

原子层沉积法制备微通道板发射层的性能

丛晓庆, 邱祥彪, 孙建宁, 李婧雯, 张智勇, 王 健

(北方夜视技术股份有限公司, 江苏 南京 211106)

摘 要: 随着微通道板的不断发展与完善, 通过改善传统工艺提升其性能越来越困难, 开发提升微通道板性能的新技术迫在眉睫。纳米薄膜材料的发展及其制备技术的成熟为微通道板的发展提供了契机, 利用原子层沉积技术在通道内壁沉积一层氧化铝纳米薄膜, 作为二次电子发射功能层, 可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。通过优化原子层沉积工艺参数可以在微通道板的通道内壁沉积厚度均匀的氧化铝薄膜。研究表明, 微通道板增益随沉积氧化铝厚度的变化而变化, 在氧化铝厚度为 60 cycles 时, 施加偏压 800 V 时增益可达 56 000, 约为正常微通道板增益的 12 倍。

关键词: 微通道板; 原子层沉积; 氧化铝纳米薄膜; 二次电子发射层

中图分类号: TN223 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0916002

Properties of microchannel plate emission layer deposited by atomic layer deposition

Cong Xiaoqing, Qiu Xiangbiao, Sun Jianning, Li Jingwen, Zhang Zhiyong, Wang Jian

(North Night Vision Tech. Corp. Ltd., Nanjing 211106, China)

Abstract: With continuous development and improvement of the microchannel plate production technology, it becomes more and more difficult to enhance its performance by improving traditional crafts. New technologies and new crafts of microchannel plate need to be developed urgently. Development of nano film material and mature preparation technology provide an excellent opportunity for the development of microchannel plate. The channel inner walls are deposited with layer of alumina nano film as secondary electron emission layer by using atomic layer deposition technology, it can increase the secondary electron emission coefficient of channel walls as well as the gain of microchannel plate. The alumina nano films can be deposited in the channel inner walls uniformly with optimized process parameters. The results show that microchannel plate gain changes with alumina thickness, especially it will achieve a high gain up to 56 000 which is about 12 times the gain of normal microchannel plate when the bias voltage is 800 V and the alumina thickness is 60 cycles.

Key words: microchannel plate; atomic layer deposition; alumina nano films; SEE layer

0 引言

微通道板 (Microchannel Plate, MCP) 是由许多 ($10^4 \sim 10^7$) 个通道电子倍增器 (Channeltron Electron Multiplier, CEM) 组成的结构紧凑的两维阵列, 具有体积小、质量轻、增益高、噪声低、均匀性好、空间分辨率高、时间响应快等优点, 广泛应用于夜视技术、空间技术、光学仪器、光电子学仪器、辐射探测仪器等多种领域, 是一种非常重要的电子倍增器件^[1]。自 MCP 投入使用以来, 一直在不断的发展和完善, 基于传统工艺的改善来提升铅硅酸盐 MCP 的性能越来越困难, 人们开始把目光转向了各种新技术, 希望可以推动 MCP 的革命性创新。对于微通道板下一步的发展方向, 世界范围内的研究机构进行了大量的研究, 提出了多种新型微通道板包括工艺极其复杂的弯曲通道微通道板、借助成熟的半导体工艺发展的硅微通道板、体导电玻璃微通道板、阳极氧化铝微通道板等, 但是由于种种原因, 这些新型的微通道板没有能够进行大规模批量生产, 微通道板性能的提升依然还是基于铅硅酸盐玻璃材料进行改善。

随着纳米材料科学的发展, 各种新材料新技术层出不穷, 其中一种先进镀膜技术为微通道板的研制增添了助力: 原子层沉积技术 (Atomic Layer Deposition, ALD)。原子层沉积是一种特殊的化学气相沉积方法, 通过将气相前驱体脉冲交替地通入反应腔并在基底上化学吸附并反应而形成沉积膜, 其反应属于自限制性反应, 即当一种前驱体与另一种前驱体反应达到饱和时, 反应自动终止。原子层生长的自限制性特点使其制备的薄膜具有厚度精确可控、表面均匀性好、保形性优、可在高深宽比沟槽以

及通道内沉积等特点, 目前在科研以及商业生产上得到了广泛的应用^[2-3]。将原子层沉积技术应用用于 MCP 的制作中, 在 MCP 通道内壁沉积一层具有高二次电子发射系数的氧化铝(Al_2O_3)材料来增强 MCP 发射层的性能, 以此来提升微通道板的增益, 设计结构如图 1 所示。

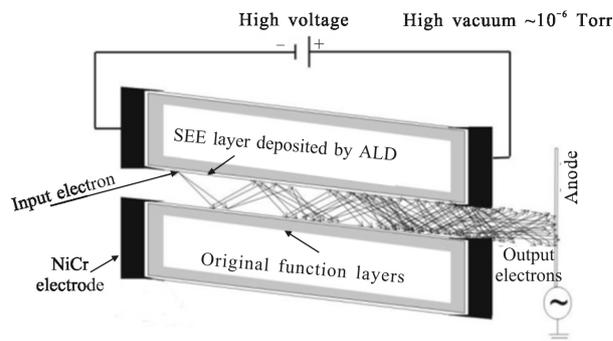


图 1 使用 ALD 技术制作的 MCP 结构示意图

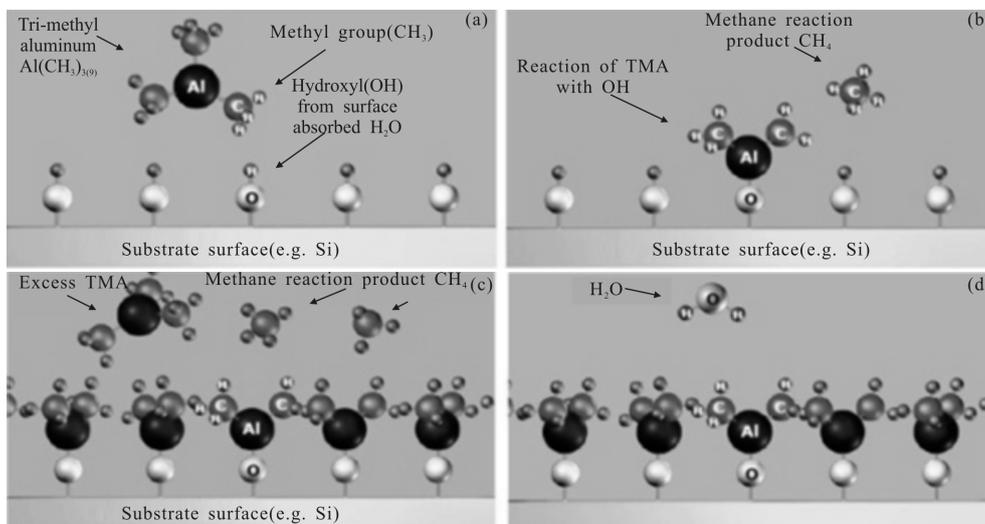
Fig.1 Structure of MCP with ALD

1 原子层沉积技术在大长径比通道内壁制备氧化铝薄膜

使用三甲基铝 (Trimethylaluminum, TMA) 和水反应沉积氧化铝是一种最典型的原子层沉积过程, 通过控制循环的过程即可以控制氧化铝薄膜以单层原子沉积的方式生长, 每个循环沉积的厚度大约为 0.1 nm, 通过控制循环数来精确控制厚度^[4-5]。反应过程中的两个自限制半反应的反应方程式如下:



具体的反应过程如图 2(a)~(f) 所示。



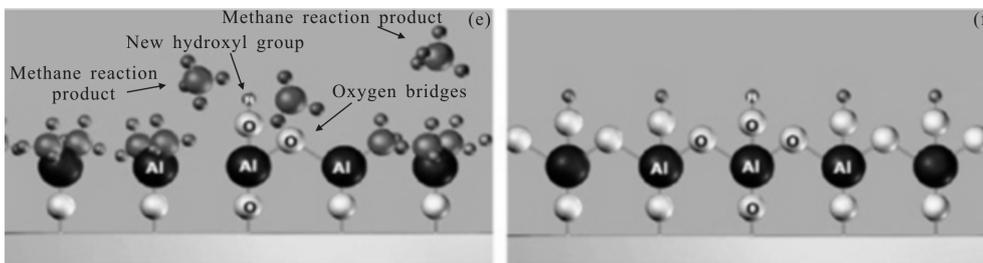


图 2 ALD 沉积 Al_2O_3 的反应原理示意图

Fig.2 Schematic illustration of an ALD deposition Al_2O_3 reaction cycles

原子层沉积技术制备氧化铝过程中的两个半反应具有饱和性、自限制性,在曲面、通道等复杂表面沉积薄膜具有独特的优势:膜层质量高,厚度均匀性好,覆盖率极高。因此原子层沉积技术在大长径比通道内壁沉积薄膜具有很大的优势,目前在理论和实验上均有详细的研究成果报道^[6-8],主要研究了影响镀膜深度的因素以及在通道内不同深度处内壁上沉积薄膜厚度的均匀性,工艺参数选择不恰当甚至会无法将沉积膜贯穿整个通道。

Gaspard Pardon^[8]等人研究了使用原子层沉积技术在 85 nm 孔径的阳极氧化铝(AAO)密集孔洞内沉积 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜,模型如图 3 所示,研究表明,沉积薄膜能进入通道的深度正比于脉冲时间的 1/2 次方,极限情况下,长径比为 5000 时,通过调整原子层沉积的脉冲及清洗时间能够在通道内壁沉积连续的贯穿薄膜,根据其研究成果并综合考虑其他文献报道的结果^[6-10],使用原子层沉积方法在 MCP 通道内壁沉积薄膜的优化参数: $\text{TMA}/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2=0.25\text{ s}/10\text{ s}/0.7\text{ s}/15\text{ s}$,反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,使用此条件在 MCP 通道内壁上沉积一层氧化铝之后使用电子束蒸镀的方法在输入输出面镀 NiCr 电极,测试 MCP 的增益。

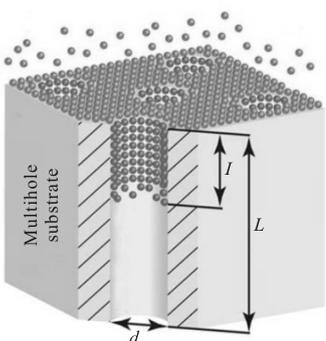


图 3 通道内壁 ALD 沉积薄膜模型示意图^[8]

Fig.3 Schematic illustration of the film deposition model in microchannel inner wall by ALD^[8]

2 实验结果与讨论

通过实验研究了原子层沉积技术沉积氧化铝纳米薄膜的性能,主要是在通道不同深度处沉积薄膜的完整性与厚度均匀性以及表面粗糙度,这些因素均会影响 MCP 的增益以及其他性能。随后重点研究了沉积氧化铝的厚度对 MCP 增益的影响,并基于氧化铝薄膜对通道内壁二次发射产额的影响对测试结果做出理论分析。通过测试 MCP 增益随电压的变化,得出 MCP 板压的最佳使用范围并提出下一步的改进方向。

2.1 原子层沉积氧化铝性能表征

对于通道内壁镀膜,薄膜覆盖完整性与均匀性非常重要,选取镀膜后的 MCP,制作通道断面,使用扫描电子显微镜对沉积膜层进行测试。测试结果如图 4 所示。

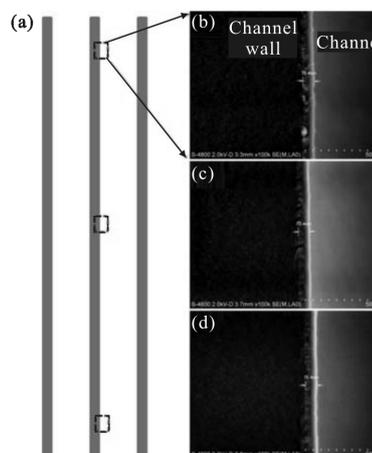


图 4 MCP 通道剖面图

Fig.4 Cross-sectional views of MCP channel

因为 MCP 基底与制备的 Al_2O_3 薄膜之间没有明显的界限,为了测试在通道内壁镀膜的均匀性,在

MCP 基底上沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 结构, 制作截面进行测试。图 4(a)是通道截面示意图, 在同一条通道的三个不同位置处进行膜厚的测试, 位置如图 4(a)中的虚线框区域所示, SEM 测试结果如图 4(b)~(d)所示, 厚度分别为 75.4 nm、73.4 nm、75.4 nm, 测试膜厚的差别已经与测试设备的测试精度相当。测试结果表明, 薄膜的完整性非常好, 并且通道不同深度处内壁上的薄膜厚度不均匀性也很小。

通道内壁的粗糙度对 MCP 的各项性能的影响都比较大, 使用原子层沉积技术制备氧化铝薄膜也需要重点关注所镀膜层的粗糙度。因为 MCP 通道是圆形穿孔, 给测试粗糙度带了很大的不便, 在 MCP 沉积氧化铝的同时在反应腔内放入了硅片作为参考, 沉积膜层厚度为 60 cycles, 使用 Asylum Research Cypher 原子力显微镜对硅片上沉积的氧化铝进行表征, 表面形貌如图 5 所示, 测试区域范围为 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$, 其表面均方根粗糙度 $\text{RMS}=192\ \text{pm}$, 与硅片基底基本一致。沉积氧化铝膜层基本不会影响到硅片表面的粗糙度, 对于初始粗糙度在亚纳米级别的 MCP 基底, 镀膜过程不会造成通道内壁粗糙度的显著增加, 氧化铝是一种适合制作 MCP 发射层的材料。

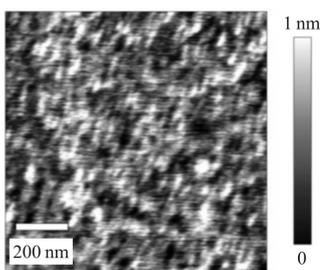


图 5 硅片上 ALD 沉积 60 cycles Al_2O_3 的表面图

Fig.5 Surface morphology of a 60 cycles Al_2O_3 deposited by ALD on Si substrate

2.2 MCP 增益测试结果分析

使用 ALD 在通道内壁沉积 Al_2O_3 的 MCP 性能与 Al_2O_3 的厚度有着直接的关系, 研究了不同厚度的 Al_2O_3 对于 MCP 增益性能的影响, 在同一批 MCP 上分别沉积了一系列不同厚度的 Al_2O_3 , 使用电子束蒸镀在 MCP 两端镀 NiCr 电极后测试其电流增益。MCP 测试电流增益的原理图如图 6 所示, 在真空条件下, 电子枪产生电子流, 经过电子透镜之后入射至

MCP 的输入端, 输入电流为 i_1 , MCP 两端加高压, 在 MCP 内部形成近似平行于通道的轴向电场, 输入电子进入到 MCP 内部之后, 在电场的作用下加速并撞击到通道内壁产生一定数量的二次电子, 二次电子继续在电场的作用下加速并撞击内壁, 形成连续不断的级联倍增过程, 最终从 MCP 的输出端飞出, 在外加电场的作用下由收集极接收, 测试出输出电流 i_2 , 电流增益 $=i_2/i_1$ ^[11]。

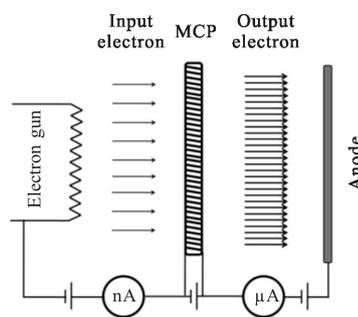


图 6 MCP 电流增益测试原理图

Fig.6 Principle diagram of testing MCP current gain

施加于 MCP 两端的电压为 800 V, 测试通道内壁沉积不同厚度 Al_2O_3 的 MCP 电流增益, 结果如图 7 所示, MCP 的增益随着沉积 Al_2O_3 厚度的增加而增加, ALD 沉积的 Al_2O_3 与正常 MCP 的发射层材料相比有更高的二次电子发射系数^[12], 电子撞击到沉积了 Al_2O_3 的 MCP 通道内壁上时, 二次发射产额更高, 经过级联倍增, 增益可以获得非常大的提升。正常的 MCP 增益为 4652, 沉积 20 cycles Al_2O_3 的 MCP 增益为 24550, 沉积 60 cycles Al_2O_3 时增益为 56716, 分别是初始增益的 5.3 倍、12.2 倍, 使用 ALD 在通道内壁上沉积 Al_2O_3 材料对于提升 MCP 的增益非常有效。

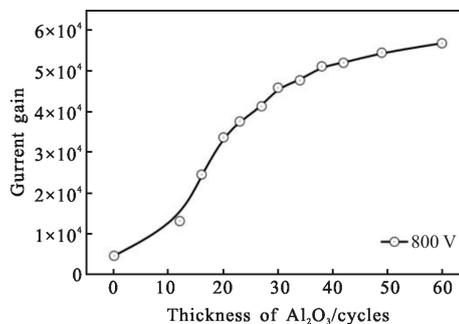


图 7 MCP 增益随 Al_2O_3 厚度的变化曲线

Fig.7 MCP gain vs the thickness of Al_2O_3

为了研究 ALD 在通道内壁沉积 Al_2O_3 对于增加

发射层二次发射产额的作用,做一个简单的模拟,试验基底 MCP 倍增级数大致为 11~13,以理想情况计算,二次发射产额为 n 时,倍增级数为 m ,则增益 G 为:

$$G=n^m \quad (3)$$

对于实验中使用的 MCP 基底, m 约为 11~13。如图 8 所示,对于不同的倍增级数 11、12、13,增益随二次发射产额变化的规律基本一致,以典型的 12 级倍增为例,平均二次发射产额为 2 则增益为 4 096,而当二次发射产额获得稍许增加至 2.3 时,增益激增至 21 914,二次发射产额增加至 2.5,则增益提升至 59 605,分别是提升至 5.4~14.5 倍,二次发射产额的微小变化便可以将 MCP 的增益大幅提升。从实际测试数据中可以看出,MCP 增益随发射层厚度的增加而增加,并且与理想模型中增益随二次发射产额呈指数型变化的规律不同,分析其原因有两个:首先,随着通道内壁沉积 Al_2O_3 厚度的增加, Al_2O_3 薄膜中发射二次电子的几率增加,而在 Al_2O_3 薄膜之下原有的 MCP 发射层发射二次电子的几率减小,所以总的二次发射产额随所沉积 Al_2O_3 厚度不是一种简单的线性关系;另外一个重要原因,MCP 增益很大的时候,输出电流的大小受 MCP 通道内壁上的传导电流的限制,输出电流超过传导电流的 5~10%之后,MCP 工作在增益非线性区间,所以测试到的增益也会相应地降低。

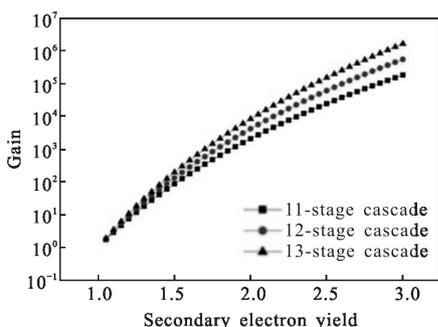


图 8 MCP 增益随二次电子发射系数的变化曲线

Fig.8 Corresponding relationship curves of the gain vs the secondary electron emission coefficient

2.3 镀 Al_2O_3 薄膜 MCP 最佳工作电压

对于通道内壁沉积 Al_2O_3 薄膜的 MCP,测试其增益随 MCP 两端所加电压的变化,选取沉积氧化铝薄膜厚度为 25 cycles 以及 60 cycles 的 MCP,对比组

为正常 MCP。测试结果如图 9 所示,沉积 Al_2O_3 薄膜的 MCP 增益随所加电压的变化呈同一种规律,在低电压段大致呈指数型增加,当电压到 800 V 之后,增益开始趋于平坦,而正常 MCP 增益在电压小于 1 000 V 之前随电压的增加基本上呈指数型增加,分析其原因,应该与上文提到的输出电流增大,超过了 MCP 的线性工作范围,所以存在一个输出电流饱和的问题。沉积氧化铝薄膜的 MCP 最佳工作电压应该在 800 V 左右,提升其电压使用范围从而达到更高的增益需要下一步将 MCP 的体电阻降低,提升传导电流。

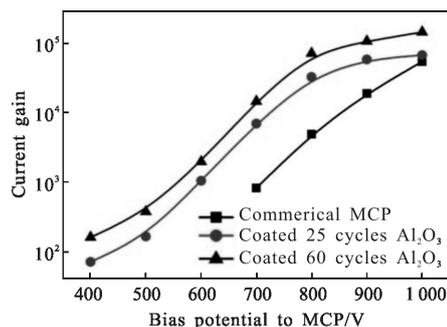


图 9 增益与 MCP 所加偏压的关系曲线

Fig.9 Gain vs bias potential for MCP

3 结论

使用原子层沉积技术在 MCP 通道内壁沉积氧化铝纳米薄膜功能层,作为正常 MCP 发射层的补充,提升通道内壁的二次电子发射能力,实验结果表明,使用原子层沉积技术沉积氧化铝薄膜的 MCP 相比于正常的 MCP 增益更高,在 800 V 的电压下,增益提升约 12 倍,原子层沉积技术是一种有效提升 MCP 增益性能的方法。通道内壁沉积氧化铝的 MCP 最佳工作电压在 800 V 左右,更高的电压会使 MCP 工作在线性非线性区间,下一步工作可以通过调整 MCP 的体电阻来增加 MCP 的工作电压范围及其动态范围。

参考文献:

[1] Joseph Ladislav Wiza. Microchannel plate detectors[J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1979, 162: 587-601.
 [2] Leskelä M, Ritala M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 409(1): 133-146.
 [3] Markku L, Mikko R. Atomic layer deposition chemistry:

- recent developments and future challenges [J]. *Angewandte Chemie*, 2003, 42(45): 5548–5554.
- [4] George S M. Atomic layer deposition: an overview [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111–131.
- [5] Ritala M, Kukli K, Rahtu A, et al. Atomic layer deposition of oxide thin films with metal alkoxides as oxygen sources [J]. *Science*, 2000, 288(5464): 319–321.
- [6] Gordon R G, Hausmann D, Kim E, et al. A kinetic model for step coverage by atomic Layer deposition in narrow holes or trenches [J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2003, 9 (2): 73–78.
- [7] Adomaitis, Raymond A. A ballistic transport and surface reaction model for simulating atomic layer deposition processes in high-aspect-ratio nanopores[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2011, 17(10–12): 353–365.
- [8] Gaspard P, Gatty H K, Göran S, et al. Pt–Al₂O₃ dual layer atomic layer deposition coating in high aspect ratio nanopores[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(1): 284–288.
- [9] Elam J W, Routkevitch D, Mardilovich P P, et al. Conformal coating on ultrahigh-aspect-ratio nanopores of anodic alumina by atomic layer deposition [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(18): 3507–3517.
- [10] Kucheyev S O, Biener J, Baumann T F, et al. Mechanisms of atomic layer deposition on substrates with ultrahigh aspect ratios [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(3): 943–948.
- [11] Liu Shulin, Deng Guangxu, Yan Cheng, et al. Experiment research on relation between MCP gain and electron energy while first collision [J]. *Infrared Technology*, 2011, 33(6): 354–356. (in Chinese)
刘术林, 邓广绪, 严诚, 等. MCP 增益与首次碰撞时电子能量关系的试验研究 [J]. 红外技术, 2011, 33 (6): 354–356.
- [12] Gao Xiumin, Cai Chunping. Secondary electron emission coefficient of MCP glass. [J]. *Journal of Applied Optics*, 1998, 4: 9–17. (in Chinese)
高秀敏, 蔡春平. 微通道板玻璃的二次电子发射系数[J]. 应用光学, 1998, 4: 9–17.