

# ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ БРОНХОВ И ЛИМФОСИСТЕМЫ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИ И РЕНТГЕНОКОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ

Козлов Р.Ю., Кондратьев В.И., Кузин М.В., Кулипанов Г.Н.,  
Мезенцев Н.А., Нестеров С.И., Пиндюрин В.Ф.

*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск*

## ВВЕДЕНИЕ

Для ранней диагностики заболеваний лимфатической, дыхательной и кровеносной систем человека необходимо применение эффективных контрастных препаратов в сочетании с высокочувствительными интроскопическими методами. В институте ядерной физики СО РАН для этих целей разработана и действует станция «Ангиография», использующая синхротронное излучение (СИ) из вигглера с полем 2 Т, установленного в прямолинейном промежутке накопителя ВЭПП-3.

Экспериментальные возможности станции «Ангиография» позволяют проводить на ней исследования по ангиографии (исследование кровеносной системы), лимфографии (исследование лимфатической системы), бронхографии (исследование легких и дыхательных путей), маммографии, компьютерной томографии. В настоящее время работы на станции ведутся по трем направлениям: ангиография, лимфография и бронхография. Отрабатываются методики экспериментов, проводятся эксперименты на тестовых образцах и животных. Эти три метода объединяет одинаковая схема проведения экспериментов: получение двух рентгеновских изображений объекта на энергиях выше и ниже энергии К-края поглощения введенного рентгеноконтрастного препарата и логарифмического цифрового вычитания одного изображения из другого. Полученное таким образом разностное изображение визуализирует распределение и концентрацию введенного в объект рентгеноконтрастного препарата.

Работы по разностной ангиографии на подобных станциях ведутся в центрах СИ в Брукхевене (США)<sup>/1/</sup>, Гамбурге (Германия)<sup>/2/</sup> и Цукубе (Япония)<sup>/3/</sup>, в процессе подготовки находится станция в Гренобле (Франция). Исследования по бронхографии начаты в Брукхевене (США).<sup>/9/</sup>

## 1. СТАНЦИЯ «АНГИОГРАФИЯ»

Схематическое изображение станции приведено на рис.1. Основные компоненты станции - рентгеновский 2-х кристалльный монохроматор, сканер для перемещения

объекта и двойной однокоординатный детектор<sup>14/</sup> Монохроматор формирует два широких (10 см в месте расположения объекта) монохроматических пучка рентгеновского излучения с энергиями выше и ниже энергии К-края поглощения введенного рентгено-

контрастного препарата. Для ангиографии и лимфографии это йод (33,2 кэВ), для бронхографии - ксенон (34,6 кэВ). Пучки пересекаются в месте нахождения исследуемого объекта, далее расходятся и одновременно регистрируются двойным однокоординатным детектором. Таким образом получается одна строка изображения. Полная картина получается путем перемещения объекта по вертикали и регистрации изображения строка за строкой.

Монохроматор схематически изображен на рис.2 и включает два кристалла Si(100) диаметром 100 мм, входную щель и регулируемый ослабитель первичного пучка СИ<sup>15/</sup>. Для выделения монохроматических пучков

используется дифракция по Лауэ на отражающей плоскости (111). Расстояние между

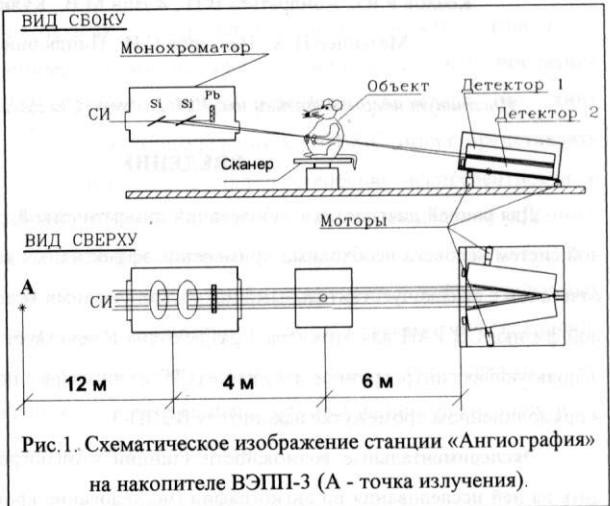


Рис.1. Схематическое изображение станции «Ангиография» на накопителе ВЭПП-3 (А - точка излучения).

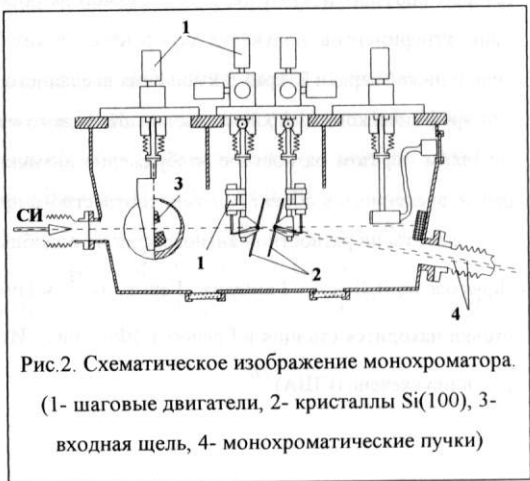


Рис.2. Схематическое изображение монохроматора. (1- шаговые двигатели, 2- кристаллы Si(100), 3- входная щель, 4- монохроматические пучки)

кристаллами может изменяться в пределах 30÷50 мм, что обеспечивает относительное разделение монохроматических пучков по энергии в диапазоне  $(6+10) \cdot 10^{-3}$ . В зависимости от размера входной щели монохроматора относительный энергетический разброс в выходящих пучках может устанавливаться в пределах от  $10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$ . Измеренная плотность потока фотонов в месте расположения объекта составляет  $10^8$  фот/мм<sup>2</sup>/с при типичном значении тока 100 мА в накопителе ВЭПП-3.

Детектор состоит из двух идентичных однокоординатных детекторов рентгеновского излучения, расположенных один над другим и зеркально-симметричных относительно падающего пучка<sup>[4,6,7]</sup>. Каждый детектор включает две секции по 64 независимых канала в каждой. Вращение относительно вертикальной оси, проходящей через точку соединения секций, позволяет изменять угол между секциями и, тем самым, получать значения разрешающей способности детектора от 0.1 мм до 2 мм (рис. 3).

Каждый канал представляет собой сцинтиляционный счетчик на основе ФЭУ-60 с кристаллом  $YAlO_3(Ce)$  толщиной 2 мм и временем высвечивания 40 нс. Максимальная скорость счета фотонов каждым каналом достигает 6-7 МГц, что соответствует полной скорости счета до  $\approx 900$  МГц для одного однокоординатного детектора. Эффективность регистрации детектора составляет 90%<sup>[7]</sup>.

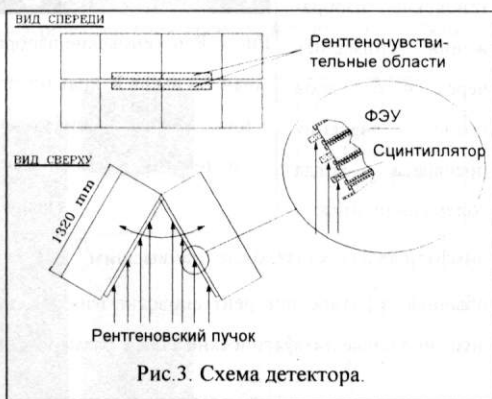


Рис.3. Схема детектора.

## 2. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЛИМФАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КРЫС

Лимфатическая система живых организмов выполняет очень важную роль и фактически первой реагирует на любые заболевания организма. Поэтому разработка адекватных методов исследования состояния лимфатической системы чрезвычайно важна как для диагностики заболевания самой системы, так и для диагностики других болезней организма.

Для изучения возможности использования разностного метода на краях поглощения для визуализации лимфатической системы на станции проведен ряд предварительных экспериментов на живых крысах<sup>/4,7/</sup>. Для контрастирования лимфатической

системы применялся препарат «униламелярные липосомы» (УЛЛ), содержащий 40% йода. Крысы усыплялись наркотомом, после чего им в плевральную полость вводился УЛЛ. Рентгеновские изображения снимались через 4-6 часов после введения препарата, когда содержание йода в

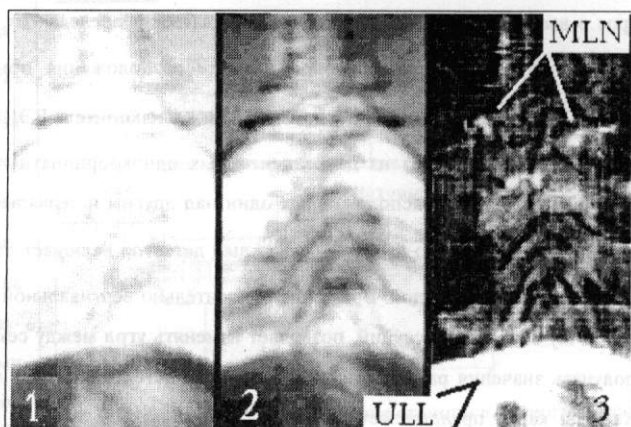


Рис. 4. Рентгеновские изображения живой крысы (1 - на энергии квантов выше К-края поглощения йода, 2 - на энергии квантов ниже К-края, 3 - цифровое разностное изображение): MLN - медиастинальные лимфатические узлы, ULL - депо УЛЛ в плевральной полости.

лимфатических узлах было наивысшим<sup>/7/</sup>. В качестве примера на рис.4 приведены обычные и разностное рентгеновские изображения крысы, где можно наблюдать медиастинальные лимфатические узлы с размером около 0.5 см.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С КСЕНОНОМ

В 1995 году начаты эксперименты по разработке метода разностной бронхографии - визуализации бронхов человека. В данном методе предполагается, что при исследовании легких человек будет вдыхать смесь газов кислорода и ксенона в пропорции 1:4 (как замена в воздухе азота на ксенон). При этом монохроматор настраивается на энергию К-края поглощения ксенона, и снимается картина распределения ксенона в организме.

Для изучения чувствительности разностного метода на регистрацию ксенона первые эксперименты были проведены на оргстеклянном фантоме с внутренней поло-

стью, заполняемой ксеноном и выполненной в виде ступенек разной толщины - от 5 мм до 0.5 мм (рис. 5).

На рис.6А приведены обычные и разностное рентгеновские изображения фантома с ксеноном. На обычных изображениях (слева - на энергии квантов выше К-края поглощения ксенона, в середине - на энергии квантов ниже К-края) видны области прохождения белого пучка СИ без фантома (белая полоса сверху изображений), поглощения только в оргстекле (черная область чуть ниже), и 5 ступенек с разной

толщиной слоя ксенона (5 мм сверху, 4 мм, 3 мм, 2 мм и 1 мм внизу). На разностном изображении (справа) визуализированы 5 областей слоя ксенона различной толщины (от 5 мм до 1 мм).

На рис. 6Б приведен график изменения концентрации слоя ксенона по вертикали. Из графика видно, что толщина слоя ксенона 0.5 мм также должна надежно регистрироваться.

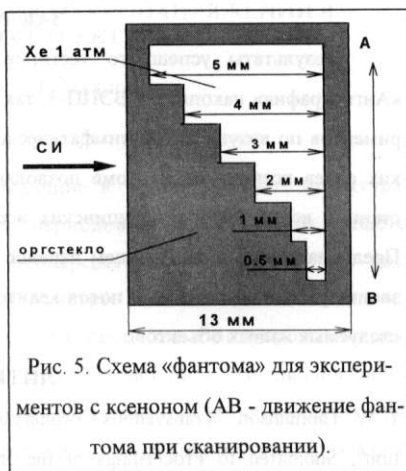


Рис. 5. Схема «фантома» для экспериментов с ксеноном (АВ - движение фантома при сканировании).

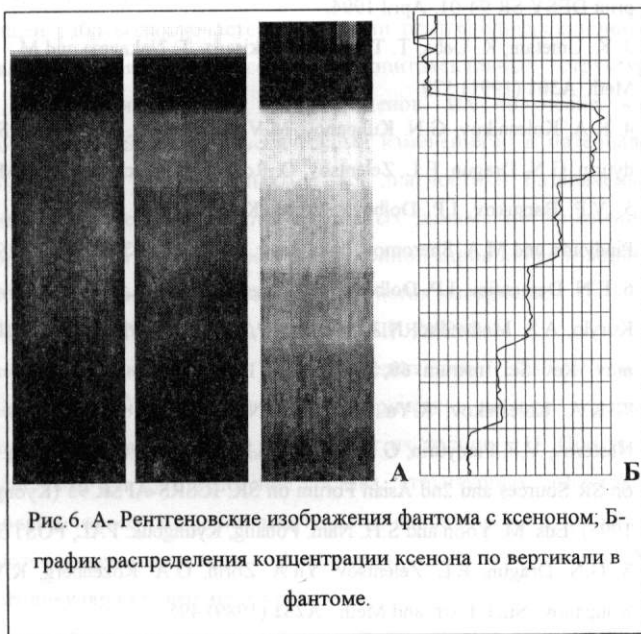


Рис. 6. А- Рентгеновские изображения фантома с ксеноном; Б- график распределения концентрации ксенона по вертикали в фантоме.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты успешного тестирования монохроматора и детектора станции «Ангиография» накопителя ВЭПП-3, так же как и первые результаты реальных экспериментов по визуализации лимфатической системы живых крыс и визуализации тонких слоев ксенона на фантоме позволяют говорить о возможности выполнения на станции всего спектра медицинских исследований, на которые рассчитана станция. Предполагаемый в дальнейшем перенос станции на накопитель ВЭПП-4 (6 ГэВ) позволит увеличить полезный поток квантов и улучшить комфортность условий для исследуемых живых объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Thomlinson. "Transvenous Coronary Angiography in Humans with Synchrotron Radiation", Submitted to Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Varenna, Italy, 12-22 July 1994.
2. W.R. Dix, H.J. Besch, W. Graeff, C.W. Hamm, G. Illing, W. Kupper, M. Lohmann, T. Meinertz, R.H. Menk, B. Reime, C. Rust, L. Schildwanhter, U. Tafelmeier, A.H. Walenta. Reprint DESY SR 94-01, April 1994.
3. K. Umetani, K. Ueba, T. Takeda, M. Akisada, T. Nakajima and M. Ando. Nucl. Instr. and Meth. **A301** (1991) 579.
4. K.A. Kolesnikov, G.N. Kulipanov, M.V. Kuzin, N.A. Mezentsev, S.I. Nesterov, V.F. Pindyurin, G.N. Dragun, E.L. Zelentsov, O. Rozenberg. Nucl. Instr. and Meth. **A359** (1995) 364.
5. V.P. Barsukov, I.P. Dolbnya, Yu.M. Kolokolnikov, S.G. Kurylo, N.A. Mezentsev, V.F. Pindyurin and M.A. Sheromov. Nucl. Instr. and Meth. **A308** (1991) 419.
6. E.N. Dementiev, I.P. Dolbnya, E.I. Zagorodnikov, K.A. Kolesnikov, G.N. Kulipanov, S.G. Kurylo, A.S. Medvedko, N.A. Mezentsev, V.F. Pindyurin, V.G. Cheskidov and M.A. Sheromov. Rev. Sci. Instrum. **60**, No. 7, pt. II (1989) 2264.
7. K.A. Kolesnikov, R.Yu. Kozlov, G.N. Kulipanov, M.V. Kuzin, N.A. Mezentsev, S.I. Nesterov, V.F. Pindyurin, G.N. Dragun, E.L. Zelentsov, O. Rozenberg. Proc. 4th Intern. Conf. on SR Sources and 2nd Asian Forum on SR: ICSRS-AFSR'95 (Kyongju, Korea, Oct. 25-27, 1995) /Eds. M. Yoon and S.H. Nam. Pohang, Kyungbuk: PAL, POSTECH, 1996, p.543.
8. G.N. Dragun, E.L. Zelentsov, Yu.A. Zorin, O.A. Rozenberg, K.V. Zolotarev and G.N. Kulipanov. Nucl. Instr. and Meth. **A282** (1989) 495.
9. E. Rubenstein, J.C. Giacomini, H.J. Gordon, J.A.L. Rubenstein, G. Broun. Nucl. Instr. and Meth. **A364** (1995) 360.

## Центр высоких технологий на базе

### источника синхротронного излучения "Зеленоград"

М.В. Ковальчук <sup>1)</sup>, В.Н. Корчуганов <sup>2)</sup>, Г.Н. Кулипанов <sup>2)</sup>, С.Н. Мазуренко <sup>3)</sup>,  
Ю.А. Осипьян <sup>4)</sup>, Н.С. Самсонов <sup>3)</sup>, А.Н. Скринский <sup>2)</sup>.

1) Институт кристаллографии РАН, Москва.

2) Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск.

3) Государственный Научный Центр Российской Федерации -

Государственный научно-исследовательский институт им. Ф.В.Лукина,  
Москва, Зеленоград.

4) Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка.

В соответствии с международными прогнозами в XXI веке наибольшего успеха в развитии научно-технического прогресса достигнуто те государства, которые будут располагать технологиями "конструирования" на атомно-молекулярном уровне материалов структур и приборов любого назначения. Решение этих задач требует разработки новых уникальных методов исследований и диагностики, новейших процессов высокой технологии, создание принципиально нового оборудования. Сложность и многообразие стоящих проблем требуют комплексного подхода к их решению, в том числе широкого применения синхротронного излучения (СИ). Благодаря своим уникальным характеристикам СИ становится не только мощным инструментом для проведения исследований, но и начинает играть большую роль в разработке и создании современных процессов высокой технологии (Таблица 1) [1]. Успехи, достигнутые за последнее десятилетие и создание ускорительной техники открыли широкие перспективы по использованию СИ в прикладных исследованиях и технологии. В настоящее время мощными источниками СИ являются специализированные накопительные кольца электронов, оснащенные специальными устройствами генерации СИ (сверхпроводящими "змейками" и ондуляторами), позволяющими получать сверхяркие пучки СИ. Отметим ещё одну особенность использования в качестве источников СИ специализированных накопительных колец. Благодаря большому времени жизни пучка электронов в накопителе ( $5 + 10$  ч.) потери частиц в единицу времени на много периодов ( $10^5$ ) меньше, чем в обычных ускорителях, поэтому вокруг накопителя практически отсутствует радиационный фон. Это существенно упрощает проведение экспериментальных и технологических работ. Базой для развития вышеперечисленных работ в области высоких технологий в России должен стать исследовательско-технологический комплекс, создаваемый при Государственном НИИ физических проблем им. Ф.В.Лукина на базе специализированного

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СИ

ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ	ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА И НАДЕЖНОСТИ									
	Создание ультраСБИС	Создание бездефектных и новых материалов								
ТЕХНОЛОГИЯ	АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ									
	Литография и низкотемпературные "сухие" процессы LIGA - технология								ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРОСОВЕРШЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ	
МЕТРОЛОГИЯ И ДИАГНОСТИКА	ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР									
	ДИАГНОСТИКА ПРИЧИН ОТКАЗОВ									
	БАНК ДАННЫХ САПР									
ДЛИНА ВОЛНЫ	1мм	100мкм	10мкм	1мкм	100нм	10нм	1нм	0.1нм	0.01нм	
СПЕКТРАЛЬНЫЙ ДИАПАЗОН	СВЧ		ИК		видимый		УФ	ВУФ	рентгеновское $\gamma$ -кванты излучение	
									ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС РАССЕЯНИЕ И ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ	
МЕТОДЫ АНАЛИТИКИ									РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ	
									ИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	
									РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ПОГЛОЩЕНИЕ, ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ)	
									ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВУФ СПЕКТРОСКОПИЯ	
			СПЕКТРОСКОПИЯ В ВИДИМОЙ И ИК-ОБЛАСТИ							
	СПЕКТРОСКОПИЯ В ДАЛЕКОЙ ИК-ОБЛАСТИ									
СИНХРОТРОН	Накопитель, E = 1.5 -2 ГэВ									
	ВЗПП-4, E = 6 ГэВ									
ЭНЕРГИЯ ФОТОНА	$10^{-3}$ эВ	$10^{-2}$ эВ	$10^{-1}$ эВ	1эВ	10эВ	100эВ	1кэВ	10кэВ	100кэВ	



Таблица 2

Основные параметры источника СИ "Зеленоград"

Рабочая энергия электронов	1,2 ÷ 1,6 ГэВ
Максимальная энергия электронов	до 2, 5 ГэВ
Максимальный накопительный ток	
- в одnobанчевом режиме	100 мА
- в многобанчевом режиме	300 мА
Критическая длина волны, $\lambda_c$	
- из поворотных магнитов	0,6 ÷ 1,5 нм
- из "литографической "змейки"	0,5 ÷ 4 нм
- из сверхпроводящей "змейки"	0,1 ÷ 0,2 нм
- из ондулятора	5 ÷ 50 нм
Количество устройств генерации СИ:	
- сверхпроводящих "змеек"	2
- литографических "змеек"	5
- ондуляторов	2
Периметр	115, 7 м
Время жизни пучка электронов	5 часов

источника СИ "Зеленоград". Специализированный источник СИ "Зеленоград" представляет собой ускорительный накопительный комплекс, состоящий из следующих частей:

- инжектор (линейный ускоритель с энергией 80-100 МэВ);
  - бустер (малое накопительное кольцо электронов с энергией 0,45 ГэВ);
  - большое накопительное кольцо электронов с энергией до 2, 5 ГэВ.
- Основные параметры специализированного источника СИ "Зеленоград" приведены в таблице 2.

Данный ускорительно-накопительный комплекс разработан и изготовлен институтом ядерной физики Сибирского отделения РАН. Источник СИ "Зеленоград" обеспечивает работу 37 каналов вывода СИ. Из них 20 каналов из поворотных магнитов; 5 каналов из специализированных литографических "змеек"; 10 каналов из сверхпроводящих "змеек" и 2 канала из ондуляторов. Сверхпроводящие "змейки" должны обеспечить возможность работы в жёстком рентгеновском излучении (0,1 нм), а литографические "змейки" дают возможность сканировать пучком СИ по вертикали, обеспечивая при этом площадь сканирования  $10 \times 10 \text{ см}^2$ , что очень важно в частности для LIGA - технологии. Каналы вывода СИ из поворотных магнитов и литографических "змеек" предназначены для работ в области рентгенолитографии, включая рентгенолитографию для микромеханики. Каналы вывода СИ из ондуляторов предназначены для работ в области радиационно-стимулированных низкотемпературных процессов осаждения и травления функциональных слоев, а также исследований в области вакуумного ультрафиолета.

Создание такого современного исследовательско-технологического Центра СИ является крупномасштабным проектом. Он включает не только строительство зданий и создание источника СИ, но и разработку и создание большого комплекса сложнейшего технологического, исследовательского и диагностического оборудования и разработки соответствующих технологий и методик исследований. Это связано с тем, что оборудование и аппаратура, предназначенные для работ с применением СИ, существенно отличаются от оборудования, в котором используются обычные источники излучения.

Создание такого комплекса уникального технологического исследовательского и диагностического оборудования потребовало объединения усилий ведущих предприятий и организаций электронной промышленности, Российской Академии Наук и других отраслей промышленности. Для этого Государственным НИИ физических проблем совместно с институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН и институтом ядерной физики СО РАН была разработана специализированная программа по аппаратно-

методическому оснащению Центра СИ "Зеленоград". В соответствии с данной программой ведется разработка и создание исследовательских станций, позволяющих исследовать и контролировать, начиная от структурного совершенства исходных материалов и слоев, кончая прецизионными исследованиями состояния поверхности и приповерхностных слоев. При этом благодаря высокой интенсивности СИ большинство данных исследований можно проводить *in situ*, в реальном масштабе времени, что очень важно при разработке процессов современной технологии. Кроме того, с целью комплексного решения поставленных задач в дополнение к аппаратуре и оборудованию для исследований с использованием СИ исследовательско-технологический комплекс оснащен самым современным аналитическим оборудованием с автономными источниками лучших фирм Японии, США, Великобритании, Франции и др., которое уже в настоящее время успешно используется для решения задач, поставленных в рамках ряда президентских и государственных научно-технических программ.

Основываясь на исследовательских и технологических возможностях, заложенных в проекте Центра СИ "Зеленоград", основной задачей его является использование того потенциала высоких технологий, который уже накоплен в электронной промышленности, в частности, в микронанотехнике для разработки и создания изделий микротехники. Действительно, практически все материалы, которые используются при создании структур микротехники - кремний, керамика, полимеры и т.д. являются материалами, наиболее широко используемыми в электронике, а базовыми процессами их обработки - формообразующие процессы осаждения, травления и модификации (плазмохимические, ионные, электронные методы, методы осаждения из газовой фазы и молекулярных пучков и т.д.) широко используются для создания изделий электронной техники. Таким образом, технологические процессы микротехники вырастают на основе адаптации постоянно совершенствуемой технологии микронанотехники и тех уникальных дополнительных возможностей, которые даёт использование СИ. При этом нет необходимости заниматься построением новой инфраструктуры.

Дальнейшее развитие данных работ на базе использования в России научно-производственного потенциала с одновременным вводом в эксплуатацию специализированного технологического комплекса на базе источника СИ "Зеленоград" позволит с минимальными затратами создать в нашей стране современную исследовательскую и технологическую базу для разработки и производства изделий микротехники.

#### Литература.

[1] Мазуренко С.Н., Самсонов Н.С.// Электронная промышленность № 7-8 с.103 (1994).

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ СТРУКТУР В ЛАВСАНОВЫХ ПЛЕНКАХ ТОЛЩИНОЙ $3 \div 100$ МКМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИ.

А.И. Анчаров\*, Г.И. Кулипанов, Л.А. Мезенцева, В.П. Назьмов, В.Ф. Пиндюрин,  
Е.Н. Яковлева

\* ИХТТИМС СО РАН, 630128 Новосибирск

ИЯФ СО РАН им. Г.И. Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск

### Введение.

В настоящее время интенсивно исследуется модификация полимеров под действием ионизирующего излучения<sup>1</sup>. Целый класс работ посвящен исследованию процесса образования треков тяжелыми ионами в полимерах.

После жидкостного травления полимеров в местах возникновения треков образуются каналы<sup>2</sup>, для пленок - сквозные, большие массивы которых могут служить фильтрами газов, жидкостей и др. с довольно высокой прозрачностью и высокой воспроизводимостью размеров отдельных пор, но статистический характер расположения отверстий на поверхности неизбежно приводит к двойным, тройным и т.д. перекрытиям каналов.

Пока недостаточно исследована возможность модификации полимерных пленок под действием рентгеновского излучения с целью получения объемных структур.

### Результаты.

В работе<sup>3,4</sup> описан процесс получения глубоких регулярных структур в пленках из лавсана типа ПЭТ с помощью синхротронного излучения рентгеновского диапазона. В пленках толщиной 2,5, 3, 6, 10 мкм получены массивы регулярных сквозных отверстий диаметром 0,35...0,7 микрон. К настоящему времени также в пленках толщиной 12, 25, 50 и 100 микрон получены массивы отверстий с проходным размером  $25 \times 25$  микрон. Пленки толщиной 2,5...25 микрон облучали на станции рентгенолитографии накопителя ВЭПП-3, где используется рентгеновское излучение с длиной волны 5...10 Å. Для формирования субмикронного рисунка использован 2-х микронной толщины кремниевый рентгеношаблон с золотым

поглощающим покрытием толщиной 0,7 мкм<sup>3/</sup>. Пленки толщиной 50 и 100 мкм облучали на станции LIGA в диапазоне длин волн 1...1,5 Å. В качестве маски для получения топологического размера 25 мкм была применена плоская никелевая сетка с шагом 32 мкм в двух взаимно перпендикулярных направлениях, упрочненная 5-микронным слоем гальванически наращенного Pd-Ni сплава для повышения её контраста.

Как было установлено ранее<sup>3/</sup>, облучение лавсановых пленок СИ рентгеновского диапазона приводит к увеличению аморфной и уменьшению кристаллической составляющих полимера. Количественные изменения постоянных кристаллической решетки в зависимости от дозы облучения изучались на станции аномального рассеяния, работающей также на накопителе ВЭП-3. Для исследований использовали излучение с длиной волны 1,54 Å, вырезанное из широкого спектра 2-х кристалльным кремниевым монохроматором с разрешением  $\Delta\lambda/\lambda=10^{-5}$ . На Рис.1. приведена амплитуда рассеянного сигнала от необлученной пленки в зависимости от угла поворота образца.

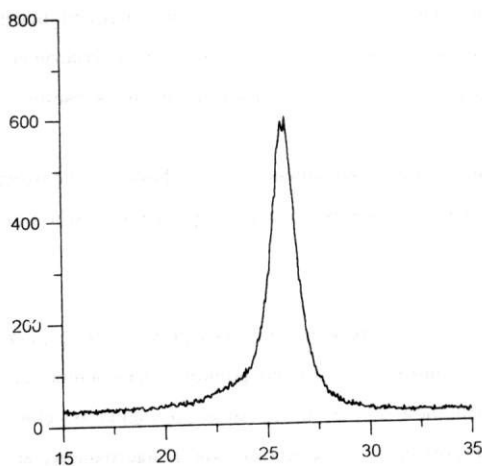


Рис.1. Интенсивность рассеяния (относительные единицы) рентгеновского излучения в зависимости от угла поворота образца.

На Рис.2. дано изменение постоянной кристаллической решетки (ось а). Известное из литературы значение  $a=3,2 \text{ Å}$ <sup>4/</sup>.

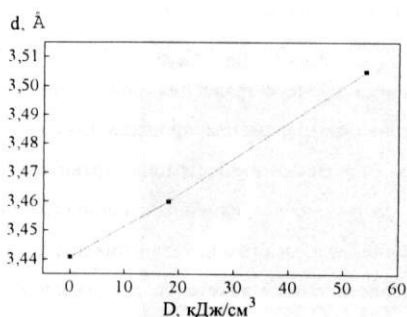


Рис. 2. Изменение межплоскостного расстояния лавсана толщиной 25 мкм в зависимости от поглощенной дозы СИ.

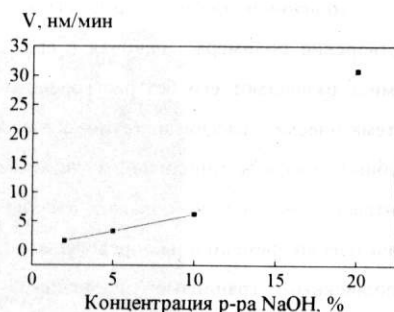


Рис. 3. Скорость травления облученного лавсана толщиной 11 мкм при различных концентрациях травителя. Доза поглощения СИ - 42 кДж/см³.

Травление облученных пленок лавсана проводили в водном растворе NaOH при температуре 40 °С в ультразвуковой ванне. Для определения рабочей концентрации раствора, влияние последней на скорость травления было измерено и приведено на Рис.3.

Характеристическая зависимость скорости травления лавсана от поглощенной дозы для различных спектров СИ приведена на Рис.4. Заметное отличие в скоростях травления для различных диапазонов спектра может быть объяснено условиями облучения. Перегрев поверхности пленки в случае облучения СИ со спектром 5...10 Å не превышала 10 К, при облучении жестким СИ (1...3 Å) температура достигала 100°С.

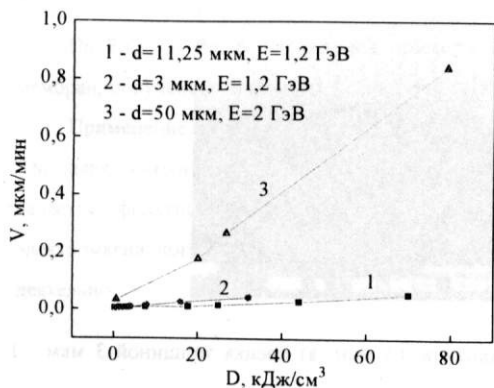
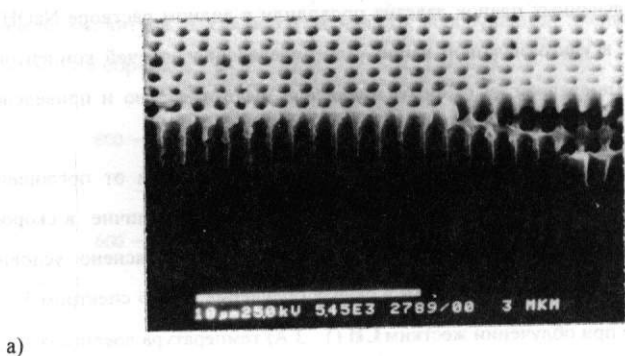
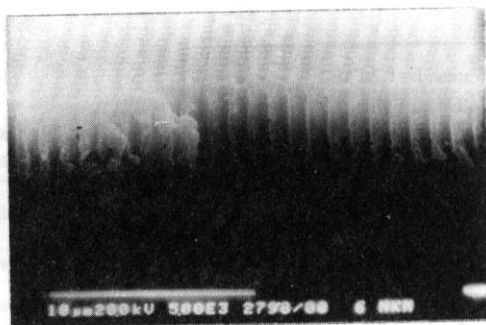


Рис. 4. Скорость травления лавсановой пленки толщиной d от поглощенной дозы СИ для энергии электронов E.

Травление полиэтилентерефталата в щелочах характерно тем, что они вызывают растворение полимера, начиная с его поверхности, тогда как вода, кислоты и аммиак разрушают его без растворения<sup>4</sup>. Тогда процесс травления можно описать математически, рассчитав таким образом конечные параметры процесса травления: глубину, профиль топографии, а также задать исходную концентрацию травителя и контраст рентгеновской маски. Основное уравнение для изменения концентрации травителя во времени и на определенной глубине будет иметь вид уравнения диффузии с подвижными границами. Решение 3-хмерного случая такого уравнения сложно аналитическими методами. Результаты численного решения указанного уравнения с учетом полученных экспериментально скоростей травления полиэтилентерефталата от концентрации щелочи и поглощенной дозы будут приведены в последующих публикациях. Оценки показывают, что сильное влияние на результирующую скорость травления оказывает глубина и ширина разрабатываемых канавок.

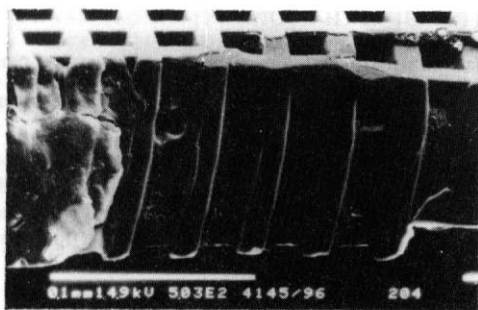


а)

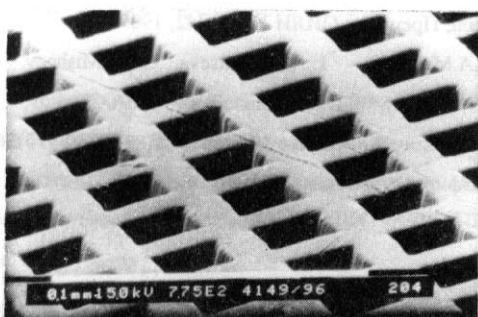


б)

Рис.5. Мембрана с диаметром каналов 0.5 мкм. а) пленка толщиной 3 мкм. б) пленка толщиной 6 мкм.



а)



б)

Рис.6. Регулярная структура в пленке толщиной 100 мкм. а) скол, б) вид сверху.

На Рис.5 и Рис.6 приведены примеры изготовленных сквозных регулярных мембран, полученных в пленках полиэтилтерефталата.

Применение мембран подробно описано в работе <sup>15)</sup>, толстые мембраны, благодаря высоким качествам полиэтилтерефталата, могут найти применение как в качестве фильтров микрочастиц, так и в качестве селективных пленок для электромагнитного и корпускулярного излучений, а также в других областях деятельности.



## Заклучение.

Разработана технология изготовления регулярных мембран на основе пленок из полиэтилентерефталата, позволяющая получать в лавсановых пленках массивы регулярных сквозных отверстий с аспектным отношением  $1 \div 20$ . Предложена математическая модель для описания процесса получения глубоких каналов в указанном полимере.

## Литература.

1. А.И.Виленский, В.А.Олейников, Н.Г.Марков, Б.В.Мчедlishvili, В.И.Донцова, Высокомолекулярные соединения, Серия А, т.36, N3, (1994)475-485.
2. П.Ю.Апель, Л.И.Кравец, Препринт ОИЯИ 12-89-742, 1989.
3. G.N.Kulipanov, O.A.Makarov, L.A.Mezentseva, S.I.Mishnev, V.P.Nazmov, V.F.Pindyurin, A.N.Skrinsky, L.D.Artamonova, G.A.Cherkov, V.N.Gashtold, V.S.Prokopenko, V.V.Chesnokov, E.F.Reznikova, Proc.SPIE, v.2723(1996)268-275.
4. Б.В.Петухов, Полиэфирные волокна, М., 1976.

## РАДИАЦИОННО - ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

А.И.Виленский<sup>1)</sup>, В.Ф. Пиндюрин<sup>3)</sup>, О. А. Макаров<sup>3)</sup>, Л.А. Мезенцева<sup>3)</sup>,  
Н.А. Тимченко<sup>4)</sup>, В.А. Бровков<sup>2)</sup>, Б.В. Мchedlishvili<sup>1)</sup>.

- 1) Институт кристаллографии РАН, Москва.
- 2) Институт полупроводниковых приборов, Томск.
- 3) Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск.
- 4) Институт ядерной физики при Томском политех. ун-те, Томск.

### ВВЕДЕНИЕ

Получаемые в настоящее время трековые мембраны (ТМ) имеют средний разброс размера пор 5-10% при средней пористости около 5-7%. Эти параметры в ряде случаев ограничивают области использования трековых мембран<sup>1/</sup>.

Указанными недостатками не обладают регулярные ТМ (РТМ), для получения которых используется синхротронное излучение<sup>2-4/</sup>. Поэтому для нас представляет интерес исследование радиационно-химических процессов в полимерах, используемых для получения ТМ (ПЭТФ, ПК, ПИ), под действием синхротронного облучения.

Для ПЭТФ, как известно, в зависимости от мощности дозы  $\gamma$ -излучения характерно протекание двух конкурирующих процессов: сшивание и деструкция<sup>5/</sup>. ПК более чем ПЭТФ, стоек к облучению. Тем не менее, при воздействии радиации отмечено разрушение полимерных цепей этого полимера по карбонатным связям с образованием фенильных или феноксильных радикалов и выделение СО или СО<sub>2</sub> соответственно<sup>6/</sup>. Наиболее радиационно-стойким к рентгеновскому излучению материалом является ПИ<sup>7/</sup>.

В настоящей работе исследованы радиационно-химические процессы, происходящие в указанных полимерах при их экспонировании синхротронным излучением, а получаемые закономерности использованы для получения РТМ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали серийные пленки ПЭТФ, ПК и ПИ толщиной 10 мкм. Облучение пленок проводилось синхротронным излучением в диапазоне 0,3-1 нм на станции рентгеновской литографии накопителя ВЭШ-3. Для создания в пленках микроструктуры использовалось экспонирование через маску на основе 2 мкм кремниевой пленки с рисунком из золота с толщиной поглощающего слоя 0,9 мкм<sup>2,4/</sup>. Поглощенная доза при экспонировании варьировалась от 0 до 120 Дж/см<sup>2</sup>. Используемая технология позволила получить РТМ с диаметром пор от 0,3 до нескольких микрометров. Облученные образцы затем травили в водном растворе КОН (концентрация 4 моля/литр, температура 70°C). Поровую структуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе и ртутной порометрией. Радиационно-химические процессы в полимерах изучали с помощью ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M 80" и подвергали компьютерной обработке.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для ПЭТФ на ИК-спектрах обнаружено изменение интенсивности основных полос полимера и появление новых 1698 и 1610 см<sup>-1</sup>. Полосу 1698 см<sup>-1</sup> связывают с карбоксильными группами возникшими в результате разрушения сложно-эфирных связей<sup>15/</sup>. Полосу 1610 см<sup>-1</sup> относят к образованию сшивок<sup>15/</sup>. На рис.1 показано изменение интегральной величины относительной оптической плотности  $D_{1610}/D_{1410}$  (кривая 1) и  $D_{1720}/D_{1410}$  (кривая 2) от дозы облучения ( $D_{1410}$  использовали в качестве внутреннего стандарта). Увеличение  $D_{1610}/D_{1410}$  указывает на образование полифинильных систем в результате сшивки макромолекул полимера. На кривой 2 имеется максимум, который указывает на то, что с увеличением дозы облучения до 80 Дж/см<sup>2</sup> происходит интенсивное окисление полимера с образованием соединений с карбонильными группами (полоса 1720 см<sup>-1</sup>). При дозе облучения более 80 Дж/см<sup>2</sup> превалируют процессы деструкции макромолекул этого полимера по сложноэфирным связям.

На рис.2 представлено изменение от дозы облучения интегральной величины  $D_{1445}/D_{1470}$ . Увеличение этого отношения свидетельствует о структурных изменениях в полимере, связанных с увеличением доли гош-конформаций в полимере (т.е. в результате воздействия синхротронного излучения, происходит аморфизация полимера). На ИК-спектрах ПК обнаружено уменьшение интенсивности полосы  $1770\text{ см}^{-1}$ , появление новых полос  $1750, 1689\text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы  $1600,$

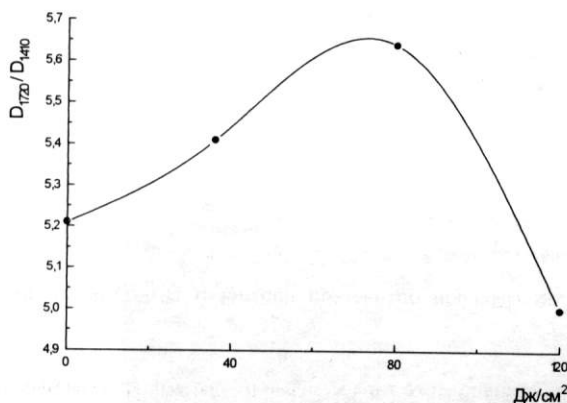


Рис. 1. Зависимость интегральной оптической плотности  $D_{1610}/D_{1410}$  и  $D_{1720}/D_{1410}$  от дозы облучения ПЭТФ.  $D_{1610}/D_{1410}$  - кривая 1.  $D_{1720}/D_{1410}$  - кривая 2.

На Рис. 3 показано изменение интегральной величины  $D_{1770}/D_{1500}$  от дозы облучения (интенсивность  $D_{1500}$ , связанную со скелетными колебаниями бензольного кольца, условно считаем неизменной) <sup>5,6</sup>. Заметное уменьшение  $D_{1770}/D_{1500}$  обусловлено разрушением карбонатного мостика и образованием сложнэфирной связи с характерной полосой  $1750\text{ см}^{-1}$ . Полосу  $1689\text{ см}^{-1}$  связывают с образованием бензофенонного фрагмента. Значительное усиление интенсивности полос вызвано образованием монозамещенных фенильных групп. В пленке ПИ при тех же условиях облучения заметных изменений не обнаружено.

Таким образом, как следует из приведенных выше данных, для получения регулярных ТМ могут быть использованы полимерные пленки ПЭТФ или ПК.

Методом травления из облученных (через маску) синхротронным излучением пленок ПЭТФ получены трековые мембраны с регулярной структурой

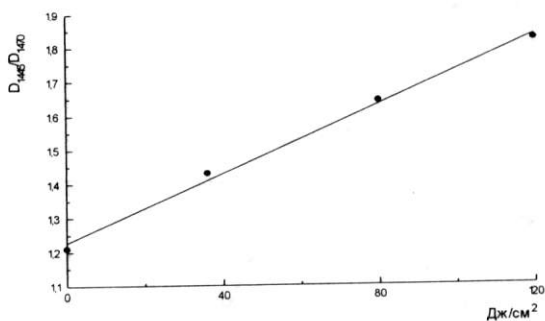


Рис. 2. Зависимость интегральной оптической плотности  $D_{1445}/D_{1470}$  от дозы облучения ПЭТФ.

пор (рис. 4). Основное отличие этого типа мембран от таковых, получаемых по традиционному способу (облучение без маски), — строгая регулярность расположения пор по поверхности мембраны, а также рекордно малый разброс размеров пор (рис. 5).

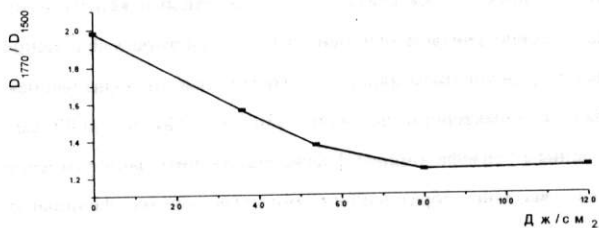


Рис. 3. Зависимость интегральной оптической плотности  $D_{1770}/D_{1500}$  от дозы облучения ПК.

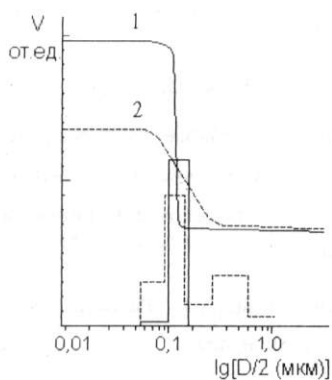


Рис.4. Ртутная порометрия образцов трековых мембран со средним размером пор 0,3 мкм.  
 1-регулярная трековая мембрана.  
 2-традиционная трековая мембрана.

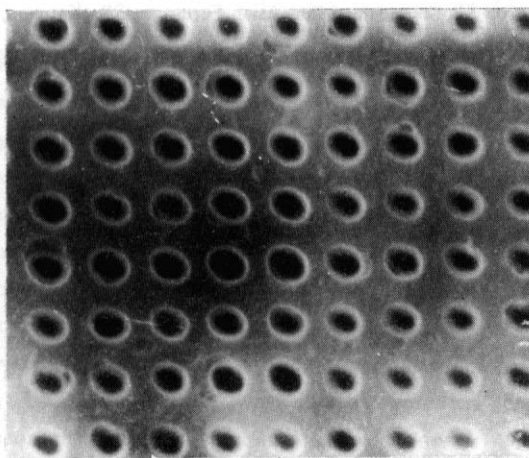


Рис.5. Структура пор в регулярной трековой мембране со средним размером пор 0,3 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.Н Флеров Вестник академии наук СССР . 1984. N 4. С. 35.
2. G.N. Kulipanov, O.A. Makarov, L.A. Mezentseva, S.I. Mishnev, V.P. Naz'mov, V.F. Pindyurin, O.A. Redin, A.N. Skrinsky, L.D. Artamonova, G.A. Cherkov, G.A. Deis, V.N. Gashtold, V.S. Prokopenko, V.V. Chesnokov, E.F. Reznikova Nucl. Instrum. and Meth. 1995. V.A359. P. 404.
3. V.A. Brovkov, O.A. Makarov, B.V. Mchedlishvili, V.F. Pindyurin, N.A. Timchenko Nucl. Instrum. and Meth. 1995. V A 359. P. 409.
4. V.B. Baryshev, G.N. Kulipanov, O.A. Makarov, L.A. Mezentseva, S.I. Mishnev, V.P. Naz'mov, V.F. Pindyurin, A.N. Skrinsky, L.D. Artamonova, G.A. Cherkov, V.N. Gashtold, , V.S. Prokopenko, V.V. Chesnokov, E.F. Reznikova, N.S. Bufetov, V.A. Brovkov, B.V. Mchedlishvili, N.A. Timchenko. Proc. 4th Intern. Conf. on SR Sources and 2nd Asian Forum on SR (Kyongju, Korea, Oct. 25-27, 1995). Eds: Moohyun Yoon and Sang Hoom Nam. Pohang, KyungBuk (Korea): PAL, POSTECH. P. 375.
5. Maicoln Dole. The radiation chemistry of macromolecules. Academic Press. New York. 1989.
6. A. Factor, M.L. Chu. Polym. Degrad. Stab. 1980. V.2 .N 2. P.203.
7. Бессонов. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров. Л: Наука. 1983.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ LIGA-СТАНЦИИ НА НАКОПИТЕЛЕ ВЭПП-3

А.Н.Генцелев, В.Н.Корчуганов, Г.Н.Кулипанов, Л.А.Мироненко, И.Мишнев,  
В.П.Назьмов, В.Ф.Пиндюрин, В.А.Ушаков, А.В.Филипченко,  
Л.М.Щеголев, Г.И.Эрг

Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск

В настоящее время все работы в ИЯФ СО РАН по глубокой рентгеновской литографии на синхротронном излучении (СИ) для изготовления микроструктур выполняются на накопителе ВЭПП-3 на двух экспериментальных станциях: рентгенолитографии и LIGA. Станция рентгенолитографии использует излучение из поворотного магнита накопителя, оснащена установкой экспонирования в вакууме или в гелии при давлении до 10 Торр. За счет тонких разделительных фольг в канале СИ формируется спектр излучения до 10 А. Такое достаточно длинноволновое излучение позволяет формировать в экспонируемых материалах микроструктуры с субмикронными размерами элементов, с толщиной структур до нескольких десятков микрометров и с полем экспонирования 25x10 кв.мм. Для исключения жесткой компоненты спектра СИ работа на станции ведется при пониженной энергии электронов в накопителе (1.2 ГэВ), что обеспечивает при экспонировании характерный диапазон длин волн 4-10 А. Нестандартный режим работы накопителя приводит к необходимости организации специальных смен и к ограничению по возможному времени работы станции с пучком СИ. В результате типичное время работы с пучком составляет порядка 12 часов в неделю. Станция LIGA использует излучение из вигглера с максимальным полем 2 Т, позволяет проводить экспонирование с полем 40x10 кв.мм при нормальной атмосфере в диапазоне длин волн 1-3 А и используется для формирования структур с микронными размерами элементов и с толщиной структур до 1 мм. Работа на станции с пучком ведется в стандартном режиме СИ при энергии накопителя 2 ГэВ.

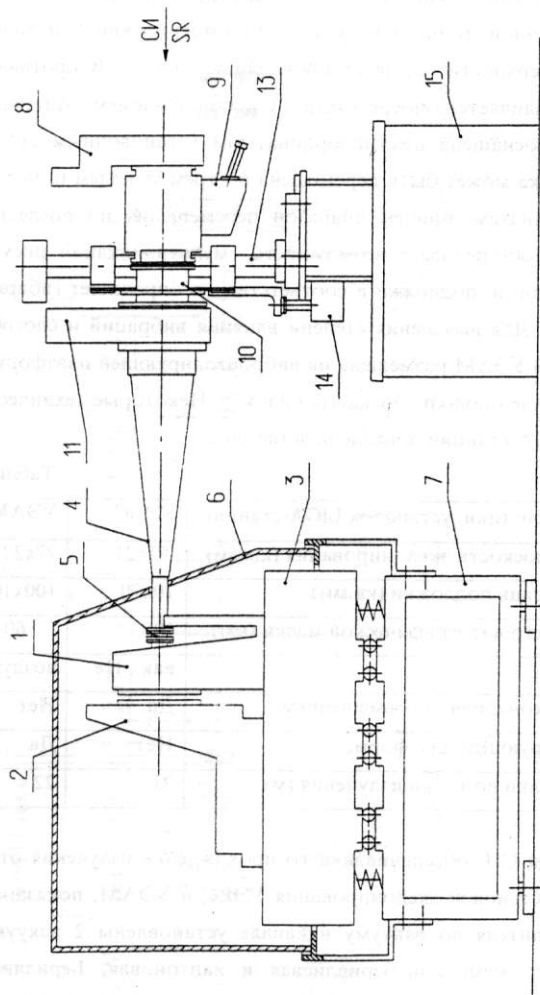
Для расширения возможностей по рентгенолитографии, для исключения специальных режимов работы накопителя и, соответственно, увеличения доступного времени работы с пучком СИ, на накопителе ВЭПП-3 начата реализация проекта новой LIGA-станции. Для этой цели в



прямолинейный промежуток ВЭПП-3 установлен и запущен 11-и полюсный вигглер с максимальным полем  $1.0 \text{ Т} //$ . На расстоянии 20 м от точки излучения (место расположения станции) вигглер обеспечивает пучок СИ с размером  $72 \times 20 \text{ мм}^2$  с однородностью не хуже 5 %. Возможность управления магнитным полем в вигглере без влияния на остальных пользователей накопителя позволяет независимо формировать на станции требуемый спектральный интервал в диапазоне от 1 до 10 А при рабочей энергии накопителя от 1.2 до 2 ГэВ. В зависимости от требуемого режима экспонирования вигглер обеспечивает выигрыш в интенсивности излучения от 2 до 10 раз по сравнению с имеющимися станциями рентгенолитографии и LIGA, что существенно при формировании микроструктур на основе лавсана и других полимерных материалов.

Конструктивно станция состоит из двух последовательных установок: УЭВС (установка экспонирования вакуумная, сканирующая) и УЭАМ (установка экспонирования в атмосфере, мультиплицирующая), схематически изображенных на рис. 1.

УЭВС предназначена для экспонирования в вакууме или в среде гелия при низком давлении ( $P=0.5-5 \text{ Торр}$ ) в диапазоне длин волн 4-10 А, и обеспечивает создание в слое резиста или непосредственно в объеме экспонируемой подложки (безрезистивная технология) скрытого изображения размерами  $70 \times 70 \text{ мм}^2$ , методом сканирования относительно пучка СИ. Установка содержит однофокусный двупольный микроскоп с общим увеличением от  $120^{\times}$  до  $320^{\times}$  и с глубиной резкости соответственно от 40 мкм до 15 мкм (перестройка режимов осуществляется посредством смены окуляров). Наличие микроскопа позволяет непосредственно в рабочей камере производить с точностью порядка 1 мкм совмещение рисунков маски и подложки, тем самым создавая необходимые предпосылки для формирования сложных объемных структур, в частности многослойных рельефов. Одно из направлений дальнейшего усложнения объемных микроструктур связано с потребностью в предварительно определенном ориентировании структуры подложки относительно экспонирующего излучения. В связи с этим предполагается оснастить УЭВС узлом угловой ориентации экспонируемой системы (маска-подложка) относительно пучка СИ, который обеспечит установление конкретного угла и возможность его плавного изменения в заданных пределах в течение времени экспонирования.



УЗАМ-установка экспонирования в атмосфере с мультипликацией содержит следующие основные узлы: 1 -стол маски, 2 -стол подложки, 3 -выброулированная платформа, 4 -переходная камера 5 -ве окно (500мм), 6 -защитная кабина (hutch), 7 -станция.

УЗВС -установка экспонирования вакуумная, сканирующая содержит следующие основные узлы: 8, 11 -вакуумные шиберы Ду100 и Ду160, 9 -микроскоп, 10 -рабочая камера, 12 -устройство загрузки-выгрузки, (на чертеже не показано) 13 -цилиндрические направляющие, задающие направление сканирования, 14 -эл/двигатель, обеспечивающий сканирование, 15 -стол

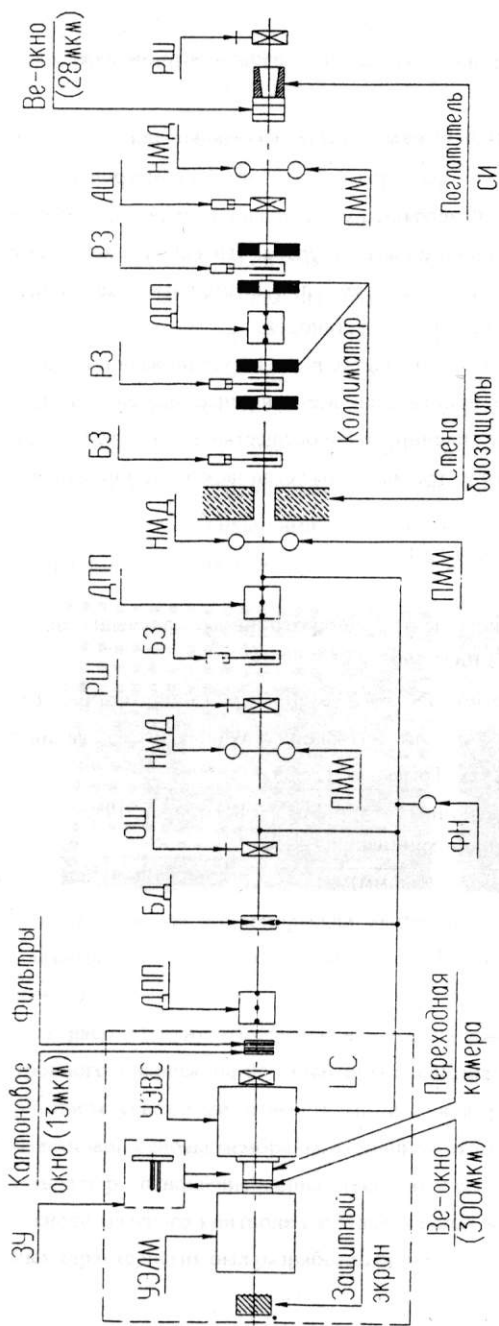
Рис.1 Установки экспонирования LIGA-станции.

УЭАМ предназначена для экспонирования образцов в воздушной среде при атмосферном давлении рентгеновским излучением в диапазоне длин волн 1-4 А. Такой диапазон налагает дополнительные требования на проведение процесса экспонирования, в связи с чем установка размещена в специальном "домике", материал и толщина стенок которого определяются из соображений рентгеновской безопасности обслуживающего персонала. УЭАМ содержит узел автоматического установления микрозазора между рабочими поверхностями маски и подложки с микронной точностью емкостным интегрирующим методом, при условии, что обе поверхности содержат проводящие слои <sup>12</sup>. В противном случае микрозазор устанавливается опосредованно с использованием эталонных поверхностей. Установка оснащена шестикоординатным установочным столом подложки, то есть подложка может быть перемещена по трем угловым и по трем пространственным координатам, причем диапазон перемещения по последним превосходит 100 мм, что обеспечивает возможность мультипликации рисунка маски по рабочей поверхности подложки и соответственно определяет габариты запечатываемой площади. Для выяснения степени влияния вибраций и способов минимизации этих влияний УЭАМ размещена на виброизолирующей платформе с упругими элементами в виде продольно-сжатых балок <sup>13</sup>. Некоторые технические характеристики новой LIGA-станции приведены в таблице.

Таблица.

	Технические характеристики установок LIGA-станции	УЭВС	УЭАМ
1	Размер пучка СИ в плоскости экспонирования (кв.мм)	73x21	77x22
2	Запечатываемая площадь подложки (кв.мм)	70x70	100x100
3	Максимальный диаметр литографической маски (мм)	100	60
4	Рабочая среда	вак., He	воздух
5	Наличие устройства контроля за совмещением	Да	Нет
6	Наличие виброизолирующей платформы	Нет	Да
7	Расстояние от установки до точки излучения (м)	21	22

Схема канала вывода СИ, обеспечивающего прохождение излучения от 11-полюсного вигглера до установок экспонирования УЭВС и УЭАМ, показана на рис.2. Для защиты накопителя по вакууму в канале установлены 2 вакуумно-плотные разделительные мембраны-бериллиевая и каптоновая. Бериллиевая мембрана толщиной 28 мкм находится в начале канала (приблизительно на



УЗАМ – установка экспонирования в атмосфере, мультиплицирующая.

УЗВС – установка экспонирования вакуумная, сканирующая.

LC – LiGa-станция  
 АШ – абразивный шибер  
 ОШ – оператиный шибер  
 РШ – ручной шибер  
 БД – блок диафрагм  
 ФН – форвакуумный насос

ДПП – датчик положения лучка  
 НМД – насос магнитоэрозный диодный  
 ПММ – преобразователь манометрический  
 ЗУ – зарядочное устройство  
 БЗ – быстродействующая заслонка

Рис.2. Схематическое изображение канала вывода СИ для LiGa-станции.

расстоянии 10 метров от вигглера) и служит для разделения объемов накопителя и канала, размещается на медной водоохлаждаемой диафрагме с размерами окна  $10 \times 38$  мм<sup>2</sup>.

Каптоновая мембрана толщиной 13 мкм отделяет вакуум канала от рабочей среды установки УЭВС и имеет размеры  $20 \times 70$  мм<sup>2</sup>. Геометрические и механические параметры мембран позволяют им выдерживать перепад давлений в 1 атмосфере, если он создается без динамического удара, что является некоторой гарантией защищенности накопителя по вакууму при возможных аварийных ситуациях, связанных с элементами канала или установок.

В настоящее время на прямолинейном участке ВЭПП-3 установлен и испытан 11-полюсный вигглер, изготовлены практически все основные элементы канала вывода СИ, монтаж которого планируется осуществить в 1997 году, разрабатываются и изготавливаются отдельные узлы установок экспонирования.

#### Л и т е р а т у р а :

1. Отчет Сибирского международного центра синхротронного излучения за 1996 год. Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 1997, с.45.
2. Генцелев А.Н. и др. "Система автоматического установления микроззора". Тез. докл. VI Всесоюзного семинара по автоматизации научных исследований в ядерной физике и смежных областях. Томск, 1991, с.33.
3. Юрьев Г.С. Виброизоляция прецизионных устройств. Новосибирск, 1989. 15 с.- (Препринт/Институт ядерной физики: N89-146).

# АТТЕСТАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ РЕГУЛЯРНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧАЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОЙ РЕНТГЕНОЛИТОГРАФИИ

Б.Г.Гольденберг, Г.К.Кулипанов, В.П.Назьмов, В.Ф.Пиндюрин  
Институт ядерной физики им.Г.И.Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск

## Введение

С помощью глубокой рентгеновской литографии на синхротронном излучении (СИ) стало возможным изготавливать полимерные мембраны с регулярно расположенными сквозными отверстиями субмикронного размера <sup>1,2</sup>. Типичная мембрана представляет из себя лавсановую пленку толщиной 3 мкм со сквозными порами диаметром 0.3-0.5 мкм, которые регулярно расположены в узлах квадратной сетки с шагом 1 мкм (рис.1). Внутри рабочего поля мембраны регулярные поры сгруппированы в квадраты с размерами 200x200 мкм, которые разделяются упрочняющими ребрами без пор с шириной 100 мкм в одном направлении и 10 мкм - в другом направлении

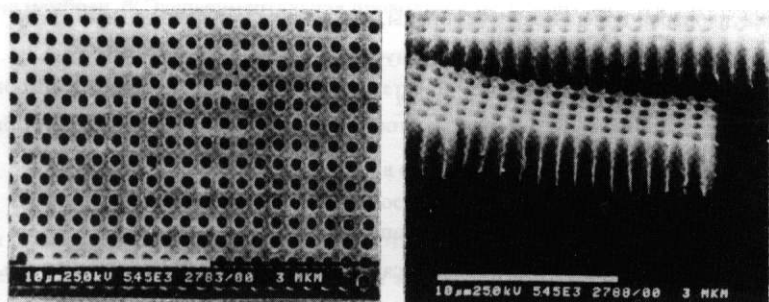


Рис.1 регулярная микропористая мембрана с цилиндрическими отверстиями пор диаметром 0,5 мкм, расположенных в двумерной сетке с шагом 1 мкм (вид сверху и скол).

В работе [1] уже отмечалось, что исследование таких мембран с помощью электронного микроскопа не гарантирует однозначности ответа на вопрос, являются ли поры сквозными отверстиями и каков реальный диаметр пор в глубине лавсановой основы мембраны. Причиной этого является высокое аспектное отношение пор - отношение длины отверстия к его диаметру (от 6 до 10). Поэтому для технологического контроля изготавливаемых мембран и измерения их интегральных характеристик был разработан более простой метод испытаний по измерению

газопропускания мембран при низком давлении около 1 Па <sup>11</sup>. Однако, несмотря на ряд достоинств такого метода, ему присущи и некоторые недостатки.

Чтобы повысить достоверность результатов тестирования, а также выход годных изделий при испытаниях, упростить процесс испытаний и повысить надежность получаемых результатов, в настоящей работе были исследованы два других метода измерения интегральной геометрической прозрачности мембран. В первом методе измеряется газопроницаемость мембран при нормальном атмосферном давлении, что позволяет избежать дефектов, присущих измерениям при низком давлении. Во втором методе измеряется электропроводимость электролита в порах мембраны, что дает совершенно независимые от первого метода данные по прозрачности мембран и позволяет оценить достоверность и точность получаемых результатов. Кроме того, измеренные двумя этими методами параметры мембран сравниваются также с результатами, полученными при измерениях газопропускания при низком давлении <sup>11</sup>.

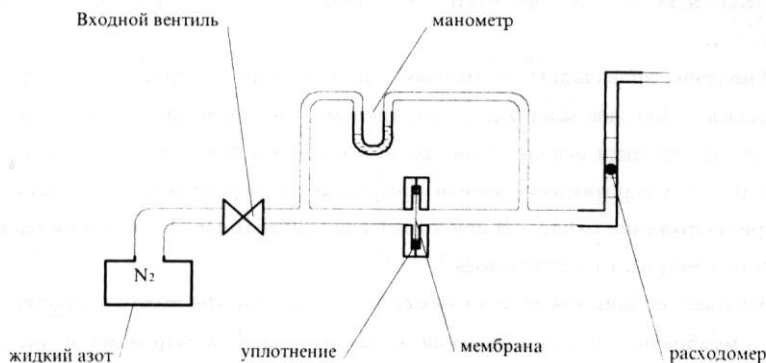
Для регулярных микропористых мембран с цилиндрическими порами перпендикулярными поверхности мембраны, аналогично трековым мембранам, под прозрачностью будем понимать величину

$$\Pi = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot n}{4} \quad 13,$$

здесь  $d$  - диаметр пор,  $n$  - плотность пор в пленке.

### Метод газопропускания

Тестируемая мембрана помещается в герметичную камеру испытательной установки, разделяя ее на две равные полости (рис.2). В одну полость подается сухой азот с избыточным давлением 1000-3000 Па. Просочившись сквозь мембрану, азот попадает во вторую полость, из которой через расходомер выходит в атмосферу. Расход азота в диапазоне 100 - 700 Па · л/с регулируется с помощью входного вентиля. Абсолютная погрешность масляного U-образного манометра составляет  $\pm 5$  Па, погрешность расходомера постоянного перепада давлений составляет  $\pm 30$  Па · л/с. Течение азота в порах происходит при давлении близком к нормальному, при этом число Кнудсена, равное отношению средней длины свободного пробега частиц газа к диаметру пор, составляет  $\text{Kn} \approx 0.1$ . При таком значении  $\text{Kn}$  имеет место переходной режим течения газа, близкий к молекулярному режиму.



**Рис.2** Схема устройства для аттестаций микропористых мембран по методу газопротекания.

Газопроводимость мембран пропорциональна числу пор, линейной комбинации третьей и четвертой степени диаметра пор, обратно пропорциональна толщине мембран <sup>14/</sup>. Экспериментальная проводимость  $U$  определяется как  $U=Q/\Delta P$ , где  $\Delta P$  - перепад давления на мембране, Па,  $Q$  - протекающий при этом через мембрану поток, л·Па/с, а  $U$  измеряется в л/с <sup>11/</sup>. Средний диаметр пор мембраны можно получить, разрешив соответствующее уравнение проводимости <sup>14/</sup>.

Тестирование устройства проводилось с помощью тестовых образцов из 3 мкм лавсановой пленки с 1, 3 и 10 отверстиями диаметром  $184 \pm 3$  мкм, полученными по той же технологии, что и исследуемые мембраны. Одно калиброванное отверстие диаметром 440 мкм длиной 4000 мкм было просверлено в алюминиевом образце. Из сравнения экспериментальной и расчетной зависимости газовой проводимости от перепада для тестовых образцов получено, что для определения среднего диаметра пор с достаточной точностью необходимо обеспечивать перепад давления на мембране выше 1000 Па. При этом точность определения среднего диаметра пор данным методом не хуже 8%. Результаты измерений данным методом приведены в таблице.

### Кондуктометрический метод

Одновременно с указанными выше испытаниями было опробовано тестирование мембран с помощью кондуктометрической ячейки, предложенной в работе <sup>15/</sup>. С помощью такой ячейки можно определять появление сквозных отверстий



в процессе травления и определять их диаметр, а также форму продольного сечения<sup>15-17</sup>.

Измерения проводились с медными и золотыми электродами. Мембрана помещалась в 100 мкм зазор между электродами, заполненный электролитом. В качестве электролита использованы водные растворы NaCl (3%), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2%), NaOH (0.5%). Сопротивление ячейки измерялось на переменном токе частотой 1кГц при напряжении около 1 В при комнатная температура. Поляризации на поверхности электродов не отмечалось.

Измеряемое сопротивление ячейки есть сумма сопротивления электролита в порах мембраны и сопротивления в зазоре между электродами с учетом искажения линий тока в объеме электролита вблизи поверхности мембраны. Зависимость измеряемого сопротивления от диаметра пор с учетом искажения линий тока исследовалось численным методом с использованием программного пакета MERMAID.

Полное сопротивление ячейки R может быть записано в виде

$$R = R_{пор} + (R_1 + R_2) \cdot a_2 \cdot a_3,$$

где:  $R_{пор} = \rho_0 \frac{4 \cdot l}{\pi \cdot d^2 N}$  - сопротивление электролита в порах мембраны,  $\rho_0$  - удельное сопротивление электролита [ом · мкм],  $a_2=1.03$ ,  $a_3=3.62$  - коэффициенты неоднородности полученные численным моделированием,  $R_1$  - сопротивление электролита в зазоре между мембраной и электродами,  $R_2$  - сопротивление обусловленное искажением линий тока вблизи пор,  $l$  - толщина мембраны, мкм;  $d$  - диаметр пор, мкм,  $N=3.657 \cdot 10^7$  - полное число пор.

Точность определения диаметра пор рассмотренным методом не хуже 15%. Полученные результаты приведены в таблице.

### Обсуждение результатов и выводы

Мембраны из лавсана, описанные в работе<sup>11</sup>, толщиной 3 мкм были испытаны с помощью описанных выше устройств. Мембрана N4 кроме того исследовалась на сканирующем электронном микроскопе, диаметр пор составляет 0.47 мкм, а прозрачность - 17.3%. Из Таблицы видно, что большинство результатов, полученных различными газодинамическими методами совпадают с учетом погрешности измерений. Отклонение результатов кондуктометрического метода более значительны.

Таблица .

мембрана	по газопропусканию при низком давлении		по газопропусканию при высоком давлении		кондуктометрический	
	d, мкм	П, %	d, мкм	П, %	d, мкм	П, %
1	0.35±0.05	9.6 ± 1.4	0.42±0.03	14.5 ± 2.3	-	
2	0.42±0.06	13.8 ± 2.0	0.43±0.03	13.9 ± 2.2	-	
3	0.3±0.05	7.1 ± 1.1	0.48±0.04	18.1 ± 2.9	-	
4	0.4±0.06	12.6 ± 1.9	0.49±0.04	18.9 ± 3.0	0.32±0.05	8 ± 2.4
5	0.46±0.07	16.7 ± 2.5	0.52±0.04	21.2 ± 3.4	0.5±0.08	19.6 ± 2.9
6	0.45±0.07	15.9 ± 2.4	0.53±0.04	22.1 ± 3.5	0.36±0.05	10.2 ± 3.0

При сравнение методов следует отметить перечисленные ниже обстоятельства.

Метод аттестации при нормальном давлении имеет достаточную точность, кроме того более прост, чем метод измерений при низком давлении, поскольку не требует системы откачки и следовательно излишней нагрузки на мембрану при уплотнении.

Поскольку рассматриваемые регулярные микропористые мембраны предполагается использовать для фильтрации воздуха в медицинских целях, а также разделения газовых смесей на отдельные компоненты, метод определения среднего диаметра пор при нормальном давлении наиболее приближен к реальным условиям эксплуатации мембран.

Так как при измерении кондуктометрическим методом сопротивление электролита в порах рассматриваемых мембран соизмеримо с сопротивлением в межэлектродном зазоре, то для получения достоверных результатов необходима высокая точность выставления зазора. Кондуктометрический метод определения среднего диаметра пор обладает преимуществами при тестировании мембран на начальном этапе травления, когда сопротивление электролита в порах является доминирующим по сравнению с сопротивлением электролита в пространстве между электродами и мембраной. При этом сопротивлением электролита вне пор и искажением линий тока можно пренебречь. Таким образом возможно осуществление контроля процесса порообразования непосредственно в ходе травления <sup>151</sup>.

## Заключение

Рассмотрены три независимых неразрушающих метода определения диаметра пор регулярных микропористых мембран. Полученные каждым методом результаты удовлетворяют поставленной задаче с достаточной точностью. Характерные особенности рассмотренных методов определяют преимущество каждого метода применительно к различным условиям определения диаметра пор.

## Литература

1. G.N.Kulipanov, O.A.Makarov, L.A.Mezentseva, S.I.Mishnev, V.P.Naz'mov, V.F.Pindyurin, O.A.Redin, A.N.Skrinsky, L.D.Artamonova, G.A.Cherkov, G.A.Deis, V.N.Gashtold, V.S.Prokopenko, V.V.Chesnokov, E.F.Reznikova. Nucl. Instr. and Meth. V.A359, N1/2(1995) P.404.
2. V.B.Baryshev, G.N.Kulipanov, O.A.Makarov, L.A.Mezentseva, S.I.Mishnev, V.P.Naz'mov, V.F.Pindyurin, A.N.Skrinsky, L.D.Artamonova, G.A.Cherkov, V.N.Gashtold, V.S.Prokopenko, V.V.Chesnokov, E.F.Reznikova, N.S.Bufetov, V.A.Brovkov, B.V.Mchedlishvili, N.A.Timchenko. ICSRS-AFSR'95 : Proc. of the 4th Inter. Conf. on SR Sources and 2nd Asian Forum on SR (Kyongju, Korea, October 25-27, 1995), Eds.: Moohyun Yoon and Sang Hoon Nam, Pohang Accelerator Laboratory, POSTECH, Pohang, Kyungbuk, Korea, p.375-383.
3. А.В.Митрофанов "Труды VI всесоюзного совещания по использованию синхротронного излучения СИ-84", Новосибирск: ИЯФ АН СССР 1985, с. 207.
4. В.Гейнце Введение в вакуумную технику М. -Л.: Госэнергоиздат, 1960, т.1.
5. П.Ю.Апель, С.П.Третьякова ПТЭ, N3(1980)58.
6. V.V.Shirokova, B.V.Mchedlishvily, S.P. Treryakova Selective and chemical properties of polyvinylidene fluoride track membranes. In: "Particle track membranes and their applications" Proc. 3-nd Meeting, Jachranka, Poland, Warsaw, 1994, p. 89.
7. W.T. Crawford, W.D.Sorbo, J.S.Humphery, Nature, 220(1968)1313.