

+



БАРАШЕНКОВ, В.С. и др.

Б 1-14-8440.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С 345 П

Б-245

417/75

Б 1-14-8440

ДЕПОНИРОВАННАЯ ПУБЛИКАЦИЯ

Дубна 19 452.

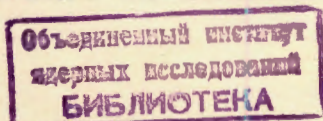
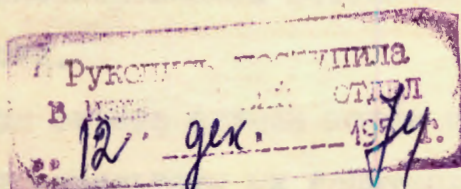
ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лаборатория ядерных реакций

Б1-14-8440

В.С.Барашенков, К.С.Богомолов^{*)}, К.М.Романовская^{*)},
Л.И.Самойлова, С.П.Третьякова, И.А.Хрущ^{*)},
В.А.Щеголев

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОТОЭМУЛЬСИЙ



г.Дубна, 1974 г.

*) ГОСНИИХИМФОТОПРОЕКТ, г. Москва.

ВВЕДЕНИЕ

Создание современных фотоматериалов для электронной промышленности выдвигает особые требования к таким параметрам фотопластины, как разрешающая способность, резкость края и др. При разработке технологии производства фотопластины высокой разрешающей способности оказалось, что применявшаяся ранее очистка фотэмульсии, растворов и технологической воды недостаточна для получения *пластин* без дефектов, связанных с наличием механических включений, пузырьков воздуха, агломератов кристаллов галогенидов серебра и т.п.

По технологии производства фотопластинок подобного типа за рубежом /1/ применяется многоступенчатая фильтрация технологической воды с окончательной очисткой до 0,45 мкм, химических растворов, вспомогательных растворов с окончательной очисткой до 0,8 мкм и фотэмульсии с окончательной очисткой до 2 мкм. Отечественная промышленность ^{не} располагала подобными фильтрами.

В настоящее время в ОИИИ ЛНР разрабатываются ядерные фильтры для тонкой очистки технологических жидкостей и газов /2/, которые могут быть применены также и в производстве фотэмульсий для высокоразрешающих фотопластинок в химикофотографической промышленности.

В данном отчете описан метод изготовления таких фильтров и излагаются результаты их испытания в условиях вышеуказанного производства.

Общие сведения о ядерных фильтрах

Ядерные фильтры изготавливаются из тонкой полукристаллической (левсановой) пленки путем облучения ее тяжелыми

ионами (ксеноном, аргеном) и последующей обработки в растворе щелочи. При прохождении ионов через лавсановую пленку вдоль их траекторий образуются статистически распределенные каналы деструкции. Эта деструкция увеличивается путем дополнительного облучения пленки ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 3000-3600 Å:

Основным преимуществом ядерных фильтров (рис. I) перед другими типами известных фильтрующих материалов является незначительный разброс диаметров пор (в настоящее время порядка нескольких процентов). Это обеспечивает высокую селективность фильтрации и в то же время большую пропускную способность.

Дисперсия размеров пор происходит из-за статистических перекрытий соседних пор. Вероятность такого перекрытия растет с увеличением диаметра пор D и их числа N , приходящихся на единицу площади фильтра:

$$W = 1 - e^{-4\rho}$$

где пористость фильтра

$$\rho = N \cdot \pi \cdot D^2 / 4$$

При небольшой пористости

$$W \approx 4\rho$$

(см. также таблицу I).

Перекрытие пор приводит также к некоторому уменьшению пористости ρ :

$$\rho = N \pi D^2 / 4 - \langle S \rangle N / 2 = \rho_0 [1 - f(\rho_0)]$$

где $\langle S \rangle$ - средняя площадь пересечения пор,

$$f(\rho_0) = \frac{8}{\pi} \rho_0 \int_0^{\sqrt{\rho_0}} \left\{ \arctg \xi - \xi \sqrt{1 - \xi^2} \right\} \cdot e^{-4\rho_0 \xi^2} \cdot d\xi$$

$\rho_0 = \pi D^2 N / 4$ - пористость без учета перекрытия пор

Расчет с помощью ЭИМ показал, что различие между P и P_0 становится существенным лишь в области очень больших перистостей $P_0 \geq 20\%$; в остальных случаях $P \approx P_0$. Число пор на единице площади фильтра может изменяться контролируемым образом в процессе облучения пленки в диапазоне от $5 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^8$. Путем изменения химической обработки пленки в настоящее время можно получить поры с диаметром от 0,1 до 2,5 мк. При использовании более тонких пленок (толщиной 1-5 мк) можно получить диаметры вплоть до нескольких сотен ангстрем. При некотором изменении установки для облучения пленки (снижение интенсивности пучка ионов) максимальный размер пор может быть увеличен до нескольких десятков микрон.

Обработка лавсановой пленки производится в растворе едкого натрия при повышенной температуре. Концентрация раствора щелочи, температура и время травления подбирается в каждом случае отдельно в зависимости от характеристик получаемого фильтра.

На рис. 2 показана зависимость скорости травления пленки от температуры в 20% р-ре *NaOH*. Более подробно метод химической обработки пленки описан в отчете /3/.

Изготовленные из лавсановой пленки ядерные фильтры, обладают высокой химической стойкостью к действию обычных широко применяемых растворителей, однако растворяются в феноле (при $t \geq 80^\circ\text{C}$), м-крезоле, диметилформамиде, о-дихлорбензоле, нитробензоле, а также при кипячении в 70% водном растворе капролактама. Концентрированные щелочи, азотная и серная кислоты при длительном воздействии (или высоких температурах) также разрушают лавсановую пленку.

После нагревания фильтров до 200°C в течение 10 час. механическая прочность и пропускная способность фильтров остаются практически неизменными, их линейные размеры изменяются всего лишь на 5-6%.

Применение ядерных фильтров для фильтрации фотоэмульсии, технологической воды и вспомогательных растворов

Нами были опробованы образцы ядерных фильтров с размерами пор 0,5; 0,8 и 1,5 мкм, что соответствует требованиям по очистке, предъявляемым в производстве фотопластинок. Оценка качества фильтров производилась по следующим характеристикам:

- 1) пропускная способность по воде;
- 2) пропускная способность по фотоэмульсии или раствору подслоя;
- 3) оценка средних размеров и дисперсии пор фильтров.

Пропускная способность по воде, определяемая как объем чистой воды, проходящей через единицу поверхности за единицу времени, определялась с помощью установки, схематически изображенной на рис.3.

- 1 - газовый баллон
- 2 - манометр
- 3 - стабилизатор давления газа
- 4 - фильтр для очистки газа
- 5 - эксикатор с водой
- 6 - фильтр грубой очистки воды
- 7 - вентили
- 8 - испытуемый фильтр
- 9 - мерный объем

Пропускная способность по фотемulsion или раствору под-
слон определяется аналогичным образом, но при температуре жид-
кости 40°C, последнее обусловлено способностью данных сред,
содержащих желатин, переходить в студнеобразное состояние при
температурах 28-30°C. При температурах, близких к точке студе-
нения, вязкость растворов, содержащих желатин, резко возрастает.

Результаты испытаний показаны в таблице II.

Степень очистки жидкостей при использовании ядерных филь-
тров целиком определяется размером пор (фильтрующие каналы
имеют цилиндрическую форму), поэтому очень важно располагать
способом контроля диаметра пор. Для фильтров с размерами пор
0,1+0,8 мк этот контроль можно осуществлять путем измерения
расхода проходящего сквозь фильтр газа на установке, схемати-
чески изображенной на рис. 4.

1 — вакуумнасос

2, 6 — игольчатые вентили

3 — дифференциальный манометр

4 — фильтодержатель с фильтром

5 — вакуумметр

7 — расходомер пленочный

8 — резиновая группа

Расход газа V определяется с помощью пленочного расхо-
домера. Диаметр пор вычисляется из графика зависимости ($V/\Delta p \cdot \tau$)
от величины разряжения после фильтра.

На графике точки — результат измерений, а прямая — ре-
зультат экстраполяции.

$$D_{эф} = 0,893 \sqrt{\frac{b-a}{a}};$$

где:

$\approx 0,9$ - коэффициент Анцуки

$$a = \left(\frac{V}{c \cdot \Delta P} \right) \quad \text{при } P = 0 \text{ (на выходе фильтра вакуум)}$$

$$b = \left(\frac{V}{c \cdot \Delta P} \right) \quad \text{при } P = I \text{ (на выходе фильтра давлении)}$$

Поскольку в формулу для вычисления τ входят отношения, то единицы измерений V , P и ΔP не существенны (P и ΔP должны, конечно, измеряться в одних и тех же единицах). Если пропускаемый через фильтр воздух сильно запылен, то необходимо использовать дополнительно предварительный фильтр. Подробное описание метода измерения пор описан в отчете /3/.

Контроль диаметров пор $D = 0,8$ можно производить с помощью оптического микроскопа. С помощью стандартного прибора АЗ-5 можно получить грубую оценку величины пор с размером $D > 0,4$ мк. Необходимо отметить, что эти методы, кроме оптического, дают усредненный эффективный диаметр поры ($D_{эф}$), учитывающий эффект перекрытия пор.

Теоретический расчет вероятности таких перекрытий для диаметра пор $D = 0,6$ мк приведен на рис. 6.

ВЫВОДЫ

1. Выполненные лабораторные испытания ядерных фильтров показали перспективность их использования для фильтрации технологической воды, растворов и фотозмульсий в производстве высокоразрешающих фотопластинок.

2. Сравнение характеристик ядерных фильтров и фильтров фирмы "Конисиреку", применяемых для аналогичных целей, показывает целесообразность проведения дальнейших работ по замене импортных фильтров ядерными фильтрами, разработанными в ОИЯИ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ

Таблица I

Диаметр пор	Число пор/см ²	Пористость фильтра %	Вероятность перекрытия пор, %
0,2	10^7	0,3	1,2
0,2	$5 \cdot 10^7$	1,6	6,2
0,2	10^8	3,0	1,2
0,5	$5 \cdot 10^6$	1	4
0,5	10^7	2	7,6
0,5	$5 \cdot 10^7$	10	32

x) - Пористость называется площадь фильтрующих пор на 1 см²

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ И ФИЛЬТРОВ
ЯПОНСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Таблица II

№. №. п. п.	Наименование фильт- рующего материала	Средний диаметр пор, мк	Материал фильтра	Пропускная спо- собность по нес- тылягированной воде л/мин·см ² *	Пропускная спо- собность по фотоэмульсии л/мин·см ² **
1.	Ядерный фильтр	1,5 ± 0,3	Лавсан	1,23	0,116
2.	Ядерный фильтр	0,3 ± 0,3	Лавсан	0,245	0,242 (по полслод)
3.	Ядерный фильтр	0,5 ± 0,3	Лавсан	0,10	
4.	Стекловолокно "Анзун" (Япония)	10	Стекловолокно	(0,173)	0,149 (местное значение # 685)
5.	Р. С. "Капсво" (Япония)	2-3	Поливинилхлорид	(0,147)	0,149
6.	Акронор А -800 (Япония)	0,8	Ацетатцеллюлоза	(0,088)	-

* - измерения производились при 20°C и избыточном давлении 1,0 атм

** - измерения производились при 40°C и избыточном давлении 0,2 атм

Бороминь
В. В. Гусев

Temp
C/F

10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

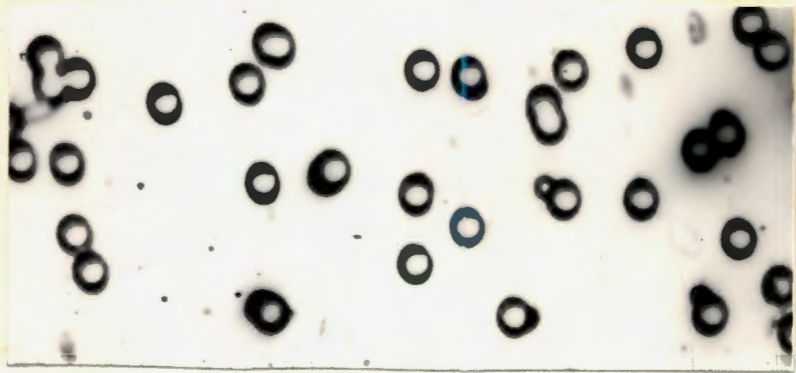


рис. 1

Золотистая слизь
от температуры 24°C
грибок 1, и спора
на устье все по
28°C через 2 часа

грибок 2, споры
оптимальная темп. 24°C
рис. 1

$v_{тр}$
м/час.

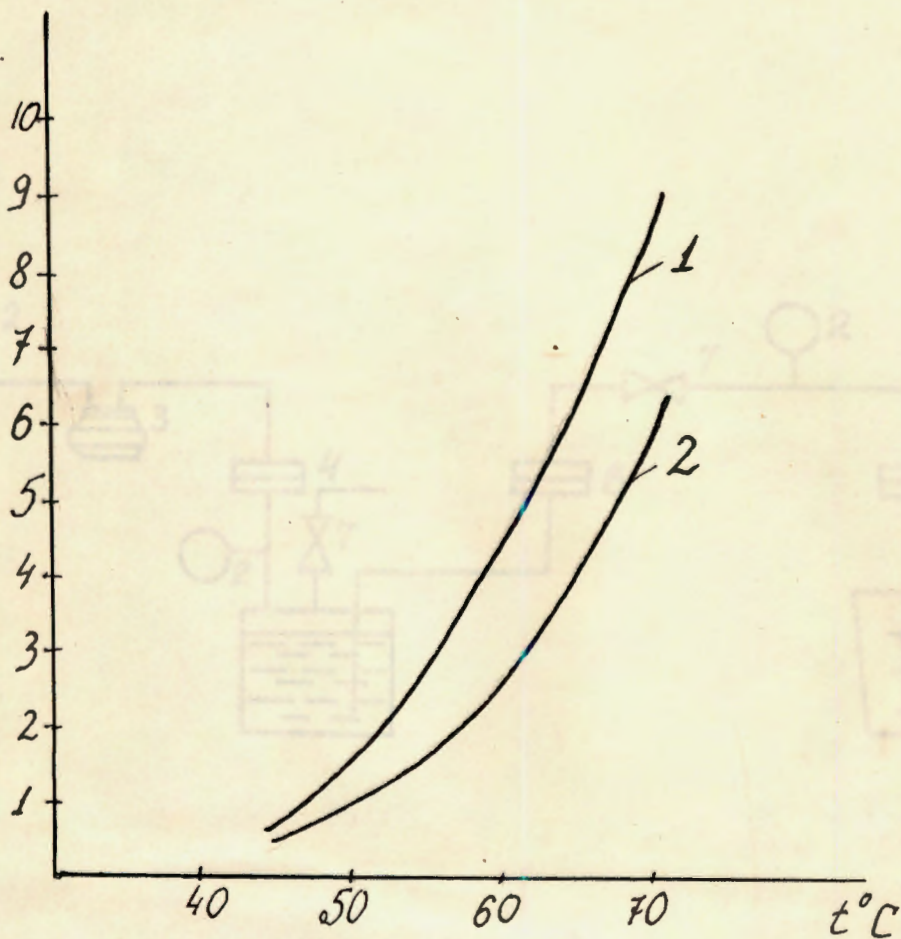


рис. 2.

Зависимость скорости травления пор от температуры в 20%-ом р-ре NaOH.

кривая-1, построенная по $d_{эф}$, измеренному, на установке по пропускной способности газа через фильтр.

кривая-2 построена по $d_{абс}$, измеренному оптическим методом.

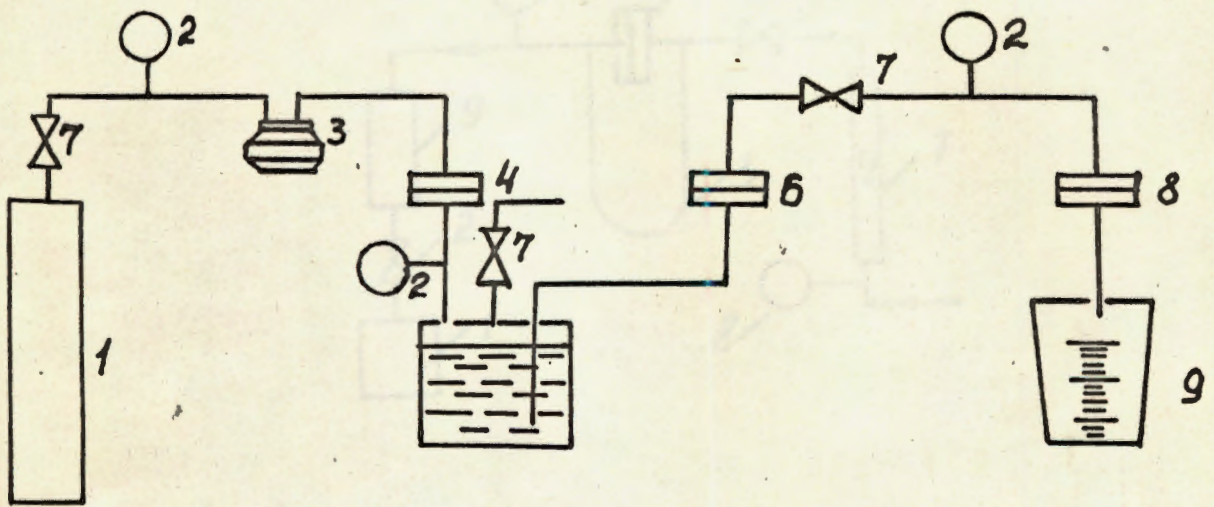


Рис. 3

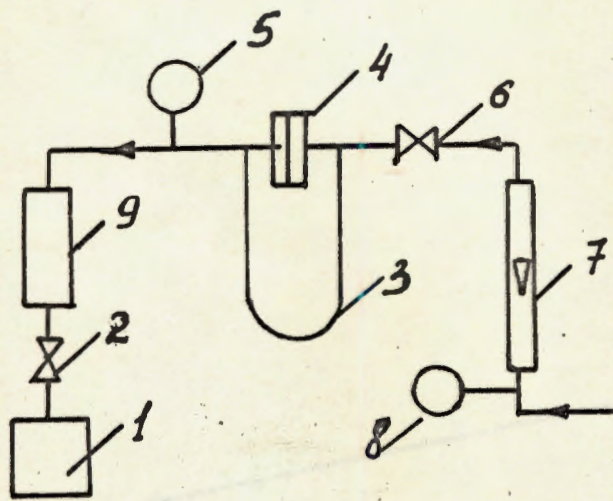


Рис. 4

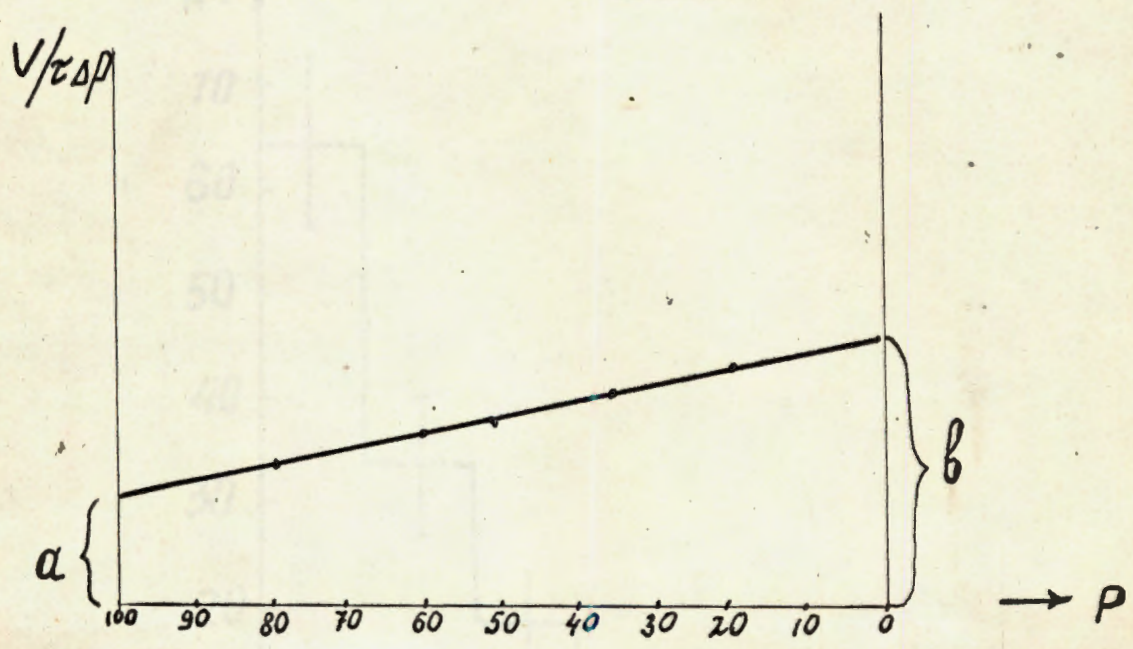


Рис. 5

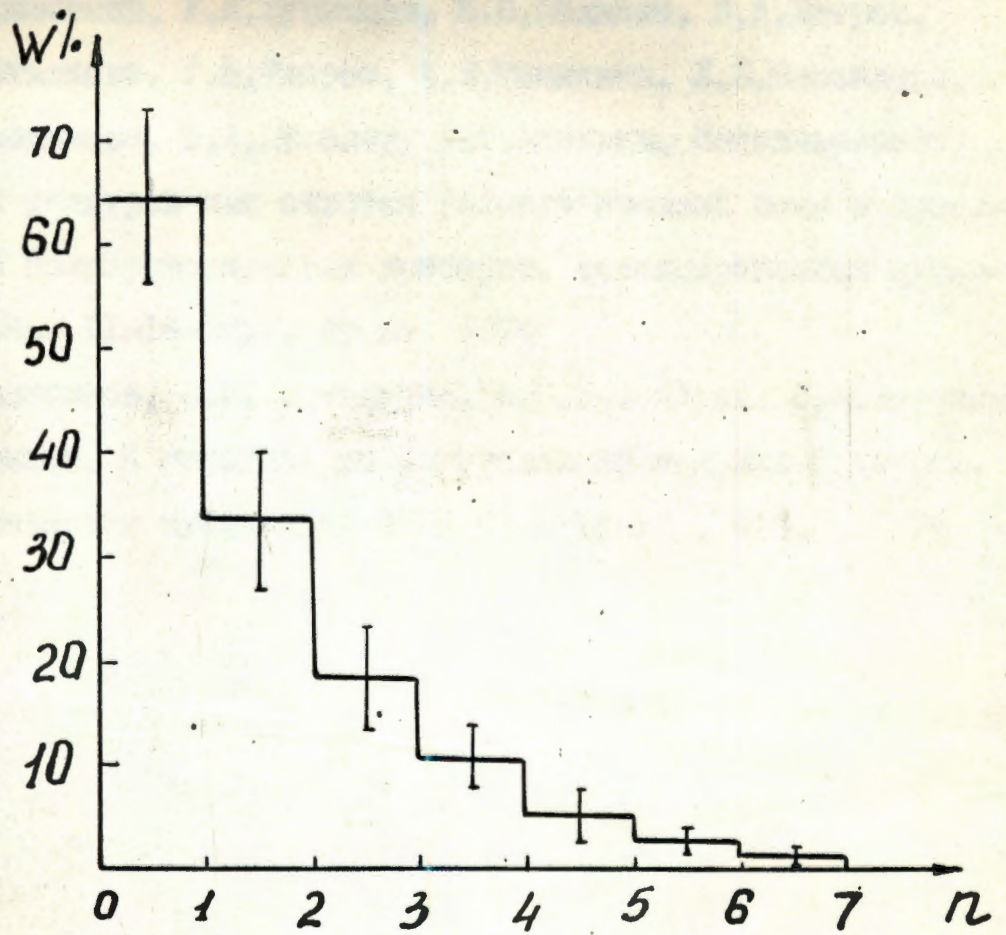


Рис. 6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталоги фирмы "Канебо", "Анзуми". 1972
2. В.С.Барашенков, В.А.Кузнецов, К.П.Полянин, Л.А.Петров, С.П.Третьякова, Г.Н.Флеров, А.Е.Шемкаев, Л.И.Самойлова, Л.Н.Евдокимова, В.А.Щеголев, Г.Н.Акапьев. Использование ядерных фильтров для очистки технологической воды в производстве полупроводниковых приборов, депонированная публикация ОИИИ Б1-14-7857, Дубна, 1974
3. В.С.Барашенков, С.П.Третьякова, Л.И.Самойлова, В.А.Щеголев, Г.Н.Акапьев. К методике по изготовлению ядерных фильтров, депонированная публикация ОИИИ, 51-14, 8214, Дубна, 1974