

06;12

Новая технология изготовления полимерных микропористых мембран

© В.Ф. Аристов, Э.Ю. Бучин, А.В. Постников

Институт микроэлектроники и информатики РАН, Ярославль
E-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступило в Редакцию 18 марта 2002 г.

Показана возможность изготовления микропористых мембран путем перфорации полимерных пленок с помощью металлического игольчатого клише.

Полимерные микропористые мембраны находят все более широкое применение в таких областях науки и техники, как микроэлектроника, биотехнология, медицина, экология, фармацевтика, пищевая и парфюмерная промышленность. Они используются в качестве фильтрующего материала или полупроницаемых перегородок, разделяющих жидкие и газовые среды с различным составом. В настоящее время их изготавливают путем облучения полимерной пленки (лавсановой, поликарбонатной и др.) осколками деления урана в реакторе или тяжелыми ионами на ускорителе с последующей физико-химической обработкой. Полученные таким способом мембраны называют трековыми (ядерными), они обладают следующими характеристиками: толщина полимерной пленки 10–25 μm , диаметр сквозных отверстий 0.03–5 μm , пористость 10–20%. Существующая технология изготовления трековых мембран является довольно сложной, вследствие чего они имеют высокую стоимость. В связи с этим были проведены исследования по обработке более дешевой технологии изготовления полимерных микропористых мембран, обладающих аналогичными техническими характеристиками.

Предлагаемая технология основывается на создании металлического игольчатого клише с заданными параметрами, которое затем может многократно использоваться для перфорации полимерных пленок. Процесс изготовления такого металлического клише включает в себя две стадии:

- 1) формирование в подходящем материале регулярной микропористой матрицы;

2) изготовление металлической реплики с полученной матрицы методом гальванопластики.

В качестве исходного материала для изготовления микропористой матрицы выбран кремний. Это обусловлено тем, что режим порообразования в кремнии при его анодном травлении в электролитах, содержащих плавиковую кислоту, достаточно хорошо изучен. В том числе показана возможность получения регулярных пористых структур микронного масштаба [1,2]. Для этих целей используют в основном кремний электронного типа проводимости с низким уровнем легирования, поскольку именно подложки *n*-типа позволяют получать указанные пористые структуры в широком диапазоне параметров процесса электрохимического травления. Для подложек других типов при формировании пор микронного масштаба параметрический диапазон значительно уже [3]. Чтобы получить регулярную пористую структуру, на поверхности кремниевой пластины предварительно формируют систему затравочных ямок методом фотолитографии в сочетании с процессом анизотропного травления в гидроокиси калия. При использовании кремния с кристаллографической ориентацией (100) и соблюдении оптимальных условий травления поры растут строго перпендикулярно поверхности полупроводниковой пластины. При работе с кремнием *n*-типа применяют сильно разбавленные водно-кислотные электролиты и используют стимулирующую подсветку, которая обеспечивает фотогенерацию неравновесных дырок, участвующих в процессе травления. Причем подсвечивают тыльную поверхность образца, что способствует дрейфу дырок строго к вершинам пор, растущих из затравочных ямок в глубь кристалла. Диаметр пор определяется плотностью тока анодирования, их глубина регулируется временем травления. В зависимости от выбранного токового режима форма пор может изменяться, их продольное сечение может быть прямоугольным, коническим, веретенообразным и т. д.

В работе использовался кремний марки КЭФ-20(100). Для создания упорядоченной системы затравочных ямок, помимо общепринятого метода фотолитографии, был опробован метод лазерографии. При этом использовался азотный лазер, пучок излучения фокусировался на поверхности кремния в пятно диаметром 3 μm , энергия в импульсе составляла 1–5 μJ , пластина сканировалась в плоскости шагом 6–8 μm . На стадии анодного травления использовались образцы размером 40 × 40 mm. Электрохимическая ячейка вертикального типа была выполнена из фторопласта и имела сухое анодное основание в виде

металлического кольца, обеспечивающего электрический контакт с источником постоянного тока. Лицевая поверхность кремниевого образца находилась в контакте с электролитом, объем которого составлял 20 cm^3 , обрабатываемая область имела форму круга площадью около 4 cm^2 . Катодом служила платиновая сетка, погруженная в электролит. Для подсветки тыльной (сухой) стороны образца использовали вольфрамовую лампу накаливания мощностью 300 W , величину фототока регулировали, изменяя положение лампы. Поскольку процесс анодного травления кремния существенно зависит от температуры, для избежания нагрева электролита между лампой и электрохимической ячейкой устанавливали теплоизоляционный щиток с отверстием. В качестве электролита использовали 4%-ный водный раствор плавиковой кислоты. Плотность тока анодирования поддерживали в пределах $6\text{--}8 \text{ mA/cm}^2$, при этом скорость травления составила $1.5 \mu\text{m/min}$. После электрохимической обработки образцы промывали водой, затем травили несколько секунд в разбавленном растворе гидроокиси калия, снова промывали и сушили под струей воздуха. В результате всех проведенных операций была получена регулярная пористая матрица микронного масштаба.

Далее на поверхность кремниевой матрицы методом вакуумного напыления наносили слой никеля толщиной $0.6 \mu\text{m}$, затем методом электрохимического осаждения металл наращивали до толщины $200 \mu\text{m}$. Для отделения металлической реплики от пористой матрицы кремний полностью растворяли в концентрированном растворе гидроокиси калия, в результате чего и получали металлическое игольчатое клише. На рис. 1 представлен его панорамный снимок, полученный с помощью растрового электронного микроскопа. Клише имело однородную игольчатую структуру и полностью отражало мельчайшие детали исходной пористой матрицы. Количество игл составило более 10^6 l/cm^2 , их диаметр и длина равнялись 4 и $25 \mu\text{m}$ соответственно. Если система затравочных ямок формировалась методом лазерографии, то качество получаемой пористой матрицы и соответственно металлического клише было несколько хуже, чем при использовании метода фотолитографии. Однако отсутствие отдельных игл и небольшая дисперсия по их размерам в данном случае не являлись критичными.

Полученное клише использовалось для перфорации полимерных пленок и выдержало многократное применение. Режимы тиснения, температура и давление зависели от механических свойств полимера. На рис. 2 представлена микропористая мембрана, изготовленная на

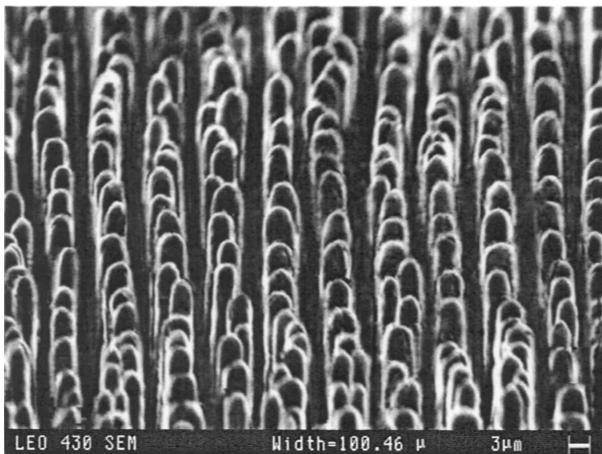


Рис. 1. Панорамный электронный снимок металлического игольчатого клише.

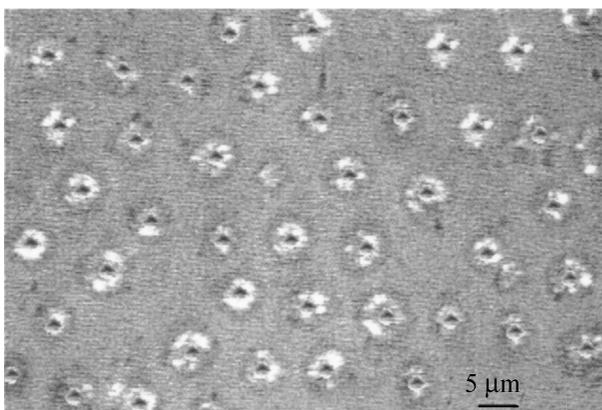


Рис. 2. Фотографическое изображение полимерной микропористой мембраны.

основе полиметилметакрилатной пленки толщиной $15 \mu\text{m}$. Она характеризуется малым разбросом диаметров пор, гладкими их краями, ровной поверхностью пленки и низким уровнем дефектности. Пористость мембраны составила более 20%, сквозные отверстия имели диаметр

порядка $2\ \mu\text{m}$. Указанные величины могут варьироваться в широком диапазоне путем подбора уровня легирования исходного кремния и режимов его анодного травления на стадии формирования пористой матрицы.

Таким образом, в данной работе показана возможность изготовления относительно дешевых полимерных микропористых мембран, обладающих техническими характеристиками, близкими к характеристикам трековых мембран.

Список литературы

- [1] *Lehmann V.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. P. 2836–2843.
- [2] *Aristov V.V. et al.* // Optics Communication. 1999. V. 161. P. 203–208.
- [3] *Föll H. et al.* // Phys. stat. sol. (a). 2000. V. 182. P. 7–16.