

引用格式: LI Jichao, ZHU Xiangping, LI Xiangxin, et al. Investigation on the Preparation of $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Film Applied to the Conductive Layer of Microchannel Plate[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(6):0631003

李继超,朱香平,李相鑫,等.应用于微通道板导电层的 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜的制备研究[J].光子学报,2023,52(6):0631003

应用于微通道板导电层的 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜的制备研究

李继超^{1,2},朱香平^{1,2},李相鑫³,胡景鹏³,李存钰^{1,2},赵卫^{1,2}

(1 中国科学院西安光学精密研究所 瞬态光学与光子技术国家重点实验室,西安 710119)

(2 中国科学院大学,北京 100049)

(3 西安中科原子精密制造科技有限公司,西安 710110)

摘要:基于原子层沉积技术提出了一种 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜作为微通道板导电层材料。根据微通道板的规格参数以及体电阻要求,推导出微通道板导电层薄膜的方块电阻范围为 $1.73 \times 10^{13} \sim 5.20 \times 10^{13} \Omega/\square$;研究了 TiO_2 循环百分比与 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜方块电阻之间的关系,发现当 TiO_2 循环百分比在 $30.27\% \sim 37.06\%$ 时复合薄膜电阻率满足微通道板导电层要求;设计制备了 20 nm 的 Al_2O_3 过渡层以及 100 nm 的 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜,测量厚度约为 122 nm,且薄膜表面平整光滑,实现了微通道板微孔内壁 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜导电层的制备。在 1 000 V 测试电压下,其体电阻为 212.81 M Ω ,增益为 18 357,表明 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜作为微通道板导电层具有可行性。

关键词:原子层沉积;微通道板;二氧化钛;氧化铝;导电层

中图分类号:TN15;TN304

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235206.0631003

0 引言

微通道板(Microchannel Plate, MCP)是一种高增益电子倍增器,它是由数百万个互相平行的单通道电子倍增器紧密排列组成的通道型阵列^[1]。MCP具有高电子增益、高时间和空间分辨率以及背景噪声极低等优点,在微光夜视技术、飞行时间质谱以及光电倍增管等领域有着广泛的应用^[2-3]。MCP工作时两端施加直流高压,当电子进入通道后碰撞内壁的二次电子发射层激发产生二次电子,这些二次电子在电场的加速作用下继续与管壁碰撞产生更多的电子,从而实现输入信号的放大^[4-5]。传统的MCP由铅硅酸盐玻璃通过拉伸、堆叠、熔合、切片、蚀刻和氢还原来制造,氢还原工艺后,在MCP孔中产生导电层和二次电子发射层。但传统的MCP存在一些缺陷^[6-8]:1)制备过程中化学腐蚀增加了孔内的表面粗糙度,导致信噪比降低;2)真空烘烤和电子擦洗会使MCP表面元素发生变化,最终降低MCP的提取电荷和增益;3)导电层和二次电子发射层不能单独制备,无法进行单独调控。由于这些缺陷的产生机理不同,并且传统MCP的生产工艺复杂,因此通过调整工艺参数很难同时克服所有缺点。

近年,原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)为解决上述问题提供了便捷的途径。ALD是一种薄膜沉积技术,可用于制备非常薄的保形薄膜。通过将基底表面暴露于交替的气体中进行连续的表面反应,从而在原子水平上精确控制薄膜的厚度与成分^[9]。同时,ALD技术还能够实现在高长径比结构上沉积厚度均匀的纳米薄膜^[10]。利用ALD使MCP功能化可将功能层与玻璃基板分离,允许根据具体需求灵活调整导

基金项目:国家自然科学基金国家重大科研仪器研制项目(No. 52127817),中国科学院重大科研仪器设备研制项目(No. ZDKYYQ20220007),中国科学院重点部署项目(No. ZDRW-XH-2021-6),中国科学院科研仪器设备研制项目,陕西省重点研发计划项目(No. 2021LLRH-03)

第一作者:李继超,lijichao@opt.ac.cn

通讯作者:赵卫,weiz@opt.ac.cn

收稿日期:2023-02-17; **录用日期:**2023-03-27

<http://www.photon.ac.cn>

电层和发射层,从而实现简化制造工艺、提升MCP性能的效果。其中,MCP导电层承担着传导电流以及补充发射层电子的作用。当导电层的电阻率过大时,MCP中通过的电流过小,导致二次电子发射层的电子电荷无法得到及时补充,MCP提前饱和,电子增益下降;当导电层电阻率过小时,MCP中通过的电流过大,从而形成热效应,对MCP造成损坏。目前,国内外通过ALD技术制备的导电层主要是 $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (AZO)、 $\text{W}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ru}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。2011年,MANE A U等^[11]利用ALD技术在MCP内制备AZO薄膜作为导电层,使用二乙基锌($\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$,DEZ)和 H_2O 沉积 ZnO 薄膜,利用三甲基铝($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$,TMA)和 H_2O 沉积 Al_2O_3 薄膜,通过调整 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 循环比,制备出了具有不同电阻率的AZO薄膜,但在高电压下会出现电阻率变化过大以及薄膜被击穿的问题。2013~2014年,Argonne国家实验室的MANE A U和ELAM J W等^[12-15]使用TMA和 H_2O 沉积 Al_2O_3 薄膜,使用六氟化钨(WF_6)和乙硅烷(Si_2H_6)沉积W薄膜,六氟化钼(MoF_6)和 Si_2H_6 沉积Mo薄膜,成功开发了 $\text{W}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜。这两种复合薄膜在高电压下表现出了较强的抗击穿性,解决了高电压下导电层易击穿的问题。但 WF_6 、 MoF_6 具有剧毒且化学性质极其不稳定,在制备该种薄膜时存在巨大的安全隐患,且在ALD反应过程中会产生 AlF_3 、 HF 、 CHF_x 等氟化物,这些氟化物会对设备进行腐蚀,严重的损坏设备,生产存在安全性问题。2018年,西安近代化学研究所的冯昊等^[16]提出一种新型 $\text{Ru}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 导电层,其利用TMA和 H_2O 作为前驱体沉积 Al_2O_3 薄膜,二茂钌($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)和 O_2 作为前驱体沉积Ru薄膜,具有薄膜纯度高,并且无有毒有害气体排出的优点,但Ru为贵金属,其前驱体价格更是昂贵,批量生产存在经济性等问题。

近年来,关于 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜的研究在不断深入,主要应用于微电子器件中高介电常数的栅极介质层^[17]以及光学元件中的光学涂层^[18],而在MCP导电层中的应用尚未见报道。2016年,TESTONI G E等^[19]研究发现 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米叠层结构不含纳米晶体,因为 Al_2O_3 在正常的原子层沉积温度下不能结晶,并且会使 TiO_2 的结晶受到阻碍,因此 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜为无定形,表面粗糙度较小,有利于后续二次电子发射层的生长。2022年,SAARI J等^[20]研究发现非晶 TiO_2 具有丰富的 Ti^{3+} 缺陷,具有很好的导电性。 TiO_2 的介电常数较高,因此具有良好的耐高压特性,通过调整ALD工艺来改变 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜中 Al_2O_3 和 TiO_2 的含量,可实现复合薄膜电阻率的精确调控,且作为 Al_2O_3 前体的TMA和作为 TiO_2 前体的四(二甲氨基)钛($\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$,TDMAT)具有价格低廉、无毒性、反应副产物无腐蚀性的优点。因此,使用 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜相对于AZO具有耐高压的优势,相对于 $\text{W}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有低腐蚀性、高安全性的优势,相对于和 $\text{Ru}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜具有低成本、适合批量生产的优势。

本文提出 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜作为微通道板的导电层。首先基于微通道板体电阻推导了 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜电阻率要求,然后利用原子层沉积技术在硼硅玻璃衬底上沉积了不同 TiO_2 循环百分比的 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜,研究了其电阻特性;在p型单抛单晶硅(100)衬底上制备了100 nm的 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜,研究了其生长特性,并最终实现了微通道板内 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜导电层的制备,在此基础上研究了其体电阻及增益等特性。

1 复合薄膜的制备与MCP导电层电阻率推算

1.1 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜的制备

制备 Al_2O_3 和 TiO_2 薄膜所用的前驱体分别为TMA和TDMAT(纯度99.7%,南京爱牟源科学器材有限公司),去离子水作为氧源。高纯氮气(纯度99.999%,西安泰达低温设备有限责任公司)作为原子层沉积设备载气。实验使用的原子层沉积设备是西安光机所自研定制化的FH-2-HTALD设备。用于薄膜性能表征测试设备是日立高新技术集团Hitachi Regulus SU8230型扫描电子显微镜。用于测试薄膜电阻特性的为是德科技(中国)有限公司的B2985A型高阻计。用于测量MCP体电阻及增益特性的是北方高能(北京)真空技术有限公司的微通道板测试及寿命评价系统。

$\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合薄膜在ALD反应腔中以热模式生长,反应腔加热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,反应腔真空度为 20 Pa ;反应前驱体TDMAT源瓶加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$,以获得稳定的前驱体脉冲,前驱体TMA源瓶在室温 $26\text{ }^\circ\text{C}$ 下即可获得稳定的脉冲,无需加热;气体管路加热至 $120\text{ }^\circ\text{C}$,避免前驱体凝结。 $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合薄膜的工艺流程如图1,首先沉积 TiO_2 子层薄膜,先通入TDMAT 1 s,通入高纯 N_2 吹扫15 s;再通入去离子水1 s,通入高

纯N₂吹扫15 s,重复n个循环;其次沉积Al₂O₃子层薄膜,通入TMA 1 s,通入高纯N₂吹扫8 s;再通入去离子水1 s,通入高纯N₂吹扫8 s,重复m个循环,此时完成一个超循环的沉积,不断重复这个超循环,控制两种薄膜的交替生长,最终得到TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜,如图2。其中TiO₂循环百分比用 $[n/(m+n)] \times 100\%$ 表示,通过控制TiO₂循环百分比可实现复合薄膜电阻率的调控。

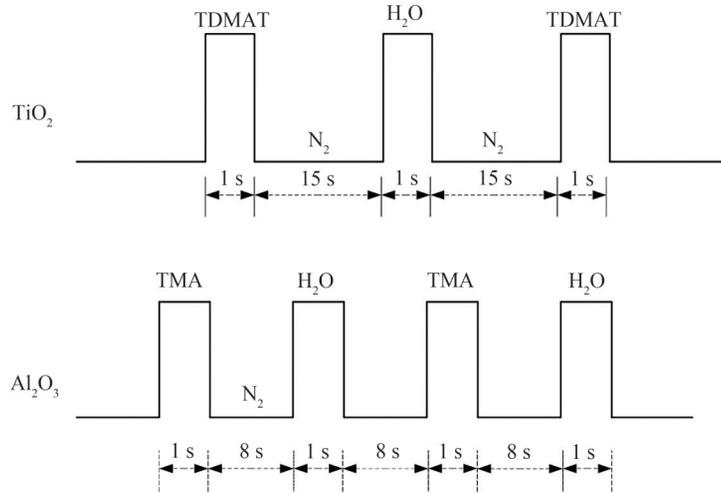


图1 原子层沉积TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的脉冲示意

Fig.1 Pulse schematic of TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film by atomic layer deposition

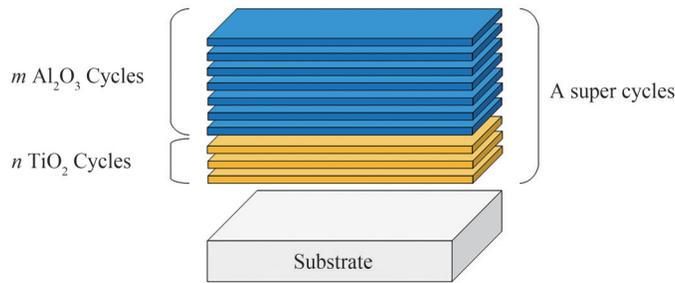


图2 TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜结构示意图

Fig.2 Structure of TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film

在沉积TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜之前,先沉积20 nm Al₂O₃薄膜作为过渡层,用以修饰衬底表面缺陷,之后按照上述工艺分别在Si片和硼硅玻璃上生长100 nm的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜,研究薄膜的生长特性和电阻特性。对于高长径比结构的MCP,上述工艺需要将TDMAT、TMA和去离子水的脉冲时间延长至2 s,工艺完成之后,还需沉积10 nm氧化铝作为二次电子发射层,最后使用磁控溅射法在输入输出面镀制NiCr合金作为MCP电极,以测试MCP的体电阻及增益。实验参数如表1。

表1 TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的ALD实验参数

Table 1 ALD experimental parameters of TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film

Substrate	TiO ₂ :Al ₂ O ₃	TiO ₂ %	TDMAT/N ₂ /H ₂ O/N ₂ /s	TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ /s
Borosilicate	1:9	10%	1/15/1/15	1/8/1/8
	1:4	20%		
	3:7	30%		
	2:3	40%		
	3:2	60%		
	4:1	80%		
Si	10:20	33%	1/15/1/15	1/8/1/8
MCP	10:20	33%	2/15/2/15	2/8/2/8

1.2 微通道板导电层薄膜电阻率推算

利用ALD制备MCP导电层薄膜时需要对薄膜的电阻进行调试研究,直接在MCP内镀制导电层薄膜在测试其电阻时,不仅需要MCP基板做实验的样品,同时还需要在MCP两端镀制电极,不方便测试和研究。因此,需要将MCP的体电阻换算为薄膜的电阻进行制备研究,这样可以节省大量的时间,有利于工作的开展。MCP的体电阻阻值相当于数百万个阻值相同的电阻并联,所以MCP的体电阻阻值与每个微通道的电阻阻值关系可以表示为

$$R = R_{\text{Channel}} / N \quad (1)$$

式中, R 为MCP的体电阻, R_{Channel} 为每个微通道的电阻, N 为MCP上的微通道数量。 N 可以用MCP面板中有效区域的面积 S 与每个微通道面积 S_{Channel} 的比值来表示,即

$$N = \frac{S}{S_{\text{Channel}}} \quad (2)$$

为了方便计算微通道的总个数,将单个微通道的截面面积等效成边长为中心距的菱形,每个菱形包含了一个微通道孔的面积以及其相邻通道壁的面积,将该菱形算作最小周期性单元面积,如图3。

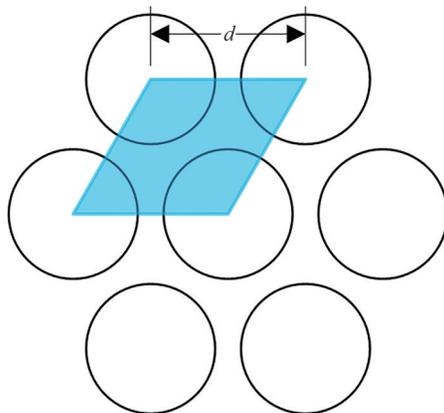


图3 微通道板阵列周期性排列图

Fig. 3 Periodic arrangement diagram of microchannel plate array

假设 D 为MCP中有效区域的直径, d 为微通道阵列中最小周期单元的直径。整个MCP面板所包含的微通道个数 N 可以表示为

$$N = \frac{\pi D^2}{2\sqrt{3} d^2} \quad (3)$$

采用的MCP基板的通道孔径为 $10 \mu\text{m}$,中心距为 $12 \mu\text{m}$,长径比为 $48:1$,MCP直径为 25mm ,其中有效区域的直径为 20.5mm 。根据式(3)可以计算出MCP面板中有效区内微通道的个数 $N \approx 2.647 \times 10^6$ 。

MCP的体电阻阻值通常在 $100 \sim 300 \text{M}\Omega$,微通道总个数 N 为 2.647×10^6 ,将其代入式(1)可得到每个微通道的电阻 R_{Channel} 为 $2.647 \times 10^{14} \sim 7.941 \times 10^{14} \Omega$ 。为方便表示单个微通道的电阻,将MCP中的一个通道内的导电层取出来后,沿着通道进行切割后展开成为一个立方体,如图4。

图中 L 为MCP的通道长度, H 为通道内壁上导电层的厚度, C 为通道管的横截面圆的周长。利用参数

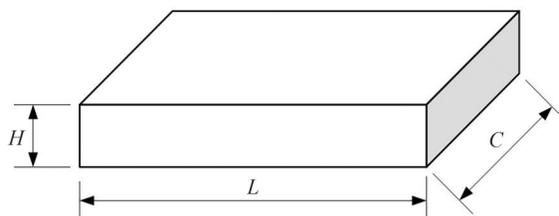


图4 MCP单个通道导电层展开示意图

Fig. 4 MCP single channel conductive layer expansion diagram

导电层的电阻可表示为

$$R_{\text{Channel}} = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{CH} \quad (4)$$

式中, ρ 为MCP导电层薄膜的电阻率, S 为横截面积。利用ALD制备的导电层属于厚度均匀一致的纳米薄膜,当截取的导电层薄膜的 L 与 C 数值相同时,此时的电阻薄膜属于一个方块电阻,导电层电阻可表示为

$$R_{\text{Channel}} = \frac{\rho}{H} = R_s \quad (5)$$

方块电阻的阻值表示为电阻率与厚度 H 的比值, R_s 代表一个方块的电阻,导电层的方块电阻只与其厚度 H 和材料的电阻率有关,与所取的方块面积大小无关。所取的导电层的展开图可以看成是一个个方块电阻串联组成的,而方块的个数 n 可以表示为

$$n = \frac{L}{C} \quad (6)$$

此时,将式(6)代入式(4),整个微通道导电层的电阻即可表示为

$$R_{\text{Channel}} = nR_s \quad (7)$$

即每个MCP微通道的电阻可以表示为 n 个阻值为 R_s 的方块电阻串联后的总电阻。单个MCP微通道的横截面周长可以表示为

$$C = 2\pi r \quad (8)$$

式中, r 为MCP微通道的半径,MCP长径比 α 表示为

$$\alpha = \frac{L}{D} = \frac{L}{2r} \quad (9)$$

将式(4)~(9)联立可得

$$R_s = \frac{\pi R_{\text{Channel}}}{\alpha} \quad (10)$$

由式(10)可知,MCP单个微通道的方块电阻与MCP的长径比有关系,采用的MCP长径比 $\alpha=48$,代入式(10)可以得出方块电阻 R_s 范围为 $1.73 \times 10^{13} \sim 5.20 \times 10^{13} \Omega/\square$ 。因此,在调控MCP导电层薄膜方块电阻阻值时根据此范围进行实验制备的研究。

2 结果与讨论

图5为不同TiO₂循环百分比的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜在800 V电压下的方块电阻测试结果,可以看到TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜方块电阻总体上是随TiO₂循环百分比的增加而减小。当TiO₂循环百分比在30.27%~37.06%之间时,利用ALD制备的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的方块电阻在 $1.73 \times 10^{13} \sim 5.20 \times 10^{13} \Omega/\square$ 范围内,可以满足微通道板体电阻阻值在100~300 M Ω 的要求。因此,后续选择对TiO₂循环百分比为33%、TiO₂:Al₂O₃为10:20的复合薄膜进行研究。

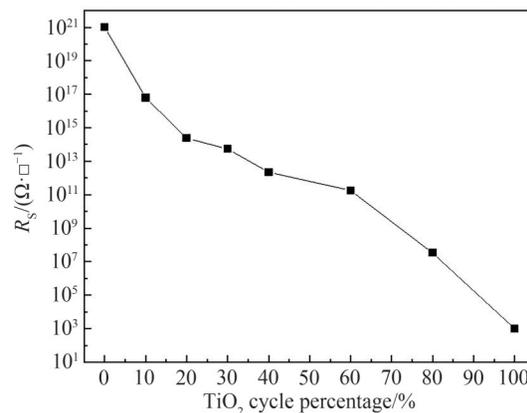


图5 TiO₂循环百分比与薄膜方阻之间的关系
Fig.5 Relationship between TiO₂ cycle percentage and film square resistance

图6为硅衬底上沉积的TiO₂:Al₂O₃为10:20的纳米复合薄膜的SEM表征结果。从图6(a)可以看出TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜表面光滑平整,无晶体颗粒,表明原子层沉积TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的沉积模式为无定形形式沉积。实验设计的膜厚包括Al₂O₃过渡层20 nm以及TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜100 nm,共120 nm。图6(b)显示膜层厚度均匀,实测厚度约为122 nm,总体厚度误差约为2 nm,表明采用原子层沉积技术制备TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜可以实现十分精准的膜厚控制。

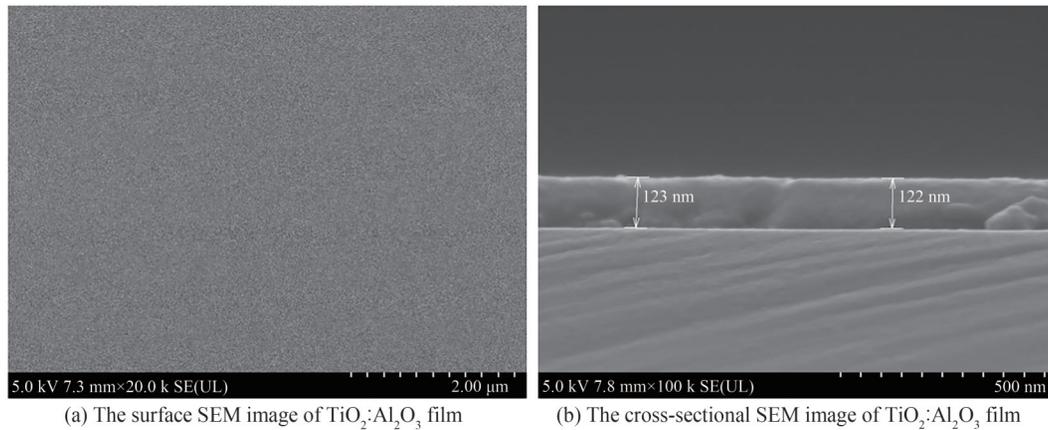


图6 TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的SEM测试结果
Fig.6 SEM images of TiO₂:Al₂O₃ Nanocomposite film

采用100 nm TiO₂:Al₂O₃为10:20的纳米复合薄膜作为导电层、10 nm Al₂O₃作为二次电子发射层的MCP体电阻测试结果如图7。首先,800 V电压下体电阻为217.54 MΩ,而根据图5, TiO₂循环百分比为33%时, TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的方块电阻为 $4.41 \times 10^{13} \Omega/\square$,换算成MCP体电阻为257.74 MΩ,这可能是由于推导过程理想化,而实际MCP的长径比 α 略小导致计算值偏大,也可能是由于MCP内生长的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜缺陷密度相对于平面基底上生长的复合薄膜略高,导致实际MCP体电阻偏小。其次,MCP体电阻在100~1 000 V下稳定性良好,体电阻随着电压的升高缓慢降低,200 V电压时体电阻最高为225.22 MΩ,1 000 V电压时体电阻最低为212.81 MΩ,这是由于当电压升高时,导电层极短时间内产生了电流焦耳热量,而热量在真空环境与玻璃基体中很难迅速扩散,从而导致MCP基板温度升高,致使隧道电流增大,MCP体电阻下降^[21],但体电阻变化的标准差仅为4.05 MΩ,表明TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜具有良好的耐高压性能。

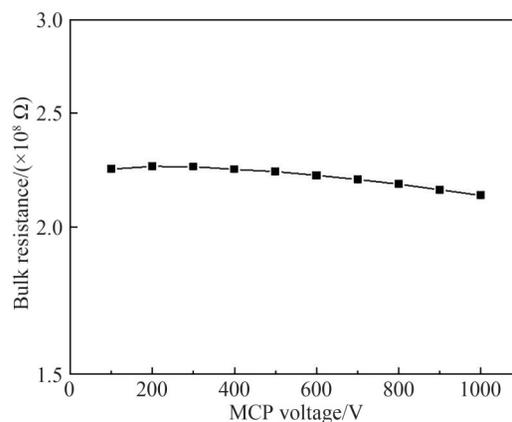


图7 不同电压下的MCP体电阻
Fig.7 Bulk resistance of MCP under different voltages

MCP的增益电压测试结果如图8。当MCP电压从600 V增加至800 V时,MCP增益提高缓慢,当MCP电压大于800 V时,MCP增益随电压呈线性增长关系,其中MCP电压为800 V时,MCP增益为3 707,MCP电压为1 000 V时,MCP增益达到18 357,证明了TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜作为MCP导电层的可行性。

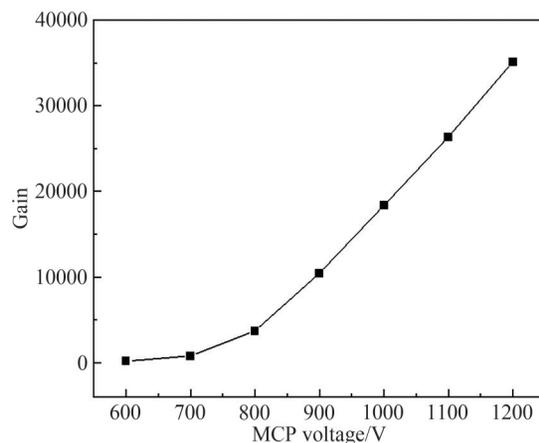


图8 ALD-MCP的增益与电压

Fig.8 The gain and the voltage of ALD-MCP

3 结论

本文提出TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜作为微通道板的导电层。首先基于微通道板体电阻推导了导电层方块电阻要求,发现对于通道孔径为10 μm,中心距为12 μm,长径比为48:1,直径为25 mm,有效区域直径为20.5 mm的MCP裸板,当其体电阻阻值在100~300 MΩ时,导电层方块电阻阻值范围应为 $1.73 \times 10^{13} \sim 5.20 \times 10^{13} \Omega/\square$;利用原子层沉积技术在硼硅玻璃衬底上沉积了不同TiO₂循环百分比的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜,发现TiO₂循环百分比在30.27%~37.06%时,TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜方块电阻在导电层方阻要求范围内;在p型单抛单晶硅(100)衬底上设计制备了20 nm的Al₂O₃过渡层以及100 nm的TiO₂循环百分比为33%的TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜,SEM实测厚度为122 nm,厚度误差可控制在2 nm,且薄膜表面平整光滑;实现了微通道板内TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜导电层的制备,其体电阻实测为212.81 MΩ@1 000 V,增益为18 357@1 000 V。本研究初步证明了TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜作为MCP导电层的可行性,且相对于AZO、W:Al₂O₃、Mo:Al₂O₃和Ru:Al₂O₃复合材料,TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜具有低成本、高耐压、低腐蚀性、高安全性以及适合批量生产的优势。未来将进一步研究真空烘烤/退火等工艺因素对TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜的影响以及TiO₂:Al₂O₃纳米复合薄膜对MCP器件寿命、信噪比等特性的影响,并对其影响机制进行探究。

参考文献

- [1] WANG Yuman, LIU Shulin, YAN Baojun, et al. The design of the AZO conductive layer on microchannel plate[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16(1): 103.
- [2] CHEN Lin, WANG Xingchao, TIAN Jinshou, et al. The gain and time characteristics of microchannel plates in various channel geometries[J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2017, 64(4): 1080-1086.
- [3] SIEGMUND O, MCPHATE J, TREMSIN A, et al. High time resolution astronomical observations with the Berkeley visible image tube[J]. *American Institute of Physics*, 2008, 984: 103-114.
- [4] PENG L L, DUANMU Q D, YANG J K, et al. Research on resistance properties of conductive layer materials of microchannel plate film dynode[C]. *Proceedings of Spie the International Society for Optical Engineering*, 2015, 9521: 952110.
- [5] LI Xiaofeng, CHANG Le, ZENG Jinneng, et al. Study on resolution improvement of microchannel plate [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(12): 1223002.
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.
- [6] LI Xiaofeng, ZHANG Zhengjun, CONG Xiaoqing, et al. Influence of microchannel plate structure parameters on noise factor[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(4): 0404001.
李晓峰, 张正君, 丛晓庆, 等. 微通道板结构参数对噪声因子的影响[J]. *光子学报*, 2021, 50(4): 0404001.
- [7] GORELIKOV D, SULLIVAN N, ROUFFIGNAC P D, et al. Development of atomic layer deposition-activated microchannel plates for single particle detection at cryogenic temperatures[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2014, 32(2): 020605.
- [8] GUO Junjiang, ZHU Xiangping, XU Yantao, et al. Research progress of atomic layer deposited micro-channel plate[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(3): 86-95.

- 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.
- [9] DHAKA V, PERROS A, NAUREEN S, et al. Protective capping and surface passivation of III-V nanowires by atomic layer deposition[J]. AIP Advances, 2016, 6(1): 15016.
- [10] KARUTURI S K, LIU L, SU L T, et al. Kinetics of stop-flow atomic layer deposition for high aspect ratio template filling through photonic Band gap measurements[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(35): 14843-14848.
- [11] MANE A U, PENG Q, ELAM J W, et al. An atomic layer deposition method to fabricate economical and robust large area microchannel plates for photodetectors[J]. Physics Procedia, 2012, 37(13): 722-732.
- [12] MANE A. Atomic layer deposition of W:Al₂O₃ nanocomposite films with tunable resistivity [J]. Chemical Vapor Deposition, 2013, 19(4-6): 186-193.
- [13] MANE A U, ELAM J W. Nanostructured composite thin films with tailored resistivity by atomic layer deposition[C]. SPIE, 2013: 88180M.
- [14] ELAM J W, MANE A U, LIBERA J A, et al. Synthesis, characterization, and application of tunable resistance coatings prepared by atomic layer deposition[J]. Ecs Transactions, 2013, 58(10): 249-261.
- [15] MANE A U, ELAM J W, ROBERT G, et al. Creation of economical and robust large area MCPs by ALD method for photodetectors[C]. SPIE, 2016, 9968: 99680C.
- [16] 冯昊, 龚婷, 秦利军, 等. 一种电阻层及其制备方法: 中国, 109321892A[P]. 2019-02-12.
- [17] DIRNSTORFER I, CHOCHAN T, JORDAN P M, et al. Al₂O₃-TiO₂ nanolaminates for conductive silicon surface passivation[J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2016, 6(1): 86-91.
- [18] SZEGHALMI A, HELGERT M, BRUNNER R, et al. Atomic layer deposition of Al₂O₃ and TiO₂ multilayers for applications as bandpass filters and antireflection coatings[J]. Applied Optics, 2009, 48(9): 1727-1732.
- [19] TESTONI G E, CHIAPPIM W, PESSOA R S, et al. Influence of the Al₂O₃ partial-monolayer number on the crystallization mechanism of TiO₂ in ALD TiO₂/Al₂O₃ nanolaminates and its impact on the material properties[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 37(37): 443-472.
- [20] SAARI J, ALI-LOYTTY H, KAUPPINEN M M, et al. Tunable Ti³⁺-mediated charge carrier dynamics of atomic layer deposition-grown amorphous TiO₂[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(9): 4542-4554.
- [21] 黄永刚. 微通道板电性能及其导电机制研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究总院, 2014.

Investigation on the Preparation of TiO₂:Al₂O₃ Nanocomposite Film Applied to the Conductive Layer of Microchannel Plate

LI Jichao^{1,2}, ZHU Xiangping^{1,2}, LI Xiangxin³, HU Jingpeng³, LI Cunyu^{1,2}, ZHAO Wei^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 Xi'an Zhongke Atomic Precision Manufacturing Technology Co., Ltd., Xi'an 710110, China)

Abstract: Microchannel Plate (MCP) is a high-gain electron multiplier that consists of a channel-type array of millions of single-channel electron multipliers tightly spaced parallel to each other. MCP is widely used in low-light night vision technology, time-of-flight mass spectrometry, and other fields due to its advantages of high electronic gain, high spatial resolution, high temporal resolution, and extremely low background noise. Traditional MCP is constructed of lead-silicate glass and is created by the processes of stretching, stacking, fusing, slicing, etching, and hydrogen reduction. After hydrogen reduction chemical treatment, a conductive layer and a Secondary Electron Emission (SEE) layer are formed. When MCP works, a DC high voltage is applied at both ends. When electrons or photons enter the channel, they collide with the SEE layer to excite secondary electrons, and then accelerate to bombard the tube wall under the action of an electric field to produce more electrons, resulting in the amplification of the input signal. However, because of the complicated manufacturing process of traditional MCP, its performance is difficult to improve. In recent years, Atomic Layer Deposition (ALD) has given a straightforward solution to the aforementioned issues. ALD is a thin film deposition technology capable of producing very thin conformal films. By exposing the substrate surface to alternate gases for successive surface reactions, the thickness and composition of the film are regulated at the atomic level. ALD can also deposit homogenous nano-films on substrates with high aspect ratio structures at the same time. Based on the benefits of ALD

discussed above, the researchers recommend depositing a conductive layer and a SEE layer inside the channel to improve the performance of traditional MCP. Using ALD to functionalize the MCP can remove the functional layer from the glass substrate, allowing for variable modification of the conductive layer and emission layer based on individual demands, therefore simplifying the production process, and improving MCP performance. The MCP conductive layer is responsible for conducting current and supplementing electrons in SEE layer. If the resistivity of the conductive layer is too large, the electron charge of the SEE layer can not be replenished in time, causing the MCP to saturate ahead of time and lower its electrical gain. If the resistivity is too small, the current going through the MCP will be too strong, resulting in a thermal effect and MCP damage. At the moment, the conductive layer films produced by ALD are mainly ZnO:Al₂O₃ (AZO), W:Al₂O₃, and Mo:Al₂O₃ composite materials. However, there are several issues with these conductive layer film materials. Because MCP requires a high-voltage environment, but the performance of AZO thin film is unstable and easily broken down under high voltage, and the precursors of W and Mo are costly and very poisonous, there are issues such as safety and economy in industrial mass production. As a result, it is critical to design a novel conductive layer composite film to address both safety and economic concerns. Al₂O₃ is a typical dielectric material with a high dielectric constant and resistance. TiO₂ has excellent electrical characteristics as well as chemical stability. Simultaneously, the precursors of Al₂O₃, Al(CH₃)₃ (TMA), and the precursor of TiO₂, Ti(N(CH₃)₂)₄ (TDMAT), have the benefits of cheap cost, non-toxic, and innocuous reaction by-products. In this paper, we propose TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite films as the conductive layer of MCP. Based on the bulk resistance of the MCP, we first calculated the sheet resistance requirements of the conductive layer and found that for a channel with an aperture of 10 μm, a center distance of 12 μm, an aspect ratio of 48:1, a diameter of 25 mm and a diameter of 20.5 mm in the active area for MCP, when the bulk resistance value is 100~300 MΩ, the sheet resistance value range of the conductive layer should be $1.73 \times 10^{13} \sim 5.20 \times 10^{13} \Omega/\square$. On borosilicate glass substrates, we used ALD to deposit TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite films with varying TiO₂ cycle percentages. The square resistance of TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite films is found to be within the required range of the square resistance of the conductive layer when the TiO₂ cycle percentage is between 30.27%~37.06%. A 20 nm Al₂O₃ transition layer and a 100 nm TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film are designed and prepared on a p-type single-sided polished monocrystalline silicon (100) substrate. The thickness of the film is measured by SEM to be 122 nm, and the surface is flat and smooth. Finally, the conductive layer of TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film in the MCP is prepared. The measured bulk resistance is 212.81 MΩ@1 000 V, and the gain is 18 357@1 000 V. To summarize, the TiO₂:Al₂O₃ nanocomposite film we developed can well meet the requirements of the MCP conductive layer and has the advantages of low cost, high voltage resistance, low corrosivity, and high safety, providing a new material choice for the development of ALD-MCP.

Key words: Atomic layer deposition; Microchannel plate; TiO₂; Al₂O₃; Conductive layer

OCIS Codes: 310.1860; 310.3840; 040.5250; 230.0040

Foundation item: Major Scientific Research Instrument Development Project of National Natural Science Foundation of China (No. 52127817), Research and Development Project of Scientific Research Instruments and Equipment of Chinese Academy of Sciences (No. ZDKYYQ20220007), Key Deployment Projects of Chinese Academy of Sciences (No. ZDRW-XH-2021-6), Scientific Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences, Key Research and Development Program of Shaanxi (No. 2021LLRH-03)