

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
БИОЛОГИИ

УДК 535.211+544.032.65

© В. Е. Курочкин, Ф. Л. Владимиров, А. С. Альдекеева,  
Н. А. Корнева, М. В. Волков, М. С. Шляхтин, Д. В. Журба, 2025ЛАЗЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УДАЛЕНИЯ ПОЛИИМИДНОГО  
ПОКРЫТИЯ С КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРОВ

В статье представлены результаты по лазерной методике удаления защитного полиимидного покрытия с кварцевых капилляров по сравнению с термическим методом очистки при помощи газовой горелки. Показано, что использование импульсного ультрафиолетового лазерного излучения позволяет удалять защитное полиимидное покрытие без необходимости дополнительной механической обработки капилляров, без нагрева, риска появления деформаций и дефектов капилляров. Лазерная технология удаления полиимидного покрытия с кварцевого капилляра позволяет реализовать высокую воспроизводимость технологического процесса и является перспективной для серийного производства линеек капилляров.

*Ключевые слова:* лазерное удаление защитного покрытия, кварцевый капилляр, полиимид, ультрафиолетовый лазер

## МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КАПИЛЛЯРОВ

Одним из основных элементов генетического анализатора "Нанофор 05" и других приборов на основе капиллярного электрофореза является линейка капилляров (ЛК), которая в значительной степени определяет основные характеристики прибора [1]. Капилляры, используемые для создания ЛК, покрыты полиимидной защитной оболочкой для обеспечения механической прочности [2]. При изготовлении ЛК необходимо локально удалять защитное покрытие с капилляров для обеспечения высокой оптической прозрачности в зоне детектирования.

Производители капилляров рекомендуют различные методы удаления защитного покрытия [3] — термические, химические, механические и лазерные.

К термическим методам удаления защитного покрытия относятся использование пламени газовой горелки, использование различных электрических нагревателей, муфельной печи, плазмы [3].

В качестве простейшего термического метода очистки производитель капилляров предлагает использовать пламя зажигалки [3], отмечая, что такая очистка является достаточно эффективной, но приводит к повышенной хрупкости кварцевого капилляра в зоне очистки. В качестве наилучшего метода термического удаления защитной оболочки рекомендуется использовать кислородно-водородное пламя, которое хорошо удаляет полиимид и оставляет капилляр прочным. Однако высокая температура водородного пламени —

до 2600 °С — может приводить к деформации капилляра. Использование газовых горелок с пропаном, бутаном и другими газами также возможно, хотя результаты несколько хуже по сравнению с водородным пламенем из-за более низкой температуры пламени (800–1500 °С). При такой температуре на очищаемом капилляре могут оставаться следы полиимида.

Хорошим термическим методом очистки больших участков капилляров является использование муфельной печи. При температурах более 600 °С карбонизация и отслаивание полиимида происходит в течение 30–60 мин. Время очистки может быть ускорено за счет повышения температуры или добавления кислорода в нагреваемый объем. Этот метод не нарушает прочность капилляра. Разновидностью этого способа является использование электрического нагревателя, например нихромовой проволоки, намотанной на кварцевую трубку. Такой нагреватель хорошо удаляет полиимидную оболочку, но, как правило, требует дополнительной очистки. Различные реализации этого метода представлены в работах [4–6]. Хорошо удаляет защитную полиимидную оболочку электродуговая плазма, однако в процессе такой очистки может возникнуть перегрев и расплавление кварцевого капилляра.

Для химической очистки разработчики капилляров рекомендуют использовать концентрированную серную кислоту при температуре 100–130 °С, пары азотной кислоты [7] при комнатной температуре и сильные щелочи [8, 9].

Для механической очистки иногда используют нож со сменными лезвиями, например X-АСТО 2. Использование механических методов очистки может приводить к повреждению капилляра и увеличению хрупкости кварцевого капилляра из-за появления микродефектов.

Для лазерной очистки производители капилляров рекомендуют использовать эксимерные лазеры и лазеры инфракрасного диапазона, которые обеспечивают чистое удаление защитной оболочки с контролем очищаемой зоны капилляра. С учетом спектральных характеристик поглощения полиимидной оболочки и кварцевого капилляра использование эксимерных лазеров по сравнению с лазерами инфракрасного диапазона является более перспективным ввиду отсутствия поглощения излучения эксимерных лазеров в кварце и, как следствие, отсутствия каких-либо повреждений кварца в процессе очистки. Режим холодной абляции рассматривается как наиболее перспективный для серийного производства различных элементов, где необходимо использовать локально очищенные кварцевые капилляры [3].

#### ОЧИСТКА КАПИЛЛЯРОВ ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ГОРЕЛКИ

Экспериментальная проверка технологии термической и лазерной очистки проводилась на кварцевых капиллярах Polymicro Molex [2] TSP050192 (внешний диаметр  $186 \pm 6$  мкм, внутренний диаметр капилляра  $50 \pm 3$  мкм, толщина защитной полиимидной оболочки  $14 \pm 1$  мкм).

Для очистки кварцевых капилляров использовалась газовая горелка, заправленная бутаном. Максимальная температура пламени составляет примерно  $2100^\circ\text{C}$ . Перед удалением защитной



**Рис. 1.** Процесс очистки кварцевых капилляров при помощи газовой горелки.

оболочки капилляр помещается в специальную оправку для фиксации капилляра и ограничения зоны очистки (10 мм), как это показано на рис. 1.

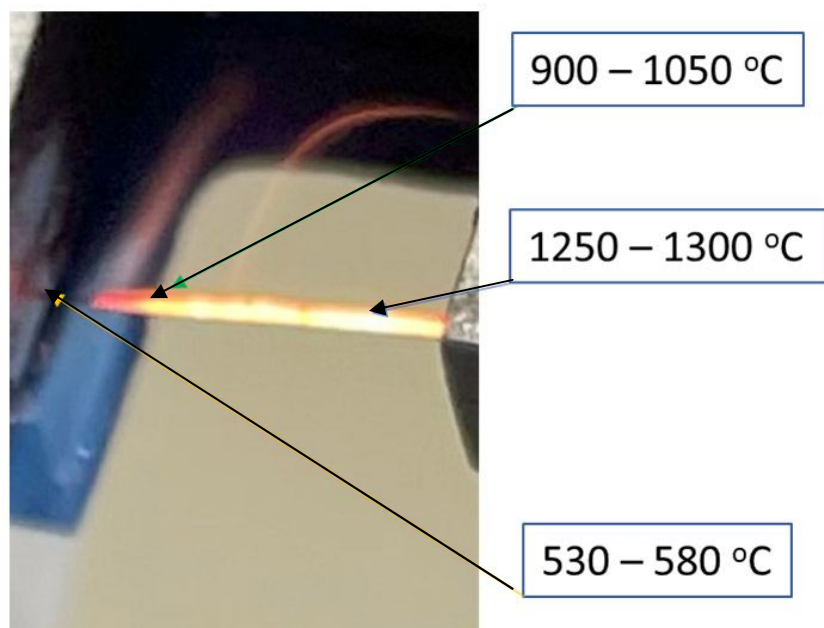
Достоинством использования газовой горелки для очистки капилляров является невысокая стоимость расходных материалов и технологии в целом.

К недостаткам этого метода следует отнести:

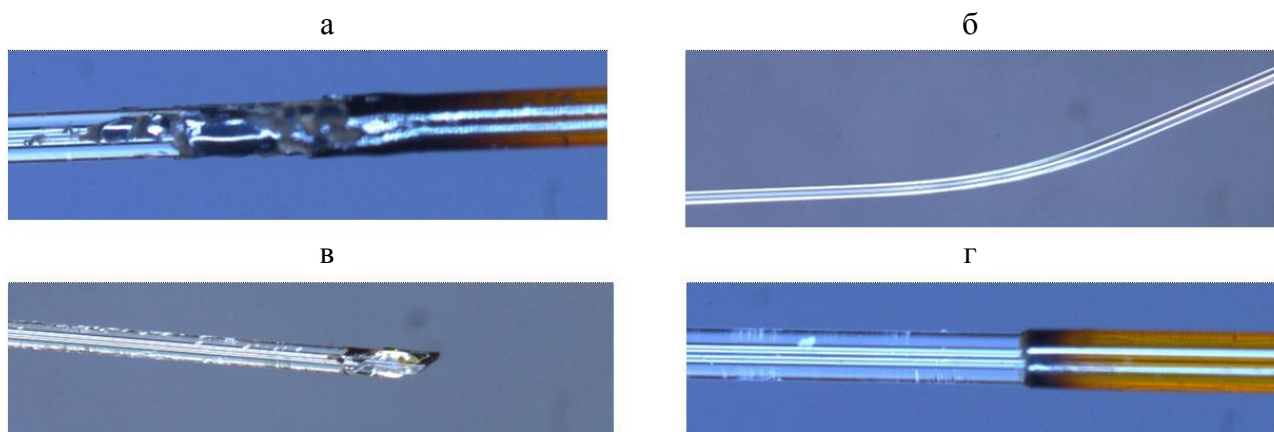
- плохую воспроизводимость условий очистки: температуры, равномерности нагрева, времени температурного воздействия;
- после воздействия пламенем горелки происходит карбонизация полиимидной оболочки и требуется механическая очистка специальным ножом, что может приводить к повреждению и поломке капилляров;
- субъективный контроль условий очистки капилляра может приводить как к неполному удалению защитной оболочки при недостаточной температуре, так и к деформации либо оплавлению капилляра при чрезмерном нагреве;
- низкую скорость очистки;
- очистка капилляров требует специальных навыков и высокой концентрации внимания;
- в процессе термической деструкции полиимида выделяются высокотоксичные вещества;
- технологические ограничения: невозможность очистки нескольких капилляров одновременно, невозможность очистки капилляров в собранной ЛК, невозможность автоматизации процесса очистки.

Процесс очистки кварцевых капилляров при помощи газовой горелки показан на рис. 1.

Факел пламени имеет сложную структуру и неравномерное распределение температуры. Неравномерность нагрева капилляра в процессе очистки видна на рис. 2 — увеличенном фрагменте рис. 1, где видно, что температура капилляра, нагретого пламенем горелки, по приблизительным пирометрическим оценкам варьируется примерно от  $580$  до  $1300^\circ\text{C}$ . В области максимального нагрева может происходить размягчение и деформация кварцевого стекла, температура начала деформации которого составляет  $1180^\circ\text{C}$ . В непосредственной близости к зажимам металлической оправки капилляр темный и его температура не превышает  $600^\circ\text{C}$  из-за теплоотвода, тогда как для деструкции полиимида необходима температура не менее  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ . В этой области недостаточной температуры полиимидная оболочка будет удаляться не полностью, и потребуются дополнительная механическая очистка, что также может приводить к повреждению кварцевых капилляров. Таким образом, можно предположить, что причинами возникновения дефектов кварцевых капилляров в процессе термической очистки являются неконтролируемые условия удаления полиимидной оболочки, неравномерность нагрева, возможность перегрева



**Рис. 2.** Неравномерный нагрев капилляра в пламени горелки



**Рис. 3.** Примеры дефектов, возникающих при очистке капилляров пламенем газовой горелки. а — неполное удаление защитной оболочки из-за недостаточной температуры или экспозиции; б — деформация капилляра из-за перегрева; в — поломка капилляра из-за увеличения хрупкости или чрезмерного усилия при механической очистке; г — оплавление защитной оболочки и дефекты от механической очистки

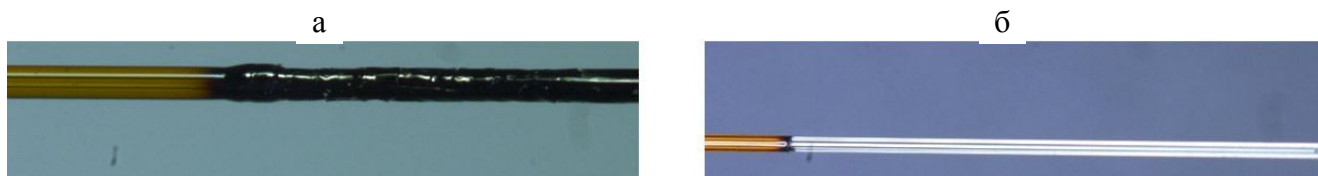
капилляра, его деформация, а также чрезмерные усилия при механическом удалении карбонизированного слоя.

Примеры различных видов дефектов, возникающих при очистке кварцевых капилляров пламенем горелки, представлены на рис. 3.

Результат очистки капилляра пламенем горелки при оптимальных условиях показан на рис. 4. После обработки пламенем горелки на капилляре образуется слой из продуктов термической деструк-

ции полиимидной оболочки (а). Механическая очистка этого слоя позволяет получить очищенный кварцевый капилляр (б).

Очищенные капилляры подвергаются тщательному визуальному контролю при помощи микроскопа для отбраковки капилляров с дефектами. Практический опыт использования газовой горелки показывает, что примерно 10% от общего числа очищаемых капилляров имеют различные дефекты.



**Рис. 4.** Результаты очистки капилляра пламенем горелки при оптимальных условиях.

а — карбонизированная защитная оболочка после обработки пламенем горелки, б — карбонизированный слой удален при помощи специального ножа

Капилляры с выявленными дефектами не используются для изготовления ЛК. Кроме явных дефектов, существуют скрытые дефекты капилляров, которые визуально не заметны, и эти капилляры используются для изготовления ЛК. Предварительные оценки показывают, что процент капилляров со скрытыми дефектами составляет ориентировочно 1%. Использование таких капилляров приводит к тем или иным дефектам ЛК, которые выявляются на этапе тестирования готовых ЛК или в процессе их эксплуатации в составе прибора.

Из фактически изготовленных в 2023 г. 747 ЛК с 8 капиллярами 26 ЛК имели различные дефекты, что составляет примерно 3.5% от общего числа изготовленных ЛК. 5 ЛК из общего числа имели явно выраженные дефекты капилляров, что составляет примерно 0.7% от общего числа изготовленных ЛК. Можно предположить, что при увеличении количества капилляров в ЛК процент ЛК с дефектами будет расти пропорционально числу капилляров в ЛК.

Для очистки одного капилляра при помощи газовой горелки требуется от 3 до 8 мин в зависимости от квалификации оператора, а для очистки 100 капилляров необходимо уже от 5 до 13 ч чистого рабочего времени. Технологические ограничения определяют возможность очистки только одного капилляра одновременно. Такая технология не позволяет производить очистку в собранной ЛК и автоматизировать процесс очистки. Кроме того, при термической деструкции полиимида выделяются высокотоксичные вещества [10–12]. Работа с открытым пламенем является потенциально пожароопасной. Термический метод очистки кварцевых капилляров при помощи газовой горелки мало пригоден для серийного производства линеек капилляров из-за низкой производительности и высокого уровня брака.

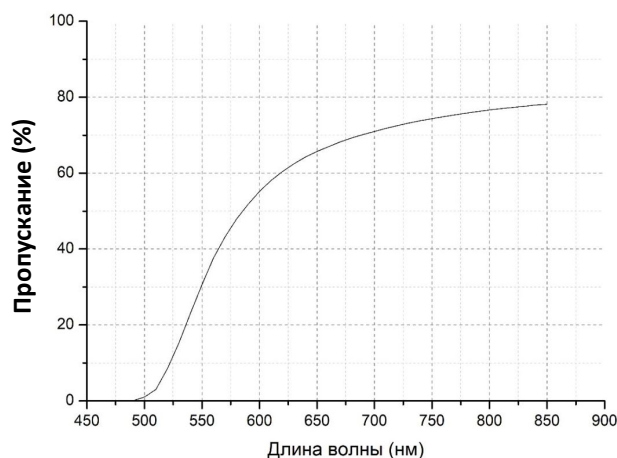
#### ЛАЗЕРНАЯ ОЧИСТКА КАПИЛЛЯРОВ

С целью улучшения качества очистки и минимизации количества дефектов производитель капилляров [3] рекомендует использовать эксимер-

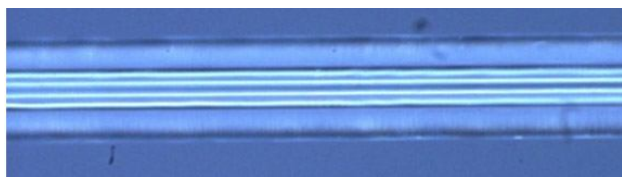
ные лазеры и лазеры инфракрасного диапазона (СО<sub>2</sub>-лазеры). Причем использование СО<sub>2</sub>-лазера является фактически термическим методом очистки, поскольку излучение этого лазера поглощается как полиимидом, так и кварцем. Использование этого лазера является привлекательным благодаря чистому источнику тепла и точному контролю температуры.

Для реализации метода лазерной очистки в настоящей работе использовались инфракрасное (ИК) излучение СО<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм) и ультрафиолетовое (УФ) излучение ( $\lambda = 355$  нм). Полиимидное покрытие полностью поглощает излучение с длиной волны короче 450 нм и пропускает излучение в диапазоне 500–850 нм (рис. 5). Спектр поглощения полиимидного покрытия получен на спектрофотометре HitachiU3410.

Полиимидное покрытие также поглощает излучение с длиной волны, длиннее 5.0 мкм. Поскольку на длине волны 10.6 мкм полиимид и кварц обладают высоким поглощением, удаление защитной оболочки происходит за счет термического нагрева материала оболочки и самого капилляра, что может приводить к появлению дефектов в процессе очистки.



**Рис. 5.** Спектр пропускания полиимидной оболочки



**Рис. 6.** Изображение капилляра, очищенного при помощи CO<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм)

Результаты очистки при помощи CO<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм) представлены на рис. 6. Удаление защитной оболочки капилляров происходило за счет нагрева и сгорания материала оболочки. Механической очистки после лазерной обработки не производилось. Мощность лазерного излучения (ЛИ) составляла 3.0 Вт, частота повторения импульсов ЛИ 5 кГц, скорость сканирования 100 мм/с. Очистка производилась путем вращения капилляра, поскольку кварц за счет своего поглощения не пропускал излучение на противоположную сторону. Это не позволяет одновременно очищать более одного капилляра.

На изображении (рис. 6) заметна периодическая структура вдоль капилляра. Причина ее возникновения может быть связана с оплавлением кварцевого капилляра при сканировании лазерным лучом. Остатков полиимидной оболочки на очищенных участках капилляров не заметно. Для устранения эффекта периодического оплавления кварцевого капилляра, возможно проведение оптимизации режимов обработки, но от необходимости вращения капилляра не отказаться, что создает определенные неудобства при использовании такого типа лазера.

Для минимизации нагрева капилляра в процессе очистки было предложено использовать импульсное ультрафиолетовое ЛИ с длиной волны излучения  $\lambda = 355$  нм. Излучение с такой длиной волны хорошо поглощается полиимидным защитным покрытием и практически не поглощается кварцем, что позволяет удалять защитное покрытие через кварцевый капилляр, не вращая капилляр. Использование коротких лазерных импульсов позволяет реализовать режим лазерной абляции, когда нагрев происходит только в защитной оболочке, а сердцевина кварцевого капилляра не успевает нагреваться за счет теплопроводности материала.

Необходимую плотность мощности лазерного излучения для реализации такого режима удаления защитной оболочки можно оценить, используя тонкопленочную модель тепловых процессов при лазерном воздействии [13]:

$$q_0 = \frac{(T_1 - T_n) \rho_1 c_1 h_1 \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\Psi}\right)}{A_1 t}, \quad (1)$$

где  $q_0$  — плотность мощности падающего излучения;

$A = (1 - R)$  — поглощательная способность защитной оболочки;

$R$  — коэффициент отражения полиимида;

$T_n$  — начальная температура;

$T_1$  — температура нагрева покрытия;

$\rho_{1,2}$  — плотность материала (1 — полиимид, 2 — кварц);

$c_{1,2}$  — теплоемкость материала (1 — полиимид, 2 — кварц);

$h_1$  — толщина материала (1 — полиимид);

$t$  — длительность импульса;

$$\Psi = \frac{\rho_1 c_1 h_1}{\rho_2 c_2 \sqrt{a_2 t}}; \quad (2)$$

$a_2 = (k_2/\rho_2 c_2)$  — температуропроводность материала (2 — кварц);

$k_2$  — теплопроводность материала (2 — кварц).

Параметр  $\Psi$  определяет интенсивность теплоотвода из защитной оболочки в материал капилляра и характеризует отношение количества тепла в защитной оболочке к количеству тепла, запасенного в прогретом материале самого капилляра. Если  $\Psi \gg 1$ , теплоотвод в материал капилляра мал и защитная оболочка нагревается как адиабатически изолированная. Если  $\Psi \ll 1$ , то нагрев защитной оболочки определяется теплопроводностью капилляра, а характеристики защитной оболочки влияют только на количество поглощенной энергии. В промежуточном случае происходит тепловой обмен с материалом капилляра.

Параметры полиимидной оболочки [14] и кварца [15], необходимые для оценки плотности мощности по (1) приведены в табл. 1. Индекс "1" в формуле (1) и в табл. 1 относится к полиимидной защитной оболочке, а индекс "2" к кварцевому капилляру.

Начальная температура процесса составляет  $T_n = 300$  К, температура нагрева при лазерном нагреве по приблизительным пирометрическим оценкам составляет  $T_1 \sim 1800$  К.

Поглощательная способность полиимидной оболочки для численных оценок выбрана равной  $A = 0.7$ , поскольку коэффициент отражения при нормальном падении на используемой длине волны составляет примерно 0.1 и необходимо учитывать отражение Френеля от круглой поверхности капилляра.

Табл. 1. Параметры полиимида и кварца

| Параметр                                                     | Полиимид (1)         | Кварц (2)           |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| $\rho$ — плотность, кг/м <sup>3</sup>                        | 1400                 | 2201                |
| $c$ — теплоемкость, Дж/(кг · К)                              | 1130                 | 1052                |
| $k$ — теплопроводность, Вт/(м · К)                           | 0.29                 | 1.38                |
| $a = k/(\rho c)$ — температуропроводность, м <sup>2</sup> /с | $1.83 \cdot 10^{-7}$ | $6.0 \cdot 10^{-7}$ |
| $h$ — толщина материала, м                                   | $14 \cdot 10^{-6}$   | $150 \cdot 10^{-6}$ |
| $\Psi$                                                       | 86.96                | —                   |
| $A$                                                          | 0.7–0.8              | 0                   |

Поскольку для экспериментальной проверки предложенного метода использовался лазерный источник ( $\lambda = 355$  нм) с длительностью импульса  $t = 20$  нс и частотой следования импульсов  $F_{\text{имп}}$  от 1 до 150 кГц, то для оценок использовались эти же параметры.

Оценка необходимой плотности мощности для удаления защитной оболочки дает значение необходимой плотности мощности лазерного излучения:  $q_0 = 1.68 \cdot 10^{12}$  Вт/м<sup>2</sup>.

Среднюю мощность лазерного излучения, необходимую для лазерной очистки капилляров, можно найти следующим образом:

$$P = q_0 \cdot S = q_0 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}, \quad (3)$$

где

$S = \frac{\pi D^2}{4}$  — площадь лазерного луча на поверхности защитной оболочки;

$D$  — диаметр лазерного луча.

С учетом длительности лазерного импульса и частоты следования импульсов среднюю мощность лазера можно записать:

$$P = P_{\text{л}} \cdot t \cdot F, \quad (4)$$

$P_{\text{л}}$  — пиковая мощность лазера;

$t$  — длительность импульса;

$F$  — эффективная частота следования импульсов.

Эффективную частоту следования импульсов определяют собственно частотой следования импульсов лазера  $F_{\text{имп}}$ , а также параметрами сканирования. Если сканирование производится строго

поперек диаметра капилляра  $d$ , скорость сканирования равна  $v$ , размах сканирования  $L$ , то эффективная частота сканирования равна:

$$F = \frac{d}{L} \cdot F_{\text{имп}}.$$

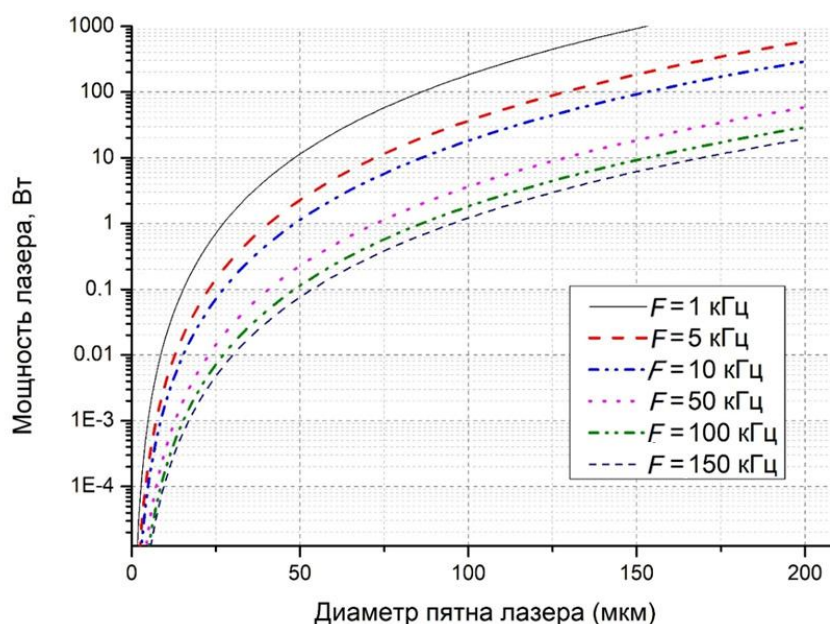
Тогда выражение для расчета необходимой мощности лазера можно записать следующим образом:

$$P_{\text{л}} = \frac{q_0 \cdot \pi \cdot L}{4 \cdot t \cdot d} \cdot \frac{D^2}{F_{\text{имп}}}. \quad (5)$$

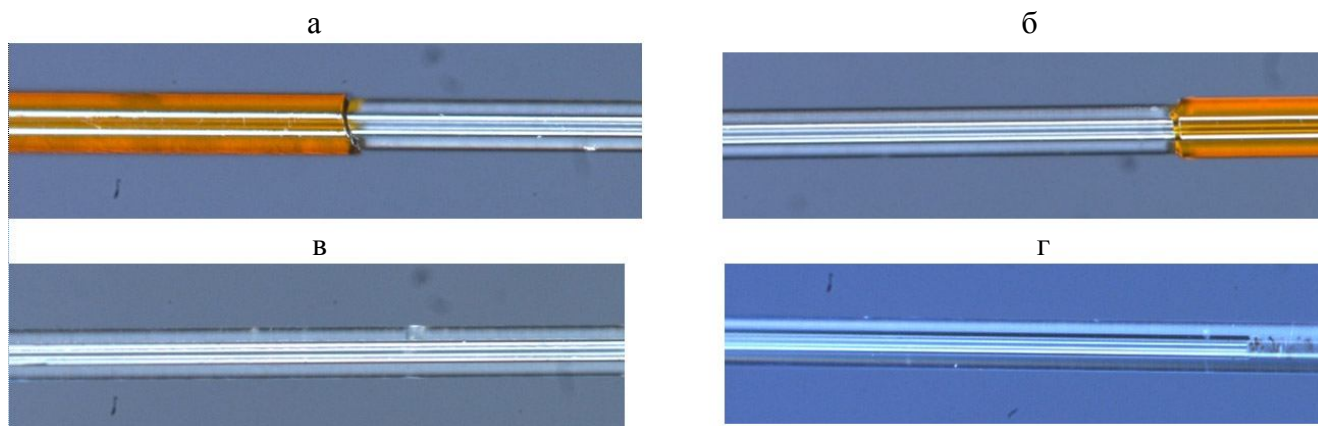
На эту величину сильно влияет точность фокусировки излучения и частота следования импульсов. Увеличение размаха сканирования уменьшает эффективную частоту следования импульсов. Численные оценки необходимой мощности лазера выполним для диаметра капилляра  $d = 180$  мкм и величины размаха сканирования  $L = 5.0$  мм.

Результаты расчетов представлены на рис. 7. Из полученных численных оценок следует, что для эффективного удаления защитного покрытия с кварцевого капилляра при разумной фокусировке лазерного луча в пятно диаметром 50–100 мкм и частотах следования импульсов 50–100 кГц достаточно использовать лазерный источник с пиковой мощностью 1–5 Вт.

Для экспериментальной реализации метода лазерной очистки с минимальным нагревом капилляра использовалось УФ ЛИ с длиной волны 355 нм со следующими параметрами: длительность импульса  $\tau = 20$  нс, частота следования импульсов 50 кГц, диаметр пятна 40 мкм, максимальная мощность лазера 3 Вт.



**Рис. 7.** Зависимость необходимой мощности лазера от диаметра лазерного луча при различных частотах следования импульсов.



**Рис. 8.** Результаты очистки капилляров при помощи УФ-лазера ( $\lambda = 355$  нм) в сравнении с термическим методом (очистка пламенем газовой горелки).

а —  $P_{\text{ли}} = 2.0$  Вт,  $F = 50$  кГц,  $v_{\text{ск}} = 350$  мм/с, число проходов 6;  
 б —  $P_{\text{ли}} = 2.5$  Вт,  $F = 50$  кГц,  $v_{\text{ск}} = 400$  мм/с, число проходов 6;  
 в —  $P_{\text{ли}} = 1.7$  Вт,  $F = 50$  кГц,  $v_{\text{ск}} = 350$  мм/с, число проходов 7;  
 г — капилляр, очищенный пламенем горелки при оптимальных условиях

Результаты очистки капилляров представлены на рис. 8. Качество очистки в процессе обработки контролировалось визуально при помощи лупы с увеличением  $10\times$ , количество проходов развертки делалось минимальным до полной очистки в наблюдаемой зоне. Дополнительной механической очистки капилляров не производилось.

На рис. 8, а, б, видно, что следов оплавления капилляров на краю зоны очистки нет. Остатков полиимида на кварцевом капилляре нет, никакой механической очистки не производилось. Качество капилляров после очистки удовлетворительное.

На рис. 8, в, следов оплавления капилляров на краю зоны очистки также не заметно. Остатков

полиимида на кварцевом капилляре нет, никакой механической очистки не производилось. Качество капилляров после очистки значительно выше по сравнению с первыми экспериментами.

На рис. 8, г, показаны результаты очистки кварцевого капилляра пламенем газовой горелки при оптимальных условиях. Качество очистки капилляров лазерным излучением (рис. 8, а–в) практически не отличается от качества термической очистки (рис. 8, г). При дальнейшей оптимизации режимов лазерной обработки капилляров возможно получение более высокого качества очистки.

Из очищенных УФ-лазером капилляров была собрана пробная линейка капилляров и проведено тестирование на приборе "Нанофор 05". Фоновое излучение в ЛК, изготовленной из капилляров, очищенных при помощи УФ-лазера, составляет примерно 20 000 единиц, что сопоставимо с уровнем фона ЛК, изготовленных по традиционной технологии из капилляров, очищенных пламенем горелки. Кроме того, была проведена пространственная калибровка (рис. 9).

На рис. 9 отображается таблица с результатами пространственной калибровки, график с профилем рамановского рассеяния лазерного излучения на воде в капиллярах. Огибающая максимумов пиков на графике имеет колоколообразную форму с максимумом в центральных капиллярах. Пики

в крайних капиллярах имеют допустимый разброс по амплитудам.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтверждают возможность использования УФ ЛИ для очистки капилляров от полиимидной оболочки.

К достоинствам лазерной технологии удаления защитной полиимидной оболочки с кварцевых капилляров при помощи УФ ЛИ следует отнести:

- Хорошую воспроизводимость условий очистки благодаря высокой стабильности лазерных параметров.

- Низкий ожидаемый уровень дефектов капилляров как следствие высокой стабильности условий очистки и отсутствия субъективного фактора при выборе оптимального режима.

- Очистка производится в режиме холодной абляции — без заметного нагрева капилляра и термических деформаций, поскольку для очистки используются короткие импульсы и УФ ЛИ не поглощается кварцем.

- В процессе очистки происходит полное удаление полиимидной защитной оболочки, механическая очистка капилляра не требуется, отсутствует риск механического повреждения капилляра.

- Участие оператора в процессе очистки сводится к укладыванию капилляров на предметном столе и сбору капилляров после очистки.

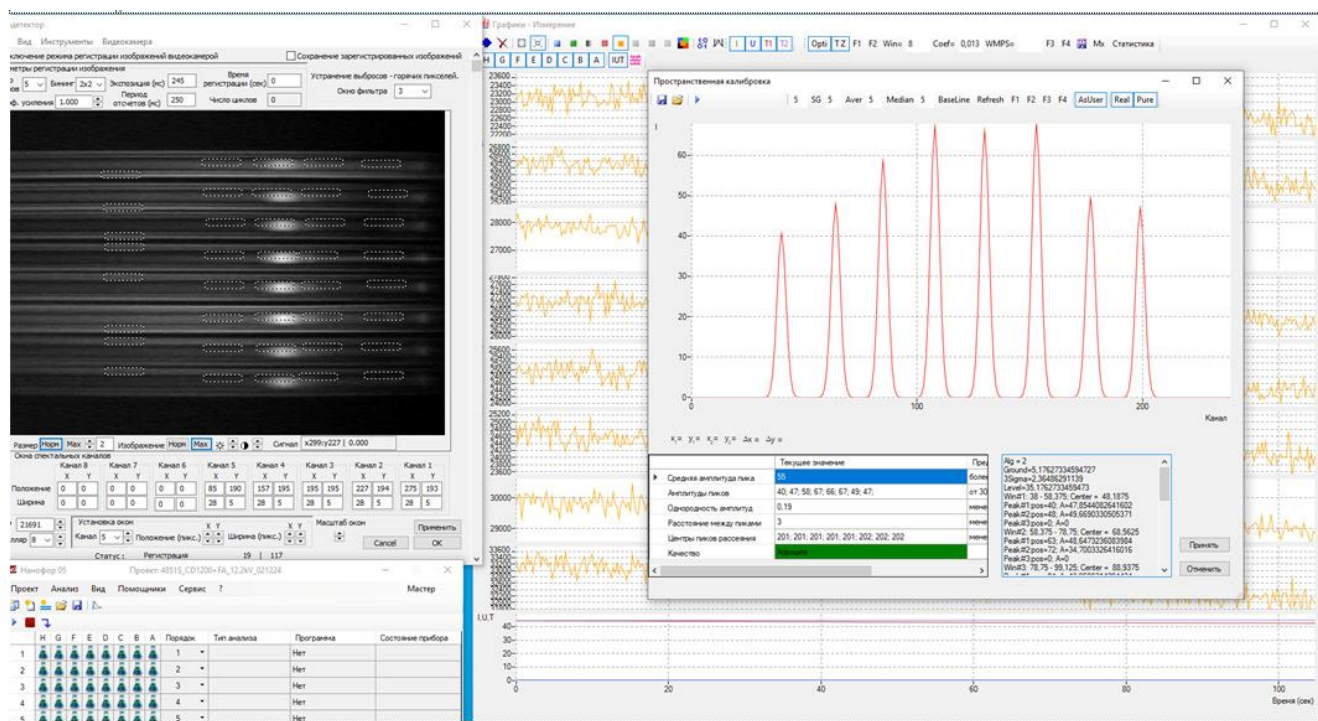


Рис. 9. Результаты тестирования пробной линейки капилляров.

– Ожидаемый уровень появления дефектов при лазерной очистке капилляров — менее 1.0%, что существенно ниже, чем при использовании для очистки капилляров пламени горелки (около 10%).

– Высокая скорость очистки: для одновременной очистки 100 капилляров потребуется около 1 мин, что существенно меньше, чем при использовании для очистки капилляров пламени горелки (от 5 до 13 ч).

– Лазерная очистка обладает высокой технологичностью. Переход на другие типоразмеры капилляров практически не повлияет на режимы очистки и ее скорость.

– Лазерная очистка УФ ЛИ позволяет производить обработку ЛК без необходимости ее вращения.

– Лазерную очистку можно легко автоматизировать. В процессе очистки капилляров производится объективный контроль качества очистки.

– Лазерная очистка не требует никаких расходных материалов.

– Лазерная очистка является более безопасной технологией по сравнению с очисткой при помощи газовой горелки. Лазерная установка может быть оборудована локальной вытяжкой и системой отведения продуктов разложения. Оператор находится вне зоны очистки. Оператор не контактирует с токсичными продуктами разложения полиимида и лазерным излучением. Технология является пожаробезопасной.

Особенности лазерной технологии очистки капилляров в сопоставлении с особенностями очистки капилляров при помощи газовой горелки представлены в табл. 2.

**Табл. 2.** Особенности лазерной технологии очистки капилляров в сопоставлении с технологией очистки капилляров при помощи газовой горелки

| Очистка пламенем горелки                                                                                                                                                                              | Лазерная очистки                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Условия очистки контролируются субъективно. Плохая воспроизводимость условий очистки:<br>– температуры и равномерности нагрева капилляра,<br>– времени температурного воздействия                     | Режим очистки задается программой управления. Хорошая воспроизводимость условий очистки благодаря высокой стабильности характеристик лазерного излучения и сканирующей системы      |
| В процессе очистки могут возникать дефекты:<br>– неполное удаление защитной оболочки,<br>– деформация и оплавление капилляра при перегреве;<br>– наплывы на краю защитной оболочки, поломки капилляра | Мощность излучения и скорость сканирования выбираются оптимальными для полного удаления защитной оболочки, нагрева капилляра не происходит, дефекты в процессе очистки не возникают |
| Требуется механическая очистка продуктов карбонизации полиимида                                                                                                                                       | Механическая очистка не требуется. Защитная оболочка удаляется полностью                                                                                                            |
| Высокий процент брака при использовании газовой горелки — примерно 10.0% от общего числа очищаемых капилляров                                                                                         | Ожидаемый процент брака — не более 1.0%                                                                                                                                             |
| Низкая скорость очистки:<br>0.12–0.2 капилляра в минуту                                                                                                                                               | Высокая скорость очистки:<br>100 капилляров в минуту                                                                                                                                |

Табл. 2. Продолжение

| Очистка пламенем горелки                                                                                                                                                  | Лазерная очистки                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Технологические ограничения — невозможность:<br>– очистки нескольких капилляров одновременно,<br>– очистки капилляров в собранной ЛК,<br>– автоматизации процесса очистки | Технологические преимущества — можно очищать:<br>– несколько капилляров одновременно,<br>– капилляры в собранной ЛК,<br>– возможна автоматизация процесса |
| Требуются специальные навыки и высокая концентрации внимания                                                                                                              | Участие оператора сводится к укладке и последующему сбору очищенных капилляров                                                                            |
| При термической деструкции полиимида выделяются токсичные вещества. Технология пожароопасная. Необходимо соблюдение техники безопасности                                  | Оператор не контактирует с токсичными продуктами разложения полиимида и лазерным излучением. Технология является пожаробезопасной                         |
| Невозможность использования при крупносерийном производстве ЛК                                                                                                            | Высокий потенциал при крупносерийном производстве ЛК                                                                                                      |
| Невысокая стоимость расходных материалов и технологии. Дополнительные расходы необходимы для обеспечения техники безопасности                                             | Расходные материалы не требуются. Стоимость оборудования быстро окупается при крупносерийном производстве                                                 |

Полученные результаты показывают, что очистка капилляров при помощи импульсного УФ-лазера является перспективным и высокотехнологичным методом.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев Я.И., Белов Ю.В., Малюченко О.П., Монахова Ю.А., Натыров А.Н., Орехов В.А., Коновалов С.В., Курочкин В.Е., Петров А.И. Генетический анализатор для фрагментного анализа ДНК // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 4. С. 86–92. URL: <http://iairas.ru/mag/2012/full4/Art12.pdf>
2. Polymicro Capillary Tubing Documentation. URL: <https://www.molex.com/en-us/products/capillary-tubing/capillary-tubing-documentation>
3. Polyimide Removal from Silica Fibers or Tubes, [https://www.molex.com/content/dam/molex/molex-dot-com/en\\_us/pdf/product-reference-guides/polymicro/user-guide-lines/polyimide\\_removal\\_from\\_silica\\_fibers\\_or\\_tubes.pdf](https://www.molex.com/content/dam/molex/molex-dot-com/en_us/pdf/product-reference-guides/polymicro/user-guide-lines/polyimide_removal_from_silica_fibers_or_tubes.pdf)
4. Karger B.L., Nelson R.J. Window burner for polymer coated capillary columns. European patent application, application number 90303085.6. Date of publication of application 31.10.90 Bulletin 90/44.
5. Tongbi J., Boise Id. Removal of polyimide from dies. United States Patent, Patent Number: 5925260. Date of Patent: Jul. 20, 1999.
6. Leduc M.R., Linde H.G., Viens G.P. Method for removal of cured polyimide and other polymers. United States Patent, Patent No.: 6319884 B2. Date of Patent: Nov. 20, 2001.
7. Lindberg P., Roeraade J. A new technique for stripping of polyimide coating from fused-silica capillaries // Electrophoresis. 1998. Vol. 19, iss. 14. P. 2445–2446. DOI: 10.1002/elps.1150191415
8. Kreuz J.A., Hawkins Ch.M. High speed etching of polyimide film. United States Patent, Patent No.: 4426253. Date of Patent: Jan.17, 1984.
9. Bard S.L. et al. Wet etching of thermally or chemically cured polyimide. Patent No.: 4846929. Date of Patent: Jul.11, 1989.
10. Kapton® Products of Decomposition (dupont.com) <https://www.dupont.com/content/dam/electronics/amer/us/en/electronics/public/documents/en/EI-10145-Kapton-Products-of-Decomposition.pdf>
11. Башарин В.А., Ченуп С.В., Толкач П.Г. и др. Токсикология продуктов горения полимерных материалов: уч. Пособие. СПб.: ООО "Изд-во "Левша", 2022. 104 с.

12. ГОСТ 12.1.007-76 Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.  
URL: <https://base.garant.ru/3922227/>
13. Вейко В.П., Шахно Е.А. Лазерные технологии в задачах и примерах. Учебное пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2014. 88 с.  
URL: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/1715.pdf>
14. Unfilled Thermoset PI (ASTM D6456 Type I).  
URL: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Unfilled-Thermoset-PI-ASTM-D6456-Type-I>
15. Кварцевое стекло (Википедия). URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D1%80%D1%86%D0%B5%D0%B2%D0%BE%D0%B5\\_%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%BB%D0%BE](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D1%80%D1%86%D0%B5%D0%B2%D0%BE%D0%B5_%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%BB%D0%BE)

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Курочкин В.Е., Владимиров Ф.Л., Альдекеева А.С., Корнева Н.А.)*

*Научно-производственное предприятие волоконно-оптического и лазерного оборудования НПП "ВОЛО", Санкт-Петербург (Волков М.В., Шляхтин М.С., Журба Д.В.)*

Контакты: Владимиров Федор Львович,  
[fedor.vlv3008@gmail.com](mailto:fedor.vlv3008@gmail.com)

Материал поступил в редакцию 20.01.2025

## LASER TECHNOLOGY FOR REMOVING POLYIMIDE COATING FROM QUARTZ CAPILLARIES

V. E. Kurochkin<sup>1</sup>, F. L. Vladimirov<sup>1</sup>, A. S. Al'dekeeva<sup>1</sup>,  
N. A. Korneva<sup>1</sup>, M. V. Volkov<sup>2</sup>, M. S. Shlyakhtin<sup>2</sup>, D. V. Zhurba<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

<sup>2</sup>*JSC "Scientific Industrial Enterprise of Fiber Optics and Laser Equipment" (NPP VOLO), Saint Petersburg, Russia*

The article presents the results of a laser method for removing a protective polyimide coating from quartz capillaries in comparison with a thermal method using a gas burner. It has been shown that the use of pulsed ultraviolet laser radiation allows the removal of the protective polyimide coating without the need for additional mechanical processing of the capillaries, heating, the risk of deformation and defecation of the capillaries. Laser technology for removing polyimide coating from quartz capillary allows for high reproducibility of the technological process and is promising for commercial production of capillary arrays.

**Keywords:** laser technology, removing of polyimide coating, quartz capillary

### REFERENCES

1. Alekseev Ya.I., Belov Yu.V., Malyuchenko O.P., Monakhova Yu.A., Natyrov A.N., Orekhov V.A., Kononov S.V., Kurochkin V.E., Petrov A.I. [Genetic analyser for DNA fragment analysis]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2012, vol. 22, no. 4, pp. 86–92. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2012/full4/Art12.pdf>
2. *Polymicro Capillary Tubing Documentation*. URL: <https://www.molex.com/en-us/products/capillary-tubing/capillary-tubing-documentation>
3. *Polyimide Removal from Silica Fibers or Tubes*. URL: [https://www.molex.com/content/dam/molex/molex-dot-com/en\\_us/pdf/product-reference-guides/polymicro/user-guide-lines/polyimide\\_removal\\_from\\_silica\\_fibers\\_or\\_tubes.pdf](https://www.molex.com/content/dam/molex/molex-dot-com/en_us/pdf/product-reference-guides/polymicro/user-guide-lines/polyimide_removal_from_silica_fibers_or_tubes.pdf)
4. Karger B.L., Nelson R.J. *Window burner for polymer coated capillary columns*. European patent application, application number 90303085.6. Date of publication of application 31.10.90 Bulletin 90/44.
5. Tongbi J., Boise Id. *Removal of polyimide from dies*. United States Patent, Patent Number: 5925260. Date of Patent: Jul. 20, 1999.
6. Leduc M.R., Linde H.G., Viens G.P. *Method for removal of cured polyimide and other polymers*. United States Patent, Patent No.: 6319884 B2. Date of Patent: Nov. 20, 2001.
7. Lindberg P., Roeraade J. A new technique for stripping of polyimide coating from fused-silica capillaries. *Electrophoresis*, 1998, vol. 19, iss. 14, pp. 2445–2446. DOI: 10.1002/elps.1150191415
8. Kreuz J.A., Hawkins Ch.M. *High speed etching of polyimide film*. United States Patent, Patent No.: 4426253. Date of Patent: Jan.17, 1984.
9. Bard S.L. et al. *Wet etching of thermally or chemically cured polyimide*. Patent No.: 4846929. Date of Patent: Jul.11, 1989.
10. *Kapton® Products of Decomposition (dupont.com)*. URL: <https://www.dupont.com/content/dam/electronics/amer/us/en/electronics/public/documents/en/EI-10145-Kapton-Products-of-Decomposition.pdf>
11. Basharin V.A., Chepur S.V., Tolkach P.G. et al. *Toksikologiya produktov goreniya polimernych materialov: uch. posobie* [Toxicology of polymer combustion products materials: study manual]. St. Petersburg, LLC "Izdatel'stvo Levsha" Publ., 2022. 104 p. (In Russ.).
12. *GOST 12.1.007-76 Vrednye veschestva. Klassifikaziya i obshchie trebovaniya bezopasnosti* [State Standard 12.1.007-76 Harmful substances. Classification and general safety requirements]. (In Russ.). URL: <https://base.garant.ru/3922227/>
13. Veyko V.P., Shachno E.A. *Lazernyeologii v zadachach i primerach. Uchebnoe posobie* [Laser technologies in problems and examples. Tutorial]. St. Petersburg, Universitet ITMO, 2014. 88 p. (In Russ.). URL: <https://books.ifmo.ru/file/pdf/1715.pdf>
14. *Unfilled Thermoset PI (ASTM D6456 Type I)*. URL: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Unfilled-Thermoset-PI-ASTM-D6456-Type-I>
15. *Kvarzevoe steklo (Vikipediya)* [Quartz glass (Wikipedia)]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B2%D0%B0%D1%80%D1%86%D0%B5%D0%B2%D0%BE%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BA%D0%BB%D0%BE>

Contacts: Vladimirov Fedor Lvovich,  
fedor.vlv3008@gmail.com

Article received by the editorial office on 20.01.2025

## METHODS OF CAPILLARY CLEANING

One of the main elements of the genetic analyzer Nanofor05 and other devices based on capillary electrophoresis is the capillary set (CS), which largely determines the main characteristics of the device [1]. The capillaries used to create the CS are coated with a polyimide protective coating to ensure mechanical strength [2]. When manufacturing the CS, it is necessary to locally remove the protective coating from the capillaries to ensure high optical transparency in the detection zone.

Capillary manufacturers recommend various methods for removing the protective coating [3] — thermal, chemical, mechanical and laser.

Thermal methods for removing the protective coating include the use of a gas burner flame, the use of various electric heaters, a muffle furnace, and plasma [3].

As the simplest thermal cleaning method, the capillary manufacturer suggests using a lighter flame [3], noting that such cleaning is quite effective but leads to increased fragility of the quartz capillary in the cleaning zone. As the best method of thermal removal of the protective coating, it is recommended to use an oxygen-hydrogen flame, which removes polyimide well and leaves the capillary strong. However, the high temperature of the hydrogen flame — up to 2600 °C — can lead to deformation of the capillary. The use of propane, butane, and other gas burners is also possible, although the results are somewhat worse compared to a hydrogen flame due to the lower flame temperature (800–1500 °C). At this temperature, traces of polyimide may remain on the capillary being cleaned.

A good thermal method for cleaning large sections of capillaries is to use a muffle furnace. At temperatures above 600 °C, carbonization and exfoliation of the polyimide occurs within 30–60 min. The cleaning time can be accelerated by increasing the temperature or adding oxygen to the heated volume. This method does not affect the strength of the capillary. A variation of this method is to use an electric heater, such as a nichrome wire wound on a quartz tube. Such a heater removes the polyimide coating well but usually requires additional cleaning. Various implementations of this method are presented in [4–6]. Electric arc plasma removes the protective polyimide coating well, but overheating and melting of the quartz capillary may occur during such cleaning. For chemical cleaning, capillary developers recommend using concentrated sulfuric acid at a temperature of 100–130 °C, nitric acid vapors [7] at room temperature, and strong alkalis [8, 9].

For mechanical cleaning, a knife with replaceable blades is sometimes used, for example, X-ACTO 2. The use of mechanical cleaning methods can damage

the capillary and increase the fragility of the quartz capillary due to the appearance of microdefects.

For laser cleaning, capillary manufacturers recommend using excimer lasers and infrared lasers, which ensure clean removal of the protective coating and inspection of the cleaned capillary zone. Given the spectral absorption characteristics of the polyimide coating and quartz capillary, the use of excimer lasers is more promising than infrared lasers due to the absence of absorption of excimer laser radiation in quartz and, as a result, the absence of any damage to quartz during the cleaning process. The cold ablation mode is considered the most promising for serial production of various elements where it is necessary to use locally cleaned quartz capillaries [3].

## CLEANING CAPILLARIES USING A GAS BURNER

Experimental testing of the thermal and laser cleaning technology was carried out on Polymicro Molex [2] TSP050192 quartz capillaries (outer diameter  $186 \pm 6 \mu\text{m}$ , inner diameter of the capillary  $50 \pm 3 \mu\text{m}$ , thickness of the protective polyimide coating  $14 \pm 1 \mu\text{m}$ ).

A gas burner filled with butane was used to clean the quartz capillaries. The maximum flame temperature is approximately 2100 °C. Before removing the protective coating, the capillary is placed in a special mandrel to fix the capillary and limit the cleaning zone (10 mm), as shown in Fig. 1.

**Fig. 1.** The process of cleaning quartz capillaries using a gas burner.

The advantage of using a gas burner to clean capillaries is the low cost of consumables and the technology as a whole.

The disadvantages of this method include:

- poor reproducibility of cleaning conditions: temperature, uniformity of heating, time of temperature exposure;
- after exposure to the burner flame, carbonization of the polyimide coating occurs, and mechanical cleaning with a special knife is required, which can lead to damage and breakage of the capillaries;
- subjective control of the capillary cleaning conditions can lead to both incomplete removal of the protective coating at insufficient temperature and to deformation or melting of the capillary at excessive heating;
- low cleaning speed;
- cleaning of capillaries requires special skills and high concentration;
- highly toxic substances are released during the thermal destruction of polyimide;

– technological limitations: impossibility of cleaning several capillaries simultaneously, impossibility of cleaning capillaries in an assembled CS, impossibility of automating the cleaning process.

The process of cleaning quartz capillaries using a gas burner is shown in Fig. 1.

The flame torch has a complex structure and uneven temperature distribution. The uneven heating of the capillary during cleaning is seen in Fig. 2 — an enlarged fragment of Fig. 1 — making evident that the temperature of the capillary heated by the burner flame, according to approximate pyrometric estimates, varies from about 580 to 1300 °C.

**Fig. 2.** Uneven heating of the capillary in the burner flame.

In the region of maximum heating, softening and deformation of quartz glass can occur, which deformation start temperature is 1180 °C. In the immediate vicinity of the clamps of the metal mandrel, the capillary is dark, and its temperature does not exceed 600 °C due to heat dissipation, whereas for the destruction of polyimide, a temperature of at least 600–800 °C is required. In this region of insufficient temperature, the polyimide coating is not completely removed and additional mechanical cleaning is required, which may also lead to damage to the quartz capillaries. Thus, it can be assumed that the causes of defects in quartz capillaries during thermal cleaning are uncontrolled conditions of removal of the polyimide coating, uneven heating, the possibility of overheating the capillary, its deformation, and excessive efforts during mechanical removal of the carbonized layer.

Examples of various types of defects that arise during cleaning of quartz capillaries with a torch flame are shown in Fig. 3.

**Fig. 3.** Examples of defects that occur when cleaning capillaries with a gas burner flame.

a — incomplete removal of the protective coating due to insufficient temperature or exposure; б — deformation of the capillary due to overheating; в — breakage of the capillary due to increased brittleness or excessive force during mechanical cleaning; г — melting of the protective coating and defects from mechanical cleaning

The result of cleaning a capillary with a torch flame under optimal conditions is shown in Fig. 4. After treatment with a torch flame, a layer of thermal destruction products of the polyimide coating is formed on the capillary (a). Mechanical cleaning of

this layer allows us to obtain a cleaned quartz capillary (б).

**Fig. 4.** Results of capillary cleaning with a torch flame under optimal conditions.

a — carbonized protective coating after treatment with a torch flame, б — carbonized layer removed using a special knife

The cleaned capillaries are subjected to careful visual inspection using a microscope to reject capillaries with defects. Practical experience of using a gas torch shows that approximately 10% of the total number of cleaned capillaries have various defects.

Capillaries with identified defects are not used in CS. In addition to obvious defects, there are hidden defects of capillaries that are not visually noticeable, and these capillaries can appear in CS. Preliminary estimates show that the percentage of capillaries with hidden defects is approximately 1%. The use of such capillaries leads to certain defects in CS, which are detected at the stage of testing finished CS or during their operation as part of the device.

Of the 747 8 capillaries CS manufactured in 2023, 26 CS had various defects, which is approximately 3.5% of the total number of CS manufactured. 5 capillaries out of the total number had clearly expressed defects of capillaries, which is approximately 0.7% of the total number of manufactured capillaries. It can be assumed that with an increase in the number of capillaries in a CS, the percentage of defected CS will grow proportionally to the number of capillaries in the CS.

Cleaning one capillary using a gas burner requires from 3 to 8 min depending on the operator's qualifications, and cleaning 100 capillaries requires from 5 to 13 h of working time. Technological limitations determine the possibility of cleaning only one capillary at a time. This technology does not allow cleaning in an assembled CS and automating the cleaning process. In addition, highly toxic substances are released during the thermal destruction of polyimide [10–12]. Working with an open flame is potentially hazardous. The thermal method of cleaning quartz capillaries using a gas burner is not very suitable for serial production of capillary sets due to low productivity and a high level of defects.

#### LASER CLEANING OF CAPILLARIES

In order to improve the cleaning quality and minimize the number of defects, the capillary manufacturer [3] recommends using excimer lasers and infrared lasers (CO<sub>2</sub> lasers). Moreover, the use of a CO<sub>2</sub> laser is actually a thermal cleaning method, since the

radiation of this laser is absorbed by both polyimide and quartz. The use of this laser is attractive due to the clean heat source and precise temperature control.

To implement the laser cleaning method in this work, infrared (IR) radiation of a CO<sub>2</sub> laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) and ultraviolet (UV) radiation ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) were used. The polyimide coating completely absorbs radiation wavelengths shorter than 450 nm and transmits radiation in the range of 500–850 nm (Fig. 5). The absorption spectrum of the polyimide coating was obtained on a Hitachi U3410 spectrophotometer.

**Fig. 5.** Transmission spectrum of polyimide coating.

The polyimide coating also absorbs radiation wavelengths longer than  $5.0 \mu\text{m}$ . Since polyimide and quartz have high absorption at a wavelength of  $10.6 \mu\text{m}$ , the protective coating is removed by thermal heating of the coating material and the capillary itself, which can lead to the appearance of defects during the cleaning process.

The results of cleaning using a CO<sub>2</sub> laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) are shown in Fig. 6. The protective coating of the capillaries was removed by heating and burning the coating material. Mechanical cleaning after laser processing was not performed. The laser radiation (LR) power was 3.0 W, the LR pulse repetition rate was 5 kHz, and the scanning speed was 100 mm/s. Cleaning was performed by rotating the capillary, since quartz does not allow radiation to pass to the opposite side due to its absorption. This does not allow cleaning more than one capillary at a time.

**Fig. 6.** Image of a capillary cleaned with a CO<sub>2</sub> laser ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ )

The image (Fig. 6) shows a periodic structure along the capillary. The reason for its occurrence may be related to the melting of the quartz capillary during laser beam scanning. No remains of the polyimide coating are noticeable on the cleaned sections of the capillaries. To eliminate the effect of periodic melting of the quartz capillary, it is possible to optimize the processing modes, but the need to rotate the capillary cannot be eliminated, which creates certain inconveniences when using this type of laser.

To minimize heating of the capillary during the cleaning process, it was proposed to use pulsed ultraviolet LR with a radiation wavelength of  $\lambda = 355 \text{ nm}$ . Radiation with such a wavelength is well absorbed by the polyimide protective coating and is practically not absorbed by quartz, which allows removing the pro-

TECTIVE COATING THROUGH THE QUARTZ CAPILLARY WITHOUT rotating the capillary. The use of short laser pulses makes it possible to implement a laser ablation mode when heating occurs only in the protective coating, and the core of the quartz capillary does not have time to heat up due to the thermal conductivity of the material.

The required laser radiation power density for implementing this mode of removing the protective coating can be estimated using a thin-film model of thermal processes under laser action [13]:

$$q_0 = \frac{(T_1 - T_n) \rho_1 c_1 h_1 \left( 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2\Psi} \right)}{A t}, \quad (1)$$

where  $q_0$  is the incident radiation power density;

$A = (1 - R)$  is the absorptivity of the protective coating;

$R$  is the polyimide reflection coefficient;

$T_n$  is the initial temperature;

$T_1$  is the coating heating temperature;

$\rho_{1,2}$  is the material density (1 — polyimide, 2 — quartz);

$c_{1,2}$  is the material heat capacity (1 — polyimide, 2 — quartz);

$h_{1,2}$  is the material thickness (1 — polyimide, 2 — quartz);

$t$  is the pulse duration;

$$\Psi = \frac{\rho_1 c_1 h_1}{\rho_2 c_2 \sqrt{a_2 t}}; \quad (2)$$

$a_{1,2} = (k_{1,2} / \rho_{1,2} c_{1,2})$  is the thermal diffusivity of the material (1 — polyimide, 2 — quartz);

$k_{1,2}$  is the material thermal conductivity (1 — polyimide, 2 — quartz).

The parameter  $\Psi$  determines the intensity of heat removal from the protective coating into the capillary material and characterizes the ratio of the amount of heat in the protective coating to the amount of heat stored in the heated material of the capillary itself. If  $\Psi \gg 1$ , heat removal into the capillary material is small and the protective coating is heated as adiabatically insulated. If  $\Psi \ll 1$ , then the heating of the protective coating is determined by the thermal conductivity of the capillary, and the characteristics of the protective coating affect only the amount of absorbed energy. In the intermediate case, heat exchange with the capillary material occurs.

The parameters of the polyimide coating [14] and quartz [15] required to estimate the power density according to (1) are given in Tab. 1. Index "1" in formula (1) and in Tab. 1 refers to the polyimide protective coating, and index "2" to the quartz capillary.

**Tab. 1.** Parameters of polyimide and quartz

The initial temperature of the process is  $T_{\text{н}} = 300$  K, the heating temperature during laser heating according to approximate pyrometric estimates is  $T_1 \sim 1800$  K.

The absorption capacity of the polyimide coating for numerical estimates is chosen equal to  $A = 0.7$ , since the reflection coefficient at normal incidence and the wavelength used is approximately 0.1 and it is necessary to take into account the Fresnel reflection from the round surface of the capillary.

Since the experimental verification of the proposed method used a laser source ( $\lambda = 355$  nm) with a pulse duration of  $t = 20$  ns and a pulse repetition frequency  $F_{\text{имп}}$  from 1 to 150 kHz, the same parameters were used for the assessments.

Estimation of the required power density for removing the protective coating gives the value of the required laser radiation power density:  $q_0 = 1.68 \cdot 10^{12}$  W/m<sup>2</sup>.

The average laser radiation power required for laser cleaning of capillaries can be found as follows:

$$P = q_0 \cdot S = q_0 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}, \quad (3),$$

where

$S = \frac{\pi D^2}{4}$  is the area of the laser beam on the surface of the protective coating;

$D$  is the diameter of the laser beam.

Taking into account the duration of the laser pulse and the pulse repetition rate, the average laser power can be written:

$$P = P_{\text{л}} \cdot t \cdot F, \quad (4),$$

$P_{\text{л}}$  is the peak power of the laser;

$t$  is the pulse duration;

$F$  is the effective pulse repetition rate.

The effective pulse repetition rate is determined by the laser pulse repetition rate  $F_{\text{имп}}$  and the scanning parameters. If scanning is performed strictly across the capillary diameter  $d$ , the scanning speed is  $v$ , the scanning range is  $L$ , then the effective scanning rate is:

$$F = \frac{d}{L} \cdot F_{\text{имп}}.$$

Then the expression for calculating the required laser power can be written as follows:

$$P_{\text{л}} = \frac{q_0 \cdot \pi \cdot L}{4 \cdot t \cdot d} \cdot \frac{D^2}{F_{\text{имп}}}. \quad (5).$$

This value is strongly affected by the accuracy of radiation focusing and the pulse repetition rate. An increase in the scanning range reduces the effective pulse repetition rate. Numerical estimates of the required laser power are performed for a capillary diameter of  $d = 180$   $\mu\text{m}$  and a scan range of  $L = 5.0$  mm.

The calculation results are shown in Fig. 7. From the obtained numerical estimates, it follows that for efficient removal of the quartz capillary protective coating using reasonable focusing of the laser beam into a spot with a diameter of 50–100  $\mu\text{m}$  and pulse repetition rates of 50–100 kHz, it is sufficient to apply a laser source with a peak power of 1–5 W.

**Fig. 7.** Dependence of the required laser power on the laser beam diameter at various pulse repetition rates.

For the experimental implementation of the laser cleaning method with minimal heating of the capillary, UV LR with a wavelength of 355 nm was used with the following parameters: pulse duration  $\tau = 20$  ns, pulse repetition rate 50 kHz, spot diameter 40  $\mu\text{m}$ , maximum laser power 3 W.

The results of capillary cleaning are shown in Fig. 8. The cleaning quality during the processing was monitored visually using a magnifying glass with a magnification of 10 $\times$ , the number of scanning passes was made minimal until complete cleaning in the observed zone. Additional mechanical cleaning of the capillaries was not performed.

**Fig. 8.** Results of capillary cleaning using a UV laser ( $\lambda = 355$  nm) in comparison with the thermal method (cleaning with a gas burner flame).  
 а —  $P_{\text{л}} = 2.0$  W,  $F = 50$  kHz,  $v_{\text{ск}} = 350$  mm/s, number of passes 6;  
 б —  $P_{\text{л}} = 2.5$  W,  $F = 50$  kHz,  $v_{\text{ск}} = 400$  mm/s, number of passes 6;  
 в —  $P_{\text{л}} = 1.7$  W,  $F = 50$  kHz,  $v_{\text{ск}} = 350$  mm/s, number of passes 7;  
 г — capillary cleaned with a burner flame under optimal conditions

Fig. 8, а, б, show that there are no traces of capillary melting at the edge of the cleaning zone. There are no polyimide residues on the quartz capillary; no mechanical cleaning was performed. The quality of the capillaries after cleaning is satisfactory.

In Fig. 8, в, the traces of capillary melting are also not noticeable at the edge of the cleaning zone either. There are no polyimide residues on the quartz capillary; no mechanical cleaning was performed. The quality of the capillaries after cleaning is significantly higher compared to the first experiments.

Fig. 8, r, shows the results of cleaning a quartz capillary with a gas burner flame under optimal conditions. The quality of capillary cleaning with laser radiation (Fig. 8, a–b) is practically no different from the quality of thermal cleaning (Fig. 8, r). With further optimization of the laser processing modes of capillaries, it is possible to obtain a higher quality of cleaning.

A trial set of capillaries was collected from capillaries cleaned with a UV laser and tested on the Nanofor 05 device. The background radiation in the CS made from UV laser-cleaned capillaries is approximately 20 000 units, which is comparable to the background level of the CS made traditionally from burner flame-cleaned capillaries. In addition, spatial calibration was carried out (Fig. 9).

Fig. 9 shows a table with the results of spatial calibration, a graph with the profile of Raman scattering of laser radiation on water in capillaries. The envelope of the peak maxima on the graph has a bell-shaped form with a maximum in the central capillaries. The peaks in the outer capillaries have an acceptable spread in amplitudes.

**Fig. 9.** Test results of the trial set of capillaries.

Thus, the obtained experimental results confirm the possibility of using UV LR for cleaning capillaries from a polyimide coating.

The advantages of laser technology for UV LR-based removing the protective polyimide coating from quartz capillaries include:

- Good reproducibility of cleaning conditions due to the high stability of laser parameters.
- Low expected level of capillary defects as a result of the high stability of cleaning conditions and the absence of a subjective factor when choosing the optimal mode.
- Cleaning is performed in the cold ablation mode without noticeable heating of the capillary and thermal deformations, since short pulses are used for cleaning and quartz does not absorb UV LR.

– During the cleaning process, the polyimide protective coating is completely removed, mechanical cleaning of the capillary is not required, there is no risk of mechanical damage to the capillary.

– The operator's participation in the cleaning process is reduced to laying the capillaries on the object table and collecting the capillaries after cleaning.

– The expected level of defects during laser cleaning of capillaries is less than 1.0%, which is significantly lower than when using a torch flame to clean capillaries (about 10%).

– High cleaning speed: for simultaneous cleaning of 100 capillaries, it will take about 1 min, which is significantly less than when using a torch flame to clean capillaries (from 5 to 13 h).

– Laser cleaning is highly technological. Switching to other capillary sizes will have virtually no effect on the cleaning modes and the speed.

– UV LR-based cleaning allows processing of CS without the need for its rotation.

– Laser cleaning can be easily automated. During the process of cleaning capillaries, objective quality control of cleaning is carried out.

– Laser cleaning does not require any consumables.

– Laser cleaning is a safer technology compared to gas burner cleaning. The laser unit can be equipped with a local exhaust and a system for removing decomposition products. The operator is outside the cleaning zone. The operator does not come into contact with toxic polyimide decomposition products and laser radiation. The technology is fireproof.

The features of laser capillary cleaning technology in comparison with the features of capillary cleaning with a gas burner are presented in Tab. 2.

**Tab. 2.** Features of laser capillary cleaning technology in comparison with capillary cleaning technology using a gas burner

The results obtained show that cleaning capillaries using a pulsed UV laser is a promising and high-tech method.