

〈微光技术〉

# MCP 部件制备用有机膜溶液配制技术及应用研究

张妮<sup>1,2</sup>, 程耀进<sup>1,2</sup>, 朱宇峰<sup>1,2</sup>, 杨凯莉<sup>1,2</sup>, 孙超<sup>1,2</sup>,  
李朋博<sup>1,2</sup>, 郝子恒<sup>1,2</sup>, 邱洪金<sup>1,2</sup>, 严诚<sup>1,2</sup>, 高雨挺<sup>1,2</sup>

(1. 微光夜视技术重点实验室, 陕西 西安 710065; 2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223)

**摘要:** 微通道板 (Micro-channel Plate, 简称 MCP) 有上百万通孔, MCP 部件输入面防离子反馈膜的制备需要连续致密的有机膜做临时载体, 因此有机膜是 MCP 防离子反馈膜制备的一项重要影响因素, 为了满足防离子反馈 MCP 部件批量化生产的需求, 需要提高有机膜的制作效率及合格率。本文分析了提高有机膜制作成品率的方法, 使有机膜的成品率提升 30 个百分点, 这对于 MCP 部件制备成品率及效率的提升具有重要意义, 同时 MCP 部件制备用有机膜溶液配制技术对于高可靠性像管三代化的实现也具有重要的推动作用。

**关键词:** 有机膜液; 制作效率; 合格率; 配制技术

中图分类号: TN223 文献标志码: A 文章编号: 1001-8891(2024)07-0838-05

## Formulation and Application Technology of Organic Membrane Solution for Preparation of MCP Components

ZHANG Ni<sup>1,2</sup>, CHENG Yaojin<sup>1,2</sup>, ZHU Yufeng<sup>1,2</sup>, YANG Kaili<sup>1,2</sup>, SUN Chao<sup>1,2</sup>,  
LI Pengbo<sup>1,2</sup>, HAO Ziheng<sup>1,2</sup>, QIU Hongjin<sup>1,2</sup>, YAN Cheng<sup>1,2</sup>, GAO Yuting<sup>1,2</sup>

(1. Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China;

2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

**Abstract:** Micro-channel plates (MCPs) feature millions of through-holes. Preparing an ion barrier film (IBF) on the input surface of MCP components requires a continuous and dense organic film as a temporary carrier. Therefore, organic membranes are crucial in the preparation of IBF-MCPs. To meet the demand for mass production of IBF-MCP components, improving the production efficiency and qualification rate of organic films is essential. This study analyzed methods to enhance the yield of organic film production, resulting in a 30 percentage point increase in yield. This improvement is significant for boosting the efficiency and success rate of MCP component preparation. Additionally, the technology for preparing organic membrane solutions for MCP components is vital in advancing the development of third-generation highly reliable image tubes.

**Key words:** organic membrane, production efficiency, qualification rate, preparation technology

### 0 引言

防离子反馈 MCP 部件由高增益 MCP 和高质量防离子反馈膜组成, 是在 MCP 的输入面制备一层具有离子反馈作用的氧化铝薄膜, 称为防离子反馈膜<sup>[1]</sup>, 防离子反馈膜的制备工艺直接影响了 MCP 部件的质量及合格率。目前防离子反馈膜的制备是采用在 MCP 基底上先贴附一层有机膜做临时载体, 再在这层有机膜上制备氧化铝防离子反馈膜, 最后把有机膜去除掉<sup>[2]</sup>, 可

知 MCP 部件的制备对有机膜质量有相当高的要求, 一是有机膜能够贴附在 MCP 输入面上, 要求这层载膜既不会对 MCP 产生负面影响, 又要连续致密无杂质, 不易破、不变形, 性质稳定, 利于高质量氧化铝薄膜的生长, 并能够在真空环境中去除, 不会影响 MCP 性能, 不会对 MCP 产生碳污染。二是由于有机膜的制作效率及合格率直接影响了 MCP 部件的制备效率和合格率, 高的有机膜的制作效率及合格率才能

收稿日期: 2023-07-15; 修订日期: 2023-08-30.

作者简介: 张妮 (1984-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事防离子反馈 MCP 部件制备技术研究工作。E-mail: zhangnixinxiang@163.com。

够满足像管生产的工程化需求。目前所用的有机膜液配方无固定配比,调制完全根据经验及大量时间试验,调制难度大,调制周期长,有机膜制作成品率低,在工艺稳定性和质量控制方面存在的问题,无法满足规模化生产的要求。

早在 1992 年,何振华发表的“硝棉有机膜的配方及工艺”文章中就提到了降低有机膜针孔的有机膜液的配制工艺,主要是通过提高溶质浓度增加成膜物理的含量来增加膜的厚度和致密性,以减少膜的针孔,且主要是应用在荧光屏表面,制作铝化荧光屏,降低钡化率<sup>[3]</sup>;而本文的主要研究工作是在减少成膜物质含量降低有机膜厚度的前提下通过调控配比提升膜的致密性并降低有机膜破损率,主要是应用多孔的 MCP 上。针对提高有机膜合格率进而提升防离子反馈 MCP 部件质量和产量的问题进行开展工作,优选膜液配方,提高有机膜的制作成品率,实现 MCP 部件制备成品率及效率的提高。

1 MCP 部件制备用有机膜液配制技术研究

1.1 硝化纤维素选择

目前我们所使用的有机膜液是硝化纤维素膜液,硝化纤维素是成膜物质,硝化纤维素常采用的是硝酸与含水介质形成的混合硝化体系,如 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 混酸体系对纤维素进行硝化,通过改变各组分的组成和其他工艺条件可以得到各种品号的硝化纤维素产物。硝化纤维素在工业上被分为 1 号强棉(含氮量≥13.13%),2 号强棉(含氮量 11.9%~12.4%),3 号弱棉(含氮量 11.8%~12.1%),它们都属于 H 型棉,与 L 型棉相比,H 型具有更优异的机械性能,更容易被酯类溶剂溶解。考虑到高氮棉的危险性高,从安全性和可行性等方面考虑,实验室采用 3 号絮状弱棉进行硝化纤维素膜液的配制,如图 1 所示。一是容易被酯类溶解,缩短配制时间;二是因其优异的机械性能,在制备氧化铝膜的过程中有机膜不容易被破坏,进而更容易生长出高质量致密薄膜<sup>[4-6]</sup>。



图 1 3 号絮状硝棉图  
Fig.1 3# flocculent nitrocellulose

1.2 有机膜液配制技术研究

要使硝化棉溶解,需要使用溶剂和助溶剂。溶剂种类很多,如丙酮、乙酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸乙酯、醇醚混合剂、甲醇等,常采用乙酸丁酯,助溶剂一般用无水乙醇。为了增加硝化纤维素的塑性,在膜液中加入增塑剂,一般为磷酸三丁酯或邻苯二甲酸二丁酯,它使硝化纤维素之间紧密结合,塑性增加。邻苯二甲酸二丁酯是一种常见的增塑剂,可溶于多种有机溶剂,其分子简式为 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,邻苯二甲酸二丁酯常被作为添加剂加入至膜液中以增加膜液的柔韧性。邻苯二甲酸二丁酯属于外增塑剂,一般不会改变所要增塑材料的化学结构,它的作用主要为改变硝棉的固体形态,由于增塑剂的作用,随着老化时间的增加,硝棉长纤维结构不断地断裂并变短,融化阶段发生在第 30 天,这暗示邻苯二甲酸二丁酯会加速硝化棉的老化过程,加速硝化棉的分解<sup>[7-8]</sup>。

由于油性材料形成的有机膜溶液最忌水和机械杂质,所以在溶解成膜物质之前,要注意其是否干燥、清爽,是否被污染<sup>[9-11]</sup>。使用电子天平称出满足要求的成膜物质,将其放进准备好的样品瓶中,使用量筒称出所需的有机溶剂,由于溶剂有一定的挥发性,在实验过程中要注意防护措施。将称好的溶剂倒入样品瓶中,轻微晃动样品瓶使溶剂与成膜物质充分接触,促进其溶解。最后,将样品瓶在阴凉干燥处放一段时间,使其进一步充分溶解。向已充分溶解的有机溶液中加入增塑剂和助溶剂,随着时间的增加,硝化纤维素会逐渐溶解充分,图 2 为配制的有机膜溶液不同时间的状态变化图。将配制完成的溶液轻微晃动,使其加速混合,最终溶液静置在阴凉干燥处一周左右的时间,使其进一步相互混合,发现配制完成的溶液呈现一定程度的粘性时,说明溶液充分溶解。将配好的膜液用布什耐酸漏斗过滤,除去杂质,装入广口瓶中,贴上标签。



(a)硝棉溶于乙酸丁酯第 1 天 (b) 硝棉溶于乙酸丁酯第 7 天  
(a) Diagram of Nitrocellulose dissolved in Butyl Acetate on the first day (b) Diagram of Nitrocellulose dissolved in Butyl Acetate on the seventh day

图 2 配制有机膜液状态变化图

Fig.2 State diagram of organic membrane solution

硝化纤维素在不同配比有机溶剂中的性质将直接影响其使用性能，通过对硝化纤维素型号的选择、增塑剂对硝化纤维素老化特性影响分析，及不同配制比例对溶液的黏度等性能的影响，有机膜液配方制定最为关键。

2 有机膜液性能检测

硝化纤维素膜液所用的溶剂、助溶剂和增塑剂大都是极易蒸发的有机溶液，当有机溶液中的这些物质在水面上迅速挥发后残留的硝化纤维素就成为光亮的微黄色、有一定韧性的不透水的薄层，一般称为有机膜。

硝化纤维素有不同粘度规格，它的粘度是指溶解在一定量的溶剂中的溶液的粘度，可用落球粘度计测定，数值以秒数表示，时间范围为 0.25~200s，应用于制作有机膜，也可根据其在水中的扩散状态以及制作有机膜的合格率来判断硝化纤维素膜液的粘度情况<sup>[1]</sup>。根据实际使用情况，主要是通过检测有机膜滴在水中的扩散面积，有机膜韧性的好坏，是否易破损变形，有机膜有无白线、通孔、有机膜制作合格率以及最终制备的 MCP 部件等性能，确定有机膜液配制最佳配方。

2.1 有机膜滴的扩散性

采用 $\phi 1.5\text{mm}$  的滴棒垂直伸入有机膜溶液瓶中液面下约 1cm 处，匀速提起滴棒至瓶外，滴棒上会蘸取一滴一定体积的有机膜滴，滴入已盛满去离子水的有机膜提拉装置中的平静水面上，在白炽灯光下裸眼俯视观察有机膜溶液扩散成膜状态，正常有机膜溶液应在水中扩散成为约 $\phi 100\text{mm}$  的近似圆形的有机膜。如有机膜扩散直径 $<100\text{mm}$ ，说明膜液太稠，需加入适量乙酸丁酯；如有机膜扩散直径 $>100\text{mm}$ ，说明膜液太稀，应将有机膜液静置一段时间后再检验。按配方配制的有机膜液扩散状态较好，合适大小的膜滴能够扩散成合适直径的近似圆形的有机膜，说明配方中乙酸丁酯量合适。

2.2 有机膜韧性

如果有有机膜扩散后边缘毛刺较多，圆头滴棒按压后有有机膜发生破裂，说明有机膜太脆，需要加入适量邻苯二甲酸二丁酯。

如果有有机膜扩散后边缘毛刺较少，用圆头滴棒轻微按压已形成的有机膜中心位置，有机膜轻微变形后恢复原状，说明有机膜韧性较好，配方中邻苯二甲酸二丁酯量合适。

2.3 有机膜致密性及合格率测试

影响膜通孔个数和白线的主要因素就是有机膜，因此对有机膜的要求是无通孔、无白线、厚度适中。图 3 为新配制膜液在 500 倍金相显微镜下的有机膜质量图。

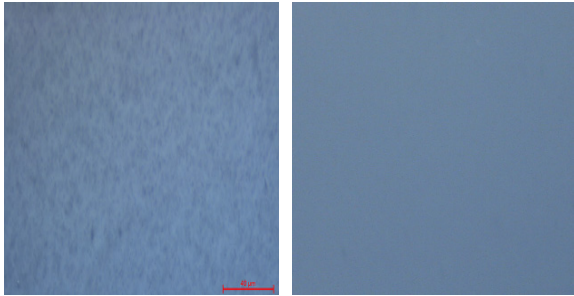


图 3 500 倍金相显微镜下的有机膜质量图  
(左：不合格膜液；右：合格膜液)

Fig.3 Quality map of organic film under 500<sup>×</sup> metallographic microscope (left: unqualified membrane solution; right: qualified membrane solution)

从图 3 中可以看出，合格新配膜液有机膜基底致密干净。

有机膜质量最终检验标准是无白线、通孔直径 $<100\mu\text{m}$ ，厚度适中，有机膜制作合格率计算方法：合格有机膜数量即用于贴附 MCP 的数量/有机膜总数。

陆续对新膜液成膜合格率性能进行验证，使用新膜液共陆续制备 307 片防离子反馈 MCP 部件，有机膜制作合格率由起初的 53%陆续提升至 62%，如表 1 所示。可见有机膜制作合格率不仅与配比有关，也与静置时间有关。

表 1 新型有机膜液成膜合格率统计表

Table 1 Statistical table of film forming qualification rate of new prepared organic membrane solution				
Batch	Quiet time/month	Organic film production	Used for attaching MCP	Organic film
		quantity/piece	quantity/piece	qualification rate/%
1	6	182	96	53
2	6.5	91	48	53
3	7	192	115	60
4	8	78	48	62

3 MCP 部件性能检测

新的有机膜液对 MCP 部件的影响主要是 MCP 部件的性能及制备合格率两大方面, MCP 部件性能主要指膜质量(通孔、白线)、电性能(如增益)和碳含量等方面;制备合格率主要影响了 MCP 部件产量及成本控制,因此主要从以下几方面进行测试。

3.1 MCP 部件碳含量测试

将新配膜液的防离子反馈 MCP 部件的含碳量进行了测试。测试地点:南京工业大学;测试设备:扫描电子显微镜;测试样本:1 片新配膜液的防离子反馈 MCP 部件;测试项目:MCP 输入/输出面原子百分比测试。

测试点如图 4 标示的 spot1 (检测的 1 个点),测试数据如表 2 所示。

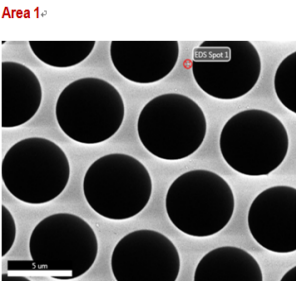


图 4 MCP 输出面测试点

Fig.4 Test point of MCP output surface

表 2 SEM 测试 MCP 输出面原子百分比

Table 2 Tested atom percentage on MCP output surface tested by SEM

Element	Quality percentage/%	Atom percentage/%	Error
C	4.59	15.08	16.6
O	9.59	23.68	8.88
Ni	39.9	26.85	6.43
Na	0.27	0.47	78.44
Al	0.3	0.44	70.12
Si	6.45	9.08	9
Pb	5.04	0.96	15.83
Bi	2.23	0.42	41.26
K	0.9	0.91	62.79
Ba	2.61	0.75	63.64
Cr	28.11	21.36	12.48

MCP 输入面原子百分比测试,测试点如图 5 标示的 spot1 (检测的 1 个点),测试数据如表 3 所示。

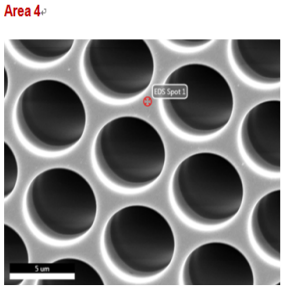


图 5 MCP 输入面测试点

Fig.5 Test point of MCP input surface

表 3 SEM 测试 MCP 输入面原子百分比

Table 3 Test percentage on MCP input surface tested by SEM

Element	Quality percentage /%	Atom percentage /%	Error
C	8.56	25.54	16.08
O	9.13	20.45	11.88
Ni	44.11	26.94	7.01
Na	0.01	0.01	99.99
Si	6.34	8.09	11.5
Pb	1.54	0.27	61.64
Bi	0.01	0	99.99
Pd	6.24	2.1	37.98
K	0	0	3.16
Ba	0	0	3.85
Cr	24.07	16.6	18.82

新型膜液 MCP 部件输入面含碳量为 25.54%, 输出面碳含量为 15.08%, 新型膜液制备的防离子反馈 MCP 部件的含碳量与现用膜液含碳量相当,能够满足技术指标要求。

3.2 MCP 部件性能测试

MCP 部件性能主要包括体电阻、电流增益和膜质量,是在 MCP 综合性能测试台上在一定的 MCP 电压、阴极电压和荧光屏电压条件下进行测试的,通过最终统计 MCP 部件的合格率来确定新配制有机膜液的可行性。

对 307 片贴附新有机膜的 MCP 部件的体电阻、增益和膜层质量进行正常测试,并与现有膜液贴附的 MCP 部件的性能进行比对,贴附有机膜的 MCP 的数量即是制备的 MCP 部件的数量, MCP 部件制备合格率为测试合格的 MCP 部件数量/制备的 MCP 部件的数量。连续制备 4 个月批次,每月制备一批次≥48 片贴附过新有机膜的 MCP 部件,最终计算 MCP 部件制备合格率。具体数据如表 4 所示。

MCP 部件制备合格率与正常流通的 MCP 部件性能保持一致 (≥85%), 能够满足性能指标要求。



表 4 新型膜液 MCP 部件制备合格率统计表

Table 4 Statistical table for qualification rate of preparation of new organic membrane MCP components				
Batch	MCP component preparation quantity/piece	MCP component qualified quantity/piece	MCP component preparation qualification rate/%	Normal MCP component preparation qualification rate/%
1	96	88	92	88
2	48	43	90	89
3	115	104	91	86
4	48	44	92	90

4 结论

针对提高防离子反馈 MCP 部件质量和产量两个方面的问题，通过有机膜溶液适配工艺研究，解决膜液成膜合格率低的问题，有效缩短有机膜液的配制过程并提高有机膜的制作成品率，提高了工艺的稳定性 and 可靠性，解决了防离子反馈 MCP 部件制备的瓶颈因素，大大提高了 MCP 部件质量及合格率，大大节约了人力、物力、材料和资源，具有显著的经济效益。

参考文献：

[1] 向世明, 倪国强. 光电子成像器件原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 270-275.  
XIANG Shiming, NI Guoqiang. *The Principle of Photoelectronic Imaging Devices*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006: 270-275.

[2] 闫金良, 赵银女, 朱长纯. 无碳污染微通道板电子透射膜[J]. 电子学报, 2000, 28(8): 100-101.  
YAN Jinliang, ZHAO Yinnv, ZHU Changchun. Electron transmission film at the input of MCP with no carbon contamination[J]. *Acta Electronica Sinica*, 2000, 28(8): 100-101.

[3] 何振华. 硝棉有机膜的配方及工艺[J]. 应用光学, 1992, 13(3): 58-60.  
HE Zhenhua. Formulation and technology of nitrocotton organic film[J]. *Applied Optics*, 1992, 13(3): 58-60.

[4] 黄小锐, 罗庆平. 含氮量, 温度, 有机溶剂对硝化纤维素溶液特性粘度的影响[J]. 西南科技大学学报, 2018, 33(4): 31-36.  
HUANG Xiaorui, LUO Qingping. Effects of nitrogen content, temperature and organic solvent on intrinsic viscosity of nitrocellulose[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2018, 33(4): 31-36.

[5] 任玉立, 陈少镇. 硝化纤维素浓溶液体系的溶解性与表观粘度[J]. 兵

工学报, 1985, 2(1): 51-54.  
REN Yuli, CHEN Shaozhen. Solubility and apparent viscosity of nc concentrate solution system[J]. *Acta Armamentarii*, 1985, 2(1): 51-54.

[6] 张云华, 王飞俊, 王文俊, 等. 硝化体系及温度对硝化棉含氮量均匀性的影响[J]. 兵工学报, 2014, 35(11): 1750-1755.  
ZHANG Yunhua, WANG Feijun, WANG Wenjun, et al. Effect of nitration system and temperature on nitration uniformity of nitrocellulose fibers[J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(11): 1750-1755.

[7] 曾朝霞. 改性水性硝化纤维素乳液研究[J]. 涂料工业, 2007, 37(2): 33-38.  
ZENG Zhaoxia. Study on modification of waterborne nitrocellulose emulsion[J]. *Pant & Coatings Ndustry*, 2007, 37(2): 33-38.

[8] 夏敏, 罗运军, 华毅龙. 纳米硝化纤维素的制备及性能表征[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 167-171.  
XIA Min, LUO Yunjun, HUA Yilong, et al. Preparation and characterization of nanometer nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20(2): 167-171.

[9] 王文俊, 左洋, 李永红, 等. 精制棉与硝化工艺对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响[J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1363-1371.  
WANG Wenjun, ZUO Yang, LI Yonghong, et al. Effect of cotton linter and nitrification conditions on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose[J]. *Acta Armamentarii*, 2010, 31(10): 1363-1371.

[10] Kamide K, Okada T, Terakawa T, et al. Characterization of cellulose-nitrate by thin-layer chromatography[J]. *Polymer Journal*, 1978, 10(5): 547-556.

[11] Clark D, Stephenson P, Heatley F. Partial degrees of substitution in cellulose nitrates determined by means of C-13 magnetic-resonance studies [J]. *Polymer*, 1981, 22(8): 1112-1117.