文章编号:1002-2082(2011)05-0960-07

硅微通道板的研究进展

黄永刚,黄　英,张　洋,刘　辉,李国恩

(中国建筑材料科学研究总院,北京 100024)

摘　要:基于微通道板(microchannel plates, MCP)高性能与绿色制造的要求,探索铅玻璃微通道板(lead silicate glass microchannel plates, LSG-MCP)的替代材料已成为 MCP 研究的热点。近 20 年来,以硅为替代材料的微通道板研究取得显著进展,并成为最具应用前景的微通道板类型之一。综述了硅微通道板(Si-MCP)的研究进展,主要概述 Si-MCP 的基底材料、制备技术、性能和应用领域,尤其是微孔阵列及其内壁表面功能层的成形技术。并将其与传统 LSG-MCP 比较,分析了 Si-MCP 制备技术与性能的优劣。最后,展望了 Si-MCP 的进一步发展方向。

关键词:硅微通道板(Si-MCP);制备技术;性能参数

中图分类号: TN223; TB321　　**文献标志码**:A

Progress in Si-microchannel plates

HUANG Yong-gang, HUANG Ying, ZHANG Yang, LIU Hui, LI Guo-en

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Based on the demands for high performance and green manufacture of microchannel plates (MCP), the development of alternative material to replace lead silicate glass MCP (LSG-MCP) has been intensively investigated. In the past 20 years, silicon MCP has achieved significant progress and become one of the most promising MCPs. The research progress on Si-MCP is summarized in substrate material, preparation, performance and application. The preparation of microporous array, the preparation principle and method of functional layer of microporous inner wall are discussed. Compared with the conventional LSG-MCP, the advantages and disadvantages of Si-MCP in preparation and performance were analyzed. Finally, the prospect of Si-MCP is presented for further development.

Key words: Si-MCP; preparation; performance parameter

引言

MCP 是 20 世纪 60 年代发展起来的具备高增益、低噪声、高分辨率等特性的电子倍增器件,已广泛应用于微光成像、粒子探测等领域[1-3]。制备微通道板的材料须具有合适的电子导电率、高的表面二次电子发射系数,并具备良好的热加工及化学稳定性能。目前,只有铅玻璃经高温氢还原后能较好地满足制造微通道板的全部性能要求,因此,传统商用微通道板多是由铅玻璃管经拉制、高温熔合、酸蚀、氢还原而形成的微米级空芯玻璃管阵列。然而,随着对微通道板的本底噪声、空间(时间)分辨率、使用寿命、物理尺寸以及环境友好等要求的提高,铅玻璃本身所具有的性能缺憾日益凸显,如氢还原中产生的离子反馈、小孔径微通道板的固定图案噪声与形变、大尺寸异型微通道板的成形、电子增益的衰减、开口面积与探测效率

收稿日期:2011-01-25;　**修回日期**:2011-04-07

基金资助:国家“863 计划”项目资助(2006AA03A208)

作者简介:黄永刚(1975—),男,湖南永兴人,博士研究生,主要从事光电功能材料及其器件的研究工作。

E-mail: hyonggang@126.com

的局限、重金属铅对环境的污染,严重制约了新型高性能微通道板的研究与器件使用性能的提升。于是,探索新材料替代铅玻璃成为微通道板研究的热点。

20 世纪 80 年代初,美国 Galileo 电子光学公司 Horton J R 等人[4]开创性地提出基于硅集成电路的微电子机械加工技术制造通道倍增器(CEMs)和 MCPs 的设想,并定义利用微加工技术制造的 MCP 为先进技术微通道板 (AT-MCP)。经过近 20 年的发展,Si-MCP 已成为 AT-MCP 中最具应用前景的类型。本文综述 Si-MCP 的研究成果,主要包括使用的基底材料、制备技术及其关键性能的最新研究进展,并与传统 LSG-MCP 进行对比,分析 Si-MCP 制备技术与性能的优劣,旨在拓宽微通道板研究的思路,促进高性能微通道板的研究。

1　硅微通道板结构

MCP 可视为单通道电子倍增器(CEM)集合而形成的二维阵列,其通道内壁表面打拿极层是实现电子倍增的作用层,对于该层成分与结构的研究较多[5-8]。早在 1990 年,Then A M 等人[6]针对微通道内壁表面结构提出了层状的微观结构模型,把表面结构分为碱离子层(1.0 nm～1.5 nm)、富硅的电子发射层(～20 nm)和含铅、铋原子的导电层(150 nm～300 nm)。正是基于这些表面成分和结构模型的研究结果,为硅微通道板内壁表面成分与结构的设计提供了思路。宏观上,硅片经刻蚀形成蜂窝状多孔结构,并通过选择不同晶向的硅片、刻蚀方法与刻蚀掩模,形成方形、六边形和圆形等不同形状的微孔,图 1 为方孔硅微通道板结构。微观上,微孔内壁外层为发射层(图 1 中的 4),即二次电子逸出层;其次是半导体层(图 1 中的 3),即电子补偿层;而与传统微通道板内壁结构相比,多一层隔离硅基底与半导体层的绝缘层(图 1 中的 2)。此外,还可以通过选择性刻蚀在硅微通道板外圆形成类似 LSG-MCP 的包边环。

2　硅微通道板的制备技术

2.1　硅晶体特性及其对刻蚀结构的影响

硅晶体是金刚石结构,由 2 个晶格常数相同的面心立方晶格平行套构而成,其晶格常数 $\alpha=0.543$ nm,结构中 3 个晶面为(100)、(110)和(111)。微机械加工中,晶面方向性对湿法刻蚀有重要的影响,(111)晶面是刻蚀最慢的晶面,一般不用于各向异性的刻蚀,因此,(100)和(110)2 个晶面以及硅片方向与(111)晶面之间的夹角对于硅片各向异性湿法刻蚀成形微孔至关重要[9],图 2 示出(100)和(110)硅片上(111)晶面及晶面间的相互夹角。为刻蚀出理想的微孔形状,在微机械加工过程中不仅需要明晰硅片晶面方向,而且要根据晶面方向设计出理想的光掩膜结构。当掩膜方向不同时,不同晶向的硅片刻蚀出的完全不同的各向异性刻蚀图形,如图 3 所示[9]。对于各向同性的湿法刻蚀,刻蚀的形状主要取决于对刻蚀液的扩散和对流的控制程度,对硅片晶体结构的依赖性较各向异性湿法刻蚀要少些。而干法刻蚀,如等离子体干法刻蚀技术,其刻蚀结构与硅片晶体结构无关。

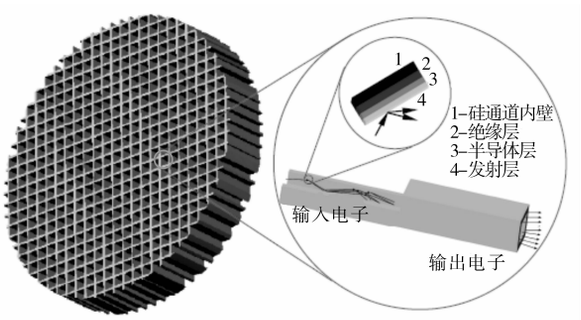
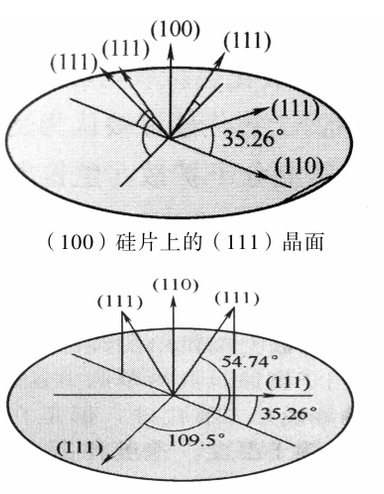


图 1　方形微孔硅微通道板及其内壁功能层结构示意图

Fig. 1　Schematic of Si-MCP with square microporous and functional layer of inner wall

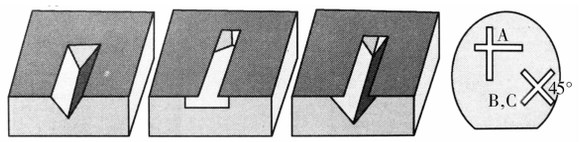


(100)硅片上的(111)晶面

(110)硅片上的(111)晶面

图 2　(100)和(110)硅片上(111)晶面及晶面间夹角

Fig. 2　(111) plane on (100) and (110) silicon & the angle between planes



A–掩膜沿<110>方向; B、C – 掩膜沿<001>方向;
最右图为硅片上的掩膜板

图 3 掩膜不同方向时<001>晶向硅片得到的刻蚀图形

Fig. 3 Etched morphology of <001> silicon in different mask directions

2.2 硅微孔阵列的成形技术

Galileo 电子光学公司不仅提出 AT-MCP 设想,而且以 Si 为基材利用光掩膜与干法离子反应刻蚀技术(RIE)制备出孔径 4 μm、孔深 55 μm 的微孔阵列,并采用低压化学气相沉积法(LPCVD)在孔壁表面沉积了约 300 nm 厚的无定形硅膜作为电子倍增与导电层,实现 Si-MCP 的制备[4]。随后,该公司尝试用磁反应离子刻蚀(MRIE)[10]、化学辅助离子束刻蚀(CAIBE)[10]、电子回旋共振刻蚀(SECRE)[10-11]、光辅助电化学刻蚀(PECE)[12]等多种微孔阵列成形方法,不仅刻蚀单晶 Si 片,还尝试了 GaAs 半导体和 SiO_2 绝缘体基材[10-14],然而由于刻蚀选择性差、刻蚀速率低,以及与后续 CMOS 工艺相容性问题,致使这些基底材料不易成形高深宽比的微孔阵列(≥40 ∶ 1)。1995 年,Shank S M 等人[11]提出了牺牲模板的离子刻蚀方法制备高深宽比的硅微孔阵列,有效避免了深宽比刻蚀效应(ARDE),其深宽比可达 40 ∶ 1,并通过不同的刻蚀工艺可以形成带包边环的硅微孔阵列,图 4 为其主要制备工艺流程图。20 世纪 90 年代末期,Galileo 电子光学公司对硅微孔阵列成形的研究报道相对较少,而美国公司—纳米科学公司(Nanosciences Corporation)在 1999 年取得了硅刻蚀工艺制作微通道板的专利[15],详细介绍了用电化学刻蚀技术成形微孔阵列的工艺,具体制备工艺过程如图 5 所示。随后在文献[16]中报道制作出 6 μm ×6 μm 方孔、壁厚为 2 μm、深度达 368 μm直型硅微孔阵列和 10 μm×10 μm 方孔、壁厚为 1.5 μm、倾角为 8°的斜型硅微通道阵列,如图 6 所示,从而制得了理想的硅微通道板用的微孔阵列。这种微孔阵列制备的关键:1)制备具有规则排列的微细通孔阵列的掩膜;2)光刻成形诱导坑;3)用电化学刻蚀成形硅微孔阵列;4)刻蚀除去微孔背面的硅以形成通孔。

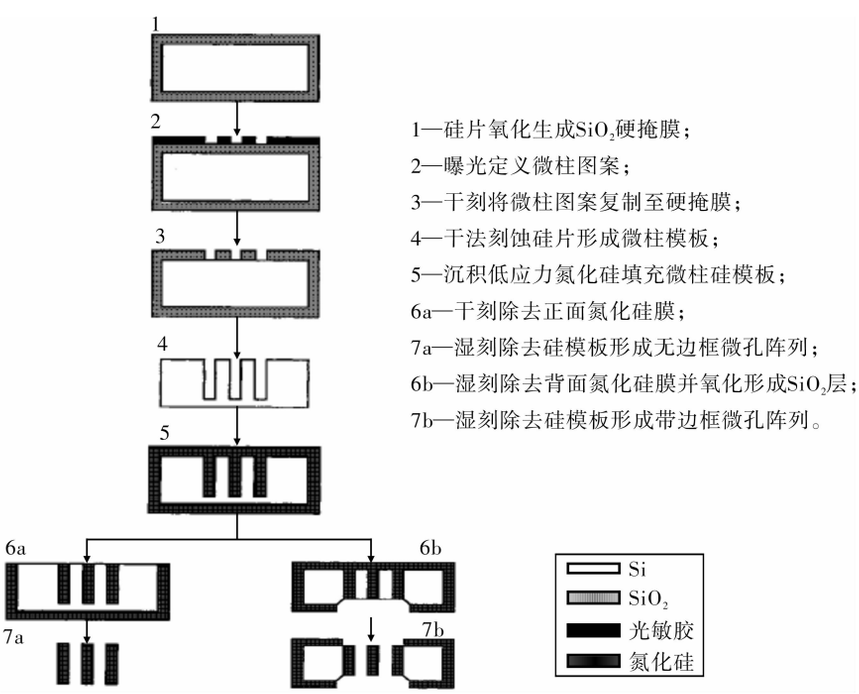


图 4 牺牲模板法制备 Si-MCP 微孔阵列的工艺流程图(a—不包边;b—包边)

Fig. 4 Flow chart for preparation of Si-MCP microporous array by sacrificial template (a-rimless; b-rim)

国内,长春理工大学与北京大学合作于上世纪末开始报道了相关的研究结果。端木庆铎等人[17-18]利用多路感应耦合等离子体(ICP)刻蚀技术将硅片定向性刻蚀形成微孔阵列,然而限于刻蚀微孔浅以及刻蚀表面粗糙等缺陷,真正应用于制造硅微通道板的研究少有报道,而多侧重于微

孔阵列刻蚀方法、工艺与机理的研究[19-24]。深圳大学利用离子定向刻蚀技术制作硅微孔阵列,制得了长径比37.5、孔径8 μm、中心距16 μm的微孔阵列,但微通道刻蚀的隧穿效应仍无法有效克服[25]。

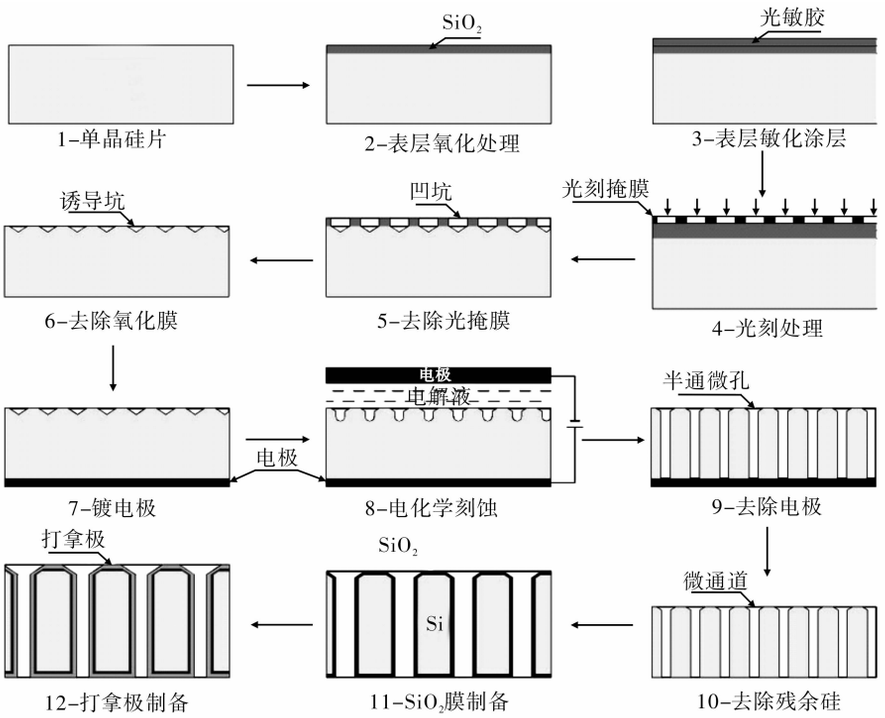


图5　电化学刻蚀硅微孔阵列成形示意图

Fig. 5　Preparation process of silicon microporous array by electrochemical etching

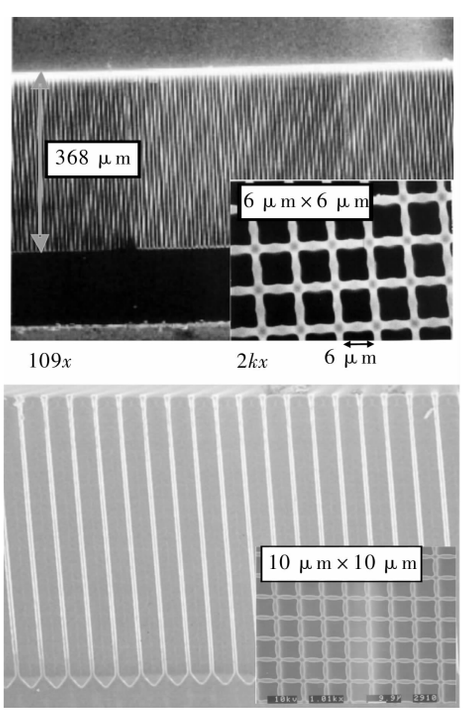


图6　电化学刻蚀制备硅微孔阵列

Fig. 6　Silicon microporous array prepared by electrochemical etching

2.3　微通道内壁功能层的成形技术

当硅微孔阵列成形后,根据MCP工作机理,内壁表面必须具有电子传导与电子倍增的性能,因此需要导电层与二次电子发射层,而且其导电率不可太大,一般该层采用半导体层。对于Si-MCP,为避免硅良好的导电性影响电子的发射性能,必须在硅质的微孔内壁先形成一层绝缘层,隔离导电硅与半导体层。因此,典型的硅微孔内壁表面的功能层为四层结构,从里至表依次是硅基质、绝缘层、半导体层和二次电子发射层,较传统的LSG-MCP多一层绝缘层(如图1所示)。

1) 绝缘层。该层位于硅基底之上,最为简易可行的制备方法就是高温氧化(约1 150℃)或氮化(约850℃),在表面直接形成硅的氧化或氮化膜,膜厚一般控制在几百纳米内[12]。也有利用CVD技术在表面沉积硅的氮化物膜起到相同的绝缘隔离作用[26]。因此,该绝缘层主要成分是硅的氧化物和氮化物。

2) 半导体层和电子发射层[12,15,26]。化学气相沉积(CVD)法是制备这两层的主要方法。热氧

(氮)化法或液相沉积方法(LPD)也适于制备电子发射层。表1和2分别总结了CVD制备半导体与电子发射层所采用的材料及主要性能[26]。

表1 半导体层材料及主要性能

Table 1 Materials and main properties of semiconductive layers

材料	前驱体	电阻率 /Ω·cm	面电阻 /Ω·sq^{-1}	应用
Si(掺P)	SiH_4+PH_3	10～10^3	10^6～10^8	CEM
Ge(未掺杂)	GeH_4	10～10^2	10^6～10^7	CEM
Si(未掺杂)	SiH_4	10^6～10^7	10^{11}～10^{12}	MCP
SiO_x	SiH_4+N_2O	10^7～10^9	10^{12}～10^{14}	MCP
Si_xN_y	SiH_4+NH_3	10^6～10^9	10^{11}～10^{14}	MCP

注:半导体层厚度100 nm;测试温度25 ℃

表2 电子发射层材料及主要性能

Table 2 Materials and main properties of emissive layers

材料	前驱体	电子入射能/eV	二次发射系数δ
SiO_2 玻璃	SiH_4+O_2	～40	0.5～2.5
Al_2O_3	$Al(CH_3)_3+O_2$	～25	0.8～4.0
MgO	$Mg(C_5HO_2F_6)_3+O_2$	～25	0.8～4.0
GaP:Cs-O	$Ga(CH_3)_3+PH_3+Cs+O_2$	～20	1.0～5.0

3 硅微通道板性能及其应用

Si-MCP的结构参数优于LSG-MCP[12,16,27]。首先,Si-MCP利用光刻微加工技术,其微孔的尺寸精度可控制得很高,孔径(宽)不均匀性<±0.5%(*X*、*Y*轴方向),孔错位<±0.5 μm(*Φ*25 mm板上*X*、*Y*轴方向),远高于基于棒管拉制的LSG-MCP。这样可以有效减少微通道板中存在的花丝、网络等固定图案噪声缺陷,较LSG-MCP成像质量可显著改善。而且微孔的尺寸选择可以更小,美国纳米科学公司制造的硅微孔孔径在0.5 μm～25 μm选择,使超高分辨率的微通道板的制备成为可能。而目前LSG-MCP可成功应用的最小孔径为5 μm,受玻璃材料性能的局限,一定长径比下更小的孔径很难实现;其次,硅微通道板的长径比已可以做到40∶1,甚至300∶1以上。这些结构参数完全满足了MCP的使用要求;最后,通过表面微加工技术可以将端面孔刻蚀成锥形,制备出开口面积比高于95%的多边形锥形微孔硅微通道板,其量子探测效率已相当于铅玻璃微通道板水平。此外,采用硅的微通道板外形尺寸可以做到更大面积,美国纳米科学公司已制造出直径为75 cm的Si-MCP,理论上,微通道板面积大小取决于单晶硅片尺寸和光刻机的加工尺寸。

Si-MCP在真空环境下可以承受高达1 200℃的高温处理,这样可以在高温条件下直接将光阴极材料沉积到微通道板的输入端。于是提供更多作为光阴极材料的选择,拓宽微通道板探测响应波长的范围,同时,还可以选择一些高二次电子发射系数的材料沉积在输入面,如金刚石、GaP等,极大提高了粒子首次碰撞的电子产额[16,28]。而对于需要超高真空下使用的器件,烘烤温度的提高利于提高使用真空度与信噪比。此外,硅微通道板所用单晶硅的纯度高,有害质量含量少,如氢、水等,避免使用类似玻璃中钾、铷等元素同位素产生的背景噪声和阳离子反馈噪声,而且不与光阴极材料作用,从而有效提高光电子器件的使用可靠性与使用寿命。

美国纳米科学公司通过与Fairfield大学[16]、California大学[27-29]、ITT夜视公司[30]合作,对Si-MCP的制造技术、性能和应用进行了深入研究,在Si-MCP制备水平与性能上取得了显著的进步,极大促进了Si-MCP的实用化,并已将其推广应用到微光像增强器、光子计数等领域。据文献[16]报道,使用Si-MCP的铯敏化光阴极像管其空间分辨率可以达到89 lp/mm,并可以应用于闪烁X射线成像、X射线红外半导体成像探测、太阳能电池等领域。在光子计数探测器的应用测试中Si-MCP也表现出良好的性能,其电子增益、脉冲高度、响应均匀性、量子探测效率与LSG-MCP相当,尤其是背景噪声明显优于LSG-MCP。

4 问题与展望

目前Si-MCP仍存在一些问题。首先,微机械加工技术中高深宽比的刻蚀(ARDE)效应(反应离子刻蚀滞后、刻蚀弯曲、瓶颈、微型草状结构等)问题至今仍没有得到有效的解决,同样在Si-MCP的制造备中也是不可避免;其次,在Si-MCP的微孔阵列成形过程中,背面刻蚀去除多余硅材料时会产生微孔堵塞,高温氧化时易引起硅片变形,包边硅微通道板的成形非常困难;最后,在Si-MCP内壁表面电导层与电子发射层制备过程中,其性能重复性较差,易造成微通道板具有宽范围的增益与体电阻,直接导致板间的性能差异较大。

近年来,X 射线光刻、电子束光刻、深紫外线光刻等技术的出现已逐步替代光学刻蚀技术,这些技术的运用将实现更高的刻蚀分辨率,为进一步提高硅微通道板的空间分辨率创造可能。随着高深宽比硅刻蚀技术与装备的不断完善,对刻蚀机理认识的不断深化,制备超细、高深宽比、光洁的微孔阵列成为可能。同时,随着微孔阵列孔径或孔宽的不断细化,孔结构的多样化,利用 CVD 法在深孔内壁表面能否沉积厚度均匀、成分与物化性能一致的连续薄膜受到质疑,而这直接影响硅微通道板性能的稳定性。探索新型的微孔内壁表面功能层的制备技术也将是实现硅微通道板实用化必须解决的问题。

参考文献:

[1] FRASER G W, PEARSON J E, LEES J E, et al. Advances in microchannel plate detectors [J]. SPIE, 1988,982:98-107.

[2] LAPRADE B N, DYKSTRA M W, LANGEVIN F. Development of an ultrasmall-pore micro-channel plate for space sciences application [J]. SPIE, 1996, 2808: 72-85.

[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 with an English abstract)

[4] HORTON J R, TASKER G W, FIJOL J J. Characteristics and applications of advanced technology Microchannel plates [J]. SPIE, 1990, 1306: 169-178.

[5] 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.

[6] 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.

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

[8] 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.

[9] ELWENSPOEK M, JANSEN H. 硅微机械加工技术 [M]. 姜岩峰,译. 北京: 化学工业出版社, 2007.
ELWENSPOEK M, JANSEN H. Silicon Micromachining [M]. Translated by JIANG Yan-feng. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (in Chinese)

[10] SNIDER G L, THEN A M, SOAVE R J, et al. High aspect ratio dry etching for microchannel plates [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1994, B12(6): 3327-3331.

[11] SHANK S M, SOAVE R J, THEN A M, et al. Fabrication of high aspect ratio structures for Microchannel plates [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1995, B13(6): 2736-2740.

[12] SOAVE R J, THEN A M, SHANK S M, et al. Fabrication of microchannel plate from a perforated silicon: US, 5544772 [P]. 1996-08-13.

[13] HORTON J R, TASKER G W. Microchannel electron multiplier: US, 5086248 [P]. 1992-02-04.

[14] HORTON J R, TASKER G W. Method of manufacturing microchannel electron multipliers: US, 5205902 [P]. 1993-04-27.

[15] BEETZ C P, BOERSTLER R W, STEINBECK J, et al. Silicon etching process for making microchannel plates: US, 5997713 [P]. 1999-12-07.

[16] BEETZ C P, BOERSTLER R W, STEINBECK J, et al. Silicon-micromachined microchannel plates [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2000, 442: 443-451.

[17] 卢耀华, 李野, 端木庆铎, 等. 高纵横比微孔列阵的干刻工艺 [J]. 长春光学精密机械学院学报, 1998, 21(4): 21-24.
LU Yao-hua, LI Ye, DUANMU Qing-duo, et al. Dry-etching technology for high aspect of microholes array [J]. J. Changchun Inst. Opt. & Fine Mech., 1998, 21(4): 21-24. (in Chinese with an English abstract)

[18] DUANMU Q D, TIAN J Q, LI Y, et al. Preparation and performance of Si microchannel plates [J]. SPIE, 2001, 4601: 284-287.

[19] 高延军, 王国政, 端木庆铎, 等. 硅诱导坑形成及深孔列阵电化学微加工工艺方案的探讨[J]. 长春理工大学学报, 2005, 28(1): 43-46.
GAO Yan-jun, WANG Guo-zheng, DUANMU Qing-duo, et al. Formation of silicon pit and study on method of electrochemical micromachining of deep macropore array [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2005, 28(1): 43-46. (in Chinese with an English abstract)

[20] 高延军,端木庆铎,王国政,等. 利用电化学刻蚀工艺制备p型硅基大孔深通道阵列[J]. 兵工学报,2008,229(12):1497-1500
GAO Yan-jun, DUANMU Qing-duo, WANG Guo-zheng, et al. Formation of p-type silicon-base macropore channel array by utilizing electrochemical etching technology [J]. Acta Armamentarii, 2008, 229(12): 1497-1500. (in Chinese with an English abstract)

[21] GAO Y J, DUANMU Q D, WANG G Z, et al. Formation of a silicon microporous array of a two-dimension electron multiplier by photo electrochemical etching [J]. Journal of Semiconductors, 2009, 30(2): 1-4.

[22] WANG G Z, CHEN L, QIN X L, et al. Influence of etching current density on the morphology of macroporous silicon array by photo electrochemical etching [J]. Journal of Semiconductors, 2010, 31(7): 074011-1.

[23] WANG G Z, FU S C, CHEN L, et al. Influence of voltage on photo-electrochemical etching of n-type macroporous silicon arrays [J]. Journal of Semiconductors, 2010, 31(1): 116002-1.

[24] 王国政,熊峥,王蓟,等. 硅微通道板阵列光电化学磨蚀中通道尺寸控制技术[J]. 长春理工大学学报,2010,33(3):59-62.
WANG Guo-zheng, XIONG Zheng, WANG Ji, et al. Control technology of channel dimension in the photo-electro-chemical etching for silicon microchannel arrays [J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2010, 33(3): 59-62. (in Chinese with an English abstract)

[25] 牛丽红,冯玉春,阚晓梅,等. 硅微通道板电子倍增器的研制[J]. 光学技术,2007,32(3):354-356.
NIU Li-hong, FENG Yu-chun, KUO Xiao-mei, et al. The development of Si microchannel plates for electron multiplying [J]. Optical Technique, 2007, 32(3): 354-356. (in Chinese with an English abstract)

[26] TASKER G W, HORTON J R. Thin film continuous dynodes for electron multiplication: US, 5378960 [P]. 1995-01-03.

[27] SIEGMUND O H W, TREMSIN A S, VALLERGA J V, et al. Silicon microchannel plates: initial results for photon counting detectors [J]. SPIE, 2001, 4140: 188-198.

[28] TREMSIN A S, VALLERGA J V, SIEGMUND O H W, et al. The latest developments of high gain Si microchannel plates [J]. SPIE, 2003, 4854: 215-224.

[29] SIEGMUND O H W, TREMSIN A S, VALLERGA J V, et al. Process on the development of silicon microchannel plates [J]. SPIE, 2002, 4497: 139-148.

[30] SMITH A W, BEETZ C P, BOERSTLER R W, et al. Si microchannel plates for image intensification [J]. SPIE, 2000, 4128: 14-22.