

# 核微孔膜的制备及其研制设想

李光伟 张叔鸣

(中国科学院近代物理研究所)

## 一、前言

人们很早就天然云母上发现了记录放射性矿物中裂变碎片和宇宙射线中高能带电粒子的径迹。不同能量和种类的带电粒子和裂变碎片打在云母、玻璃和有机聚合物等绝缘材料上,只要“离子”或“碎片”的能量大于这种绝缘材料的记录阈,它都能产生一个可记录的径迹。这种径迹通过不同的化学蚀刻条件就可以形成可观察的核径迹,它为研究重离子核物理提供测量反应出射道的带电粒子、裂变碎片的能量、质量和产额方面的信息。这就是50年代发展起来的固体核径迹探测器技术。到了60年代末期,人们根据上述

机制利用 $^{252}\text{Cf}$ 自发裂变源产生的80MeV和104MeV的两个裂变碎片峰附近的裂变碎片和反应堆产生的热中子轰击 $^{238}\text{U}$ 产生的诱发裂变碎片辐照一些有机薄膜,经过化学蚀刻制成了核孔过滤器,通常称为“核微孔”膜。这种核微孔膜上的孔径是十分均匀的,而且被过滤在膜表面上的微粒可以直接观察。因此它很快被应用到工业和其它研究领域。但是,由于 $^{252}\text{Cf}$ 和 $^{238}\text{U}$ 产生的裂变碎片都有一定的能量和质量分布,而且它们的平均能量一般在0.8MeV/A以下,通常制备的核微孔膜无论在选择膜的材料厚度和孔径均匀性方面都受到了限制。到了70年代初期由于世界上重离子加速器的建成和发展,就为制备高质量的核微孔膜提供了新的生产手段。因

慢函数,因此重离子穿入靶子后的能量分布(即射程分布)反映了靶物质的电子密度分布,即反映了被照样品的化学成份,密度和厚度(见图6)。

如果用一系列闪烁计数器,或者一块大厚度的闪烁晶体,或者一串薄膜塑料核径迹探测器代替基层材料,那么当重离子束通过样品时就会在这些探测元件上记录到所需要的结果,这就是重离子照相术。它的主要优点是单能平行重离子束在通过吸收体时,样品厚度或密度的微小变化将会引起吸收体内不同深度上重离子数的很大变化,而且重离子的角度离散和能量离散都很小,这就使重离子照相非常清晰,能得到鲜明的反差,而X线照相没有这种优点。

重离子同位素诊断是利用高能 $\text{Ne}^{20}$ 、

$\text{O}^{18}$ 、 $\text{N}^{14}$ 或 $\text{C}^{12}$ 束轰击靶子时形成的同位素 $\text{Ne}^{19}$ 、 $\text{O}^{15}$ 、 $\text{N}^{13}$ 和 $\text{C}^{11}$ 都是短寿命正电子发射体。这种反应产物形成后立即再聚集成单能束注入到组织的某一部位中去,这种同位素在体内的分布,可用正电子“照相机”“摄影”下来,以达到诊断病情的目的。这种技术已有人用于心脏和血液循环的诊断上,用于心瓣功能检查,大脑血液流动情况的测定,动脉通道局部阻塞的诊断,以及研究细胞内的 $\text{C}^{11}\text{O}$ 反应,组织中 $\text{N}^{13}\text{O}$ 毒性示踪等。

通过以上的概括了解,得出的初步结论是:重离子具有明显地剂量性优势,因而使其在医学中的应用前景广阔,在HIRFL建成后,这个领域内的许多工作急待我们去开发。

为重离子加速器可以提供从碳到铀的多种、单质重离子束流，加速的重离子能量高，一般为1MeV/A至10MeV/A，同时能散小，束流高度平行，流强一般可达 $10^{10}$ — $10^{13}$ 离子/秒。所以用重离子束制备核微孔膜要比用 $^{252}\text{Cf}$ 和 $^{235}\text{U}$ 产生的裂变碎片制备核微孔膜优越得多。

## 二、用重离子束制备核微孔膜的优点和用途

用重离子制备核微孔膜的孔径大小、厚度、孔分布密度都可以分别得到控制，所以比用其它方法制备微孔膜有下列优点：

1. 核微孔膜的孔径十分均匀，孔径大小可以通过控制化学蚀刻条件来实现；
2. 因为核微孔膜的孔是真正的物理几何孔径，它的几何形状十分规则，因此它可以过滤和分离一定大小和形状的微粒及生物细胞、细菌，这些都可以在显微镜下直接观察；
3. 核微孔膜的面密度能方便的控制在

$10^0$ — $10^9$ 离子/平方厘米之间，它可以根据用户的需要生产不同密度的核微孔膜，甚至在专门设备上为特殊用途的用户制备只有一个孔的单核微孔膜；

4. 膜的材料和厚度可以根据用途有多种选择性；

5. 核微孔膜有良好的机械性能、化学稳定性、耐腐蚀性、耐高温、绝缘，能承受一定压力，而且由于膜表面光滑、平整便于清洗和消毒；

6. 用重离子束制备核微孔膜的方法简单，生产效率高，原材料成本低，应用广泛。

表1中列举了用不同方法制备“微孔膜”的主要指标和所受到的限制。

核微孔膜在美国、日本、西德早已成为商品化生产，它被广泛的应用到气体和液体的分离中，而且在大气监测、海洋中微粒取样分析、细胞学、无菌过滤、生理、生物、医药、化工、电子器件制备、超流等方面都得到广泛的应用。现将核微孔膜的不同孔径应用范围列于表2中。

表 1

制孔方法	最小孔径 ( $\mu\text{m}$ )	孔生产率 (孔/秒)	孔深度与 孔径之比	制孔所受到的限制
机械打孔	$10^2$	$10^{-2}$	$10^4$	受加工机器精度、钻头和材料的限制
电子束直接打孔	$10^1$	$10^4$	$10^1$	由于热等离子体在沟道附近发生相变而受到限制
激光束直接打孔	$10^0$	$10^2$	$10^0$	”
合成玻璃蚀刻法	$10^1$	/	$\infty$	要求不同化学成份的玻璃。
单向凝固法	$10^{-1}$	/	$\infty$	相分离过程依赖冷却效率
晶体的预腐蚀法	依赖于保护层	$10^5$	$10^2$	取决于晶体方向
电子束蚀刻法	$10^{-1}$	$10^5$	$10^0$	受到电子束散射的限制，需要屏蔽
X射线蚀刻法	$10^{-1}$	$10^5$	$10^1$	需要物理上的保护层，要求屏蔽
核径迹技术	$10^{-2}$	$10^{10}$	$10^4$	孔产生随机排列，要求绝缘材料

表 2

核微孔膜孔径 ( $\mu\text{m}$ )	应 用 范 围
2.0—10.0	过滤分离酵母菌,对酒类进行过滤可以获得不经加热的生物稳定性,不破坏酒类的营养成分,而能长期保鲜。
1.0—10.0	对空气中的尘埃,微粒和气溶胶进行过滤,测定空气中微粒的 $\alpha$ 放射性对环境污染进行研究。
0.6—5.0	过滤肺部有害气体,监测 $\alpha$ 放射性。
$\leq 0.5$	可过滤水提供电阻率不小于 $18\text{M}\Omega$ 不含大于 $0.45\mu\text{m}$ 微粒的超纯水,超纯试剂,可提供高精密度的半导体电子器件的清洗和微量分析。
0.3—10.0	过滤细胞进行细胞分离,细菌培养,生物胚胎发育研究,分离癌细胞对癌症进行早期诊断研究,制造人工肾过滤膜,药物注射液的终端过滤以清除生物微粒和有害物质。
0.1—3.0	过滤氯化铵烟雾,用于化工。
0.03—1.0	过滤油烟。
0.02—0.06	胶体二氧化硅过滤分离。
0.01—1.0	松青烟雾,烟草烟雾过滤。
4—6 的单核微孔膜	研究红血细胞的形变过程。

### 三、我所用1.5米回旋加速器制备核微孔膜的概况

我们从1982年—1984年,用1.5米回旋加速器产生的88MeV、48.3MeV、39.2MeV和28.5MeV的氧离子束打在金靶上经过散射后辐照聚碳酸酯薄膜,制备了核微孔膜,其实验辐照系统见图1。我们共做了三次辐照实验,积累辐照时间为92小时、辐照样品的总面积为 $7800\text{cm}^2$ ,被辐照的聚碳酸酯薄膜

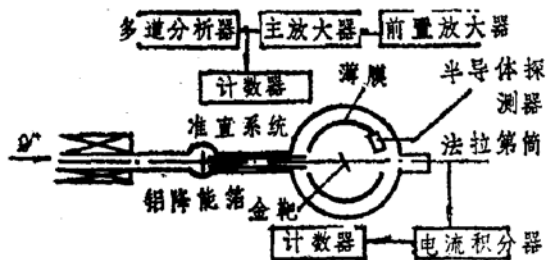


图1 照射靶室系统示意图

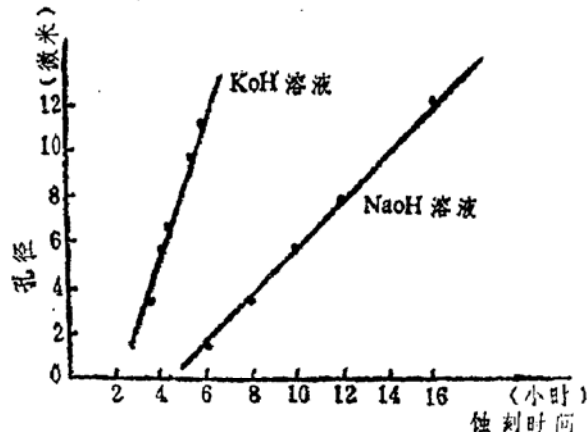
样品置于不同温度下的KHC、KOH、NaOH溶液中进行蚀刻,清洗,最后用光学显微镜

和电子显微镜测量,其结果如下:

#### 1. 蚀刻液的选择实验

(1) 把39.2MeV氧离子辐照 $20\mu\text{m}$ 厚的聚碳酸酯样品放在 $50^\circ\text{C}$ 左右的KHC溶液中,蚀刻速度很快,但径迹边缘不规则,孔形模糊,不能呈明显的穿透孔。因此不宜采用KHC溶液作为制备聚碳酸酯核微孔膜的蚀刻液。

(2) 上述样品在 $50^\circ\text{C}$ 以下用KOH和NaOH两种溶液蚀刻,结果都能得到孔径随蚀

图2 聚碳酸酯薄膜在KOH、NaOH溶液中 $50^\circ\text{C}$ 下的蚀刻行为

刻时间呈线性变化的明显规律, 见图2。其中KOH溶液比NaOH溶液的曲线斜率大, 所以蚀刻时间短, 对制备较大孔径的核微孔膜有利。

(3) 温度对蚀刻速度的影响。我们用同一种样品在同一种蚀刻液中蚀刻, 不同温度下的蚀刻速度明显不同。经观察孔径与蚀刻时间基本呈线性关系, 见图3。通过计算得到各直线的斜率, 从而得到不同温度下的总体蚀刻速度, 列于表3中。

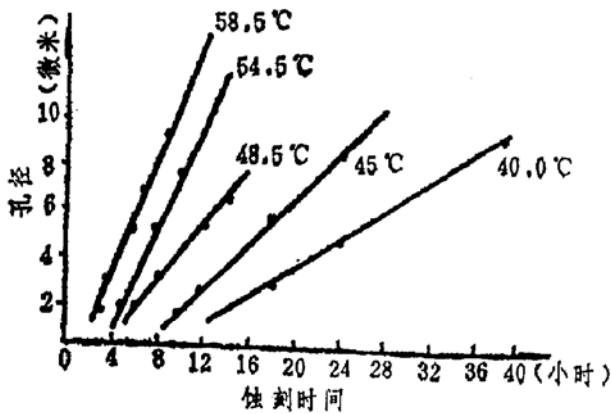


图3 聚碳酸酯薄膜在NaOH溶液中不同温度下的蚀刻行为

表3

温度(°C)	40	45	49.5	54	59.5
$V_g$ ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	0.17	0.24	0.31	0.54	0.68

将 $\log V_g$  ( $V_g$  为总体蚀刻速度) 与 $1/T$  ( $T$  为绝对温度) 作图得到了很好的线性关系, 见图4。所以温度对提高蚀刻速度有

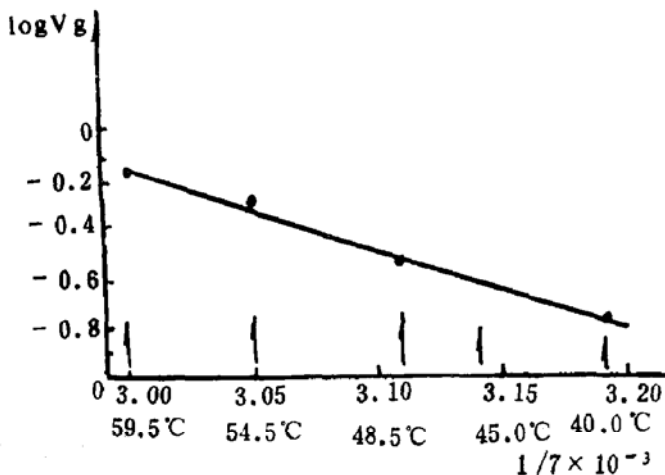


图4 聚碳酸酯薄膜在NaOH溶液中总体蚀刻速度与温度的关系

利, 但超过 $60^\circ\text{C}$ 以后 $V_i/V_g$  ( $V_g$  为径迹蚀刻速度) 将有所下降, 这对制备核微孔膜不利。

2. 辐照离子的能量对蚀刻速度的影响。对于一定厚度的薄膜, 辐照离子能量越高, 能损反而减小, 径迹蚀刻速度也随之降低。但能量高, 射程就长, 穿透薄膜的厚度也随之增加。因此照射离子的能量选择要综合考虑。我们用不同能量的氧离子辐照 $20\mu\text{m}$ 厚的聚碳酸酯薄膜在NaOH溶液中在 $40^\circ\text{C}$ 下蚀刻相同时间, 测得孔的孔径见于表4。

表4

氧离子能量 (MeV)	88.0	48.3	39.2	28.5
孔径 ( $\mu\text{m}$ )	有径迹 无穿透孔	3.49	4.95	4.95

3. 核微孔膜耐化学药剂试验表明聚碳酸酯核微孔膜能耐各种无机盐、酸、醇以及室温下的低浓度碱液, 但在汽油、机油中发生溶胀, 孔径变小, 在丙酮中严重溶胀, 在卤代烷烃, 芳烃酯类中溶解。

4. 在1.5米回旋加速器上制备聚碳酸酯核微孔膜的规格如下:

- 孔径:  $0.6\text{--}8.0\mu\text{m}$  单孔率 $\sim 88\%$
- 孔密度:  $10^5\text{--}10^7/\text{cm}^2$  双孔率 $\sim 9\%$
- 膜面积:  $\leq 50\text{mm}^2$  多孔率 $\sim 3\%$
- 孔径均匀性:  $\pm 6.5\%$

5. 1.5米回旋加速器引出的最重离子是氧离子, 它是制备聚碳酸酯核微孔膜的临界重离子, 能损小,  $V_i/V_g \sim 4.4$ , 比国际上用氟离子制备同类核微孔膜的 $V_i/V_g$ 相差三个数量级, 因此孔径只能在 $2.0\text{--}6.0\mu\text{m}$ 范围内孔形尚好, 小于 $1.0\mu\text{m}$ 时孔形喇叭状较严重。由于我们用散射法制备核微孔膜, 束流强度和能量与角度的依赖关系强烈, 使得制备的核微孔膜的孔面密度分布均匀度较差, 并不易控制, 影响核微孔膜的质量。

#### 四、在重离子分离扇加速器上制备核微孔膜的优势和今后的工作设想

1. 在重离子加速器上制备核微孔膜的方法。

(1) 束流散射法：这种方法前面已经讨论过，这里不再重述。

(2) 束流散焦法：是把从重离子加速器引出的离子束通过磁组合透镜进行散焦，使散焦后的重离子束面积和密度满足辐照要求，然后与“曝光快门”配合，控制辐照剂量，照射核微孔膜材料，这种方法也可以和高速移动被辐照的核微孔膜材料的装置相配合大规模生产核微孔膜。它可以把辐照剂量控制在 $10^0-10^{12}$ 离子/cm<sup>2</sup>之间，而辐照离子的面密度不均匀度一般小于10%，这里由于被引出的离子束密度不均匀，虽然经过散焦透镜散焦，但在束流截面某一位置上高度聚集的高密度所谓“束流热斑”是散不开的。

(3) 束流扫描法：把从重离子加速器中引出的离子束通过一组磁场可周期性变化的脉冲磁铁组成的束流均匀化装置，它可以使束流在前进方向上做x, y两个方向的扫描，因此离子辐照在样品上有较好的分布均匀度。另一种束流扫描法是在垂直束流的方向上加一对静电偏转板，在偏转板上加交变电压产生交变电场，使束流在交变电场的作用下做周期性的扫描，被辐照的样品通过快速移动装置与扫描频率相配合可以大规模生产孔密度分布均匀的较好的核微孔膜，一般情况下不均匀度小于5%以下。

2. 制备核微孔膜对重离子加速器的要求。

(1) 对被加速的重离子种类和能量的要求。核微孔膜的孔径和厚度依赖于辐照离子的能量和质量。能量的大小决定离子在被

辐照材料中的射程 $R = - \int_0^E \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dx$ ,

一般来讲能量分别为0.1MeV/A、1MeV/A、10MeV/A的重离子，在固体中的有效射程近似分别为1 $\mu$ m、10 $\mu$ m、100 $\mu$ m。重离子照射在固体绝缘材料上，只要它的能量大于这种材料的记录阈，而且有一定的能损就可以产生一个可蚀刻的径迹孔，但要产生所需要的径迹孔还要求辐照离子的质量和能量满足被辐照材料的腐蚀阈，而腐蚀阈的大小取决于离子在辐照材料中的阻止本领，它可以用下式近似描述：

$$S \approx 0.14(Z_p^*) (Z_t/A) \ln(250E/Z_t) \quad (1)$$

$$Z_p^* = Z_p [1 - \exp(-6E^{1/2}/A_p^{2/3})]$$

因为阻止本领就是离子在辐照材料中能损的倒数，所以也是离子转移给被辐照材料中分子、原子和电子的能量。阻止本领的大小决定离子在被辐照材料中的初级电离密度J。

$$J = \frac{C_1 C_2 Z_{\text{eff}}^2}{I_0 \beta^2} [\ln(W_{\text{max}}/I_0) - \beta^2 - \delta + K] \quad (2)$$

$$Z_{\text{eff}} = Z [1 - \exp(-130\beta/Z^{2/3})]$$

由公式(1)和(2)可看出阻止本领和初级电离密度不但和离子的能量有关，而且和离子的质量和带的电荷数有关。我们可以

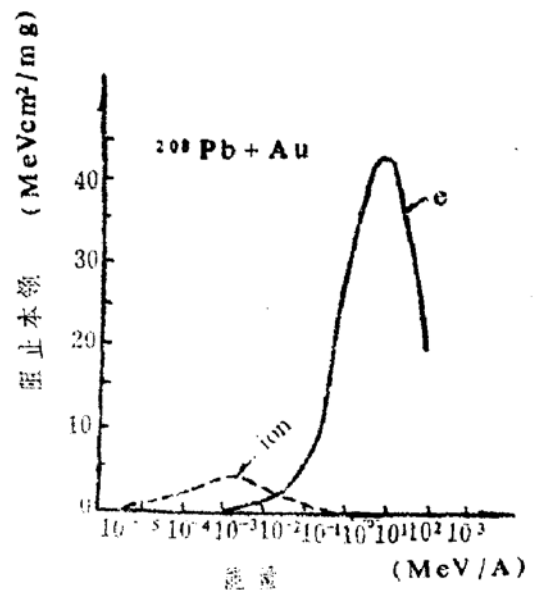


图5 电子、离子的阻止本领与能量依赖关系的比较

从图5中 $^{208}\text{Pb}$ 离子穿过Au的阻止本领曲线中看出铅离子在金中核子的阻止本领的最大值只有几个KeV/A, 而电子的阻止本领的最大值则在10MeV/A附近。因此制备核微孔膜对重离子加速器加速的重离子的种类和能量的要求需要综合考虑。一般来讲能量要求在1MeV/A—10MeV/A之间。对离子的种类要求是元素序数越高, Z/A越大越有利, 如氧、氩、氦、氙、铀等重离子对制备核微孔膜有利。

(2) 对束流平行度的要求。重离子加速器产生的重离子束是比较平行的。它比裂变碎片源产生的裂变碎片的平行度优越得多, 但为了提高核微孔膜的孔与膜的垂直度, 减少孔径深度分布, 要求加速器引出的重离子通过聚焦透镜后束流的平行度在1—10mrad之间。

(3) 对束流剂量分布均匀度的要求。因为核微孔膜上形成的核径迹孔是随机排列的, 孔分布均匀性依赖于束流剂量分布均匀度, 因此, 用束流散焦法制备核微孔膜时, 要求束流辐照剂量的不均匀度好于10%, 用束流扫描法制备核微孔膜的束流辐照剂量的不均匀度要求在5%左右。

(4) 对束流辐照剂量的要求。制备核微孔膜要求重离子加速器提供束流强度在 $10^0$ — $10^{13}$ 离子/秒, 而且要求流强有比较长时间的稳定性, 其重复性好于10%, 流强在这样大范围内的变化光靠加速器是做不到的, 还要用严格控制辐照时间来控制照射剂量, 一般采用在束流扫描装置上加时间控制“开关”和在样品辐照装置前面加一个可调时间的束流“曝光快门”, 通过控制“曝光”时间来满足辐照剂量。对制备单核微孔膜还需要特殊装置来满足辐照要求。

(5) 辐照样品的高速替换。为了提高束流的利用效率, 节省供束时间, 必须在加速器束运管道末端安装一套适应制备核微孔膜材料(晶体、玻璃、人造云母、涤纶、聚碳酸酯、聚氟材料等)的大小尺寸、形状和

表 5

beam	Z <sub>1</sub>	E (Mev)	ΔE/E	ε <sub>1</sub> mrad	I (ions/s)	H.B.Df. D.U.(%)	H.B.D. D.U.(%)	H.B.Df.I.D (IONS/CM <sup>2</sup> )	H.B.D.I.D. (IONS/CM <sup>2</sup> )	R.S.V s/t	表内各种离子的束流最大束斑直径为φ1.5mm辐照样品的最大辐照面积φ40mm直径。
$^{12}\text{C}$	6 <sup>+</sup>	88.0	$\pm 2.9 \times 10^{-3}$	3.5	$3.9 \times 10^{11}$	> ±10%	> ±5%	$< 3.5 \times 10^6$	$< 3.5 \times 10^7$	60	
$^{14}\text{N}$	5 <sup>+</sup>	100.0	$\pm 2.3 \times 10^{-3}$	3.5	$2.5 \times 10^{11}$	> ±10%	> ±5%	$< 2.25 \times 10^6$	$< 2.25 \times 10^7$	60	
$^{16}\text{O}$	8 <sup>+</sup>	100.0	$\pm 2.3 \times 10^{-3}$	/	$3.8 \times 10^{11}$	> ±10%	> ±5%	$< 3.42 \times 10^6$	$< 3.42 \times 10^7$	60	
$^{40}\text{Ar}$	10 <sup>+</sup>	46.0	$\pm 2.1 \times 10^{-3}$	3.5	$2.2 \times 10^{11}$	> ±10%	> ±5%	$< 1.98 \times 10^6$	$< 1.98 \times 10^7$	60	
$^{84}\text{Kr}$	22 <sup>+</sup>	10.0	$\pm 1.2 \times 10^{-3}$	/	$1.1 \times 10^{10}$	> ±10%	> ±5%	$< 9.9 \times 10^5$	$< 9.9 \times 10^6$	60	
$^{132}\text{Xe}$	11 <sup>+</sup>	4.8	$\pm 2.3 \times 10^{-3}$	3.5	$5.5 \times 10^9$	> ±10%	> ±5%	$< 4.9 \times 10^5$	$< 4.9 \times 10^6$	60	
$^{238}\text{U}$	36 <sup>+</sup>	10.0	/	/	/	/	/	/	/	60	

机械性能，并能在大气中迅速换样在真空中辐照的装置。在低剂量高能量条件下，可以把束流通过金属隔离窗引出在大气中生产低密度核微孔膜。也可以把被辐照材料制成薄膜带，通过控制走带速度来控制辐照剂量来大规模连续生产各种类型的核微孔膜。

3. 分离扇重离子加速器建成后可提供的束流参数和制备核微孔膜装置达到的指标。从表5中列举的数据和制备核微孔膜对重离子加速器的要求比较，我所建成的分离扇重离子加速器和装在它上面制备核微孔膜装置对制备核微孔膜的条件基本上达到七十年代末期国外制备核微孔膜的水平。这些条件目前在国内是很难得的，因此在分离扇重离子加速器上制备和生产核微孔膜在国内无疑将是一个优势。

4. 在分离扇重离子加速器和重离子辐照终端建成后，开展制备核微孔膜工作的设想。

1) 进一步研制和完善制备核微孔膜的装置和设备。

(1) 为了节约加速器供束时间，降低制备核微孔膜的成本，扩大核微孔膜的应用范围，满足对大面积核微孔膜的需求，(美国、西德、法国已成批生产 $\phi 200$ — $\phi 300$  mm的大面积核微孔膜)必须研制和建造大规模连续辐照生产面积大于 $300 \times 300 \text{mm}^2$ 的核微孔膜。

(2) 在低剂量下生产制备 $10^0$ — $10^4$ 孔/ $\text{cm}^2$ 的低密度核微孔膜，例如用 $4.8 \text{MeV/A}$ 的 $^{132}\text{Xe}$ 离子辐照制备厚度为 $20$ — $30 \mu\text{m}$ 、孔径为 $4$ — $6 \mu\text{m}$ 、直径为 $\phi 30$ — $\phi 50 \text{mm}$ 的聚碳酸酯单核微孔膜，它在医学和生物研究工作中很有价值，如它可以测定红血细胞形变过程和细胞分裂过程。

(3) 建立比较完整的核微孔膜参数和性能的测试系统，如测定核微孔膜的孔径、深度、密度、气体和液体的过流性能等方面的测试设备。

2) 进一步研究核微孔膜在制备过程中核径迹的生产机制、敏化作用、蚀刻条件等，提高和改善核微孔膜的性能。

3) 生产各种孔径、厚度和孔密度的聚碳酸酯核孔膜，供国内各方面用户在生产 and 科研工作中的需要，逐步取代进口聚碳酸酯核微孔膜，节省外汇，提高经济效益和社会效益。

4) 研制核微孔膜的新材料，开掘核微孔膜的新用途。当前在国内外制备核微孔膜的材料有聚碳酸酯膜、涤纶膜、人造云母、聚氟材料等绝缘材料，但存在于自然界和人工合成的聚合物中还有许多绝缘材料，研究和开发利用这些材料制备核微孔膜将会发现核微孔膜在能源、医学、化工方面的新性质和新用途。