

表面功能化

原子层沉积钌/氧化铝复合纳米薄膜 的制备与电阻调控

廉卓禧¹, 朱香平^{2,3}, 王丹^{1,4*}, 李相鑫²

(1.西安交通大学 微电子学院, 西安 710049; 2.西安中科原子精密制造科技有限公司,
西安 710119; 3.中国科学院西安光学精密机械研究所, 西安 710119;
4.西安市微纳电子与系统集成重点实验室, 西安 710049)

摘要: **目的** 针对目前微通道板 (MCP) 导电层电阻可调范围窄、性能稳定性差等问题, 提出一种新的 MCP 导电层的制备方法。**方法** 应用原子层沉积 (ALD) 工艺在硅片上沉积不同厚度的 Al_2O_3 和 Ru 薄膜, 以获得较优的纳米薄膜制备工艺参数, 应用扫描电子显微镜 (SEM) 得到薄膜的截面厚度及成膜质量, 应用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 表征了薄膜的元素组成。基于获得的优选工艺参数, 在 MCP 基板上应用 ALD 工艺交替沉积 Al_2O_3 和 Ru 2 种材料, 并且改变 Ru 与 Al_2O_3 的 ALD 循环比例, 制备了一系列 Ru/ Al_2O_3 复合纳米薄膜作为 MCP 导电层。对制备的一系列 MCP 导电层进行体电阻测试, 并在不同偏压下体电阻稳定性测试。**结果** 由 SEM 与 EDS 结果可知, 利用 ALD 制备的 Al_2O_3 和 Ru 纳米薄膜成膜特性良好, 且薄膜沉积速率稳定。对于镀覆于 MCP 内表面的 Ru/ Al_2O_3 导电层, 体电阻测试结果显示, 随着复合薄膜中 Ru 的 ALD 循环次数增加, MCP 体电阻明显降低, 适用于 MCP 导电层制备的工艺参数为: Ru 的 ALD 循环数为 28~40, Al_2O_3 的 ALD 循环数为 10。在导电层制备过程中延长吹扫时间并在烘烤后随炉冷却, MCP 导电层体电阻在不同偏压下具有良好的稳定性。**结论** 利用 ALD 制备 Ru/ Al_2O_3 复合纳米薄膜作为 MCP 导电层, 实现了体电阻从几至几百兆欧的调控, 工艺优化后的导电层体电阻具有良好的稳定性, 对扩展导电层可选材料范围, 提升 MCP 器件性能具有工程应用价值。

关键词: 微通道板; 原子层沉积; 导电层; 钌; 氧化铝; 体电阻

中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)14-0173-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.14.016

Fabrication and Bulk Resistance Modulation of Ru/ Al_2O_3 Composite Nanofilm by Atomic Layer Deposition

LIAN Zhuoxi¹, ZHU Xiangping^{2,3}, WANG Dan^{1,4*}, LI Xiangxin²

(1. School of Microelectronics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. ZhongKe Atomically Precise Manufacturing Technology Co., Ltd, Xi'an 710119, China; 3. Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences,

收稿日期: 2023-08-02; 修订日期: 2023-12-06

Received: 2023-08-02; Revised: 2023-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(62101425); 陕西省重点研发计划(2021LLRH-03); 中国科学院重大科研仪器设备研制项目(ZDKYYQ20220007); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-XH-2021-6)

Fund: National Natural Science Foundation of China (62101425); The Key Research and Development Program of Shaanxi Province, China (2021LLRH-03); The Major Research Equipment Development Projects of Chinese Academy of Sciences, China (ZDKYYQ20220007); The Key Deployment Project of Chinese Academy of Sciences, China (ZDRW-XH-2021-6)

引文格式: 廉卓禧, 朱香平, 王丹, 等. 原子层沉积钌/氧化铝复合纳米薄膜的制备与电阻调控[J]. 表面技术, 2024, 53(14): 173-180.

LIAN Zhuoxi, ZHU Xiangping, WANG Dan, et al. Fabrication and Bulk Resistance Modulation of Ru/ Al_2O_3 Composite Nanofilm by Atomic Layer Deposition[J]. Surface Technology, 2024, 53(14): 173-180.

*通信作者 (Corresponding author)

Xi'an 710119, China; 4. Xi'an Key Laboratory of Micro and Nano Electronics and System Integration, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: Applying atomic layer deposition (ALD) technology to fabricate the functional layer of a microchannel plate (MCP) has been verified to be an effective approach to enhancing MCP performance. However, the conduction layer inside the MCP device faces the issues of a narrow range of adjustable resistance and poor stability. The work aims to propose a method of utilizing ALD to fabricate Ru/Al₂O₃ composite nanofilm as the MCP conduction layer since Al₂O₃ has good environmental stability and excellent dielectricity and Ru possesses the properties of excellent thermal stability and high-temperature corrosion resistance. In order to explore the process parameters, Al₂O₃ and Ru nanofilms were deposited on Si wafers by ALD technology with different ALD cycle numbers. The cross-section thickness of the nanofilms was obtained by scanning electron microscopy (SEM), and the relative elemental composition of the nanofilms was obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The SEM characterization showed that applying ALD technology for the deposition of nanofilm resulted in high film quality, compact layer structure, and dense atomic arrangement. Moreover, the film thickness showed only a slight deviation from the estimated thickness, and the selected process parameters met the expected experimental objectives. On this basis, the Ru/Al₂O₃ composite nanofilm was fabricated by depositing two materials sequentially with ALD technology. A series of Ru/Al₂O₃ composite films were fabricated by maintaining a constant number of ALD cycles for Al₂O₃ and varying the ALD cycles for Ru, aiming to control the bulk resistance of the conduction layer. The bulk resistance of the MCP conduction layers was tested, and the stability of the bulk resistance was tested under different bias voltages. From the SEM and EDS results, it could be concluded that the process of preparing Al₂O₃ and Ru nanofilms with ALD was stable. The bulk resistance significantly decreased with the increase of ALD cycles of Ru according to the bulk resistance test results. The process parameters applicable to the preparation of the MCP conduction layer were Ru with an ALD cycle number of 28~40 and Al₂O₃ with an ALD cycle number of 10. In this case, the MCP bulk resistance was controlled in the range from 709 to 3.98 MΩ. The MCP bulk resistance was then tested under different bias voltages, namely, post-deposition without/with baking and extending purge time during deposition followed by natural cooling. The MCP bulk resistance showed preferable stability under different bias voltages by employing the process of extending purge time followed by natural cooling. With ALD technology, controlling the MCP bulk resistance from several to several hundred megohms has been achieved. Moreover, the optimized process for the conduction layer exhibits excellent stability regarding MCP bulk resistance. This work holds engineering application value in extending the range of conduction layer materials, and also makes significant sense for improving MCP performance.

KEY WORDS: microchannel plate; atomic layer deposition; conduction layer; Ru; Al₂O₃; bulk resistance

微通道板 (MCP) 是由成千上万个细小的具有连续电子倍增能力的微通道按照一定几何规律排列而成的二维器件, 具有电子增益高、时间响应快、空间分辨率高、功率损耗低等优点^[1-3], 在微光夜视技术、飞行时间质谱仪、粒子检测、光电倍增管等领域得到了广泛的应用^[4-10]。随着各应用领域对 MCP 的高增益、长寿命、低噪声等性能要求越来越高, 传统的氢还原铅硅酸盐玻璃 MCP 制备工艺难以满足要求, 科研工作者们开始将原子层沉积 (ALD) 工艺应用于制造 MCP 器件, 实现了 MCP 器件增益、寿命等性能的显著提升^[11-17]。

在传统的氢还原铅硅酸盐玻璃 MCP 制备工艺中, 基底材料需要同时考虑玻璃自身的化学性能以及经过氢还原后形成的导电层和二次电子发射层的性能, 这些性能无法单独进行调控。此外, 经过酸溶处理后, MCP 通道内壁的表面粗糙度和尺寸一致性问题难以解决, 导致 MCP 的增益不均匀性增加, 固有噪声也随之增加^[18-19]。ALD 是一种用于精确控制材

料薄膜生长的表面沉积技术, 其原理是通过连续的表面反应, 在基底表面逐层沉积物质, 形成单原子或分子层的薄膜。相较于传统的薄膜制备工艺, ALD 具有以下优势: 1) ALD 薄膜的厚度可以通过控制反应的循环次数精确调控; 2) ALD 具有良好的台阶覆盖率, 即能够实现高覆盖率和低保形性的薄膜沉积^[20]。因此 ALD 技术能够实现 MCP 通道内不同功能层的分层制备, 扩大了导电层和二次电子发射层材料的选择范围, 并可对导电层的电阻率和二次电子发射层的单次倍增效率进行独立调控。相较于传统 MCP, 应用 ALD 工艺制备功能层的 MCP 器件电子倍增效率更高, 如图 1 所示, 为 2 种 MCP 器件通道内部电子倍增情况对比示意图。ALD 工艺的引进使得研究者可以根据需求灵活选择导电层和二次电子发射层材料, 并有效控制导电层的电导率和发射层的二次电子发射系数, 进一步提升 MCP 的综合性能。MCP 工作时, 施加在其两端的偏置电压会在导电层中形成带电流, 带电流在通道内传导并建立几乎与通道轴向平行的

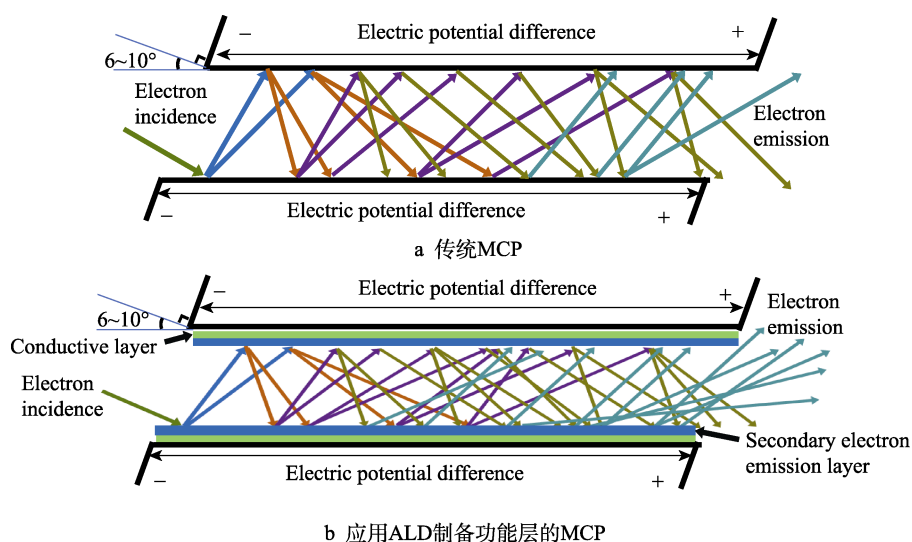


图 1 MCP 单通道内部电子倍增示意图

Fig.1 Schematic diagram of internal electron multiplication in MCP single channel:
a) traditional MCP; b) MCP with functional layers prepared by ALD

内电场,同时对雪崩电流导致的通道壁上的电子耗尽区进行电子补充,因此导电层对整个 MCP 的性能具有关键作用。

不同的应用场景对 MCP 导电层的电阻率有不同的要求,高体电阻的 MCP 能够实现器件低功耗工作,而低体电阻的 MCP 可以提高器件计数率。然而,电阻率过大会使电荷无法及时补充二次电子发射层,导致 MCP 的增益提前饱和;电阻率过小,会导致流过 MCP 的电流过大产生热效应,严重时甚至可能使 MCP 损坏。因此 MCP 导电层的电阻应该在合适的范围内才能够保证器件在多种应用场景中稳定工作。目前,已经在 MCP 中得到应用的导电层材料为 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (AZO) 复合薄膜^[21-24], Elam 等^[22]首次在 Si 衬底上利用 ALD 工艺制备 AZO 薄膜,并且通过控制 ZnO 在薄膜中的比例,从而调节薄膜的电阻率。然而在后续的研究中发现, AZO 薄膜作为 MCP 导电层,随着施加的偏置电压升高,导电层阻值发生明显变化,且可能发生导电层被击穿的现象^[24]。除了 AZO 薄膜, Mane 等^[25-26]还提出了 $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜作为 MCP 导电层,研究了多种金属/氧化铝复合薄膜对薄膜电阻的调控作用。

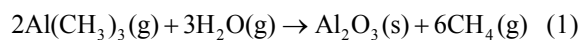
目前使用的 MCP 导电层材料种类单一,开发适用于 MCP 导电功能层的新型复合薄膜材料对于提升 ALD-MCP 器件的性能具有重要的工程意义。使用 ALD 制备 MCP 导电功能层时,通常将电介质陶瓷和导体做成插层结构,以实现更宽范围内的薄膜电阻调控。目前电阻率调控的首选电介质陶瓷是 Al_2O_3 , 其具备良好的环境稳定性、高介电系数、高硬度、良好的隔热性、低介质损耗以及高击穿电压^[27-28]。金属钌 (化学式为 Ru) 具备良好的热稳定性、化学稳定性以及抗高温耐腐蚀性等,在微电子器件中得到了广泛的应用^[29-31]。本研究使用 ALD 工艺探究了 Ru 和

Al_2O_3 纳米薄膜的生长工艺及成膜特性,在此基础上制备了 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜作为 MCP 导电层,并对其制备工艺参数、体电阻调控以及体电阻稳定性进行了研究。实验着重研究了金属相 Ru 的 ALD 循环占循环总数比例对体电阻的影响规律,给出了适用于 MCP 导电层制备的 $\text{Ru}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ALD 循环比例范围;根据不同器件偏压下 MCP 体电阻的测试结果,获得了工艺条件对体电阻量级及体电阻稳定性的影响规律。研究结果对于使用 ALD 工艺制备 MCP 器件功能层、提升 ALD-MCP 器件性能具有重要的工程意义。

1 实验

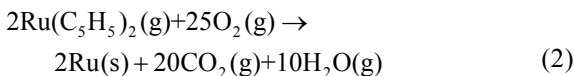
1.1 导电层纳米薄膜制备

制备 Al_2O_3 纳米薄膜时,反应腔温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,使用 N_2 作为载气对反应产生的残余气体甲烷进行吹扫,流量为 400 mL/min 。反应使用的 2 种前驱体为水蒸气和三甲基铝 (记为 TMA, 分子式为 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), 2 类前驱体通入的脉冲时间均为 0.5 s 。利用 ALD 制备 Al_2O_3 纳米薄膜的化学反应方程式如式 (1) 所示,制备流程可简述如下:首先向反应腔中通入 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 并持续 0.5 s ,待其与衬底表面的自然羟基化反应后形成一层 Al;通入 N_2 并持续 45 s ,将未反应的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 及反应中产生的副产物去除;随后向反应腔中通入 H_2O 并持续 0.5 s ,使表面羟基化并形成 Al_2O_3 ;通入 N_2 并持续 45 s ,将未反应的 H_2O 及反应中产生的副产物去除。至此,一次 ALD 过程完成,在本实验所使用的参数条件下,一次 ALD 过程制备的 Al_2O_3 薄膜厚度约为 0.1 nm 。



制备 Ru 纳米薄膜时,反应腔温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, N_2

作为载气对反应产生的残余气体 CO_2 进行吹扫, 流量为 400 mL/min , 吹扫时间为 45 s 。反应使用的 2 种先驱体为 O_2 与二茂钌 (记为 RuCp_2 , 分子式为 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), 其中 O_2 通入的脉冲时间为 1 s , $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 通入的脉冲时间也为 1 s 。利用 ALD 制备 Ru 纳米薄膜的化学反应方程式如式 (2) 所示。需要注意的是, 该反应的副产物为 CO_2 和 H_2O , 但是有时会有少量 CO 生成, 因此在气体排出端需要进行处理。在本实验所使用的参数条件下, 一个 ALD 循环制备的 Ru 薄膜厚度约为 0.06 nm 。



1.2 表征实验

在表征实验中, 使用扫描电子显微镜 (SEM,

GeminiSEM500, Zeiss, 德国) 对样品的表面形貌及截面厚度进行表征, 利用 SEM 设备附件能量色散 X 射线光谱 (EDS, Oxford Instruments, 英国) 对样品成分进行分析; 此外, 应用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo Fisher ESCALAB Xi+, 美国) 对 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜的元素组分进行了分析。

研究 MCP 器件的体电阻变化规律, 需要掌握其体电阻测试方法及相关原理。MCP 体电阻的测试要求在真空环境中 ($<3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 进行, 具体的测试原理图如图 2 所示。将 MCP 两端面电极接入电阻测试回路中, 通过高精度电流表读取流经器件的电流值, MCP 体电阻的测量满足欧姆定律, 如式 (3) 所示, 通过计算得到 MCP 器件体电阻。

$$R = \frac{V_p}{I_s} \quad (3)$$

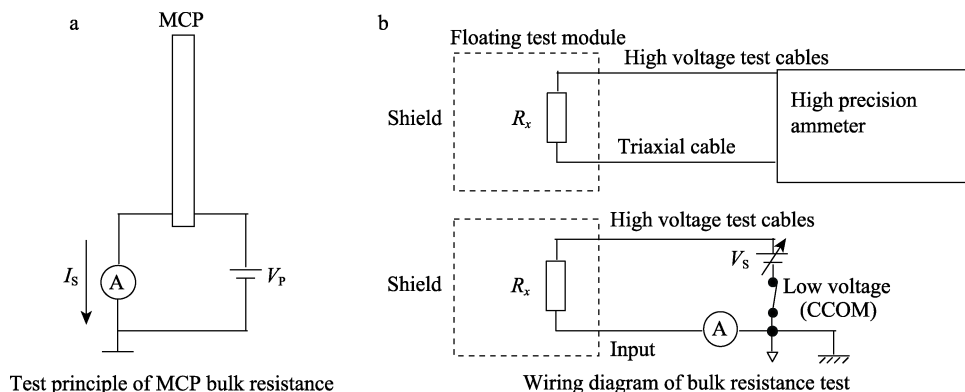


图 2 MCP 体电阻测试原理 (a) 及体电阻测试电路 (b)
Fig.2 MCP bulk resistance test principle (a) and bulk resistance test circuit (b)

体电阻的测量条件遵循 GB/T 37951—2019 标准, 具体遵循以下测试条件: MCP 两端所施加的电压 V_p 接近 800 V (最高不超过 $1\,200 \text{ V}$); 样品室真空环境需优于 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$; 至少万级的超净环境, 环境温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度不大于 55% 。MCP 体电阻的具体测量方案如下: 测量设备, Keisight 2 987 A 皮安表, 仪表可提供 $0 \sim 1\,000 \text{ V}$ 的连续输出电压; 真空环境为 MCP 器件增益测试系统 (本底真空度优于 $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$); 电流表使用三同轴 BNC 电缆转鳄鱼夹, 测量极限可达 2 nA , 最高可测阻值达 $5\,000 \text{ M}\Omega$ 。

2 结果与讨论

2.1 ALD 制备 Al_2O_3 和 Ru 纳米薄膜成膜特性研究

首先研究 ALD 制备 Al_2O_3 纳米薄膜的成膜特性, 以 N 型单面抛光硅片 (晶向 $\langle 100 \rangle$, 电阻率 $<0.3 \Omega \cdot \text{cm}$) 作为衬底, ALD 循环次数分别设置为 100 、 300 、 500 , 制备生成的 3 组样品分别记为 Al_2O_3 #1~#3。 Al_2O_3 薄膜的沉积速率约为每个循环 0.1 nm , 该工艺下制备

的 Al_2O_3 薄膜厚度预估为 10 、 30 、 50 nm 。图 3 为应用 SEM 观测得到的 3 组样品截面图像, 薄膜的厚度分别为 10.17 、 30.21 、 51.67 nm , 误差分别为 1.7% 、 0.7% 和 3.34% , 结果表明所制备的 Al_2O_3 样品厚度仅略大于预估厚度, 所选用的工艺参数基本达到预期实验目标, 所制备的薄膜厚度符合预期标准。应用 EDS 测试了 Al_2O_3 #1~#3 样品, 即厚度分别为 10 、 30 、 50 nm 的 Al_2O_3 薄膜表面元素分布, 分别测试了 Si、Al、O 3 种元素的相对含量, 具体结果见表 1。结果表明, 在薄膜厚度很小的情况下, 能够探测到的膜层元素相对含量非常少, 随着膜厚增加, 测试结果中 Al 和 O 的元素占比逐渐上升。

针对 ALD 制备的 Ru 纳米薄膜进行成膜特性研究, 在 N 型单面抛光硅片衬底上沉积 Ru 薄膜, ALD 循环次数分别为 300 、 $1\,000$ 和 $4\,000$, 制备的 3 组样品分别记为 Ru #1~#3。根据前期的工艺探究实验, 在其 ALD 工艺参数下, Ru 薄膜的沉积速率约为每个循环 0.06 nm , 因此该工艺下制备的 Ru 薄膜厚度预估为 18 、 60 、 240 nm 。图 4 为应用 SEM 观测得到的 3 组样品截面图像, 截面测试结果显示薄膜质量良好,

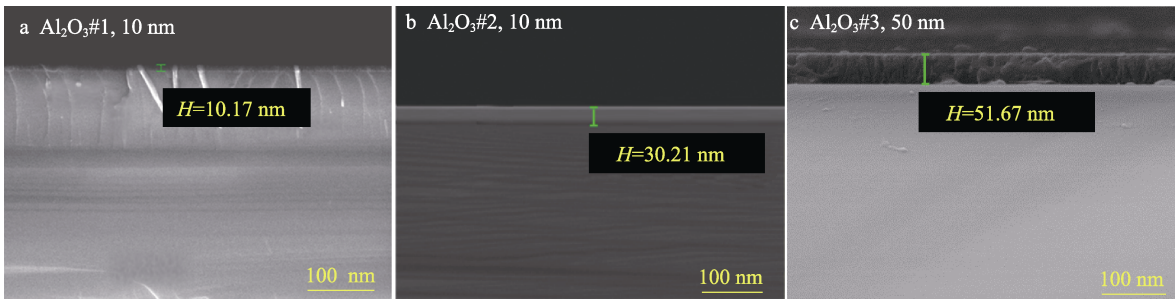


图 3 Al₂O₃ 纳米薄膜样品的截面图像（SEM）
Fig.3 Cross section images of Al₂O₃ nanofilms (SEM)

表 1 使用 EDS 测得 3 种 Al₂O₃ 纳米薄膜表面元素分布
Tab.1 Surface elemental distributions of three Al₂O₃ nanofilms measured by EDS

| Sample No. | Film thickness | Atomic concentration of three elements/at. % | | |
|-----------------------------------|----------------|--|-------|-------|
| | | Si | Al | O |
| Al ₂ O ₃ #1 | 10 nm | 92.02 | 3.15 | 4.83 |
| Al ₂ O ₃ #2 | 30 nm | 74.80 | 10.26 | 14.95 |
| Al ₂ O ₃ #3 | 50 nm | 61.93 | 15.20 | 22.87 |

结构紧密且没有明显缺陷，3 组薄膜的厚度分别为 19.58、58.61、249.67 nm。测试得到的膜厚与原始预估厚度相比误差分别为 8.78%、0.23%和 4.03%，在可接受范围内，实验结果达到预期目标。应用 EDS 对 3 种 Ru 纳米薄膜进行表面元素分布表征，测试结果显示，测试区域内 Ru 的元素含量（原子数分数）均在 80%以上。

2.2 ALD 制备 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜成膜特性及 MCP 体电阻研究

结合 Ru 和 Al₂O₃ 2 种材料的 ALD 沉积工艺参数，能够实现 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜的制备。通过 ALD 交替通入 2 种前驱体，实现金属、陶瓷 2 类薄膜材料的交替生长，从而制备复合薄膜。将 MCP 基板作为衬底，进行导电层 ALD 复合薄膜的沉积。实验中将沉积一种导电材料外加沉积一种陶瓷介质材料组成的周期定义为一个子循环。单个子循环内包含若干个 Ru 和 Al₂O₃ 的 ALD 循环，此外将薄膜生长期间内子循环的

总数称为总循环。实验中通过调节单个子循环内 Ru 的 ALD 循环和 Al₂O₃ 的 ALD 循环的比例，能够实现薄膜电阻的大范围调控，通过调节总循环内子循环的个数，能够实现薄膜厚度的精确控制，也能够在一定程度上控制薄膜电阻特性。实验中将子循环的个数均设置为 10，选取多种子循环比例，进行复合薄膜的镀制，预期的 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜结构示意图如图 5 所示。

单个子循环中 Ru 和 Al₂O₃ 的 ALD 循环比例可参考表 2，表 2 列出了施加偏压为 1 000 V 时复合薄膜体电阻的测试结果。由表 2 可知，随金属相 Ru 的 ALD 循环数增加，体电阻显著降低。因为在制备导电层的组分中，Ru 薄膜是提供导电通道的薄层而 Al₂O₃ 薄膜是绝缘层，当 Ru 在复合薄膜中的占比不断增加时，复合薄膜中导电通道占比也在增加，体电阻随着 Ru 的 ALD 循环所占百分比的增加而下降。多数场景下应用的 MCP 器件体电阻约为几百兆欧，在特殊领域中也存在一些阻值较高或较低的 MCP 应用，较低阻值的 MCP 体电阻范围在几至几十兆欧^[32-35]。综合以上实验结果可知，符合本研究 MCP 器件体电阻要求的工艺参数为：在固定 Al₂O₃ 的 ALD 循环次数为 10 的情况下，金属相 Ru 的 ALD 循环次数为 28~40。

筛选出合适的工艺参数后，应用 XPS 对 RA#5 MCP 器件的参考样品进行表面元素表征（参考样品与 RA#5 样品工艺参数相同，但衬底为单面抛光单晶硅，晶向<100>，电阻率<0.3 Ω·cm）。如图 6 所示给出了 RA#5 参考样表面 Ru、O、Al 3 种元素的相对含

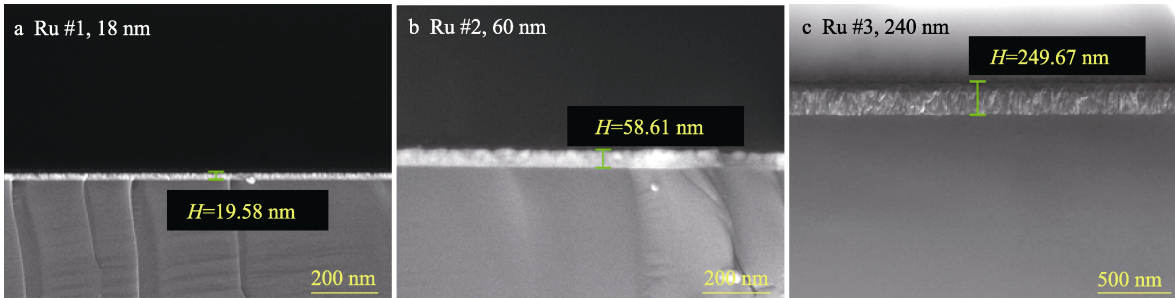


图 4 Ru 纳米薄膜样品的截面图像（SEM）
Fig.4 Cross section images of Ru nanofilms (SEM)

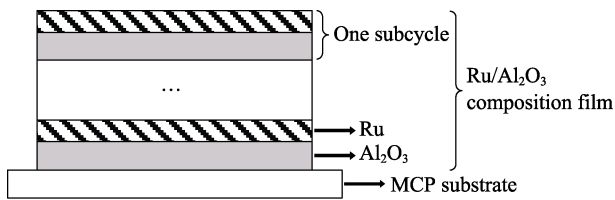


图 5 ALD 沉积 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜结构示意图
Fig.5 Schematic diagram of the structure of Ru/Al₂O₃ composite film deposited by ALD

表 2 不同循环比例下的 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜体电阻
Tab.2 Bulk resistance of Ru/Al₂O₃ composite films prepared under different cycle ratios

| Sample no. | Ru : Al ₂ O ₃ ALD cycle ratio | Bulk resistance (measured under 1 000 V)/MΩ |
|------------|---|---|
| RA#1 | 24 : 10 | 1 874 |
| RA#2 | 26 : 10 | 1 204 |
| RA#3 | 27 : 10 | 1 022 |
| RA#4 | 28 : 10 | 709 |
| RA#5 | 29 : 10 | 275 |
| RA#6 | 30 : 10 | 16.91 |
| RA#7 | 40 : 10 | 3.98 |

量测试结果,其中代表 Ru 元素化学态的特征峰为 Ru 3d 峰,该特征峰为双峰结构,包含结合能分别位于约 280、284 eV 处的 Ru 3d5/2 峰和 Ru 3d3/2 峰。观察图 7 中的 Ru 3d3/2 峰可知,该峰比 Ru 3d5/2 峰高出较多,这是因为由于样品在测试前不可避免会暴露于大气环境中,导致表面有碳沾污,而 Ru 3d3/2 峰与约 284 eV 处的 C 1s 峰有一定重合。图 6 中 XPS 结果显示,参考样表面 Ru、O、Al、C 4 种元素的原子数分数分别为 29.5%、37.4%、18.9%、14.2%,表明样品表面存在一定的 C 沾污,并且由 O 元素的相对含量较高可知,表面除 Al₂O₃ 外,还包含其他含 O 物质,通常可能是氧气、水蒸气吸附或有机物沾污。

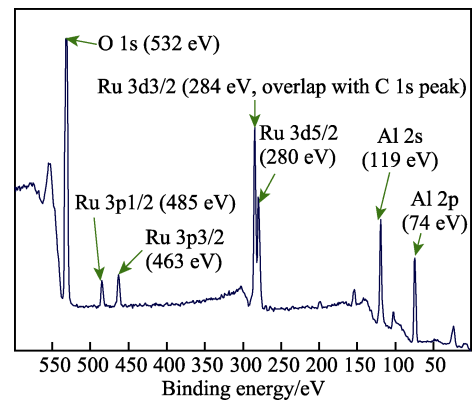


图 6 硅基 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜表面元素 XPS 表征结果
Fig.6 Surface elemental characterization of Ru/Al₂O₃ composite film by XPS

MCP 在工作过程中,为了减少电流波动引起的噪声,需要保持体电阻的稳定性。选取表 2 中 RA#5 样品的 ALD 循环比条件,研究制备工艺对体电阻稳定性的影响。制备过程中控制 3 个方面的工艺条件:是否烘烤、吹扫时间、是否自然降温,最终获得 3 种工艺状态下的 MCP 器件并进行体电阻测试,所获得 MCP 的 3 种状态分别为:镀膜未烘烤、镀膜后高温烘烤、镀膜时加长 ALD 吹扫时间烘烤并随炉降温自然冷却。如图 7a 所示,给出了不同偏压条件下测得 3 种工艺状态制备的 MCP 器件体电阻测试结果,同时还列出了商用 MCP 器件的体电阻稳定性测试结果进行对比。图 7b 为 4 种样品 10 组偏压下测得的体电阻与器件体电阻平均值的差值,直接体现了不同工艺条件 MCP 器件 100~1 000 V 偏压下体电阻的稳定性。图 7 的结果表明,导电层薄膜成形后进行烘烤,能够使 MCP 的体电阻上升。但不同偏压下的测试结果表明,相较于未烘烤的 MCP 样品,烘烤后 MCP 的体电阻稳定性并未有所改善。如果在导电层制备时延长 ALD 工艺过程的吹扫时间,并在烘烤后让器件随炉冷却自然降温,最终获得的 MCP 体电阻明显升高,

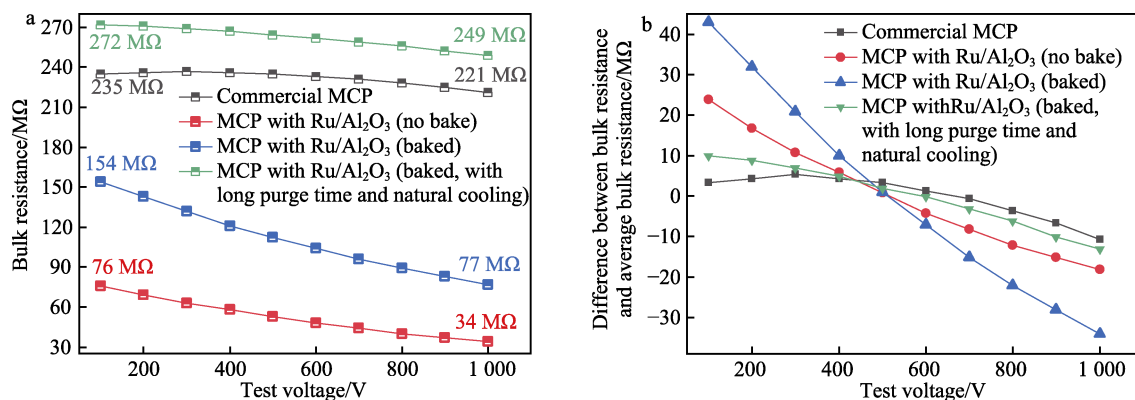


图 7 MCP 基板镀膜 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜 (Ru 与 Al₂O₃ 的 ALD 循环比例为 29 : 10) 导电层工艺稳定性
Fig.7 Process stability of Ru/Al₂O₃ composite film (ALD cycle ratio of Ru to Al₂O₃ is 29:10) conduction layer coated on MCP substrate

且不同偏压下获得的体电阻数值与器件平均体电阻的差值明显减小, 表明该条件下制备得到的 MCP 器件具有更好的偏压稳定性。以上研究结果表明: 在使用 ALD 制备器件导电层时, 烘烤会使器件体电阻有所提升, 延长吹扫时间并自然降温则能够进一步增加器件体电阻, 同时该工艺条件下器件的体电阻稳定性也得到了显著提升。

3 结论

应用 ALD 工艺制备了 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜作为 MCP 导电层, 并对其体电阻以及体电阻随测试偏压变化的稳定性进行了研究, 可以得出以下结论: 应用 ALD 工艺能够制备得到厚度精确可控且结构致密的 Al₂O₃ 和 Ru 纳米薄膜; 应用 ALD 工艺交替沉积 2 种材料, 能够获得高质量的 Ru/Al₂O₃ 纳米复合薄膜, 当复合薄膜中 Al₂O₃ 薄膜的 ALD 循环次数一定时, 随着金属相 Ru 薄膜 ALD 循环次数的增加, 体电阻显著降低, 当 Al₂O₃ 薄膜 ALD 循环次数为 10 且 Ru 薄膜 ALD 循环次数为 28~40 时, 能够实现体电阻从几至几百兆欧的调控; 在应用 ALD 工艺制备 Ru/Al₂O₃ 复合薄膜时, 延长 ALD 工艺吹扫时间, 并对成膜后的 MCP 进行烘烤, 能够获得工艺稳定性好且体电阻特性优良的 MCP 器件。

参考文献:

- [1] 潘京生. 微通道板及其主要特征性能[J]. 应用光学, 2004, 25(5): 25-29.
PAN J S. Microchannel Plates and Its Main Characteristics [J]. Journal of Applied Optics, 2004, 25(5): 25-29.
- [2] 李晓峰, 常乐, 曾进能, 等. 微通道板分辨率提高研究[J]. 光子学报, 2019, 48(12): 1223002.
LI X F, CHANG L, ZENG J N, et al. Study on Resolution Improvement of Microchannel Plate[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(12): 1223002.
- [3] POPECKI M A, ADAMS B, CRAVEN C A, et al. Microchannel Plate Fabrication Using Glass Capillary Arrays with Atomic Layer Deposition Films for Resistance and Gain[J]. Journal of Geophysical Research: Space Physics, 2016, 121(8): 7449-7460.
- [4] 郭晖, 向世明, 田民强. 微光夜视技术发展动态评述[J]. 红外技术, 2013, 35(2): 63-68.
GUO H, XIANG S M, TIAN M Q. A Review of the Development of Low-Light Night Vision Technology[J]. Infrared Technology, 2013, 35(2): 63-68.
- [5] YANG Y, ZHU B L, GOU Y S, et al. A Sealed X-Ray Microchannel Plate Imager with CsI Photocathode to Improve Quantitative Precision of Framing Camera[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1005: 165404.
- [6] KIM H, CHEN C T, FRISCH H, et al. A Prototype TOF PET Detector Module Using a Micro-Channel Plate Photomultiplier Tube with Waveform Sampling[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012, 662(1): 26-32.
- [7] 孙建宁, 任玲, 丛晓庆, 等. 一种大尺寸微通道板型光电倍增管[J]. 红外与激光工程, 2017, 46(4): 18-22.
SUN J N, REN L, CONG X Q, et al. Large-Area Micro-Channel Plate Photomultiplier Tube[J]. Infrared and Laser Engineering, 2017, 46(4): 18-22.
- [8] 胡松. 微通道板光电倍增管性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
HU S. Performances Research of Microchannel Plate Photomultiplier[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [9] TREMSIN A S, VALLERGA J V. Unique Capabilities and Applications of Microchannel Plate (MCP) Detectors with Medipix/Timepix Readout[J]. Radiation Measurements, 2020, 130: 106228.
- [10] TREMSIN A S, VALLERGA J V, SIEGMUND O H W. Overview of Spatial and Timing Resolution of Event Counting Detectors with Microchannel Plates[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2020, 949: 162768.
- [11] 张正君, 邱祥彪, 乔芳建, 等. Al₂O₃/MgO 复合膜层对微通道板性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 199-205.
ZHANG Z J, QIU X B, QIAO F J, et al. Effect of Al₂O₃/MgO Composite Layer on the Properties of Microchannel Plate[J]. Surface Technology, 2021, 50(6): 199-205.
- [12] 郝子恒, 李相鑫, 张妮, 等. 微通道板高增益二次电子发射层制备研究[J]. 红外技术, 2018, 40(11): 1077-1080.
HAO Z H, LI X X, ZHANG N, et al. Preparation of High Gain Secondary Electron Emission Layer for Micro-Channel Plate[J]. Infrared Technology, 2018, 40(11): 1077-1080.
- [13] ZHU X P, GUO J J, CAO W W, et al. Theoretical and Experimental Investigation of Secondary Electron Emission Characteristics of ALD-ZnO Conductive Films[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(6): 065102.
- [14] GUO J J, WANG D, WEN K L, et al. Theoretical and Experimental Investigation of Secondary Electron Emission Characteristics of MgO Coating Produced by Atomic Layer Deposition[J]. Ceramics International, 2020, 46(6): 8352-8357.
- [15] 闫保军, 刘术林, 温凯乐, 等. 新型薄膜材料在电子倍增器中的应用研究[J]. 空间电子技术, 2022, 19(4): 85-92.
YAN B J, LIU S L, WEN K L, et al. Research on the Application of New Thin Film Material in Electron Multipliers[J]. Space Electronic Technology, 2022, 19(4):

- 85-92.
- [16] CAO W W, ZHU B L, BAI X H, et al. High-Sensitivity and Long-Life Microchannel Plate Processed by Atomic Layer Deposition[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1): 153.
- [17] GUO L H, XIN L W, LI L L, et al. Effects of Secondary Electron Emission Yield Properties on Gain and Timing Performance of ALD-Coated MCP[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2021, 1005: 165369.
- [18] 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 S L, LI X, DENG G X, et al. Development of Low-Noise, high-Gain Microchannel Plate[J]. *Journal of Applied Optics*, 2006, 27(6): 552-557.
- [19] 黄永刚, 黄英, 张洋, 等. 硅微通道板的研究进展[J]. *应用光学*, 2011, 32(5): 960.
- HUANG Y G, HUANG Y, ZHANG Y, et al. Progress in Si-Microchannel Plates[J]. *Journal of Applied Optics*, 2011, 32(5): 960.
- [20] GEORGE S M. Atomic Layer Deposition: An Overview [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 111-131.
- [21] 关钧, 拜晓峰, 端木庆铎. 退火处理对高阻 AZO 纳米叠层薄膜电学性能的影响[J]. *半导体技术*, 2018, 43(2): 136-141.
- GUAN J, BAI X F, DUANMU Q D. Effects of the Annealing Process on Electrical Properties of High-Resistance AZO Nanolaminate Films[J]. *Semiconductor Technology*, 2018, 43(2): 136-141.
- [22] ELAM J W, ROUTKEVITCH D, GEORGE S M. Properties of ZnO/Al₂O₃ Alloy Films Grown Using Atomic Layer Deposition Techniques[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(6): G339.
- [23] 丁铮, 关钧, 端木庆铎. 沉积温度及热处理对 AZO 纳米叠层薄膜性能的影响[J]. *微纳电子技术*, 2019, 56(2): 140-144.
- DING Z, GUAN J, DUANMU Q D. Effects of the Deposition Temperature and Heat Treatment on Properties of AZO Nano Laminated Films[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2019, 56(2): 140-144.
- [24] 郭俊江, 朱香平, 许彦涛, 等. 原子层沉积微通道板的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 86-95.
- GUO J J, ZHU X P, XU Y T, et al. Research Progress of Atomic Layer Deposited Micro-Channel Plate[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(3): 86-95.
- [25] MANE A U, ELAM J W. Atomic Layer Deposition of W: Al₂O₃ Nanocomposite Films with Tunable Resistivity[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2013, 19(4/5/6): 186-193.
- [26] MANE A U, TONG W M, BRODIE A D, et al. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Tunable Resistance Coatings: Growth, Characterization, and Electrical Properties [J]. *ECS Transactions*, 2014, 64(9): 3-14.
- [27] 段珊珊, 施昌勇, 杨丽珍, 等. 原子层沉积法制备 Al₂O₃ 薄膜研究近况和发展趋势[J]. *真空*, 2021, 58(6): 13-20.
- DUAN S S, SHI C Y, YANG L Z, et al. The Recent Development and Future of Atomic Layer Deposition of Alumina Thin Films[J]. *Vacuum*, 2021, 58(6): 13-20.
- [28] JINESH K B, VAN HEMMEN J L, VAN DE SANDEN M C M, et al. Dielectric Properties of Thermal and Plasma-Assisted Atomic Layer Deposited Al₂O₃ Thin Films[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(2): G21.
- [29] 鞠洪博, 贺盛, 陈彤, 等. 本底真空度对磁控溅射制备 Ru 薄膜微观结构、膜基结合力及耐蚀性能的影响[J]. *材料开发与应用*, 2016, 31(4): 95-98.
- JU H B, HE S, CHEN T, et al. Effect of Base Pressure on Microstructure, Adhesion Strength and Corrosion Resistance of Ru Films Deposited via Magnetron Sputtering[J]. *Development and Application of Materials*, 2016, 31(4): 95-98.
- [30] PARK S J, KIM W H, LEE H B R, et al. Thermal and Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Ruthenium and Electrical Characterization as a Metal Electrode[J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85(1): 39-44.
- [31] HWANG J M, HAN S M, YANG H, et al. Atomic Layer Deposition of a Ruthenium Thin Film Using a Precursor with Enhanced Reactivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(11): 3820-3825.
- [32] FRANCKE T, PESKOV V. Position-Sensitive Gaseous Photomultipliers: Research and Applications[M]. Hershey, PA, USA: Engineering Science Reference, and imprint of IGI Global, 2016.
- [33] 黄永刚. 微通道板电性能及其导电机理研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2014.
- HUANG Y G. Study on Electronic Properties and Conductive Mechanism of Microchannel Plates[D]. Beijing: China Building Materials Research Institute, 2014.
- [34] 翟耘萱. 基于薄膜打拿极的微通道板研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2015.
- ZHAI Y X. Investigation of Microchannel Plate Based on Film Dynode[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2015.
- [35] 杨家棚. 基于 ALD 技术的微通道板薄膜打拿极特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2017.
- YANG J P. Properties of Microchannel Plate Thin-Film Dynode Based on Atomic Layer Deposition Technology [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2017.