2V_B t}{L_0} = 1 - X; \quad (1')$$

Здесь  $X$  – приведенное время травления:  $X = \frac{2V_B t}{L_0}$ ,  $0 \leq X < 1$ .

$P_{eff}$  – эффективная пористость мембраны, равная численно отношению площади входных отверстий всех пор к площади поверхности мембраны  $S$ . Если  $P_{eff} \ll 1$ , то поры в мембране можно считать непересекающимися, т.е. изолированными. В этом случае эффективная пористость  $P_{eff}$  и номинальная пористость  $P_n$  равны одной и той же величине  $P_n = \pi D^2 N/4$  и формула (1) имеет вид:

$$M(t)/M_0 = (1 - 2V_B t/L_0)(1 - \pi D^2 N/4), \quad (2)$$

или в безразмерном представлении

$$Y(X) = (1 - X)(1 - \alpha X^2) = 1 - X - \alpha X^2 + \alpha X^3, \quad (2')$$

где коэффициент  $\alpha = \pi L_0^2 N / 4$ ,  $D = D(t) = 2 V_B t$ , при условии что  $D \gg \sigma, \Delta$ .

№	1	2	3	4	5	6
$\alpha$	0.5	1	3	10	100	500
$L_0$						
25 мкм	1.0 E5	2.0 E5	6.0 E5	2.0 E6	2.0 E7	1.0 E8
10 мкм	6.2 E5	1.2 E6	3.8 E6	1.2 E7	1.2 E8	6.2 E8
5 мкм	2.5 E6	5.0 E6	1.5 E7	5.0 E7	5.0 E8	2.5 E9

Таблица 1. Плотность пор в мембранах, изготовленных из пленок с номинальной толщиной  $L_0 = 25, 10$  и  $5$  мкм и выбранных на рисунках значениях параметра  $\alpha$ .

Параметр  $\alpha$  будет играть важную роль в наших дальнейших расчетах. Для мембран с низкой плотностью треков  $N$  и начальной толщиной  $L_0$  величина  $\alpha$  по смыслу равна максимально возможной пористости мембраны  $P_n$ , которую бы имела мембрана, если ее удалось бы протравить почти до нулевой толщины ( $L(t) / L_0 \ll 1$ ). Параметр  $\alpha$  можно назвать, по определению, приведенной номинальной пористостью  $P_{N,L_0}$ . Мы будем использовать в

формулах реальные, встречающиеся в экспериментах значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\delta$  и помнить, что эти параметры определяются главным образом условиями ионного облучения. А величины  $\beta$  и  $\delta$  к тому же зависят от пострадиационной обработки трековой мембраны.

Из уравнений (2) или (2') можно найти скорость уменьшения массы мембраны в процессе травления. Очевидно, что нормированную (безразмерную) скорость уменьшения массы удобно определить как

$$\frac{dY}{dX} = \frac{L_0}{2V_B} \cdot \frac{1}{M_0} \cdot \frac{dM(t)}{dt} \quad \text{или} \quad (3)$$

$$\frac{dY}{dX} = -1 - 2\alpha X + 3\alpha X^2 \quad (3')$$

Нормированная скорость  $\frac{dY}{dX}$  показывает, во сколько раз в данный момент времени пористая мембрана травится в растворе быстрее (или медленнее), чем такая же по площади однородная, т.е. без треков пленка из этого же полимера, что и мембрана.

На рис. 2 и 3 представлены кривые травления  $Y(X)$  и скорости травления  $Y'(X)$  (уравнения 2' и 3') трековых мембран с нормальными цилиндрическими непересекающимися порами и разной плотностью треков. Для мембран, изготовленных из полимерных пленок с номинальной толщиной  $L_0 = 25$  мкм, 10 мкм и 5 мкм из таблицы 1 можно определить величины  $N$ , соответствующие выбранным нами на рисунках значениям  $\alpha$ .

Отметим, что указанные в таблице номиналы  $L_0$  и  $N$  обычные для трековых мембран [2-5].

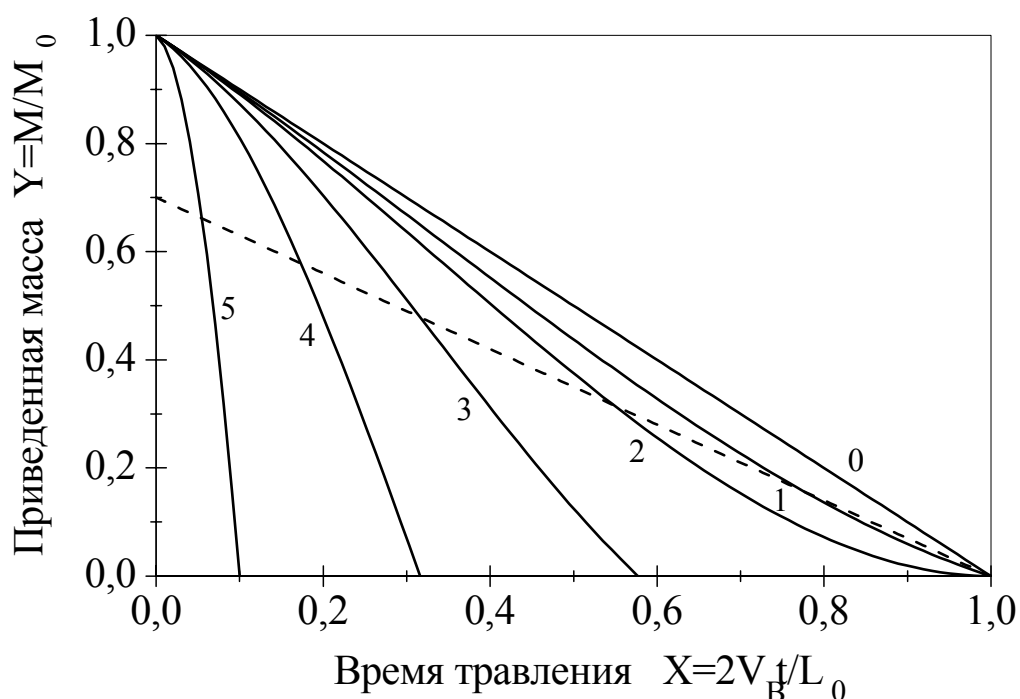


Рис. 2. Зависимость массы мембран с непересекающимися (одиночными) цилиндрическими порами от времени травления в отн.ед. у образцов с разной плотностью треков или с приведенной номинальной пористостью  $\alpha = 0.5$  (кривая 1), 1.0 (2), 3.0 (3), 10 (4) и 100 (5). Кривая 0 соответствует травлению сплошной пленки без пор. Пунктир – уровень постоянной пористости  $P = 0.3$  при изменяющейся толщине мембраны.

Очевидно, что чем больше плотность пор, тем быстрее травится мембрана (рис. 2 и 3). Скорость травления достигает максимума в точке  $X = \frac{1}{3}$  и составляет величину

$$-Y'_{\max} = 1 + \frac{1}{3}\alpha.$$

Так, как поры изолированы друг от друга, то положение максимума по оси  $X$  не зависит от плотности пор в образце. При больших  $N$  максимальная относительная скорость травления  $Y'(X)$  равна почти  $1/3$  от приведенной номинальной пористости трековой мембраны  $\alpha$ . После достижения максимума со временем скорость травления мембраны снова падает.

Когда  $X = \frac{2}{3}$ ,  $Y'$  опять становится равной скорости травления однородной пленки без пор, как и в начальной момент травления ( $X \rightarrow 0$ ). При  $X \rightarrow 1$  скорость  $Y' \rightarrow 0$ , если, конечно, значение  $\alpha$  не слишком велико и мембрана «доживает» в травящем растворе до этого момента времени.

**Травление мембран с пересекающимися цилиндрическими порами.** Приведенные результаты имеют ограниченное применение, т.к. они правильно описывают кинетику травления мембран только с очень низкой пористостью. На рис. 2 приведена

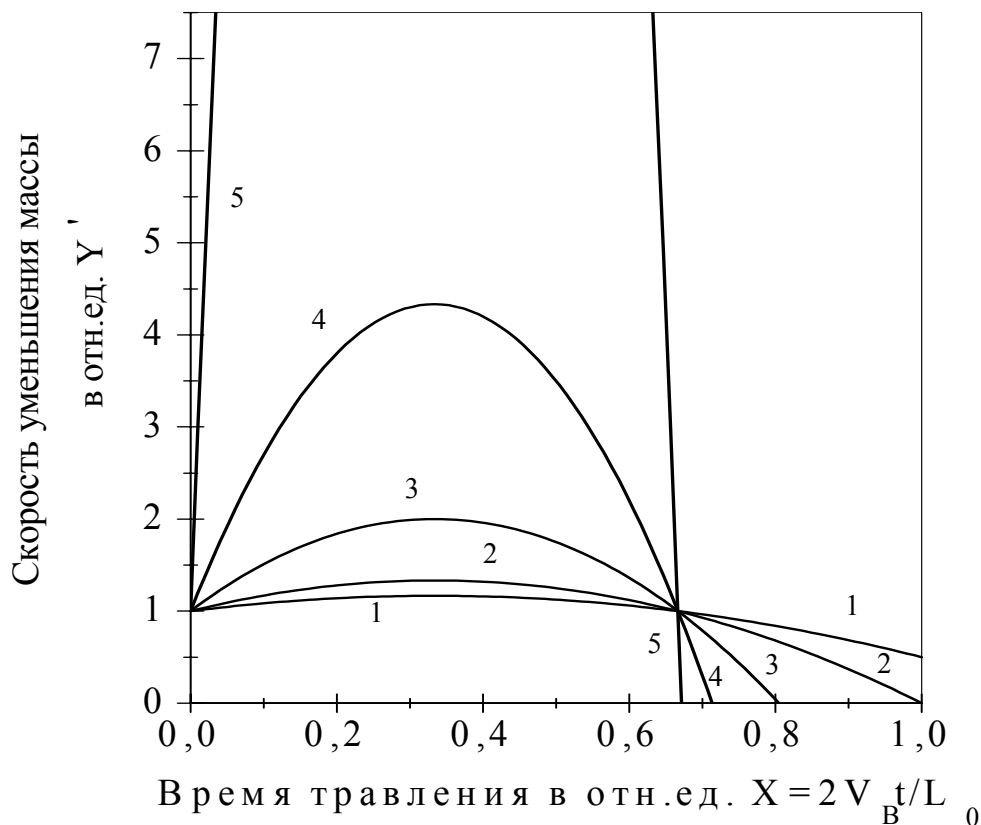


Рис.3. Скорость уменьшения массы мембран с непересекающимися цилиндрическими порами и с разными значениями  $\alpha$ , такими же, как рис. 2 в зависимости от времени травления.

некоторая условная граница – пунктирная прямая, соответствующая номинальной пористости мембран  $P_n = \frac{\pi D^2}{4} N = 0.3$ .

Формулы 2' и 3' имеют смысл для величин X и Y в области координат графика 2, лежащей заведомо выше этой условной

границы, о чем речь пойдет далее. Для пленок с высокой плотностью треков формулы 2' и 3' справедливы только в самый начальный момент времени травления  $X$ , когда мембрана еще заметно не растравилась и перекрытие пор не существенно.

При наложении пор суммарная площадь поверхности полимерного материала мембраны, находящаяся в контакте с химическим растворителем становится меньшей, чем для случая, когда все поры такого же размера изолированы друг от друга. Поэтому наложение пор, наблюдаемое при травлении мембраны, приводит к некоторому уменьшению скорости травления. В этом случае для корректного описания кривых травления надо знать, какова эффективная пористость мембраны  $P_{eff}$  (см. формулу 1) при любой заданной номинальной пористости.

Наложение пор в трековой мембране снижает селективность фильтрации твердых частиц и биологических объектов (а также электромагнитного излучения!), если мембрана используется в качестве фильтра. Поэтому вопросы, связанные с наложением пор в мембранах занимают важное место в трековой технологии и изучаются уже много лет [14-18]. Для описания характеристик мембран с перекрывающимися порами применяются как численные методы расчета (компьютерное моделирование), так и аналитический подход, основанный на использовании простых геометрических соотношений и формул теории вероятности, например, функции  $\omega(r)$ , описывающей закон распределения

дистанции  $r$  до ближайшего соседа. Следуя С.Чандрасекару [19], можно найти, что в двухмерном случае функции  $\omega(r)$  имеет следующий вид:

$$\omega(r) = 2\pi r N \exp(-\pi r^2 N) \quad (4)$$

Применительно к трековым мембранам величина  $\omega(r)dr$  означает вероятность того, что для произвольно выбранной поры ближайшая соседняя к ней пора находится в кольце на расстоянии между  $r$  и  $r + dr$ .

С помощью функции  $\omega(r)$  определяется среднее расстояние  $\bar{D}$  между порами:

$$\bar{D} = \int_{\sigma}^{\infty} r \omega(r) dr = 0.5 N^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

С увеличением плотности пор  $N$  это расстояние уменьшается и становится равным диаметру поры  $D$  уже при номинальной пористости, равной  $P_n \cong 0.2$ . При  $P_n \geq 1$  в мембране преобладают многократно пересекающиеся поры, а одиночные изолированные поры встречаются крайне редко. При больших  $P_n$  отверстия, образованные группами пересекающихся пор определяют многие характеристики мембраны и прежде всего ограничивают ее механическую прочность.

Воспользуемся результатами работы С.Риделя и Р.Шпора [14], в которой приводится выражение для оценки эффективной



пористости мембраны  $P_{eff} (P_n)$  с большой плотностью пор, когда существенны их взаимные пересечения:

$$P_{eff} (P_n) = 1 - e^{-P_n}, \quad (6)$$

где  $P_n = \frac{\pi D^2 N}{4}$  - номинальная пористость мембраны. Эта формула была выведена авторами для ансамбля идентичных пор квадратной формы, исходя из предположения, что величина  $P_n$  мала по сравнению с единицей. Точнее, зависимость (6) получалась из расчетов, в которых можно было пренебречь членами порядка  $P_n^3$  и более высокими по сравнению с первыми двумя членами разложения функции  $P_{eff}$  по аргументу  $P_n$ . Однако оказалось, что формула (6) справедлива не только для квадратных пор, но и для любых пор, имеющих на поверхности мембраны форму выпуклого многоугольника с центром симметрии, в том числе и окружности [14, 15], которую можно рассматривать, как предельный случай правильного многоугольника с большим числом сторон. Кроме того, как показали численные эксперименты Риделя и Шпора [14], формула (6) достаточно точно описывает поведение функции  $P_{eff}$  не только в области малых  $P_n$ , но и при большой пористости мембран, вплоть до величин  $P_n \cong 1$ .

С некоторыми оговорками формулу (6) можно применять для оценки эффективной пористости мембран с еще большей номинальной пористостью, когда  $1 \leq P_n \leq 2$  [14]. Следует заметить, что у таких высокопористых мембран среди

многочисленных конфигураций наложений и переналожений пор уже наблюдается заметная доля пересекающихся пор, образующих кольцевые структуры пересечений, приводящие на практике к появлению «выколотых» участков мембран и некоторому подъему величины  $P_{\text{eff}}$  по сравнению с тем, что дает формула (6). Ясно, что в реальном эксперименте учет вклада кольцевых наложений пор требует уточнения модели травления и информации об угле распределения наклонов треков и конусности пор, даже если отличие от случая идеальных параллельных цилиндрических каналов мало. Как показано в работе [14], в первом приближении для расчетов  $P_{\text{eff}}$  при  $1 \leq P_n \leq 2$  можно еще использовать формулу 6, добавив только в показатель экспоненты множитель, мало отличающийся от единицы.

Учитывая выше сказанное и используя выражение 6, найдем, что кривая травления для мембран с цилиндрическими порами и произвольной пористостью  $\alpha$  при  $0 < P_n \leq 2$  описывается приближенным уравнением:

$$Y(X) = (1 - X) \cdot e^{-\alpha X^2}, \quad (7)$$

из которого можно найти скорость травления:

$$-\frac{dY}{dX} = (1 + 2\alpha X - 2\alpha X^2) \cdot e^{-\alpha X^2}. \quad (8)$$

Как и должно быть, уравнения 7 и 8 переходят в уравнения (2') и

(3'), если  $X \rightarrow 0$ , что соответствует переходу

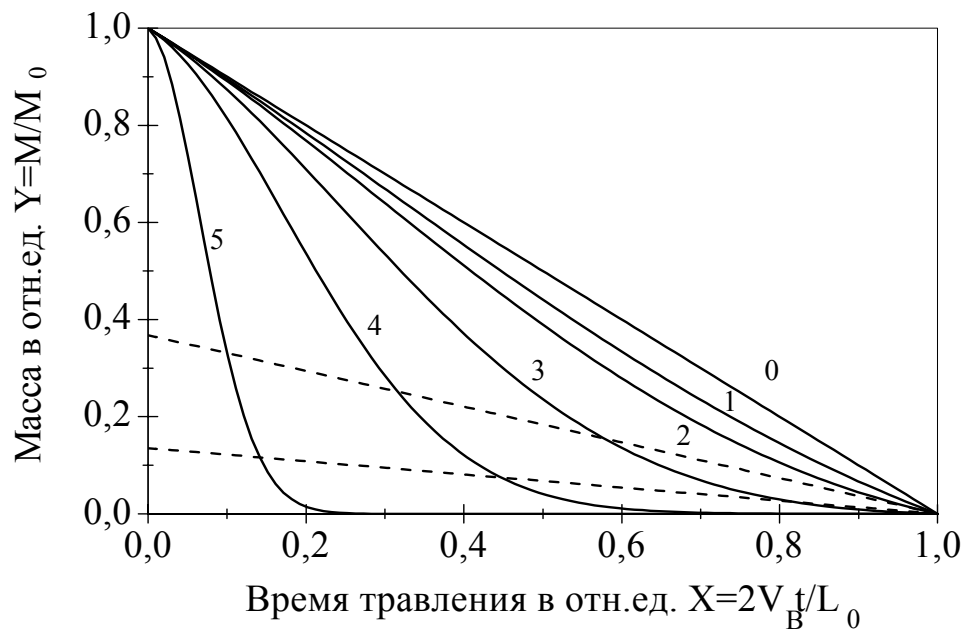


Рис. 4. Временная зависимость массы мембран с цилиндрическими порами при травлении с учетом взаимного перекрытия пор. Кривые 1-5 соответствуют образцам с разной плотностью пор  $N$  или пористостью  $\alpha$  (значения  $\alpha$  на рис. 2 - 5 и 7 одинаковые).

от модели пересекающихся пор к случаю травления мембран с порами без наложений, когда  $P_n \ll 1$ .

На рис. 4 показаны кривые травления мембран с цилиндрическими параллельными порами, рассчитанные с учетом вклада взаимных пересечений пор (уравнение 7), причем для

кривых 1-5 выбраны те же значения параметра  $\alpha$ , что и на рис. 2-3. Соответствующие этим кривым зависимости скорости уменьшения массы мембран от времени травления ( уравнение 8 ) представлены на рис. 5.

Сравним ход кривых  $Y(X)$  и  $Y'(X)$  для случаев непересекающихся пор и с учетом их взаимного пересечения при разных величинах приведенной пористости  $\alpha$ . Очевидно, что появление пор с общей границей приводит к замедлению скорости травления. Поэтому максимальная скорость травления мембран в случае пересекающихся пор заметно меньше максимальной скорости травления, рассчитанной для модели с изолированными порами. Так, уточненная модель в случае больших  $\alpha$  ( $\alpha \gg 1$ ) дает для максимальной скорости оценку  $-Y_{\max}^1 \cong \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2}} \sqrt{\alpha} = 0.86 \sqrt{\alpha}$  ( см. далее), в то время как по формуле (3) максимальная скорость травления получается равной  $-Y'(X) \sim 1/3 \alpha$ . С ростом  $\alpha$  положение максимума по оси  $X$  на рис.5 перемещается в сторону меньших  $X$ , тогда как на рис.3 экстремальные точки кривых фиксированы по оси  $X$  ( $X_{\max} = 1/3$ ) для любых  $\alpha$ .

**Условие, при котором полная поверхность трековой мембраны максимальна.** Найдем условие, при котором достигается максимальная скорость травления мембран с параллельными цилиндрическими порами и произвольной плотностью пор. Для

этого продифференцируем правую часть уравнения 8 по переменной  $X$  и приравняем ее нулю. Откуда получаем уравнение

$$2\alpha X^3 - 2\alpha X^2 - 3X + 1 = 0, \quad (9)$$

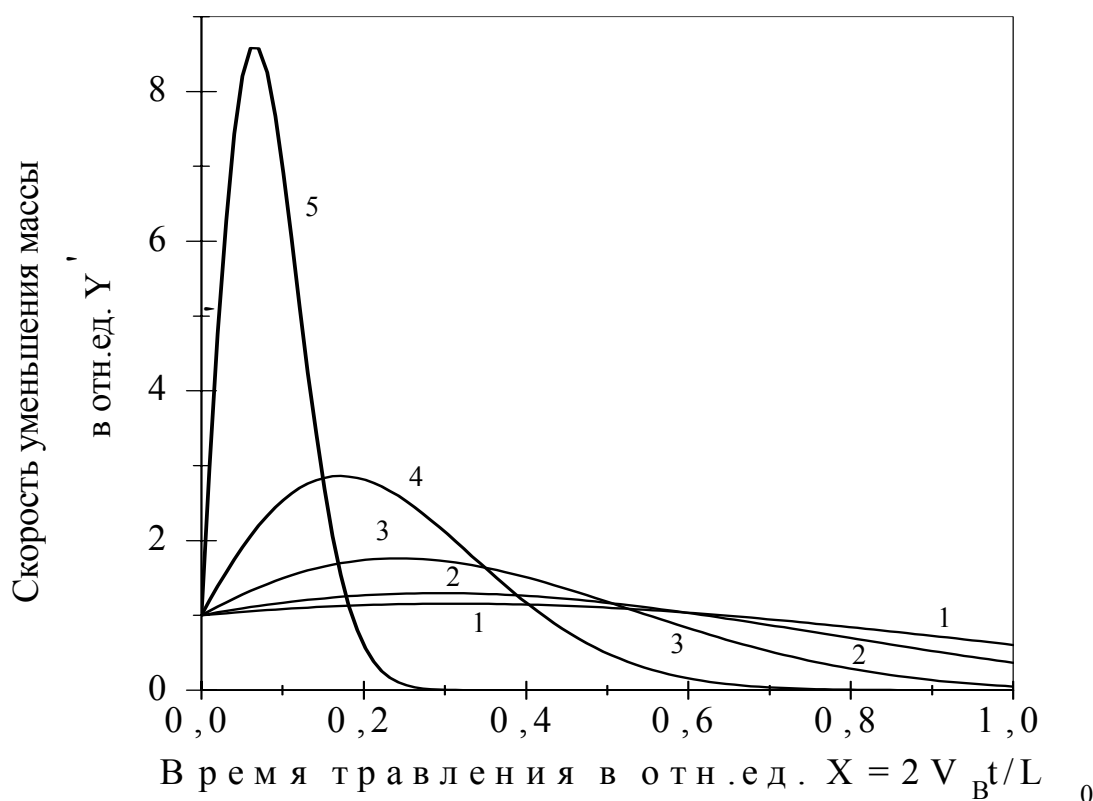


Рис. 5. Скорость уменьшения массы мембран с цилиндрическими порами в зависимости от времени травления с учетом взаимного перекрытия пор.

один из корней которого  $X_{\max}(\alpha)$  соответствует точкам, в которых достигается максимум функции  $Y'(X, \alpha)$  при любом заданном значении параметра  $\alpha$ .

Из уравнения 9 для  $X_{\max}$  ( $\alpha$ ) можно определить обратную функцию  $\alpha(X_{\max})$ , которая имеет вид:

$$\alpha(X_{\max}) = \frac{1 - 3X_{\max}}{2X_{\max}^2(1 - X_{\max})} \quad . \quad (10)$$

Это выражение удобно использовать для численных расчетов параметра  $\alpha(X_{\max})$  у мембран, при травлении которых за время  $X_{\max}$  достигается экстремальная скорость травления

Условия 9 или 10 на экстремум функции  $Y'(X, \alpha)$  имеет важный физический смысл. Действительно, в рамках принятого рассмотрения скорость травления пропорциональна полной поверхности мембран, контактирующей с химическим растворителем. Поэтому остановка травления в момент времени, когда достигается максимальная скорость травления позволяет изготавливать мембраны с максимальной большой общей поверхностью, состоящей из стенок всех пор и двух перфорированных оснований. Получение высокопористых мембран с предельно большой полной поверхностью представляет интерес для некоторых прикладных задач, связанных с изучением адсорбции, катализа, химических реакций на поверхности раздела сред твердое тело – газ и т.д .

Обратимся к рис. 6, на котором кривая 3 – это геометрическое место точек на плоскости  $OX\alpha$ , удовлетворяющее уравнению 9 или 10, то есть это кривая, соответствующая максимуму скорости травления трековых мембран с

параллельными цилиндрическими порами и с приведенной пористостью  $\alpha$ . Здесь же показаны условные временные границы травления, у которых достигаются номинальные пористости

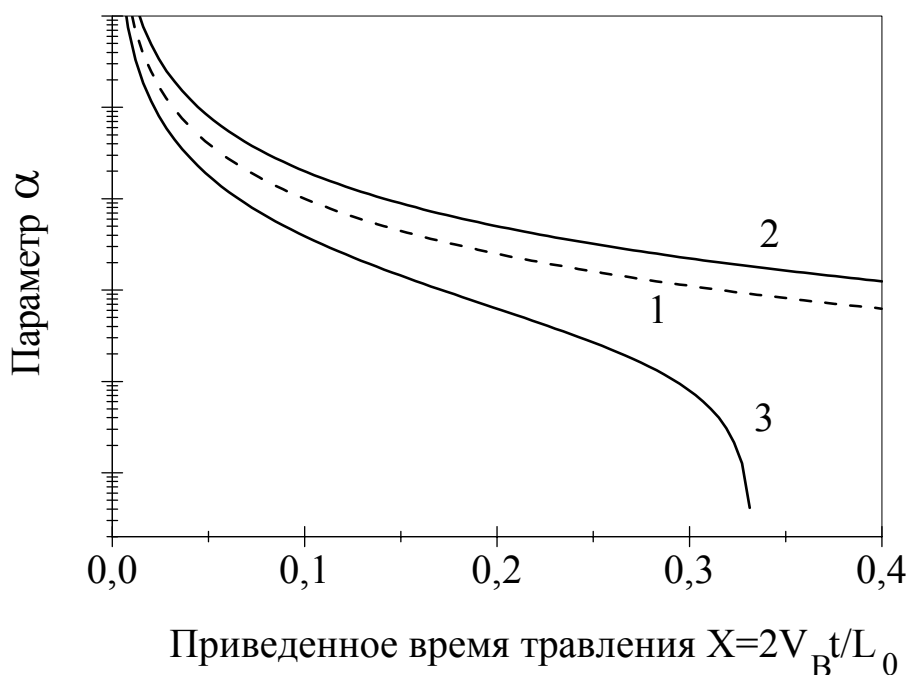


Рис. 6. Условные границы травления  $P_n = 1$  (кривая 1) и  $P_n = 2$  (кривая 2) при разных значениях  $\alpha$ . Кривая 3, определяемая уравнением 9, – критерий достижения экстремума для скорости травления мембран с цилиндрическими пересекающимися порами .

мембран  $P_n = 1$  (кривая 1) и  $P_n = 2$  (кривая 2). Из графика видно, что для любых  $\alpha$  при травлении мембран максимальная скорость травления наблюдается раньше, чем происходит растравливание мембраны до размеров пор, когда номинальная пористость

становится равной единице, т.е. в области значений  $X$ , в которой хорошо «работают» формулы (6-8). Поэтому наши расчеты величин  $X_{\max}(\alpha)$ , а также функций от  $X_{\max}$ , например,  $Y'(X, \alpha)$  и  $P_{\text{eff}}(X_{\max})$  (см. далее) можно рассматривать, как достаточно точные и соответствующее реальным результатам, т.е. экспериментальным значениям соответствующих величин и функций.

Критерий на экстремум для скорости травления может быть записан иначе, чем условие (10). Так как уравнение 9 относительно неизвестной функции  $X_{\max}(\alpha)$  есть алгебраическое уравнение третьей степени (кубическое уравнение, коэффициенты которого зависят от параметра  $\alpha$ ), то его решение найдем в радикалах по известной схеме. Запишем уравнение (9) в канонической форме:

$$X^3 - X^2 - \frac{3}{2\alpha}X + \frac{1}{2\alpha} = 0 \quad (11)$$

и заменой переменных  $Z = X - \frac{1}{3}$  (подстановка Д. Кардано)

перейдем от (11) к приведенному уравнению:

$$Z^3 - \left(\frac{1}{3} + \frac{3}{2\alpha}\right)Z - \frac{2}{27} = 0 \quad (12)$$

Дискриминант этого уравнения всегда отрицательный, то есть, это так называемый неприводимый случай:

$$D(\alpha) = -\left(\frac{1}{9} + \frac{1}{2\alpha}\right)^3 + \left(\frac{1}{27}\right)^2 = -\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{1}{4\alpha^2} + \frac{1}{6\alpha} + \frac{1}{27}\right) < 0, \quad (13)$$



т. к.  $\alpha$  - величина положительная. Поэтому уравнение 12 имеет три действительных корня, один из которых  $Z_3$  есть решение данной задачи, а два других корня  $Z_1$  и  $Z_2$  приводят к результату, не имеющему физического смысла. Конечное решение уравнения (11)

$X_{\max} = Z_3 + \frac{1}{3}$  записывается в виде:

$$X_{\max}(\alpha) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \sqrt{1 + \frac{9}{2} \alpha^{-1}} \cos \left( \frac{1}{3} \arccos \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{9}{2} \alpha^{-1}\right)^3}} + \frac{4\pi}{3} \right) \quad (14)$$

Это и есть явный вид обратной функции  $\alpha(X_{\max})$ , которая была задана уравнением 10 на стр. 17.

Кривая для нахождения экстремальной скорости травления, соответствующей максимальной полной площади трековой мембраны  $X_{\max}(\alpha)$  показана на рис. 7 в диапазоне значений  $\alpha$  от 0.1 до  $3 \cdot 10^4$  (уравнения 14). В приведенных координатах она имеет вид горки с почти плоской вершиной и плавным спуском у

подножья. На вершине в области малых  $\alpha$   $X_{\max} \cong \frac{1}{3} - \frac{2}{27} \alpha$ ,

откуда следует что  $Y(\alpha) \cong \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{4}{81} \alpha \right)$  и

$-Y'(\alpha) \cong 1 + \frac{1}{3} \alpha - \frac{4}{81} \alpha^2$  при  $X = X_{\max}$  и  $0 < \alpha \ll 1$ .

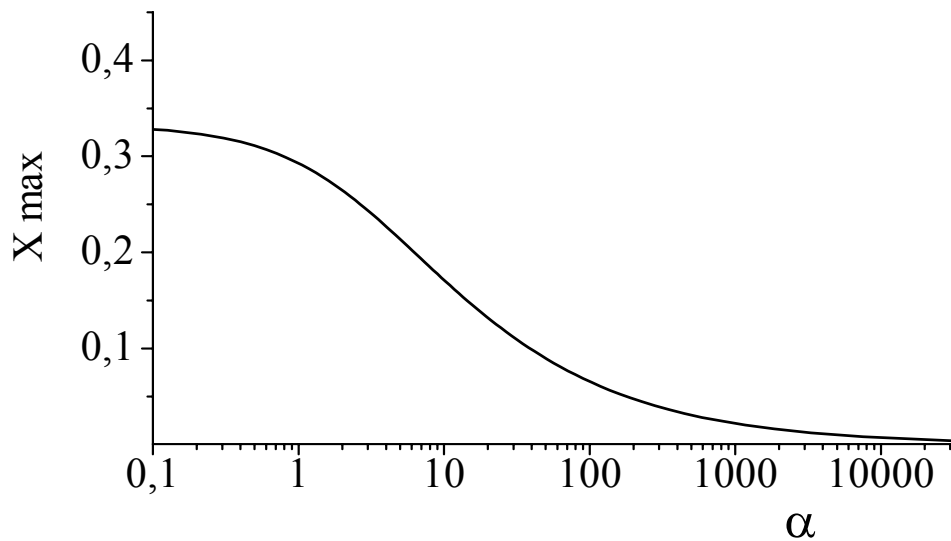


Рис.7. Приведенное время травления  $X_m(\alpha)$ , при котором достигается экстремально высокая скорость травления мембран с параллельными цилиндрическими порами ( формула 14 ).

Эти соотношения при  $\alpha \rightarrow 0$ , естественно, совпадают с формулами, описывающими кинетику травления мембран, поры в которых не пересекаются.

Практический интерес представляет другой предельный случай, когда  $\alpha \gg 1$ . Для мембран с большой приведенной пористостью экстремальное время травления  $X_{\max}$  находится по следующей формуле:

$$X_{\max}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} + \dots \right), \quad (15)$$

откуда определим массу мембраны и скорость ее травления

в экстремальной точке:

$$Y(\alpha) = e^{-\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{1}{4\alpha} \right) \cong 0.61 \left( 1 - \frac{1}{4\alpha} \right) \quad \text{и} \quad -Y'(\alpha) = e^{-\frac{1}{2}} \sqrt{2\alpha} \cong 0.86 \sqrt{\alpha}$$

при  $X = X_{\max}$  и  $\alpha \gg 1$ . Эффективная пористость мембраны при этом приблизительно равна  $P_{eff} \cong 0.4 - \frac{0.43}{\sqrt{\alpha}}$ .

**Некоторые характеристики трековых мембран: эффективная пористость, средняя плотность и удельные поверхности  $S_V$  и  $S_M$ .** Зная, как при травлении мембраны изменяется ее толщина, диаметр пор, масса и скорость уменьшения массы, можно для любого времени травления найти другие ее характеристики, усредненные по объему мембраны. На рис. 8 показана зависимость эффективной пористости мембран от времени травления при разных значениях параметра  $\alpha$ . Пунктир – это линия равной номинальной пористости  $P_n = 1$  ( $P_{eff} = 0.63$ ). Далее, поскольку, относительная плотность мембраны

$\frac{\rho(X, \alpha)}{\rho_0} = 1 - P_{eff}(X, \alpha)$ , то эти же кривые описывают временную

зависимость плотности мембран при разных  $\alpha$ . Шкала единиц измерения этой величины указана на рис. 8 справа. Здесь  $\rho_0$  – плотность исходной полимерной пленки.

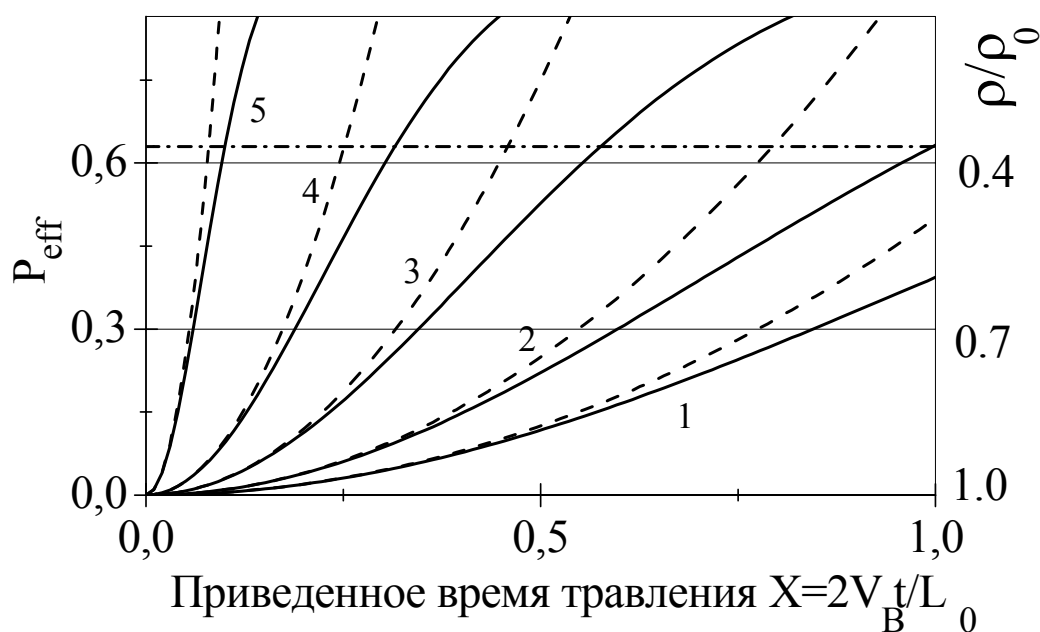


Рис. 8. Зависимость эффективной пористости и средней плотности мембран от времени травления в отн. ед. при разных значениях параметра  $\alpha$ . Штрих-пунктирная прямая соответствует номинальной пористости равной 1.

Эффективная пористость мембраны – это одна из основных ее характеристик, если речь идет об использовании трековой мембраны в качестве подложки тонкопленочного рентгеновского фильтра [6-8]. Для мягкой рентгеновской области спектра ( $\lambda \sim 5 \div 50$  нм) прозрачность подложки  $T$ , изготовленной на основе трековой мембраны с цилиндрическими параллельными порами примерно равна ее эффективной пористости  $P_{\text{eff}}$ , если излучение падает нормально на образец (а нормаль направлена вдоль осей

пор) и если дифракционными эффектами можно пренебречь (поры достаточно крупные). Конечно, предполагается, что диаметры входных отверстий пор существенно не уменьшаются при металлизации трековой мембраны, проводимой для блокировки или отсечки ( rejection ) видимого света и УФ излучения [6-8].

Для характеристики пористых материалов используют величины удельной поверхности  $S_V$  или  $S_M$ , где  $S_V$  нормируется на единицу объема образца и имеет размерность  $[S_V] = \text{м}^2 / \text{м}^3 = 1 / \text{м}$ ,  $S_M$  нормируется на единицу массы:  $[S_M] = \text{м}^2 / \text{кг}$ .

Применительно к трековым мембранам

$$S_V = \frac{2S_0Y'}{S_0L} = \frac{2}{L_0} \frac{Y'}{1-X} = S_{0V} \frac{Y'}{1-X} \quad (16)$$

$$S_M = \frac{S}{M} = \frac{2S_0Y'}{M_0Y} = \frac{2}{L_0\rho_0} \frac{Y'}{Y} = S_{0M} \frac{Y'}{Y}, \quad (17)$$

где  $\rho_0$  - плотность полимера,  $S_{0V}$  и  $S_{0M}$  – удельные поверхности исходной пленки без пор (до травления), соответственно нормированные на объем и массу пленки. По зависимостям  $Y$  и  $Y'$  от  $X$  при разных  $\alpha$  нетрудно определить, как со временем травления изменяются удельные поверхности мембран  $S_V$  и  $S_M$ .

На рис. 9 и 10 представлены графики функций  $Y'/(1-X)$  и  $Y'/Y$  для определения удельных поверхностей  $S_V$  и  $S_M$  трековых мембран с цилиндрическими порами при их травлении (уравнения 16 и 17). Кривые 1 - 5 на рис. 9, как и ранее, соответствуют образцам с разной приведенной пористостью  $\alpha$  (см. таблицу 1). Значения  $\alpha$  на рис. 10 указаны рядом с соответствующими кривыми.

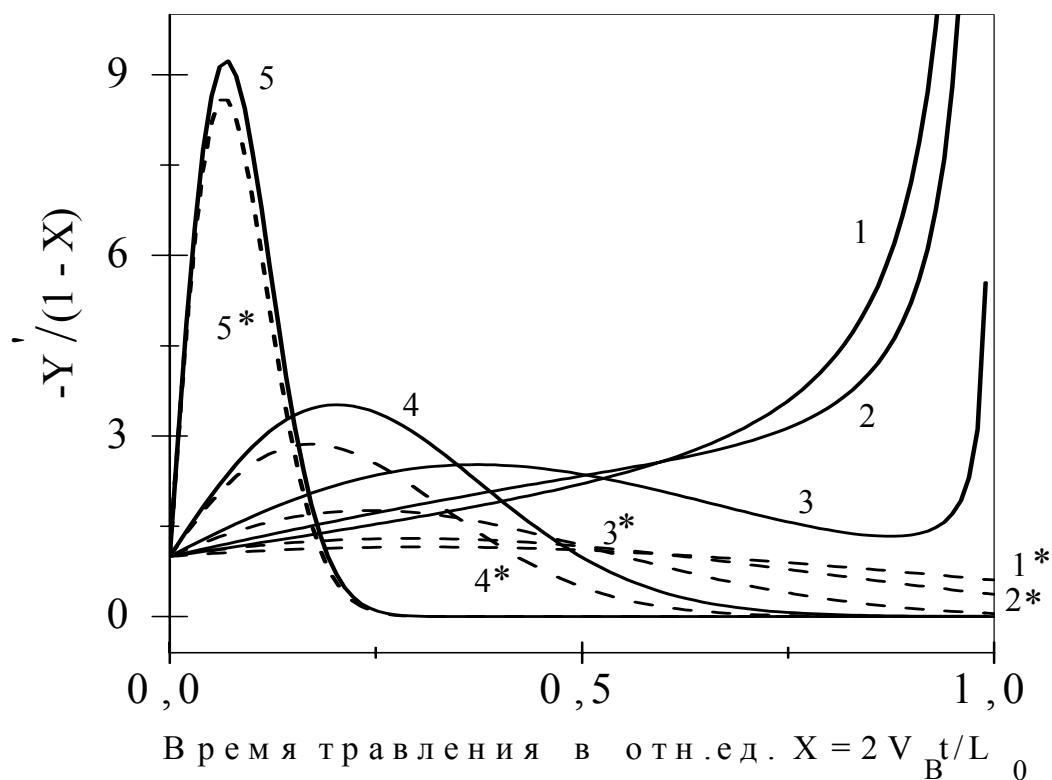


Рис. 9. Удельные поверхности трековых мембран  $S_V$  (формула 16) с цилиндрическими порами в безразмерных ед.  $Y'/(1-X)$  как

функция времени травления  $X$  для образцов с разной приведенной пористостью  $\alpha$  ( таблица 1 ). Пунктирные кривые , обозначенные звездочкой - зависимости  $Y' (X)$  с

Вид кривых на рис. 9 сильно зависит от величины параметра  $\alpha$ . При  $\alpha \gg 1$  максимумы кривых по оси  $X$  практически совпадают с максимумами кривых  $Y' (X)$  ( пунктирные линии ). С уменьшением  $\alpha$  максимумы смещаются вправо, и пики кривых становятся более широкими. Координаты экстремальных точек по оси  $X$  для удельной поверхности  $S_V(X, \alpha)$  равны одному из корней уравнения

$$X^4 - 2X^3 + \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)X^2 + \frac{3}{2\alpha}X - \frac{2\alpha + 1}{4\alpha^2} = 0 \quad , \quad (18)$$

необходимого условия на экстремум для функции, заданной уравнением 16. Существует критическое значение параметра  $\alpha = \alpha_{\text{крит.}} = 1.747$ , при котором поведение функции  $S_V(X, \alpha)$  изменяется: при  $\alpha \leq \alpha_{\text{крит.}}$  кривые  $Y'/(1-X)$  уже не имеют максимума, а ведут себя как монотонные функции от  $X$  с неограниченным ростом на последней стадии травления при  $X \rightarrow 1$ . Изменение формы кривых с уменьшением  $\alpha$  отражает уменьшение относительного вклада поверхности стенок пор в удельную поверхность  $S_V$ . Мембраны при малой плотности пор по своим

своим свойствам все более напоминают обычную однородную пленку, толщина и объем которой равномерно уменьшаются при травлении.

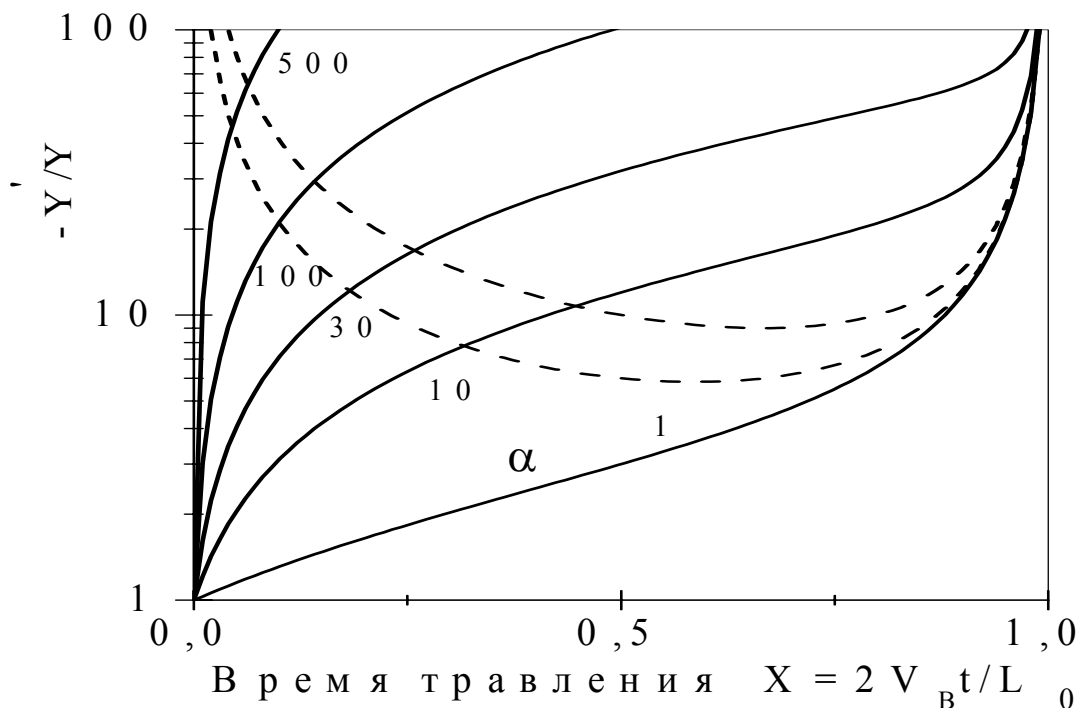


Рис.10. Удельные поверхности трековых мембран в  $S_m$  в безразмерных ед.  $Y'/Y$  как функция  $X$ . Значения  $\alpha$  указаны около кривых. Пунктиры- условные границы травления  $P_n = 1$  и  $P_n = 2$ .

Логарифмическая производная  $-Y'/Y$  вообще не имеет максимума в интервале  $0 \leq X < 1$ , так как уменьшение массы мембраны со временем после достижения максимальной скорости



травления происходит быстрее, чем уменьшение ее полной поверхности ( рис. 5 и 10 ). Поэтому кривые травления для удельной поверхности  $S_M(X, \alpha)$  носят монотонный характер при любых  $\alpha$ , как это видно из рис. 10.

**Травление мембран с коническими порами. Редкие (непересекающиеся поры).** Предложенный подход к описанию кинетических кривых травления может быть распространен на случаи, когда форма пор отличается от цилиндрической. Рассмотрим прежде всего травление трековых мембран с коническими порами, представляющее практический интерес для ряда приложений оптики и технологии изготовления фильтров.

Как в случае цилиндрических пор, будем считать, что все поры в образце одинаковые, параллельные и ориентированы нормально к поверхности мембраны. Пусть  $2\delta$  - угол при вершине конуса - «ямки» травления, то есть  $\delta$  - угол между образующей конической поры и ее осью. Из геометрии и равенства  $\sin \delta = \frac{1}{\beta}$ , где параметр  $\beta = V_T / V_B$  ( см. стр. 3 и 7 ), можно найти, что максимальный диаметр ( т. е. диаметр поры у основания ) изменяется со временем по закону:

$$D(X) = L_0 \sqrt{\frac{\beta - 1}{\beta + 1}} X, \quad (19)$$

где, как и ранее,  $X = \frac{2V_B}{L_0}t$  и  $0 \leq X < 1$ , т. е.

рассматривается двухстороннее (симметричное) травление трековой мембраны. Кроме того, здесь и далее всегда выполняется условие  $\beta > 1$ . Высота конуса  $H(t)$  равна:

$$H = (V_T - V_B)t = \frac{\beta - 1}{2} L_0 X \quad (20)$$

Эта формула справедлива при условии, что

$$0 \leq X \leq \frac{1}{\beta} = \sin \delta, \quad (21)$$

т.е. до того момента времени, пока трековая мембрана еще не протравилась насквозь и ямки травления имеют вид конусов (рис.1Б).

Когда же выполняется соотношение

$$\frac{1}{\beta} < X < 1, \quad (22)$$

то наблюдаются сквозные поры, имеющие вид песочных часов.

Поэтому на всем интервале  $0 \leq X < 1$  существуют два решения

$Y(X)$ , которые должны “сшиваться” в точке  $X = \frac{1}{\beta}$ .

В случае, когда пористость мембраны небольшая (модель изолированных пор) для глухих, т.е. непротравленных насквозь пор (условие 21) имеем:

$$Y(X) = 1 - X - \frac{\alpha (\beta - 1)^2}{3 (\beta + 1)} X^3 \quad (23)$$

Напомним, что параметр  $\alpha = \frac{\pi}{4} L_0^2 N$  - приведенная пористость трековой мембраны.

Для мембраны с порами типа песочных часов (рис.1В) получается следующее уравнение, описывающее временной ход уменьшения массы трековой мембраны с коническими редкими порами:

$$Y(X) = 1 - X - \frac{\alpha [(\beta - 1)^3 X^3 - (\beta X - 1)^3]}{3(\beta^2 - 1)} \quad (24)$$

Как и следовало ожидать, решения уравнений 23 и 24 совпадают в точке  $X = \frac{1}{\beta}$ .

Заметим, что формула 23 не имеет простого предельного перехода при  $\delta \rightarrow 0$  к формуле 21 для случая цилиндрических пор. Смысл этого кажущегося противоречия состоит в том, что формула 23 при любом сколь угодно малом угле  $\delta$  выводилось в предложении, что конуса пор не протравлены насквозь. Поэтому, предельный переход  $\delta \rightarrow 0$  автоматически требует выполнения условия  $L_0 \rightarrow \infty$ . Аналогичное рассуждение можно провести для предельного перехода  $\frac{1}{\beta} = \delta \rightarrow 0$  в формуле 24.

Соотношения 23 и 24 можно продифференцировать по  $X$ , найти скорость травления мембран и далее исследовать поведение функций  $Y'(X)$  на экстремум при разных  $\alpha$  и  $\beta$ . Для мембран с ансамблем редких пор типа «песочные часы» максимальная скорость травления достигается в момент времени

$$X_{\max} = \frac{1}{3 - 3 \sin \delta + \sin^2 \delta}.$$

**Случай травления мембран с конусными порами при высокой пористости.** Когда плотность треков в пленке высокая, а поры заметно растравливаются, то они часто пересекаются друг с другом. Это сказывается на кривых травления трековых мембран, причем для конусных пор роль взаимопересечений уменьшается с глубиной каналов пор, т.к. они сужаются от поверхности образца вглубь. Учет неоднородного по толщине взаимного пересечения пор можно провести следующим образом. Для вычисления суммарного объема всех пор в образце мысленно разделим мембрану на тонкие параллельные слои толщиной  $dh$  и для каждого слоя вычислим объем его пустот или массу вытравленного полимера, используя выражение 6 для эффективной пористости. Если форма пор отлична от цилиндрической, то  $P_{\text{eff}} = P_{\text{eff}}(h)$ . Для непротравленных насквозь конусов при интегрировании вычислим объем всех пор в образце площадью  $S$ :

$$\begin{aligned}
V(H) &= 2S \int_0^H \left( 1 - e^{-\frac{\pi D^2}{4} N} \right) dh = 2SH - 2S \int_0^H e^{-\pi h^2 (\text{tg}^2 \delta) N} dh = \\
&= S(\beta - 1)L_0 X - \frac{\sqrt{\frac{\pi}{4}} S L_0 \sqrt{\beta^2 - 1}}{\sqrt{\alpha}} \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta + 1}} X \right)
\end{aligned}$$

Здесь  $\operatorname{erf}(u)$  – функция, хорошо известная в теории вероятности и математической статистики. Это один из интегралов вероятностей,

который определяется как  $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt$  и называется интегралом ошибок (normal error integral) или интегралом вероятности [20],  $H = H(X)$  (формула 20).

Так как,  $M(t) = M_0 - 2\rho S V_B t - \rho V(t)$ , то из этой формулы получаем кинетическое уравнение :

$$Y(X) = 1 - \beta X + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{\beta^2 - 1}}{\sqrt{\alpha}} \operatorname{erf} \left( \sqrt{\frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta + 1}} X \right), \quad (26)$$

описывающее уменьшение массы высокопористой трековой мембраны с коническими непротравленными насквозь порами, т.е.

при выполнении условия  $0 \leq X < \frac{1}{\beta} = \sin \delta$ . Или в

компактной форме:

$$Y(X) = 1 - \beta X + \frac{\sqrt{\pi}}{2} C_1 \operatorname{erf}(C_2 X), \quad (27)$$

где 
$$C_1 = \sqrt{\frac{\beta^2 - 1}{\alpha}}, \quad C_2 = \sqrt{\frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta + 1}}.$$

На рис.11 показано, как травятся мембраны с конусными порами, если пористость мембран высокая и в чем состоит отличие от случая травления мембран с цилиндрическими порами. Пунктирная кривая соответствует границе области применения формулы 26 или 27 (условие протравливания мембраны насквозь).

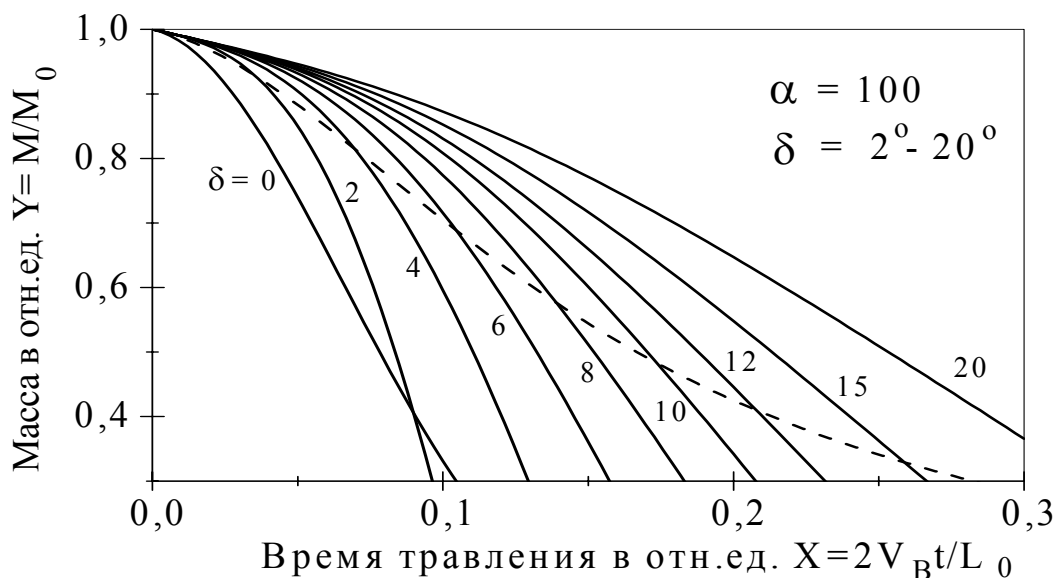


Рис.11. Кривые травления  $Y(X)$  мембран с  $\alpha=100$  и с непротравленными насквозь конусными порами (уравнение 26) при разных углах конуса  $\delta$  в пределах 2 - 20 градусов. Значения углов указаны около кривых,  $\delta=0$  - кривая травления мембраны с цилиндрическими порами. Пунктир – граница протравливания пор насквозь. Область определения функций  $Y(X, \delta)$  находится выше пунктира

на рис. 11 (только для мембран с коническими порами при  $\alpha=100$ ).

Когда конусные ямки травления становятся сквозными, то:

$$Y(X) = \sqrt{\frac{\pi}{4}} C_1 \left[ \operatorname{erf}(C_2 X) - \operatorname{erf}\left(\frac{\beta X - 1}{C_1}\right) \right], \quad (28)$$

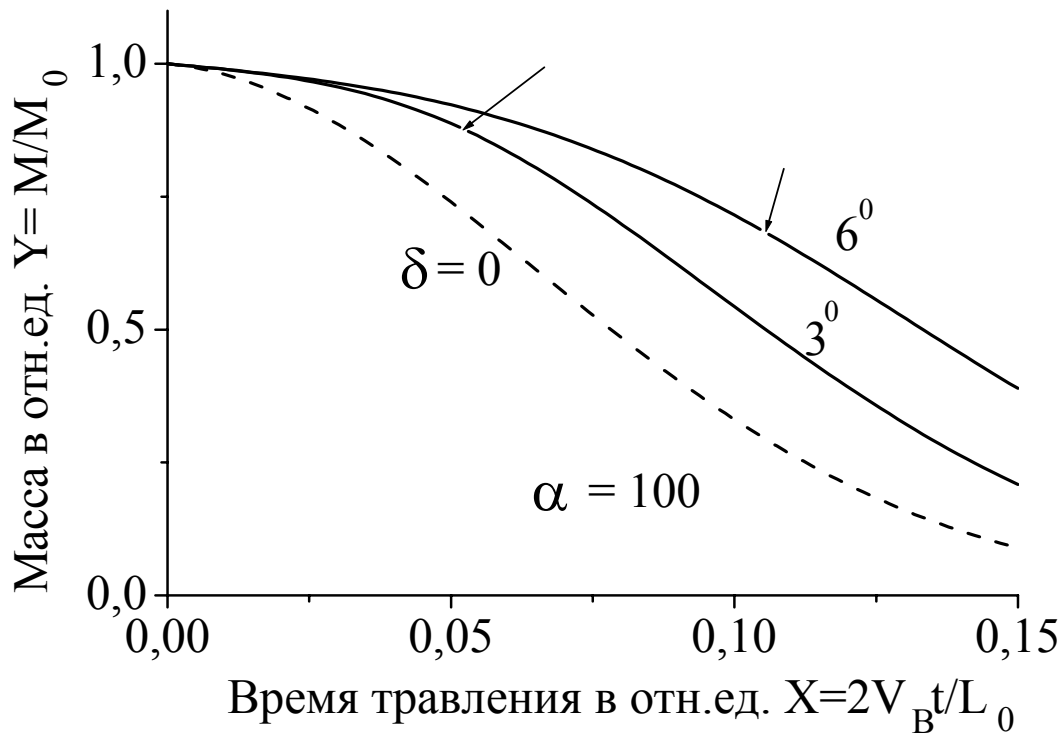


Рис.12. Зависимость  $Y(X)$ , описывающая травление мембран с конусными порами при  $\delta = 3^\circ$  и  $\delta = 6^\circ$ , когда конуса протравливаются насквозь и кривая травления мембраны с цилиндрическими порами ( $\delta = 0$ ). Моменты времени, когда образуются сквозные отверстия в мембранах, указаны стрелками.

где  $\sin \delta = \frac{1}{\beta} \leq X < 1$ . Кроме того, должно выполняться

условие на ограничение максимальной эффективной пористости мембраны, при которой наше рассмотрение еще имеет смысл:

$$\frac{\pi \left( L_0 \sqrt{\frac{\beta-1}{\beta+1}} X \right)^2}{4} N \leq 2 \quad \text{или} \quad X \leq \sqrt{\frac{2(\beta+1)}{\alpha(\beta-1)}} = \frac{\sqrt{2}}{C_2}. \quad (29)$$

Условие 29 можно записать в более удобной форме:

$$X \leq \sqrt{\frac{2(1+\sin \delta)}{\alpha(1-\sin \delta)}} \quad (30)$$

На рис.12 показаны кривые изменения массы при травлении трековых мембран с конусными порами. Параметры, характеризующие мембраны, указаны на рисунке. В этом примере в ходе травления образцы протравливаются насквозь и в точках  $X = \sin \delta$  одно решение (26) заменяется другим (28).

**Скорость травления высокопористых трековых мембран с конусными порами.** Поскольку производная интеграла

ошибок  $erf(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-t^2} dt$  равна

$erf'(X) = \Phi_1(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2}$ , то из уравнений 27 и 28 не

трудно найти аналитические выражения для производных функций  $Y'(X)$ , с помощью которых можно определить удельные поверхности трековых высокопористых мембран с конусными



порами, в том числе вычислить время травления, необходимое для изготовления мембран с экстремально высокой полной поверхностью.

Имеем:

$$-Y'(X) = \beta - C_1 C_2 e^{-(C_2 X)^2} = \beta - (\beta - 1) e^{-\frac{\alpha(\beta-1)}{\beta+1} X^2} \quad (31)$$

для мембран с непротравленными насквозь конусами  $\left(0 \leq X \leq \frac{1}{\beta}\right)$ .

При условии, что  $\frac{1}{\beta} \leq X < 1$ , т.е. для мембран с порами типа «песочные часы», зависимость скорости от времени травления выражается формулой :

$$\begin{aligned} -Y'(X) &= \beta - C_1 C_2 e^{-(C_2 X)^2} + \beta e^{-\left(\frac{\beta X - 1}{C_1}\right)^2} = \\ &= \beta e^{-\frac{\alpha(\beta X - 1)^2}{\beta^2 - 1}} - (\beta - 1) e^{-\frac{\alpha(\beta - 1)}{\beta + 1} X^2} . \end{aligned} \quad (32)$$

В точке  $X = \frac{1}{\beta}$  скорости травления, определяемые уравнениями 31 и 32 одинаковые и равны величине

$$-Y'\left(\frac{1}{\beta}\right) = \beta - (\beta - 1) e^{-\frac{\alpha(\beta - 1)}{(\beta + 1)\beta^2}} .$$

В самый начальный момент

процесса ( $X \approx 0$ ) скорость  $-Y'(X) \approx 1$ , как и должно быть из здравого смысла. В конце процесса, если мембрану удастся

дотравить почти до нулевой толщины,  $-Y'(X) \approx e^{-\frac{\alpha(\beta-1)}{(\beta+1)}}$ , а когда еще и угол конуса мал  $\left( \sin \delta = \frac{1}{\beta} \ll 1 \right)$ , то  $-Y'(X) \approx e^{-\alpha}$ .

Естественно, что результат в этом случае не зависит от формы пор, так как растравленная мембрана очень тонкая и вклад стенок слабо сужающихся пор в полную поверхность мембраны пренебрежимо мал.

**Одностороннее травление ( асимметричные мембраны ).** В некоторых технологических операциях выполняется одностороннее травление трековых мембран, например, при изготовлении подложек тонкопленочных рентгеновских фильтров с определенными свойствами. Асимметричное травление проводится либо после нанесения барьерной пленки на одну из сторон трековой мембраны, либо в специальной ванне, где травящий раствор находится с одной стороны образца. При одностороннем травлении время образования сквозного отверстия и максимальный диаметр пор удваиваются по сравнению с этими величинами для симметричного травления пленки такой же толщины  $L_0$ .

Формально одностороннее травление можно рассматривать как двухстороннее травление пленки с удвоенной толщиной  $2L_0$ . То есть, все кинетические кривые сохраняют свой вид, если в уравнениях для рассмотренного ранее симметричного травления

провести замену параметра  $\alpha$  на  $4\alpha$ , а в качестве координаты  $X$  использовать приведенное время  $X = \frac{V_B t}{L_0}$ . Например, вместо уравнения 7 кривая  $Y(X)$  для одностороннего травления трековой мембраны с цилиндрическими параллельными порами описывается уравнением:

$$Y(X) = (1 - X)e^{-4\alpha X^2}, \quad (33)$$

где  $X = \frac{V_B t}{L_0}$ ,  $\alpha = \frac{\pi L_0^2}{4}$ ,  $L_0$  – начальная толщина пленки и т.д.

**Выводы.** В данной работе на основе простых модельных представлений и формулы Риделя и Шпора для оценки эффективной пористости получены кинетические кривые травления трековых мембран с параллельными цилиндрическими и коническими порами при любой их номинальной пористости, не превышающей некоторый условный порог  $P_n \approx 1 \div 2$ . В аналитической форме найдены скорости травления мембран с разной плотностью треков и определены их характеристики: полная и удельные поверхности мембран  $S_V$  и  $S_M$ , максимальная поверхность, средняя плотность и эффективная пористость. Безразмерная форма представленных в работе результатов удобна для обработки экспериментальных данных по травлению трековых мембран из многих полимеров и неорганических материалов разной толщины.

Для мембран с цилиндрическими порами замена переменной  $X = \frac{2V_B t}{L}$  (приведенного времени травления) на изменение приведенной толщины мембраны  $L/L_0$  по формуле  $X_L = 1 - \frac{L}{L_0}$  позволяет получать те же кривые  $Y(X)$  и  $Y'(X)$  и в стационарных условиях и в случаях, когда скорость травления  $V_B$  ( $V_B \ll V_T$ ) по каким-либо причинам, например из-за дрейфа температуры, не постоянная. Это же замечание относится к травлению мембран с конусными сквозными порами.

Ограничения при использовании выведенных в работе формул возникают для расчетов кривых травления мембран с предельно узкими порами, диаметр которых соизмерим с пробегом  $\delta$  - электронов в полимерах и размером гало у треков ( $d \sim 0.01 - 0.1$  мкм), а также в ситуациях, когда трековые мембраны растравливаются столь сильно, что их номинальная пористость начинает превышать условный порог ( $P_n \approx 1 \div 2$ ).

Полученные в данной работе результаты предполагается использовать при выборе и оптимизации процессов травления трековых мембран с высокой пористостью для изготовления тонкопленочных рентгеновских фильтров, которые применяются в настоящее время в лабораторных экспериментах и приборах рентгеновской астрономии [7, 21].

Предложенная схема расчетов с некоторыми дополнительными допущениями может быть распространена на случаи, когда поры в мембране не параллельны, а имеют заданное двумерное или одномерное угловое распределение.

Автор выражает благодарность П.Ю.Апелю и его коллегам, научный контакт с которыми способствовал появлению этой работы и признателен Н.В. Козюлиной, В.А.Соловьеву и Т.А.Шергиной за большую помощь.

### **Литература.**

1. Р.Л.Флейшер, П.Б.Прайс, Р.М.Уокер. Треки заряженных частиц в твердых телах: Принципы и приложения. Пер. с англ. под ред. Ю.А.Шуколюкова, часть 1, М.: Энергоиздат, 1981, с. 1-152.
2. Г.Н.Флеров. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях. Вестник АН СССР, 1984, № 4, с. 35-48.
3. R. Spohr. Ion Tracks and Microtechnology. Vieweg, Braunschweig, 1990, pp. 1-273.
4. Г.Н.Флеров, П.Ю.Апель, А.Ю.Дидык, В.И.Кузнецов, Р.Ц.Оганесян. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран. Атомная энергия, т. 67, 1989, вып. 4, с. 274-280.
5. P.Apel. Track etching technique in membrane technology. Radiation Measurements, v. 34 (2001), pp. 559-566.

6. A.V.Mitrofanov, P.Yu.Apel. Porous plastic membranes used as Extreme and Far Ultraviolet Radiation Diffraction Filters. Nucl.Inst. and Meth., v. A 282 (1989), pp.542-545.
7. A.Mitrofanov, F.Pudonin, N.Starodubzev, I.Zhitnik. Spectral filtration of XUV radiation with the help of thin-film filters in the TEREK-C Solar telescope and the RES-C Spectroheliograph. Proc. SPIE, v. 3406 (1998), pp.35-44.
8. А.В.Митрофанов. Тонкопленочные фильтры рентгеновского и вакуумного ультрафиолетового излучений с высоким уровнем блокировки светового фона. ПТЭ, 1997, № 5, с. 137-141.
9. P.A.Apel, A.Schulz, R.Spohr, C.Trautmann, V.Vutsadakis. Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions. Nucl.Instr. and Meth., B 146 (1998), pp. 468-474.
10. H.B.Luck. On the use of Polyethylenterephthalate as solid state nuclear track detector: Mechanism and kinetics of bulk etching. Nucl. Instr. and Meth., v.200 (1982), pp. 517-523.
11. Т.Е.Ларичева, А.А.Мачула, В.К.Милинчук. Исследование влияния продуктов щелочного гидролиза при производстве трековых мембран на основе пленок полиэтилентерефталата. Известия вузов, сер. «Ядерная энергетика». Приложение к № 2, (1999), с. 45-49.
12. Т.Е.Рудакова, Ю.В.Моисеев, А.Е.Чалых, Г.Е.Зайков. Кинетика и механизм гидролиза полиэтилентерефталата в

- водных растворах гидроокиси калия. Высокомолек.соед., т. А 14, (1972), № 2, с. 449-453.
13. Т.Е.Рудакова, С.С.Кулева, Л.И.Самойлова. Макрокинетика деструктивных процессов, происходящих при травлении облученных лавсановых пленок в водных растворах щелочей. Высокомолек. соед., т. А 22, (1980), с. 443-448.
  14. C.Riedel, R.Spohr. Statistical properties of etched nuclear tracks. Rad. Eff., vol. 42 (1979), p. 69-75.
  15. В.С.Барашенков. Дисперсия пор ядерных фильтров. ОИЯИ, P14-10532, Дубна, 1977.
  16. V.A.Oleinikov. Computer simulation of track membranes pores overlap. Proceedings of the 3-rd Intern. Conf. Of Particle track membranes and their applications, Jachranka, Poland, 1993, p. 55-58.
  17. А.М.Митерев. Влияние облучения на образование многотрековых сквозных каналов в полимерных пленках. Химия высоких энергий, т. 32, № 3, с. 188-193, 1998.
  18. В.С.Шорин. Статистическая модель распределения ядерных пор на поверхности трековых мембран, т. 35, № 4, с. 259-265, 2001.
  19. С.Чандрасекар. Стохастические проблемы в физике и астрономии, ГИИЛ, М., 1947, с. 157.
  20. Г.Б.Двайт. Таблицы интегралов и другие математические формулы. Пер.с англ. Под ред. К.А.Семендяева. Из-во «Наука», ГРФМЛ, М., 1978, с.119.

21. P.Apel. Swift ion effects in polymers: industrial applications.  
Nucl. Inst. And Meth., v. B 208 (2003), pp. 11 – 20.

## **KINETICS OF HIGH POROSITY TRACK MEMBRANES ETCHING**

**A.V.Mitrofanov**

**P.N.Lebedev Physical Institute RAS, Moscow, Leninsky Prospect 53**  
*mitrofa@sci.lebedev.ru*

**Abstract.** The kinetics of etching of porous track membranes with cylindrical and conical parallel-walls pores have been studied in a wide time range. It has been obtained temporal functions for the change of a polymer mass, mass change velocity, total surface and effective porosity of track membranes with arbitrary porosity up to  $P_{\text{eff}} \sim 0.6 - 0.9$ .

**Key words:** track membranes, porous filters, chemical etching of polymers, tracks overlaps, EUV and X-ray filters.