

〈微光技术〉

微通道板高增益二次电子发射层制备研究

郝子恒^{1,2}, 李相鑫^{1,2}, 张 妮^{1,2}, 朱宇峰^{1,2}, 李 丹^{1,2}

(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: 提高微通道板 (Micro-channel Plate, MCP) 的综合性能一直都是器件使用性能提升首要解决的关键问题。纳米薄膜材料的发展及其制备技术的成熟为微通道板性能提升提供了契机, 使用原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD) 技术, 在微通道板的通道内壁生长一层 Al₂O₃ 薄膜作为高二次电子发射层, 以增强通道内壁的二次电子发射能力, 从而提升微通道板的增益性能。通过调节 ALD 沉积过程中的循环数, 腔室反应温度和前驱体反应时间, 分析工艺条件改变对 MCP 二次电子增益的影响。结果表明 ALD 沉积工艺参数对 MCP 二次电子增益有很大影响, 使用适当的工艺参数, 可得到具有高二次电子增益的 MCP。

关键词: 原子层沉积; 微通道板; 二次电子发射层

中图分类号: O484.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-8891(2018)11-1077-04

Preparation of High Gain Secondary Electron Emission Layer for Micro-channel Plate

HAO Ziheng^{1,2}, LI Xiangxin^{1,2}, ZHANG Ni^{1,2}, ZHU Yufeng^{1,2}, LI Dan^{1,2}

(1. Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China;
2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China)

Abstract: The overall performance of the MCP is always a key issue for device performance enhancements. Development of nano-film materials and mature preparation technology provide an excellent opportunity for the development of micro-channel plate. A layer of Al₂O₃ thin film was fabricated on the inner wall of MCP by ALD as the secondary electron emission layer. It can increase the secondary electron emission coefficient of channel walls, and the gain of micro-channel plate. The effect of different process conditions on the electron gain of MCP was analyzed by adjusting cycles, temperatures and reaction time of the ALD deposition process. The results show that the ALD process parameters have a great influence on the electron gain of MCP, and the MCP with high electron gain can be obtained by using the appropriate process parameters.

Key words: atomic layer deposition, micro-channel plate, secondary electron emission layer

0 引言

MCP 是一种具有高长径比结构的二维真空电子倍增器件, 其在微光器件中起光电子信号倍增、图像增强的作用^[1]。MCP 由结构层、功能层两部分组成, 如图 1 所示。结构层是微通道阵列结构基体; 功能层是为器件提供电子倍增功能的核心部分, 主要包括二次电子发射层、导电层和工作电极。

图 1 中与入射电子发生碰撞产生二次电子的膜层

是 MCP 的发射层, 其主要的作用是电子倍增; 在发射层和微通道阵列基体的中间部分是 MCP 的导电层, 导电层可影响 MCP 的体电阻特性, 其功能是补充发射层二次电子发射损失的电子; 通道两端的黑色部分是工作电极, 工作电极负责器件与外部电源的连通^[2-4]。

目前的研究和工程实际中, MCP 的微通道阵列是利用硅酸铅玻璃多纤维拉制 (Glass Multibiber Drew, GMD) 技术加工形成的。微通道阵列再经过氢还原处理, 使玻璃基体中的一部分 PbO 还原成游离态的 Pb。

收稿日期: 2017-10-26; 修订日期: 2018-11-06.
作者简介: 郝子恒 (1990-), 男, 工程师, 主要从事微通道板应用技术方面的研究。E-mail: sky619902303@gmail.com。

游离态 Pb 使得 MCP 具有一定的导电性, 形成 MCP 的导电层。氢还原的过程中基体表面有一部分游离态的 Pb 挥发并被氢气流带走 (Pb 的熔点较低为 323.5℃), 同时体内的 Pb 向表面扩散, 碱金属元素也随着向基体表面扩散。还原结束后, 表面的 PbO、K₂O 和 Na₂O 形成通道内壁的二次电子发射层^[5]。

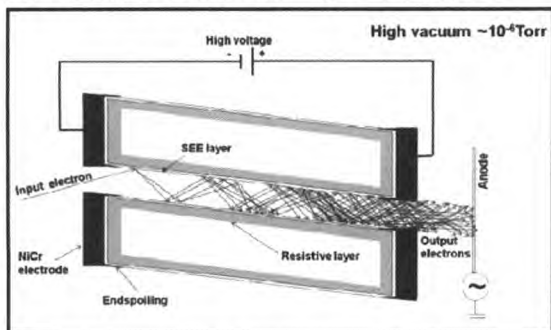


图 1 MCP 结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of MCP

MCP 功能层是在硅酸铅玻璃氢还原处理后形成的, 通道内壁起二次电子发射功能的 PbO、K₂O 和 Na₂O 都聚集在通道表面, 没有多余的碱金属氧化物提供二次电子发射, 无法进一步提高 MCP 的二次电子发射特性。而 MCP 在像增强器的应用中, 要求其具有高增益低噪声, 因此传统的 MCP 制备技术严重制约了性能的提升和改善, 需要研究可单独提高微通道板二次电子增益的方法。

在 MCP 通道内壁制备一层高二次电子发射系数材料的薄膜可有效解决上述问题, 然而 MCP 具有很高的深宽比, 一般的镀膜技术很难在通道内壁制备均匀、致密的薄膜。ALD 最主要的特点在沉积过程中的自限制性, 使前驱体和基底表面之间以原子层-原子层的方式重复生长, 因此能够在具有高深宽比的基底上制备具有良好的台阶覆盖和保形性的薄膜^[6]。

本文使用 ALD 技术在 MCP 的通道内壁制备一层一定厚度的高二次电子发射薄膜, 作为高二次电子发射层, 以提 MCP 的二次电子增益, 抑制噪声产生。并通过改变 ALD 循环数、反应温度和前驱体反应时间, 探究不同工艺条件对 MCP 通道内壁制备二次电子发射层的影响^[7]。

1 MCP 通道内壁制备氧化铝薄膜

MCP 二次电子增益与其二次电子发射层材料发射系数之间的关系如下:

$$G = \delta^n \quad (1)$$

式中: G 为 MCP 二次电子增益; δ 为发射层材料发射系数; n 为倍增级数, 试验 MCP 倍增级数大致为 11~13。所以发射层材料电子发射系数微小提高, 经过级

联倍增, 使 MCP 电子增益可以获得非常大的提升。

而且根据噪声公式:

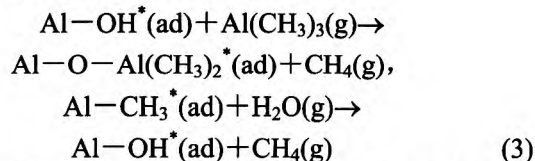
$$N_{Fm} = \frac{1}{F} \left(1 + \frac{1}{\delta_0} \right) \quad (2)$$

式中: N_{Fm} 为噪声因子; F 为 MCP 开口面积比; δ_0 为入射的一次电子碰撞 MCP 输入端的二次电子发射系数。在 F 不变的情况下, N_{Fm} 随 δ_0 的增大而减小。所以 MCP 的二次电子发射系数越大, 其电子增益越大, 有效抑制噪声产生。

Al₂O₃ 相比于碱金属氧化物具有更高的二次电子发射系数 ($\delta_{Al_2O_3} = 3.1$, $\delta_{PbO} = 2.1$, $\delta_{K_2O} = 2.15$, δ_{Na_2O}

$= 2.2$), 因此可以在 MCP 通道内壁制备 Al₂O₃ 薄膜作为二次电子发射层, 以此来提高 MCP 的二次电子增益^[8]。原子层沉积制备 Al₂O₃ 薄膜工艺非常成熟, 反应过程中副产物都为气态, 被氮气吹扫出反应腔室, 腔室中没有杂质残留, 保证 Al₂O₃ 薄膜生长均匀、致密^[9]。

ALD 沉积 Al₂O₃ 薄膜是使用三甲基铝 (Trinethylaluminum, TMA) 和 H₂O 作为反应前驱体, N₂ 作为载气, 沉积过程如图 2 所示。把 MCP 和 Si 陪片同时放入 ALD 设备反应腔, 首先以脉冲的形式向反应腔室通入前驱体 TMA, TMA 与通道内壁上的羟基发生反应, 生成 Al₂O₃ 和 CH₄; 反应达到饱和以后, 通入 N₂ 把反应生成的 CH₄ 和多余的前驱体 TMA 吹扫出反应腔; 完成第一个反应序列后, 通入前驱体 H₂O 并与反应生成的 Al-CH₃^{*} 发生反应, 为下一层 Al₂O₃ 的生成提供新的羟基; 反应达到饱和以后, 通入 N₂ 把反应生成的 CH₄ 和多余的前驱体 H₂O 吹扫出反应腔。这样便得到了单层的 Al₂O₃, 同时也为下一个反应循环提供了羟基。反应式如下:



式中: ad 表示表面吸附状态; g 表示气态。进行上述的一个循环会得到单层的 Al₂O₃ 薄膜, 因此可以通过控制循环数精确地控制薄膜厚度。

使用 ALD 在 MCP 通道内壁沉积 Al₂O₃ 薄膜过程中, 前驱体和载气的流量为 60 sccm, 反应腔压强为 300 Pa, 反应时间为前驱体发生自限制反应时间和前驱体抽气时间 (TMA 反应时间-TMA 抽气时间-H₂O 反应时间-H₂O 抽气时间)。实验所使用的 MCP 和陪片在实验前采用丙酮、乙醇、去离子水等超声处理。使用 MCP 综合性能检测装置测量 MCP 的二次电子增

益。通过使用 SEMILAB GES5E 椭偏仪测量陪片上 Al_2O_3 薄膜厚度, 来反应 MCP 通道内壁生长二次电子发射层厚度。

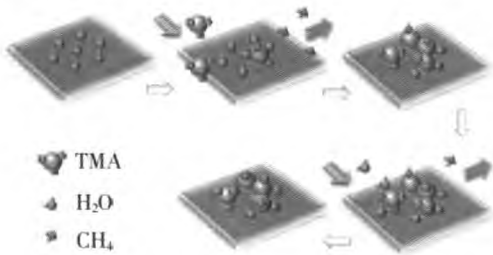


图2 ALD 工艺沉积 Al_2O_3 薄膜示意图

Fig.2 Schematic diagram of Al_2O_3 film deposited by ALD

2 结果与讨论

2.1 ALD 循环数对 MCP 增益的影响

ALD 的一个循环会得到单层的 Al_2O_3 薄膜, 所以可通过调节反应循环数来控制 MCP 二次电子发射层的生长厚度。为了探究 ALD 循环数对 MCP 二次电子增益的影响, 使用不同的循环数制备了 3 种发射层厚度的 MCP, 其二次电子增益测试结果如表 1 所示。

表1 不同循环数制备样品的测试结果

Table 1 Test results of prepared samples with different cycles					
Sample	Temperature	Time	Cycles	Thickness / Å	Gain
1	W_2	T_1	25	49	3640
2	W_2	T_1	50	93	3826
3	W_2	T_1	75	135	4243

通过实验数据对比可以看出, 在其它条件相同的情况下, 反应循环数越多, 通道内壁沉积 Al_2O_3 越厚, MCP 二次电子增益越高。MCP 二次电子发射过程可分为 3 个步骤: 第一步, 电子入射到发射层内部, 与其中的电子发生碰撞, 使电子由低能级受激跃迁到高能级; 第二步, 发射层内部受激发产生的次级电子向膜层表面进行输运。在此过程中, 经过与原子、自由电子和点阵缺陷的碰撞, 与离子发生复合, 次级电子的能量会发生损失; 第三步, 次级电子输运到发射层表面, 能克服表面势垒逸出到真空的次级电子就是二次电子^[10]。二次电子发射数与入射电子入射深度之间的关系如下:

$$\delta=\int n(x)f(x)dx$$

(4)

式中: x 为入射电子的入射深度; $n(x)$ 为一个入射电子产生的二次电子数; $f(x)$ 为发射层产生的二次电子能够输运到物体表面并逸出的概率。当 x 为发射层厚度时, δ 就是发射层可激发出二次电子的数量, 有资料表明该过程的有效范围为 $0\sim200\text{ Å}$ ^[11]。所以 ALD 生

长循环数越多, MCP 二次电子发射层越厚 ($0\sim200\text{ Å}$), 通过一次电子碰撞激发出来的二次电子越多, MCP 二次电子增益越大。

2.2 ALD 反应温度对 MCP 增益的影响

MCP 是电子倍增器件, 其二次电子发射层要具有高的致密性, 以减少次级电子向膜层表面输运过程的损失, 提高微通道板的二次电子增益。而 ALD 反应温度是提供原子层沉积反应前驱体所需的激活能量和帮助清除 Al_2O_3 薄膜形成过程中的多余反应物和副产物的关键因素, 所以选择的合理 ALD 反应温度至关重要的。为了探究 ALD 反应温度对 MCP 增益的影响, 通过改变 ALD 的反应温度制备了 4 种样品, 并对样品进行测量, 其测量结果如表 2 所示。

表2 不同反应温度制备样品的测试结果

Table 2 Test results of prepared samples with different temperatures					
Sample	Temperature	Time	Cycles	Thickness / Å	Gain
1	W_1	T_2	9	30	3280
2	W_1	T_2	17	54	4020
3	W_2	T_2	25	49	6234
4	W_2	T_2	50	93	7891

实验中 $W_1<W_2$, 可以算出在反应温度为 W_1 的条件下, 单循环的 Al_2O_3 薄膜厚度为 3.33 Å , 而反应温度为 W_2 时, 单循环的 Al_2O_3 薄膜厚度为 1.96 Å 。两种反应温度下, 单循环的 Al_2O_3 薄膜厚度相差很多, 这是由于 ALD 反应温度过高或者过低都会影响薄膜的成膜质量。反应温度过高, 前驱体可能发生分解, 分解的产物不能参与反应, 使反应速度降低, 甚至导致薄膜脱附^[12]; 反应温度过低, 多余的前驱体不易吹扫除净, 使得两种前驱体发生 CVD 式反应, 产生 Al_2O_3 颗粒夹杂到 Al_2O_3 薄膜, 使得薄膜增厚。通过对比样品 2、3 可看出, 它们的膜厚接近, 但是样品 2 的二次电子增益要低很多, 这是由于样品 2 的 Al_2O_3 薄膜中间夹杂 CVD 式反应产生 Al_2O_3 颗粒, 使得 Al_2O_3 薄膜致密性下降, 二次电子发射层质量变差, 导致 MCP 电子增益下降。所以适当提高 ALD 的反应温度, 可提高 MCP 发射层的致密性, 提高微通道板的二次电子增益。

2.3 前驱体反应时间对 MCP 增益的影响

Al_2O_3 薄膜作为 MCP 的二次电子发射层, 需要完全覆盖通道内壁, 以使 MCP 具有最大的倍增级数, 从而达到最大的二次电子增益。而反应时间是前驱体覆盖通道内壁并发生自限制反应所需的时间。所以前驱体反应时间是影响 MCP 二次电子增益的关键因素

之一。为了探究前驱体反应时间对 MCP 增益的影响,通过改变前驱体反应时间制备了 4 种样品,并对样品的增益进行测量,其测量结果如表 3 所示。

表 3 不同前驱体反应时间制备样品的测试结果

Table 3 Test results of prepared samples with different reaction time

Sample	Temperature	Time	Cycles	Thickness /Å	Gain
1	W_2	T_1	25	49	3640
2	W_2	T_1	50	93	3826
3	W_2	T_2	25	49	6234
4	W_2	T_2	50	93	7891

实验中 $T_1 < T_2$, 通过对比可以看出, ALD 反应时间长样品的二次电子增益要比同样条件下反应时间短的样品高很多。这是由于 MCP 具有很高的深宽比,前驱体需要有充足的时间进入通道,完全覆盖通道内壁,发生自限制反应。样品 1、2 在进行 ALD 沉积时前驱体的反应时间过短,前驱体未在通道内壁发生反应达到饱和就被吹扫出通道,使得一部分通道内壁没有沉积 Al_2O_3 薄膜,导致 MCP 的倍增级数减少, MCP 二次电子增益下降。所以适当提高 ALD 的反应时间,前驱体可完全覆盖通道内壁并发生自限制,使 MCP 通道内壁完全被发射层覆盖,以提高微通道板的二次电子增益。而反应时间也不易过长,过长会导致过多的前驱体无法参与反应,造成前驱体的浪费。

3 结论

本文利用 ALD 技术在 MCP 通道内壁制备一层 Al_2O_3 薄膜作为二次电子发射层,以提高 MCP 的二次电子增益,并分析了 ALD 的沉积循环数、反应温度和前驱体反应时间对 MCP 二次电子增益的影响。使用适当的 ALD 工艺参数,可得到具有高二次电子增益的 MCP,目前我们使用 ALD 技术在循环数为 50,腔室温度为 W_2 ,前驱体反应时间为 T_2 的条件下,在 MCP 通道内壁沉积一层均匀、致密、厚度为 93 Å 的 Al_2O_3 薄膜作为二次电子发射层,此 MCP 的二次电子增益最大为 7891。

参考文献:

[1] 黄钧良. 微通道板技术进展(一)[J]. 红外技术, 1994, 17(1): 37-41.

HUANG Juliang. Development of Micro-channel Plate Technology(1)[J]. *Infrared Technology*, 1994, 17(1): 37-41.

[2] Laprade B N. Advancement in microchannel-plate technology[C]// *SPIE/IS&T 1992 Symposium on Electronic Imaging: Science and Technology. International Society for Optics and Photonics*, 1992: 150-178.

[3] Adams J, Manley B W. The Mechanism of Channel Electron Myltiplication[J]. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 1966, B: 88-99.

[4] Butler I G, Norton T J, Airey R J, et al. Performance of a Large-area Micro-channel Plate Photon Counting Intensifier[C]//*SPIE's 1994 International Symposium on Optics, Imaging, and Instrumentation. International Society for Optics and Photonics*, 1994: 126-133.

[5] Mane A U, Peng Q, Wetstein M J, et al. A Novel Atomic Layer Deposition Method to Fabricate Economical and Robust Large Area Micro-channel Plates[C]//*SPIE Defense, Security, and Sensing. International Society for Optics and Photonics*, 2011: 80312H-80312H-7.

[6] George S M. Atomic Layer Deposition: An Overview[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 110(1): 111-131.

[7] 房丹, 唐吉龙, 魏志鹏, 等. 利用原子淀积 Al_2O_3 对 InP 光学稳定性的研究[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(12): 3386-3389.

FANG Dan, TANG Jilong, WEI Zhipeng, et al. Study on the Optical Stability of InP by Using Al_2O_3 in Atomic Layer Deposition[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(12): 3386-3389.

[8] Kanaya K, Ono S, Ishigaki F. Secondary Electron Emission from Insulators[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1978, 11(17): 2425.

[9] George S M, Ott A W, Klaus J W. Surface Chemistry for Atomic Layer Growth[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(31): 13121-13131.

[10] Scholtz J J, Dijkkamp D, Schmitz R W A. Secondary Electron Emission Properties[J]. *Philips journal of research*, 1996, 50(3): 375-389.

[11] Dekker A J. Secondary Electron Emission[J]. *Solid State Physics*, 1958, 6: 251-311.

[12] 杨永强, 段羽, 陈平, 等. 低温原子层沉积氧化铝作为有机电致发光器件的封装薄膜[J]. 发光学报, 2014(9): 1087-1092.

YANG Yongqiang, DUAN Yu, CHEN Ping, et al. Deposition of Al_2O_3 Film Using Atomic Layer Deposition Method at Low Temperature as Encapsulation Layer for OLEDs[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014(9): 1087-1092.