

文章编号: 1002-2082(2008)02-0161-05

酸蚀对微通道板电性能的影响

孙忠文, 黄永刚, 贾金升, 黄英, 刘淑慈, 刘辉, 李国恩

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘要: 采用扫描电镜(SEM)、卢瑟福背散射谱(RBS)、原子力显微镜(AFM)、能量色散谱仪(EDS)、照度计、微通道板测试台等分析表征手段,从微通道板皮料玻璃表面的成分、形貌和结构上,研究了酸蚀时间对微通道板电子增益、体电阻、噪声电流和电子图像等电性能的影响。研究结果表明:酸蚀时间显著影响微通道板的电性能,经酸蚀120 min后微通道板的电子增益和图像亮度达到最高值;随着酸蚀时间的增加,噪声电流相应增加,而体电阻降至一定值后保持相对的稳定。

关键词: 微通道板;酸蚀时间;电性能

中图分类号: TN223

文献标志码: A

Effect of acid etching on electrical performances of microchannel plate

SUN Zhong-wen, HUANG Yong-gang, JIA Jin-sheng, HUANG Ying,
LIU Shu-ci, LIU Hui, LI Guo-en

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Scanning electron microscope (SEM), Rutherford backscattering (RBS), atomic force microscope (AFM), energy dispersive spectrometer (EDS), photometer and microchannel plate (MCP) tester were used to investigate the effect of acid-etched time on electron gain, bulk resistance, noise current density, electron image brightness of MCP from the surface composition, morphology and structure of cladding glasses. The results show that the electrical performances of MCP is dependent on acid etching time. The electron gain and image brightness reach their maximum after the acid etching of 120 min. The bulk resistance reduces to a certain value and then keeps constant with the increase of the acid-etched time. The noise current density, however, increases with the etching time.

Key words: microchannel plate; etching time; electrical performance

引言

微通道板(micro-channel plate, MCP)是对二维空间分布的电子进行倍增的元件,由于其具有高增益、低噪声、高分辨率、宽频带、低功耗、长寿命及自饱和效应等特点,被广泛用于像管、光电倍增管、摄像管以及探测器等器件^[1-4]。鉴于铅硅酸盐玻璃

具有加工性能好,表面二次电子发射系数稳定,易于制得各种形状通道,被广泛用作MCP的皮料玻璃。目前,制作MCP的方法有实心法和空心法2种。实心法制作MCP的关键在于玻璃纤维是由可溶于酸的芯料玻璃棒套皮料玻璃管一并拉制形成,纤维排列成束并经高温熔合后切成板,再经酸蚀去

收稿日期:2007-11-27; 修回日期:2007-12-28

基金项目:国家“863计划”项目资助(2006AA03A208)

作者简介:孙忠文(1953—),男,浙江绍兴人,中国建筑材料科学研究总院高级工程师,主要从事玻璃纤维光学器件的研究开发工作。E-mail: boxian@cbmamail.com.cn

除芯玻璃而形成多孔结构;而空心法是直接将皮玻璃管拉制成空心的玻璃纤维。相比空心法,实心法制作的MCP其结构几何尺寸均匀,通道孔径易于控制且可实现小孔径制作,输入与输出端面研磨抛光工艺简单,抛光质量好,而且其通道更易于制作成弯曲形状,因此实际生产中采用实心法更为普遍。但实心法存在芯料玻璃和皮料玻璃选择匹配的问题,制作中必须使芯料玻璃能容易被腐蚀掉,而皮料玻璃须具备很好的抗酸蚀能力,并且芯料、皮料玻璃间不能相互渗透,其腐蚀过程更不能损害MCP的性能。因此,对于实心法,如何将芯料玻璃腐蚀干净,且不损害MCP性能是制作高性能MCP必须解决的重要课题。

目前,关于MCP皮料玻璃表面与性能关系的研究主要集中在玻璃界面结构和组成^[5-8]。在MCP的制作过程中,为形成表面具有二次电子发射能力的微通道,酸蚀去除芯料玻璃是关键工艺之一,其过程势必会影响内壁表面成分与结构,从而影响MCP性能,相关的研究报道也甚少。本文从成分与结构方面进行了研究,同时在微观上采用AFM对皮料玻璃表面酸蚀前后的形貌进行分析,结合微通道板的电子增益、体电阻、噪声电流和图像亮度等电性能,探讨酸蚀对其表面成分、结构、形貌的影响,及其与电性能的关系。

1 实验部分

1.1 样品制备

研究表明,MCP酸蚀过程受酸蚀时间、酸种、温度、浓度等多项因素的影响。在之前的实验研究中发现:如果选取一定浓度的酸溶液和酸蚀温度后,酸蚀过程主要取决于酸蚀时间。因此,本文着重研究不同酸腐蚀时间(30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min)下所制得的MCP样品。在MCP样品的制备过程中,皮料玻璃选用 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ 玻璃,芯料玻璃选用 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2$ 玻璃,其主要制备工艺过程:单丝拉制→复丝拉制→压屏→切割、研磨、抛光→酸蚀→烧氢还原→镀电极→样品。其中,酸蚀去除芯料玻璃的具体工艺过程如下:

1) 将经研磨、抛光后的MCP毛坯用丙酮进行清洗,除去污物;

2) 将干净的毛坯放在硝酸溶液中恒温静置搅拌,酸蚀去除芯料玻璃;

3) 将酸蚀过的MCP放在新的硝酸溶液中进行

行超声波处理,除去通道中残余的芯料玻璃和沉淀物;

4) 用有机溶剂进行脱水处理后,在恒温干燥箱烘干,取出供氢还原。

通过上述制备工艺过程,获得MCP样品的结构参数如表1所示。

表1 MCP样品结构参数

Table 1 Structure parameters of MCP samples

长径比	40 : 1
通道直径	8 μm
中心距	10 μm
通道倾角	6°
通道板有效直径	18 mm
通道板直径	25 mm

另取微通道板皮料玻璃,经研磨、抛光制成10 mm×10 mm×1.0 mm平板状样品,将皮料玻璃片经不同酸蚀时间(30 min和60 min)、相同的硝酸溶液浓度(5.6 mol/L)和温度(40℃),静置搅拌酸蚀,分别制得所需样品。

1.2 表征方法

对于不同酸蚀时间下所制得的MCP样品,分别利用SEM和EDS分析MCP截面的结构和特征点的成分。同时,用MCP测试台测定样品的电子增益、体电阻、噪声电流;用照度计测定电子图像亮度值;用RBS和AFM对酸蚀前后平板状皮料玻璃样品表面成分、形貌与粗糙度进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微通道内壁表面结构与成分

从图1(a)的截面图可以看出,微通道在酸蚀30 min后,有未完全通的单通道。从截面图中取特征点A测定其EDS图谱,从图谱中可明显看出通道内壁表面成分中还有只存在于芯料玻璃中的镧(La)元素,可认为是过短的酸蚀时间不能完全洗除芯料,且未洗净的芯料集中在通道的中部,这同酸蚀实验过程中所观察的现象是一致的。从图1(b)的截面图中也可以看出经60 min酸蚀后的通道仍有残留的芯料玻璃,且特征点B的能谱与30 min酸蚀后的能谱图非常相似,峰位、峰值相近,La等元素仍被探测到,只是其重量百分比(wt%)从2.56%下降至0.27%。经90 min和120 min酸蚀后的通道干净,内壁光滑,如图1(c)和1(d)所示。从特征点的能谱图中也未探测到芯料

玻璃特征成分La元素。我们知道,芯料玻璃只是作为一种易于酸蚀且不产生沉淀和溶胶的支撑料,它的存在会影响皮料玻璃表面的物理和化学性能,甚至导致MCP失去电子倍增的功能,因此,成品的MCP应没有芯料玻璃残余。

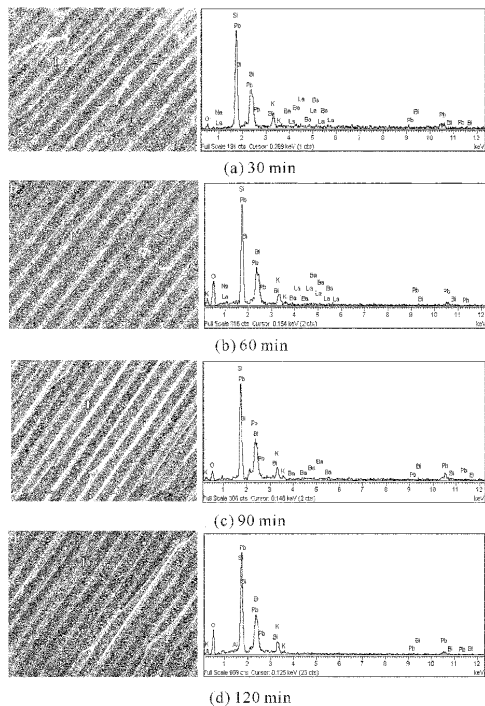


图1 不同酸蚀时间的MCP截面SEM和EDS图

Fig. 1 SEM and EDS images of MCP section treated at different acid-etched time

从以上结构和成分的分析来看,MCP内壁表面结构与成分随酸蚀时间的变化而变化,酸蚀时间越长,芯料玻璃成分越少,直到洗净为止。另外,EDS的检测结果显示,洗净的通道内壁表面成分主要由O, Si, Pb, Bi和K组成。其含量(wt%) : Si为(25~30)%、O为(20~30)%、Pb为(30~40)%、Bi为(4~10)%、K为(6~10)%、Na<0.5%。其中表面K元素的含量远高于体内的3.7%,K对MCP性能的影响机制值得进一步探讨。

2.2 皮料玻璃表面酸蚀前后的形貌与成分

MCP皮料玻璃样品酸蚀前后表面形貌的变化如图2所示。从图中可以发现,样品表面存在针形的岛状颗粒。经酸蚀后岛状颗粒更为明显,“岛”有变高的趋势。我们认为这种颗粒可能是皮料玻璃本身结构的不均匀性造成的。从粗糙度的分析来看,

未处理时的均方根粗糙度 $R_{ms}=1.68\text{ nm}$,算术平均粗糙度 $R_a=1.219\text{ nm}$,经30 min处理后的 $R_{ms}=2.098\text{ nm}$, $R_a=1.440\text{ nm}$,而经60 min酸蚀后, $R_{ms}=8.234\text{ nm}$, $R_a=4.182\text{ nm}$,玻璃表面的 R_{ms} 和 R_a 随酸蚀时间的延长而增加。我们知道,MCP电子增益主要取决于皮料玻璃的二次电子发射系

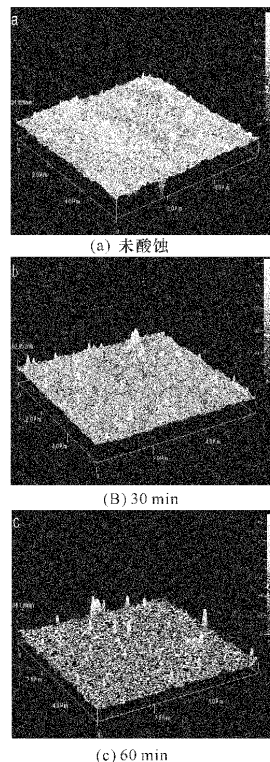


图2 不同酸蚀时间的皮料玻璃表面AFM图

Fig. 2 AFM images of cladding glass surface treated at different acid-etched time

数(δ),且玻璃平面的光滑程度对 δ 有重要的影响。焦保定^[9]研究发现空心法制得的MCP的通道表面光滑度较实心法要好,因此空心法制得的MCP增益特性更好。一般来说光滑平面较粗糙平面具有更高的 δ ^[10]。因此,为获得理想的通道内壁表面质量,一是需要提高皮料玻璃自身的结构、成分的均匀性和化学稳定性;二是严格控制酸蚀工艺,避免腐蚀过度而破坏表面的光洁度。

图3是对皮料玻璃表面酸蚀前后的RBS谱进行计算机拟合解谱后得到的表面Si, Pb, Bi等主要元素含量随深度的分布图。我们知道,玻璃表面层中元素的含量随深度不同而不同,如果将表面层分

成若干层,不同层的厚度和元素含量不一样,将这些参数代入模拟程序中,并不断修正参数,直至模拟谱与RBS实验谱一致,这时的参数即为层的厚度和元素含量。从图3可知,随着酸蚀时间的延长,酸蚀深度加深,每层厚度相应增加。酸蚀后在玻璃表面形成富硅层,在本实验工艺中,其厚度可达(30~100)nm,随着深度的增加硅含量逐渐减小,而表面铅铋元素含量的变化与硅元素相反。资料表明,铅玻璃二次电子逸出深度约为3.3 nm^[1],因此富硅层是MCP二次电子发射层,SiO₂的 δ 值($\delta=3.1\sim 3.2$)较大,由于氧化物玻璃的 δ 值遵守加和法则,因此,硅含量多少影响 δ 值。在MCP制作过程中,在彻底洗净芯料玻璃后,一般再适时地延长酸蚀时间,有利于获得高 δ 的富硅层,从而提高MCP的二次电子增益。

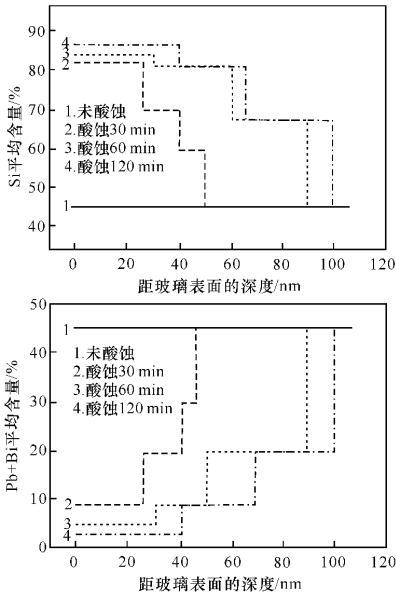


图3 皮料玻璃表面Si和Pb+Bi含量深度分布
Fig. 3 Si and Pb+Bi of different depth in surface of cladding glass

2.3 酸蚀过程与电性能的关系

我们测定了MCP的电子增益、图像亮度、体电阻和暗电流密度随不同酸蚀时间的变化趋势,如图4所示。从电子增益与酸蚀时间的关系中发现,经120 min酸蚀后的增益值达到最大值,如再延长酸蚀时间对增益无益。亮度值与电子增益随酸蚀时间的变化趋势一致,增益高亮度值亦高;从电阻与酸蚀时间的关系中可以发现体电阻在芯料洗净后随

时间的变化不大,一般在100 M Ω 左右,而芯料玻璃未洗净的MCP表现出较大的体电阻。这主要是由于未洗通的或是未洗净的通道内壁不易经氢还原形成含铅、铋的导电层,从而增加了电阻。洗净后,经同一还原工艺处理的体电阻相差不大。我们认为,当皮料玻璃组分一定后微通道板体电阻的大小主要取决于氢还原过程。暗电流密度表明本底噪声的大小,随着酸蚀时间的延长,在未形成微通道时,噪声主要来自本底噪声。形成微通道后,过长的酸蚀时间不利于获得低噪声的微通道板。

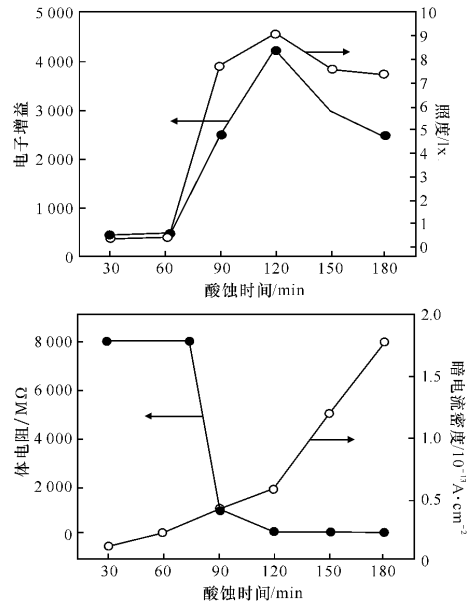


图4 不同酸蚀时间的MCP电子增益、亮度、体电阻和暗电流密度

Fig. 4 Electron gain, image brightness, bulk resistance and noise current density of MCP treated at different acid-etched time

在本实验MCP制作中,选择120 min作为最佳的酸蚀时间,这不仅可以从酸蚀时间与电性能的关系中得以证明,还可以从微通道截面结构、成分以及皮料玻璃酸蚀表面形貌的变化得以说明。在结构上,从上述的分析中可得知:酸蚀90 min后,其通道内壁洁净,无残留芯料玻璃;在成分上,一般酸蚀时间在90 min的基础上延长至120 min,这样有利于在皮料玻璃表面形成高 δ 值的富硅氧层,形成主要含Pb,Bi的导电层,前者影响电子增益,后者影响体电阻。此外,适量过度酸蚀还利于在表面形成主要含K,Na的碱离子层,根据A. M. Then^[7]

的MCP理想表面结构模型,表面碱离子的存在不仅有利于表面二次电子发射,而且稳定的碱离子浓度可抑制增益的衰减。其原因主要在于碱离子是正电性离子,会引起表面势垒的下降,降低有效电子亲和力,电子更易从表面逸出,从而增加 δ 值;从皮料玻璃酸蚀表面的形貌来看(见图2所示),酸蚀时间长的玻璃表面粗糙度增加,这对于MCP的性能不利。一是粗糙的表面不利于二次电子的发射。在同一种材料和相同的一次电子能量的前提下,粗糙表面的 δ 值较光滑表面小。这可能是部分逸出的二次电子可再次被原物质吸收所致;二是经酸蚀后的通道表面是一种活性表面,其表面积大,粗糙的表面更容易被气体吸附而污染,未能除去的气体分子在工作电压下容易电离,产生离子反馈源,增加MCP本底噪声。正如图4中暗电流密度与时间关系所示,如果延长酸蚀时间分别至150 min和180 min,其电子增益并不会随之提高,反而增加了通道的暗电流密度,从而提高了噪声。因此,当微通道洗净后,延长酸蚀时间的长短必须根据微通道板皮料玻璃化学组成、化学稳定性及微通道板电性能予以综合考虑而确定。

3 结论

酸蚀是MCP制作过程中微通道形成的关键工艺。通过对酸蚀的研究,可以得到以下结论:1)酸蚀直接作用MCP内壁表面的结构、成分和形貌,间接导致MCP性能的变化。最优的酸蚀工艺有利于得到高增益、低噪声的MCP。在本实验工艺中,当酸蚀时间为120 min时,MCP可获得理想的电性能;2)MCP皮料玻璃表面经酸蚀后出现针形岛状颗粒,随着酸蚀时间延长,表面粗糙度增加,暗电流密度相应增加。因此,MCP皮料玻璃本身的化学稳定性以及内部结构和成分的均匀性对于制造高性能的MCP也不容忽视。

参考文献:

[1] LAPRADE B N, DYKSTRA M W, FRANCIS L. Development of an ultrasmall-pore microchannel plate for space sciences application[J]. SPIE,1996, 2808:72-85.

[2] SIEGMUND O H W, GUMMIN M A, SASSEEN T, et al. Microchannel plates for the UVCS and SUMER instruments on SOHO satellite[J]. SPIE, 1995, 2518:344-355.

[3] 刘术林, 李翔, 邓广绪, 等. 低噪声, 高增益微通道板的研制[J]. 应用光学 2006, 27(6):552-557.
LIU Shu-lin, LI Xiang, DENG Guang-xu, et al. Development of low-noise, high-gain microchannel plate[J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(6): 552-557. (in Chinese)

[4] 潘京生. 三代像增强器用微通道板的改进与发展[J]. 应用光学, 2006, 27(3): 211-215.
PAN Jing-sheng. Development of microchannel plate used for 3rd generation image intensifier[J]. Journal of Applied Optics, 2006, 27(3): 211-215. (in Chinese)

[5] YI J L, YU K M. Surface study of semiconducting glass using ion beam[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 263/264: 416-421.

[6] RAJOPADHYE N R, BHORASKAR S V. Electron emission properties of Pb and Bi containing glasses[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1988, 105: 179-184.

[7] THEN A M, PANTANO C G. Formation and behavior of surface layers on electron emission glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 120: 178-187.

[8] GRUNTMAN M A. New approach to the study of microchannel-plate-sensitive surface[J]. SPIE, 1990, 1344:210-216.

[9] 焦保定. 一组微通道板用玻璃材料的研制[C]. 北京: 国家科委夜视技术专家组《夜视技术文集》编辑部, 1982.
JIAO Bao-ding. Development of the glass compositions for MCP[C]. Beijing: Night Vision Technology Expert Group of National Science Committee, Night Vision Technical Proceeding Editorial Department, 1982. (in Chinese)

[10] HILL G E. Proc. 6th symp. on photo-electronic image device London[M]. New York: Academic Press, 1976:153-165.

[11] FRASER G W. The ion detection efficiency of microchannel plates[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 215:13-21.