材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021092801

微通道板表面羟基化工艺研究

刘菊耀，王国政*，王　蓟
（长春理工大学 物理学院，长春 130022）

摘　要： 研究了3种微通道板基底羟基化的方法，测量了羟基化处理后微通道板基底表面水接触角及通道端面的形貌变化，分析了各种方法中微通道板基底的亲水性和腐蚀情况。实验结果表明：氨水双氧水溶液对基体表面的亲水性能提升不大，NaOH溶液对基体有腐蚀作用，经食人鱼溶液处理的基体表面亲水性明显提高且无腐蚀作用。研究了微通道板在食人鱼溶液中的浸泡时间和浸泡温度对表面亲水性的影响。结果表明：随着浸泡温度的增加，微通道板表面水接触角先减小后增大，当温度为80 ℃时达到极小值，浸泡时间对微通道板表面的亲水性影响不大。最终确定了微通道板表面羟基化工艺：浸泡温度为80 ℃，静置时间为20～60 min。

关键词： 微通道板；羟基化；食人鱼溶液；接触角
中图分类号： O647.2　**文章编号：** 1001－5868(2022)02－0353－05

Research on Hydroxylation Process of Microchannel Plate

LIU Juyao, WANG Guozheng, WANG Ji
(School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN)

Abstract: Three methods of hydroxylation of the microchannel plate substrate were studied. The water contact angle of the substrate surface of the microchannel plate after hydroxylation and the morphology change of the channel end surface were measured, and the hydrophilicity and corrosion of the microchannel plate substrate in various methods were analyzed. The experimental results show that the aqueous solution of ammonia and hydrogen peroxide does not greatly improve the hydrophilicity of the substrate surface, the NaOH solution has a corrosive effect on the substrate, and the hydrophilicity of the substrate surface treated with the piranha solution is significantly improved without corrosive effect. The effects of the immersion time and immersion temperature of the microchannel plate in piranha solution on the hydrophilicity of the surface were studied. The results show that with the increase of the immersion temperature, the water contact angle on the surface of the microchannel plate first decreases and then increases, and reaches a minimum value when the temperature is 80 ℃. The immersion time has little effect on the hydrophilicity of the surface of the microchannel plate. Finally, the surface hydroxylation process of the microchannel plate is determined as the immersion temperature of 80 ℃, and the standing time of 20～60 min.

Key words: microchannel plate; hydroxylation; piranha solution; contact angle

收稿日期：2021－09－28.
基金项目：吉林省科技厅重大科技专项(20200501006GX)；
吉林省教育厅项目(JJKH20200777KJ).
* **通信作者：**王国政　**E-mail:** Wguozheng@163.com

0 引言

传统的铅硅酸盐玻璃微通道板(MCP)是通过玻璃纤维拉丝、堆叠、腐蚀、烧氢和电极沉积等工艺制成的[1]。MCP主要应用于光电倍增管、微光夜视、紫外辐射和X-射线探测器等领域。虽然MCP已被广泛使用,但仍存在一些缺点。第一,MCP功能层的形成需要通过调整玻璃组分配比和氢还原工艺参数来实现,导致发射层二次电子发射系数低,导电层电阻率可调整范围小,容易出现增益提前饱和,限制了MCP的增益性能。第二,酸溶后的MCP孔道内壁粗糙度很高,会使MCP增益不均匀,增大固有噪声。第三,氢还原处理工艺带来的正离子反馈效应会严重缩短MCP的使用寿命[2]。针对传统MCP在原材料选取和制造工艺上的局限性,人们进行了一系列尝试,例如阳极氧化铝MCP、硅基MCP、体导电玻璃MCP和先进技术MCP等[3-6],但是这些技术还不够成熟,难以应用。

1974年,芬兰科学家Tuomo首次提出了原子层沉积技术(ALD),并将其应用于多晶荧光材料ZnS∶Mn以及非晶Al_2O_3绝缘膜的研制[7-9]。ALD的原理是通过连续的表面反应,将物质以单原子(或分子)膜的形式一层一层镀在衬底表面,通过交替脉冲的气相反应使前驱体与衬底表面吸附并发生反应,从而实现薄膜生长。这种技术特别适合在高长径比的微通道内制作薄膜。2009年,美国LAPPD(Large Area Picosecond Photodetector)项目研发团队采用造价低且物化性能更好的硼硅酸盐玻璃制备MCP基板,首次通过ALD技术在MCP通道内镀制功能层薄膜,成功制备出了新型的ALD-MCP[10]。这种新型ALD-MCP有效避免了基板玻璃材料对其性能优化的制约,实现了基板材料与功能层的独立设计,可以选择更加合适的导电层和二次电子发射层材料,并通过调整前驱体材料及循环比来达到调节电阻率的目的。通过ALD制得的薄膜平滑致密,表面粗糙度小,热、化学稳定性好,对改善通道内壁粗糙度、降低暗计数、提高增益和延长寿命有显著的效果。

目前,国外主要通过ALD法在MCP通道内制备导电层及二次电子发射层,MCP的综合性能得到了极大改善。相关研究单位有美国Argonne国家实验室、加利福尼亚大学空间科学实验室和英国Photek公司等[11-14]。国内对ALD-MCP的研制较晚,主要还是采用传统的MCP,将氢还原铅硅酸盐玻璃作为导电层,通过ALD额外增加一层二次电子发射层的方式来提升MCP性能[15-20]。

利用ALD额外增加一层二次电子发射层是在传统MCP所有制备工艺,包括电极的镀制都已完成的基础上进行的。而在ALD法制备薄膜的过程中,薄膜的生长速率及均匀性会受到衬底表面反应位点数量的影响。未经羟基化处理的MCP通道内表面由于吸附位点过少,前驱体源无法充分吸附在衬底表面,薄膜会呈岛状生长,分布非常不均匀,影响MCP性能的提升。因此需要对MCP基底进行羟基化处理来增加微通道内表面的反应位点。

本文研究了3种MCP基底的羟基化方法,测量了羟基化前后MCP的表面水接触角及质量变化,确定了在衬底表面生成大量—OH前提下,不腐蚀MCP基体及电极的羟基化方法。研究了MCP的浸泡时间及浸泡温度对其亲水性的影响,得到了亲水效果较好的羟基化工艺。

1 实验及表征

1.1 羟基化方法

表面羟基化是指向样品表面引入—OH的反应,羟基化处理可使衬底表面活性增加,亲水性增强。衬底表面羟基化的方法分为干法和湿法两类。干法技术是利用O_2,H_2O,O_2/O_3,O_2/H_2O_2及空气等气体进行等离子体表面处理,可在材料表面产生羟基等含氧官能团,提高材料表面的亲水性[21-23]。但是干法技术需要高压、高频和高工作气压的专门装置,操作环境要求高,并且太强的等离子体可能导致MCP表面变粗糙[24]。湿法技术是利用浓酸或浓碱等的溶解和腐蚀作用,除去玻璃表面的有机物和金属杂质,使其离解出表面的Na^+,K^+,Ca^{2+}等阳离子,同时使表面键合断键成为Si—OH基团。湿法技术使用方便、灵活,应用较为广泛[25-26]。食人鱼溶液是最常用的一种酸性羟基化试剂[27],是将浓硫酸(95%~98%)与过氧化氢溶液(30%)按照体积比3∶1(也有其他比例)混合制备而成的。碱性羟基化溶液有氢氧化钠溶液、氨水双氧水溶液等。

1.2 MCP表面羟基化实验

实验所用材料、化学试剂及装置包括:载玻片、镍铬(NiCr)合金丝、传统MCP皮料玻璃棒、MCP、异丙醇、氢氧化钠(NaOH)、氨水(NH_4OH)、双氧

水(H_2O_2)、浓硫酸(H_2SO_4，98%)、过氧化氢溶液(H_2O_2，30%)、兆赫超声波清洗机、恒温水浴锅等。

羟基化溶液配比分别为：$V_{异丙醇}$ ∶ V_{NaOH} = 3 ∶ 2；$V_{H_2O_2}$ ∶ V_{NH_4OH} ∶ V_{H_2O} = 1 ∶ 1 ∶ 5；$V_{浓H_2SO_4(98\%)}$ ∶ $V_{H_2O_2(30\%)}$ = 7 ∶ 3。

实验操作流程如下：取 3 个相同的烧杯，在每个烧杯中均放入 1 片刚开封的 MCP，1 根质量为 0.120 0 g 的 NiCr 合金丝及 1 根质量为 0.156 0 g 的传统 MCP 皮料玻璃棒，并将 3 种羟基化溶液分别置于烧杯中静置 20 min，使样品与溶液充分接触，再将烧杯放入兆赫超声波清洗机中清洗 8 min，样品经去离子水冲洗之后，用 N_2 吹干备用。

1.3　食人鱼溶液浸泡实验

将刚开封的 5 片 MCP 分别放入盛有食人鱼溶液的 5 个烧杯中，将烧杯分别置于温度为 20，40，60，80 及 100 ℃的水浴锅中静置 20 min，再放入兆赫超声波清洗机中清洗 8 min，样品取出后经去离子水清洗三遍，每次 2 min，用 N_2 吹干后备用；另取刚开封的 6 片 MCP 放入 1 个盛有食人鱼溶液的烧杯中，将烧杯置于 80 ℃的水浴锅中静置，每 20 min 取出一片，持续 2 h，将片子放入兆赫超声波清洗机中清洗 8 min，再用去离子水清洗三遍，每次 2 min，然后用 N_2 吹干后备用。

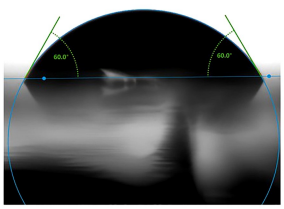
1.4　实验结果表征

水接触角的大小可以较直接地反映出衬底表面的羟基化程度，接触角越小，衬底表面的羟基化程度越高。本实验采用型号为 DSA100 的接触角表面能测量仪测试 MCP 表面水接触角，采用型号为 FA2004 的电子天平测量 NiCr 合金丝及传统 MCP 皮料玻璃棒的质量，采用型号为 GX51 的高分辨金相显微镜观察传统 MCP 皮料玻璃棒端面被腐蚀情况。

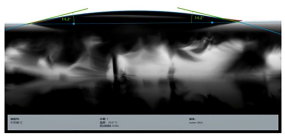
2　结果与分析

2.1　亲水性测试结果

MCP 表面接触角测试结果如图 1 所示，其中图 1(a)～(d)分别为未处理、经 NaOH 溶液、氨水双氧水溶液和食人鱼溶液处理的 MCP，水接触角测试结果分别为 60°，14.2°，46.2°和 18.5°。由图 1 可以看出，经氨水双氧水溶液处理后的 MCP 表面亲水性仅略强于未经羟基化处理的 MCP，不适用于对 MCP 的羟基化处理。经食人鱼溶液与 NaOH 溶液处理后的 MCP 表面亲水性较好，二者差别不大。

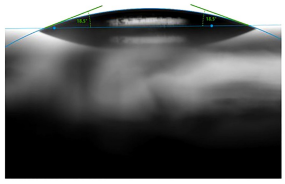


(a)　未经羟基化处理



(b)　NaOH 溶液处理后





(c)　氨水双氧水溶液处理后　(d)　食人鱼溶液处理后

图 1　MCP 表面接触角测试结果

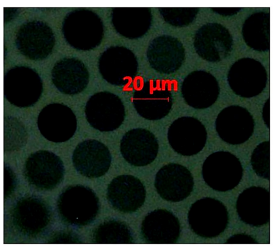
2.2　羟基化溶液对传统 MCP 腐蚀情况的测试结果

经 3 种羟基化溶液浸泡后的 NiCr 合金丝质量仍为 0.120 0 g，较羟基化处理前无变化，这是由于 NiCr 合金为极耐酸碱腐蚀材料，所以 3 种羟基化溶液对 NiCr 电极的腐蚀可以忽略不计。

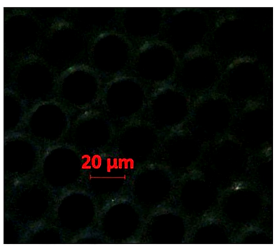
经食人鱼溶液、氨水双氧水溶液及 NaOH 溶液浸泡后的传统 MCP 皮料玻璃棒质量分别为 0.156 0，0.156 0 及 0.110 3 g，由此可见，NaOH 溶液对传统 MCP 有腐蚀作用。

传统 MCP 皮料玻璃棒端面的金相显微镜照片如图 2 所示，其中图 2(a)～(d)分别为未处理、经 NaOH 溶液、氨水双氧水溶液和食人鱼溶液处理的皮料玻璃棒端面形貌。可以看出，图 2(a)，(c)，(d)中皮料玻璃棒端面比较光滑，图 2(b)比较粗糙，发生了腐蚀。传统的 MCP 制备工艺是通过将芯料腐蚀掉，留下皮料玻璃作为微通道内壁的，其中皮料玻璃主要成分是铅硅酸盐玻璃，成分 SiO_2，Pb，Cs_2O，RO，R_2O_3 的质量分数分别为 47.0%，31.5%，4.3%，15% 和 2.2%[28]。由于 NaOH 会与皮料玻璃的主要成分 SiO_2 发生如式(1)所示的反应，所以 NaOH 溶液会对皮料玻璃造成腐蚀。

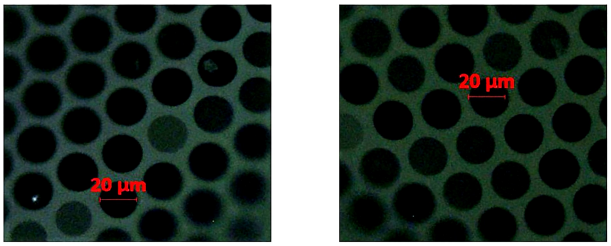
$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O \quad (1)$$



(a)　未经羟基化处理



(b)　NaOH 溶液处理



(c) 氨水双氧水溶液处理 (d) 食人鱼溶液处理

图 2 传统 MCP 皮料玻璃棒端面金相显微镜照片

由于本实验研究内容为对传统 MCP 基体的羟基化，所以羟基化溶液必须满足以下两个条件：不腐蚀 NiCr 电极、不腐蚀 MCP 通道结构。根据以上分析，选用食人鱼溶液处理作为对传统 MCP 的羟基化方法比较合适。

2.3 食人鱼溶液温度对亲水性的影响

经食人鱼溶液浸泡的 MCP 表面水接触角 θ 随温度变化趋势如图 3 所示。

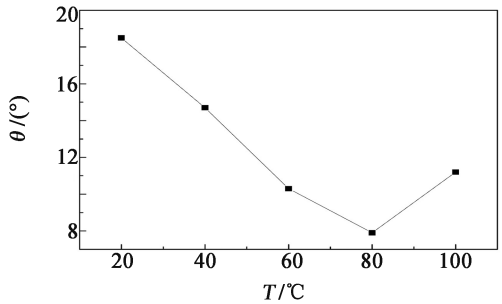


图 3 不同温度下 MCP 表面水接触角

由图 3 知，当食人鱼浸泡温度分别为 20，40，60，80 及 100 ℃时，MCP 表面水接触角分别为 18.5°，14.7°，10.3°，7.9°和 11.2°。随着浸泡温度的升高，MCP 表面水接触角减小，亲水性增强，当温度达到 80 ℃时亲水效果最佳。而当水浴锅温度达到 100 ℃时，接触角却变大了，这是由于水浴锅中的水达到沸点，置于水浴锅中的食人鱼溶液温度过高，部分 Si—OH 之间脱水缩合，形成了疏水的 Si—O—Si 基团[27]，所以表面水接触角增大，亲水性变差。由此可见，MCP 在食人鱼溶液中的浸泡温度以 80 ℃为最佳。

2.4 食人鱼溶液浸泡时间对亲水性的影响

经食人鱼溶液浸泡不同时间后，MCP 表面的水接触角变化情况如图 4 所示。

由图 4 知，MCP 在食人鱼溶液中浸泡时间为 20，40，60，80，100 和 120 min 的表面水接触角分别为 7.9°，9.1°，8.6°，10.2°，12.4°和 11.2°。在 1 h 之内，随着浸泡时间的延长，基片表面水接触角无明显变化，当浸泡时间超过 1 h 后，接触角有增大趋势。在 2 h 之内，接触角最大值与最小值之间相差 4.5°，变化微弱，说明浸泡时间对基片表面接触角影响不大，以 20 min 以上，1 h 以内为最佳。

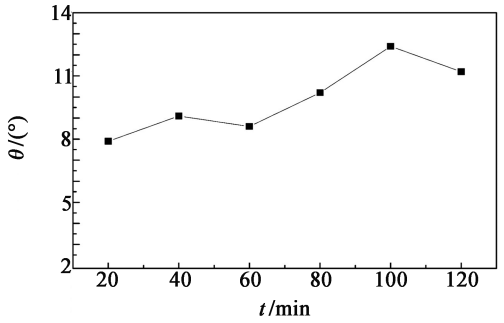


图 4 不同浸泡时间下 MCP 表面水接触角

3 结论

在 MCP 羟基化实验中，氨水双氧水溶液对 MCP 表面亲水性能提升不大，NaOH 溶液对基体有腐蚀作用，选择了对基底表面亲水性能提升较大且无腐蚀作用的食人鱼溶液对 MCP 进行羟基化。研究了食人鱼溶液浸泡时间和浸泡温度对 MCP 表面亲水性的影响，测试结果表明：随着浸泡温度的升高，MCP 表面水接触角先减小后增大，在 80 ℃时达到转折点；浸泡时间对 MCP 表面亲水性影响不大。最终确定 MCP 表面羟基化工艺参数：浸泡温度为 80 ℃，浸泡时间为 20～60 min。在此工艺条件下 MCP 表面水接触角可达到 7.9°。

参考文献：

[1] 端木庆铎，田景全，姜会林，等. 二维电子倍增器及其新发展[J]. 红外技术，1999，21(6)：6-11.
Duanmu Qingduo，Tian Jingquan，Jiang Huilin，et al. Two-dimensional electron multiplier and its new development[J]. Infrared Technology，1999，21(6)：6-11.

[2] 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 Junjiang，Zhu Xiangping，Xu Yantao，et al. Research progress of atomic layer deposition microchannel plates[J]. Materials Rev.，2020，34(3)：86-95.

[3] Horton J R，Tasker G W，Fijol J J. Characteristics and applications of advanced technology microchannel plates[J]. Proc. SPIE，1990，1306：167-178.

[4] Tasker G W，Horton J R，Fijol J J. Thin-film amorphous silicon dynodes for electron multiplication[J]. MRS Online Proceeding Library Archive，1990，192：459-466.

[5] Tyutikov A M，Korolev N V，Toiseva M N，et al. Study of

the surface-layer composition and the secondary-electron emission coefficient of lead silicate-glasses[J]. Soviet J. of Optical Technol., 1980, 47(4): 201-203.

[6] Ju M, Simeonova, et al. Surface compositional studies of heat reduced lead silicate glass—ScienceDirect[J]. J. of Non-Crystalline Solids, 1983, 57(1): 177-187.

[7] Antson J, Suntola T. Method for producing compound thin films: US, US4058430 A[P]. 1977.

[8] Suntola T T. Atomic layer epitaxy[J]. Thin Solid Films, 1992, 216(1): 84-89.

[9] Suntola T S, Pakkala A J, Lindfors S G. Method for performing growth of compound thin films: US, US4389973 A[P]. 1983.

[10] James R B, Fiederle M, Burger A, et al. Pilot production and advanced development of large-area picosecond photodetectors[C]// Hard X-ray, Gamma-ray, & Neutron Detector Physics XVIII Inter. Society for Optics and Photonics, 2016: 99680X.

[11] Mane A. Atomic layer deposition of W: Al_2O_3 nanocomposite films with tunable resistivity[J]. Chemical Vapor Deposition, 2013, 19(4/6): 186-193.

[12] James R B, Fiederle M, Burger A, et al. Creation of economical and robust large area MCPs by ALD method for photodetectors[C]// Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVIII, 2016: 99680C.

[13] Conneely T M, Milnes J S, Howorth J. Extended lifetime MCP-PMTs: Characterisation and lifetime measurements of ALD coated microchannel plates, in a sealed photomultiplier tube[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2013, 732: 388-391.

[14] Siegmund O, Richner N, Gunjala G, et al. Performance characteristics of atomic layer functionalized microchannel plates[J]. Proc. of SPIE, 2013, 8859.

[15] Cao W, Zhu B, Bai X, et al. High-sensitivity and long-life microchannel plate processed by atomic layer deposition[J]. Nanoscale Research Lett., 2019, 14(1): 153.

[16] Yan B J, Liu S L, Yang L P. Homogenous thin films prepared on microchannel plates via atomic layer deposition [J]. Adv. Materials Research, 2015, 1096: 93-97.

[17] Li Q, Xu Y, Jiao L, et al. Progress in atomic layer deposition based microchannel plate[C]// Micro-Optics and MOEMS, 2018.

[18] 丛晓庆，邱祥彪，孙建宁，等. 原子层沉积法制备微通道板发射层的性能[J]. 红外与激光工程，2016，45(9)：224-229.
Cong Xiaoqing, Qiu Xiangbiao, Sun Jianning, et al. Performance of the emission layer of microchannel plate prepared by atomic layer deposition method[J]. Infrared and Laser Engineering, 2016, 45(9): 224-229.

[19] 彭玲玲. 微通道板薄膜打拿极二次电子发射特性研究[D]. 长春：长春理工大学，2015.
Peng Lingling. Study on the secondary electron emission characteristics of microchannel plate film dynode[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2015.

[20] 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)：67-70.
Hao Ziheng, Li Xiangxin, Zhang Ni, et al. Preparation of high-gain secondary electron emission layer of microchannel plate [J]. Infrared Technology, 2018, 40(11): 67-70.

[21] 田继文. 低温等离子体技术在玻璃片基片表面活化修饰中的应用[D]. 大连：大连轻工业学院，2005.
Tian Jiwen. Application of low temperature plasma technology in surface activation modification of glass substrate[D]. Dalian: Dalian Institute of Light Industry, 2005.

[22] Allen P B, Chiu D T. Calcium-assisted glass-to-glass bonding for fabrication of glass microfluidic devices[J]. Anal. Chem., 2008, 80(18): 7153-7157.

[23] 燕　杰. 低温等离子体处理技术及装置[D]. 青岛：中国石油大学，2011.
Yan Jie. Low-temperature plasma treatment technology and equipment[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2011.

[24] 张正君. 微通道板化学处理工艺研究[D]. 南京：南京理工大学，2008.
Zhang Zhengjun. Research on chemical treatment process of microchannel plate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[25] Vo-Dinh T. Development of a DNA biochip: Principle and applications[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 1998, 51 (1/3): 52-59.

[26] 王洁颖，张首国，温晓雪，等. 玻璃珠表面修饰氨基的新型固相合成载体的制备[J]. 合成化学，2013，21(1)：66-69.
Wang Jieying, Zhang Shouguo, Wen Xiaoxue, et al. Preparation of a novel solid-phase synthesis carrier modified with amino groups on the surface of glass beads[J]. Synthetic Chemistry, 2013, 21(1): 66-69.

[27] 王　鹏，杨　珊. 食人鱼溶液对盖玻片亲水性处理方法研究[J]. 应用化工，2016，45(7)：1296-1298.
Wang Peng, Yang Shan. Research on the hydrophilic treatment of cover glass with piranha solution[J]. Appl. Chemical Industry, 2016, 45(7): 1296-1298.

[28] 严　诚，王益军，邓广绪. 微通道板腐蚀工艺研究[J]. 半导体技术，2007，32(6)：501-504.
Yan Cheng, Wang Yijun, Deng Guangxu. Research on the corrosion process of microchannel plates[J]. Semiconductor Technology, 2007, 32(6): 501-504.

作者简介：

刘菊耀(1997—)，女，山西省朔州市人，硕士研究生，研究方向为光电薄膜材料与成像器件；

王国政(1977—)，男，吉林省舒兰市人，博士，硕士生导师，研究方向为光电薄膜材料与成像器件。