

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510048905.7

C30B 23/00

C30B 29/16

C23C 14/24

C23C 14/08

[43] 公开日 2005 年 10 月 5 日

[11] 公开号 CN 1676678A

[22] 申请日 2005.1.14

[21] 申请号 200510048905.7

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市浙大路 38 号

[72] 发明人 邱东江 吴惠楨 余萍

[74] 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司

代理人 唐银益

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品及其制备工艺

## [57] 摘要

本发明的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品属于一种用气相外延技术制备得到的氧化物微结构材料,其特征是先在衬底表面生长出高度 c - 轴取向(即垂直于衬底表面)的、高密度且均匀分布的六方结构 ZnO 纳米晶柱阵列,然后再在 ZnO 纳米柱阵列之上形成取向随机但几乎平行于衬底表面的、高密度的 ZnO 纳米晶丝。该产品的制备特征是采用电子束反应蒸发技术,通过“二步沉积”工艺,在基底表面一次性生长得到。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品，其结构特征是：在衬底表面有垂直于衬底表面的、高密度且均匀分布的六方结构 ZnO 纳米晶柱阵列，在 ZnO 纳米柱阵列之上平行于衬底表面的、高密度的 ZnO 纳米晶丝；采用电子束反应蒸发方法，以 ZnO 陶瓷靶材及 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气为原料，通过“二步沉积”工艺直接在衬底表面一次性生长得到 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品。
- 2、权利要求 1 所述的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，工艺步骤如下：
  - a) 清洗衬底并装入衬底架，将衬底架放入生长室。置压制并烧结好的多晶 ZnO 陶瓷靶材于生长室内的坩锅中，用挡板隔离靶材和衬底；
  - b) 用真空泵抽生长室至  $\leq 3 \times 10^{-3}$  Pa 的本底真空度；
  - c) 先以 10~20sccm 的小流量充入 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气，同时适当调整生长室的高真空抽气阀，使生长室内的真空度达到  $3 \times 10^{-2}$  Pa 并保持恒定；
  - d) 加热衬底至合适的生长温度；
  - e) 先用高能聚焦电子束对准 ZnO 靶材，调节电子束束流，在较低的束流下，加热靶材，以便对靶材除气；
  - f) 除气结束后将束流调节到 30~40mA 的某一电流值，使 ZnO 靶材开始蒸发；根据生长速率快慢的不同要求，通过调节电子束束斑面积、束斑中心的位置等参数，将 ZnO 靶的蒸气压（分压强）控制在  $2.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$  Pa，使 ZnO 靶稳定、均匀地蒸发；打开挡板开始 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构的第一阶段生长；
  - g) 当第一阶段生长经历 20~30 分钟后，将混合气流量调大到 50~60sccm，进入到第二阶段生长过程；
  - h) 当第二阶段生长过程持续 30~40 分钟，关电子枪高压，结束生长；
  - i) 结束生长后，在仍保持 50~60sccm 的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气流量的情况下，逐渐降低衬底温度，待衬底温度降至  $\leq 200^\circ\text{C}$  时，切断混合气气源；
  - j) 待衬底温度降至室温，打开生长室，取出产品。
- 3、根据权利要求 1、2 所述的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，其特征是：所述衬底材料是单晶 Si 抛光片、石英玻璃或蓝宝石抛光片。
- 4、根据权利要求 1、2 所述的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，其特征是：所述 ZnO 陶瓷靶材料是由纯度 99.99% 的 ZnO 粉末经压制并经 1200°C 高温烧结而成。

- 
- 5、根据权利要求 1、2 所述的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，其特征是：  
所述的  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气中的  $\text{NH}_3$  的体积百分含量为 1 vol.%~50vol.%。
  - 6、根据权利要求 2 所述 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，其特征是：所述的合适的生长温度是 400°C、450°C 或 500°C。
  - 7、根据权利要求 2 所述 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品制备工艺，其特征是：所述较低的束流是 5~10mA，加热靶材 5~10 分钟。

## ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品及其制备工艺

### 技术领域

本发明属于氧化物微结构材料及其气相外延制备技术领域,具体涉及一种六方结构的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品及其利用电子束反应蒸发设备、通过“二步沉积”工艺在衬底表面一次性生长得到该产品的制备技术。

### 技术背景

近年来,对 ZnO 基微结构材料的研究受到了世界范围的高度关注。在众多 ZnO 基微结构材料(如纳米柱、纳米丝、纳米环、纳米带、纳米盘、纳米螺旋桨)中,纳米柱或纳米丝状的氧化锌以其独特的准一维或四针状(如晶须)空间结构及其单晶体特性,使其具有极高的弹性模量、极低的热膨胀率、良好的耐高温特性及良好的半导体和压电特性,在减震、降噪、吸波、耐磨、耐高温、抗静电和抗菌等诸多领域具有广泛用途,例如在高速铁路的减震降噪、航空器的吸波隐身、微波热转换等方面具有重要应用,被称为二十一世纪的重要新兴材料。氧化锌纳米晶丝通常是用锌粉氧化的方法获得(Hong Jin Fan, Roland Scholz, Florian M. Kolb, and Margit Zacharias, Two-dimensional dendritic ZnO nanowires from oxidation of Zn microcrystals, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 4142);或由 ZnO 粉末经由碳还原剂,通过热化学反应和气相输运沉积的方法得到(M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, et al, *Science*, 292 (2001) 1897)。在这二种方法中,控制好反应器内的反应气相过饱和度是制备高品质 ZnO 纳米丝的关键,如果控制好反应器内的气相过饱和度,可合成出纯度高、晶体结构完整、尺度可控的氧化锌纳米丝。但高精度的气相过饱和度的控制较为复杂,且这二种方法通常需要引入金属催化剂(Seu Yi Li, Chia Ying Lee, Tseung Yuen Tseng, Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor-liquid-solid process, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 357 - 362; Woong Lee, Min-Chang Jeong, Jae-Min Myoung, Catalyst-free growth of ZnO nanowires by metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) and thermal evaporation, *Acta Materialia* 52 (2004) 3949 - 3957; X. Wang, Q. W. Li, Z. B. Liu, J. Zhang, Z. F. Liu, Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4941-4943; X. H. Kong, X. M. Sun, X. L. Li, Y. D. Li, Catalytic growth of ZnO nanotubes, *Materials*

*Chemistry and Physics*, 82 (2003) 997-1001), 制备得到的氧化锌纳米丝呈松软的棉絮状, 在作具体应用时一般需作二次加工, 而二次加工得到的产品不可避免地存在 ZnO 纳米丝与基体材料结合强度差等一系列的问题。对由 Zn 粉氧化法得到的 ZnO 纳米丝产品的晶体结构分析表明, 产品往往呈多晶结构且含有金属 Zn 的成分 (B. J. Chen, X. W. Sun, C. X. Xu, B. K. Tay, Growth and Characterization of zinc oxide nano/micro-fibers by thermal chemical reactions and vapor transport deposition in air, *Physica E*, 21 (2004) 103-107)。如果在制备过程中引入催化剂, 例如用 Au (X. Wang, Q. W. Li, Z. B. Liu, J. Zhang, Z. F. Liu, Low-temperature growth and properties of ZnO nanowires, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4941-4943<sup>[3]</sup>) 或 NiO (T. Y. Kim, J. Y. Kim, S. H. Lee, et al, Characterization of ZnO needle-shaped nanostructures grown on NiO catalyst-coated Si substrates, *Synthetic Metals*, 144 (2004) 61-68) 纳米颗粒作为催化剂), 则在 ZnO 纳米丝成品中同样会含有催化剂成分, 这降低了 ZnO 纳米丝的品质, 特别是限制了其在特殊领域 (如微电子、光电子) 的应用。

ZnO 基微结构材料 (如纳米柱、纳米丝、纳米环、纳米带、纳米盘、纳米螺旋桨) 的制备研究现状是: (1) 反应器内气相过饱和度的控制过程复杂, 若工艺条件稍有不当地, 则得到的产物往往是 ZnO 薄膜, (2) ZnO 纳米丝成品在宏观上通常呈单一的棉絮状, 在实际应用时需作二次加工, (3) ZnO 纳米丝制备过程中由于引入催化剂, 成品中含有金属 Zn 和催化剂的成分, 结晶质量不理想。

## 发明内容

本发明采用一种较为简单的电子束反应蒸发方法, 以多晶 ZnO 陶瓷靶材及  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气为原料, 在不添加金属催化剂的情况下, 通过“二步沉积”工艺直接在衬底表面一次性生长得到高晶体质量的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品。该发明产品可以满足某些特殊方面的用途, 例如用作高性能的吸波隐形材料或微波热转换材料。

本发明的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品, 其结构特征是在 ZnO 陶瓷衬底表面有垂直于衬底表面的、高密度且均匀分布的六方结构 ZnO 纳米晶柱阵列, 在 ZnO 纳米柱阵列之上有平行于衬底表面的、高密度的 ZnO 纳米晶丝; 采用电子束反应蒸发方法, 以多晶 ZnO 陶瓷靶材及  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气为原料, 通过“二步沉积”工艺直接在衬底表面一次性生长得到 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品。

本发明的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品是采用电子束反应蒸发方法得到的, 其具体工艺步骤如下:

- (1) 清洗衬底并装入衬底架，将衬底架放入生长室。置压制并烧结好的 ZnO 陶瓷靶材于生长室内的坩锅中，用挡板隔离靶材和衬底；
- (2) 用真空泵抽生长室至 $\leq 3 \times 10^{-3}$ Pa 的本底真空度；
- (3) 先以 10sccm~20sccm 的小流量充入  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气，同时适当调整生长室的高真空抽气阀，使生长室内的真空度达到  $3 \times 10^{-2}$ Pa 并保持恒定；
- (4) 加热衬底至合适的生长温度；
- (5) 先用高能聚焦电子束对准 ZnO 靶材，调节电子束束流，在较低的束流下，加热靶材，以便对靶材除气；
- (6) 除气结束后调节电子束束流至 30mA~40 mA 的某一电流值，使 ZnO 靶材开始蒸发；根据生长速率快慢的不同要求，通过调节电子束束斑面积、束斑中心的位置等参数，将 ZnO 靶的蒸气压（分压强）控制在  $2.0 \times 10^{-2}$ Pa~ $5.0 \times 10^{-2}$ Pa，使 ZnO 靶稳定、均匀地蒸发；打开挡板开始 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合微结构的第一阶段生长；
- (7) 当第一阶段生长经历了 20 分钟~30 分钟后，将混合气流量调大到 50 sccm~60sccm，进入到第二阶段的生长过程；
- (8) 当第二阶段生长持续 30 分钟~40 分钟后，关电子枪高压，结束生长；
- (9) 结束生长后，在仍保持 50sccm~60sccm 的  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气流量的情况下，逐渐降低衬底温度，待衬底温度降至 $\leq 200^\circ\text{C}$ 时，切断混合气气源；
- (10) 待衬底温度降至室温，打开生长室，取出样品。

本发明的工艺步骤（1）中提到的衬底可以是单晶 Si 抛光片、单晶蓝宝石抛光片或石英玻璃。

本发明的工艺步骤（1）中提到清洗衬底，Si 抛光片衬底的清洗步骤为：

去有机物——将硅片放入浓硫酸与双氧水按 1: 1 混合的溶液中煮沸 10 分钟~15 分钟；

去氧化物——硅片在 10%氢氟酸溶液中浸 20 秒钟~30 秒钟，然后用去离子水反复冲洗；

去无机物——硅片在双氧水、盐酸和去离子水按 1: 1: 6 混合的溶液中  $80^\circ\text{C}$  水浴 15 分钟~20 分钟，取出后用去离子水冲洗；

将经上述步骤清洗的硅片浸入 10%氢氟酸溶液中 5~10 秒钟；

最后在垂直层流洁净工作台中用氮气将硅片吹干，并迅速放入生长室。

本发明的工艺步骤（1）中所提到的 ZnO 陶瓷靶材料是由纯度 99.99%的 ZnO 粉未经压制并经高温（ $1200^\circ\text{C}$ ）烧结而成。

本发明的工艺步骤(3)中提到的  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气,系采用纯度为 99.999%的  $\text{NH}_3$  气与  $\text{H}_2$  气混合而成,其中  $\text{NH}_3$  气所占的体积百分比为 1 vol.%~50 vol.%。

本发明的工艺步骤(3)中提到“先以 10sccm~20sccm 的小流量充入  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气”,流量太大将不能保证混合气是以扩散方式到达衬底表面,从而影响  $\text{ZnO}$  晶核的成核率。

本发明的工艺步骤(4)中提到的合适的衬底温度可以是 400°C、450°C 或 500°C,温度太低或太高不利于生长出单晶  $\text{ZnO}$  纳米柱/纳米线复合薄膜。

本发明的工艺步骤(5)中提到的在较低的束流是 5mA~10 mA,加热靶材 5 分钟~10 分钟,以便对靶材除气。

本发明中提到的高能电子束蒸发出的  $\text{ZnO}$  靶材的蒸汽压为  $2 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ,可通过调节电子枪参数来控制。

本发明的  $\text{ZnO}$  纳米晶柱/纳米晶丝复合微结构产品是在一商用的电子束反应蒸发沉积系统中实现的。利用电子枪发射的具有较高能量的聚焦电子束直接轰击  $\text{ZnO}$  靶材料,电子束的动能变成热能,使得热蒸发的  $\text{ZnO}$  分子离开靶材表面,散射并沉积到已加热的衬底表面,被吸附的分子或原子通过扩散运动形成晶核;同时,先期以较小的流量(10 sccm~20sccm)被充入到生长室并扩散到衬底表面的  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气中的  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  分子,由于受衬底表面的热辐射以及受热蒸发的  $\text{ZnO}$  粒子的碰撞,部分分解成原子 N 和原子 H。这些过饱和的原子 N 和原子 H 覆盖着整个衬底表面,也包围着业已形成的  $\text{ZnO}$  晶核,使其不容易快速地长大为  $\text{ZnO}$  晶粒并进一步形成一整片的  $\text{ZnO}$  晶体薄膜。这些过饱和的原子 N 和原子 H 通过与  $\text{ZnO}$  晶核发生一系列的分子动力学相互作用(其中有一部分 N 原子以取代 O 的方式进入到  $\text{ZnO}$  晶核的晶格中;而原子 H 由于其强还原性,会对沿非 c-轴取向生长的  $\text{ZnO}$  晶核产生选择性的抑制作用),结果使  $\text{ZnO}$  晶核选择性地沿着与衬底表面垂直的 c-轴取向生长,形成密度分布均匀的单晶  $\text{ZnO}$  纳米柱。以上过程一般持续 20 分钟~30 分钟,是“二步沉积”工艺中的第一步,此时  $\text{ZnO}$  纳米晶柱已长到 100nm~200nm 的高度。

当生长过程持续 20 分钟~30 分钟以后,进入到“二步沉积”工艺的第二步,此时增大  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气的流量(如增大到 60sccm,此时其流速也相应增大),让混合气基本上是以传导(即对流,而不是扩散)的方式到达衬底表面。此时,c-轴取向的  $\text{ZnO}$  纳米晶柱沿着与衬底垂直的方向进一步长高的条件受到干扰,随后它就逐渐长成杂乱取向的纳米丝形状,虽然还是沿着 c-轴定向生长,但此时 c-轴已不再与衬底垂直,而是随机取向。这样持续 30 分钟~40 分钟以后便最终得到了  $\text{ZnO}$  纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品。由于这是用二步法(即  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气流量先小、后大)工艺生长得到的,因此控制好前、后二个过程的持续时间及二个阶

段的气流量大小等参数,便可对 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品的形貌等特性进行有效的调制。

用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、X-射线衍射 (XRD) 及能量色散 X-射线衍射 (EDX) 技术对所生长的 ZnO 微结构材料样品分别进行表面形貌、晶体结构及成分含量的分析,结果表明,所生长样品为呈 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构的形貌,并且在样品中没有检测到 N 和 H 的元素成分。

本发明的主要技术优点在于:

ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合微结构是采用商用化的电子束反应蒸发系统,用易于获得的多晶 ZnO 陶瓷靶和  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气为源材料,通过“二步沉积”工艺在衬底表面一次性生长得到的,制备工艺易于控制,适用于大面积复合薄膜的制备,制备成本低,有利于产业化生产。

本发明的成品优点在于:

与锌粉氧化及 ZnO 粉末的碳还原等方法得到的、棉絮状的 ZnO 晶丝产品相比,本发明得到的是一种表面形貌可控、与衬底结合牢固、高纯度的新型的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构产品。其特征是先在衬底表面生长分布均匀、呈高度 c-轴取向且与衬底表面垂直的 ZnO 纳米晶柱阵列,然后再在阵列上方、沿着几乎与衬底平行的方向均匀致密地生长交错型地 ZnO 纳米晶线。正是由于其独特的表面形貌特性,它尤其适合于用作吸波隐身、微波热转换等方面的应用。

#### 附图说明

图 1 是根据本发明的一个优选实施例所生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品在 50000 倍放大倍数下的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表面形貌照片。

图 2 是根据本发明的一个优选实施例所生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品在 5000 倍放大倍数下的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表面形貌照片

图 3 是根据本发明的一个优选实施例所生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品的电子能量色散 X-射线衍射 (EDX) 谱图。

图 4 是根据本发明的一个优选实施例所生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱图。

#### 具体实施方式

##### 实施例

1. 将 Si 衬底放入浓硫酸与双氧水按 1:1 混合的溶液中煮沸 10 分钟,去除表面有机物;之后将 Si 衬底在 10% 氢氟酸溶液中浸 30 秒钟,取出后用去离子水反复冲洗;再将 Si 衬底



在 HCl: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 去离子水按 1: 1: 6 混合的溶液中煮 15 分钟, 去除表面无机物; 取出后用去离子水反复冲洗并在 HF 溶液中浸泡几秒钟, 用 N<sub>2</sub> 吹干衬底后迅速放入生长室。

2. 将压制好的、并经 1200°C 高温烧结过的纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶材料置于坩锅中, 用挡板将靶源与衬底隔开。用真空泵将反应室的本底气压抽至约  $3 \times 10^{-3}$  Pa。
3. 以 10sccm 的流量充入 NH<sub>3</sub> 含量为 2.7vol. % 的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气(NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub> 的纯度均为 99.999%), 同时适当调整生长室的高真空抽气阀, 使反应室内的真空度达到  $3 \times 10^{-2}$  Pa 并保持恒定; 然后加热衬底;
4. 待衬底加热至 450°C, 用加速电压为 6KV 的高能量电子束加热 ZnO 靶材, 对靶材除气 5 分钟: 即调节电子枪束流至 5 mA 左右, 调节电子束的束斑面积以及束斑中心的位置, 使束斑面积恰好覆盖整块靶材的表面并保持 5 分钟。
5. 调节电子枪束流至 35 mA, 并调节电子束的束斑面积以及束斑中心的位置, 当 ZnO 靶材的分压强达到  $3 \times 10^{-2}$  Pa 时, 开挡板, 开始复合薄膜的第一阶段生长生长。生长过程中保持衬底温度 450°C 恒定, 同时通过微调束流、束斑大小及其位置使气压保持恒定, 以便确保恒定的生长速率。
6. 当第一阶段生长持续 20 分钟后, 在不切断电子束源的情况下, 将 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气的流量调大至 50sccm, 进入到复合薄膜的第二阶段的生长过程。
7. 当第一阶段生长持续 30 分钟后, 关电子枪束流和高压, 结束生长。
8. 结束生长后, 在仍保持 50sccm 流量的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气充入的情况下, 逐渐降低衬底温度, 待衬底温度降至 200°C 时, 切断混合气气源。

待衬底温度降至室温, 打开生长室, 取出样品, 得到 ZnO 纳米晶柱/纳米丝复合结构产品。

本实施例生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品在场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表面形貌照片, 见图 1、图 2, 其结构特征是在 ZnO 陶瓷衬底表面有垂直于衬底表面的、高密度且均匀分布的六方结构 ZnO 纳米晶柱阵列, 在 ZnO 纳米柱阵列之上有平行于衬底表面的、高密度的 ZnO 纳米晶丝; 纳米柱和纳米丝直径为 140nm 左右, 纳米丝长度为 4400nm 左右。

本实施例生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品的电子能量色散 X-射线衍射 (EDX) 谱图, 见图 3。样品中没有检测到 N、H 元素的存在。

本实施例生长的 ZnO 纳米晶柱/纳米晶丝复合结构样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱图, 见图

4. 样品中的 ZnO 纳米晶柱和纳米晶丝呈高度的 c-轴取向特征。

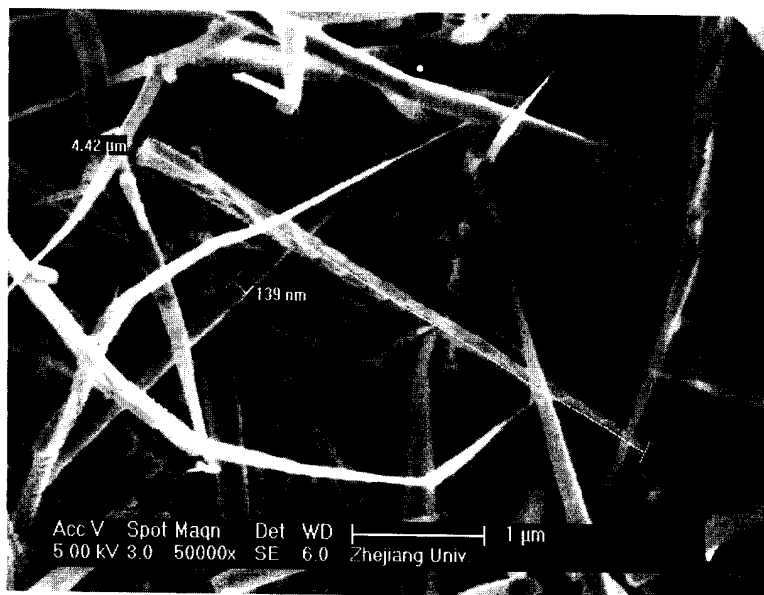


图 1

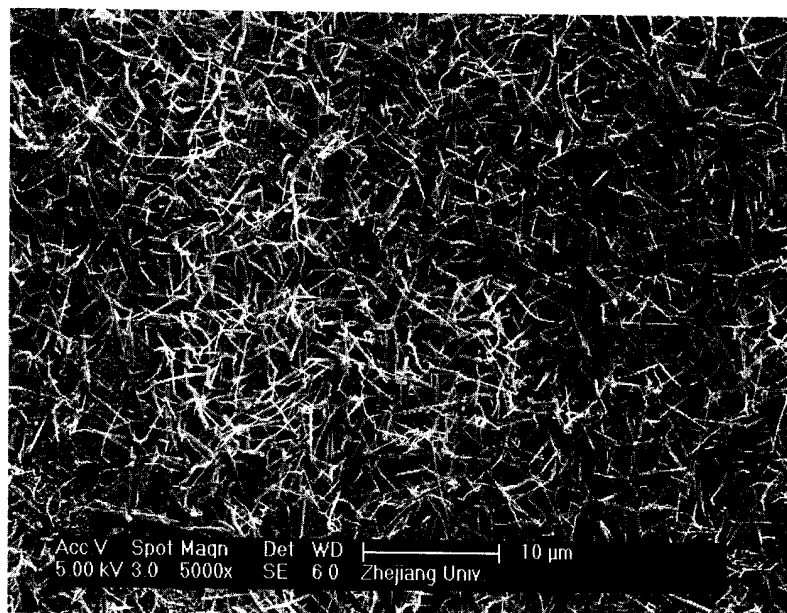


图 2

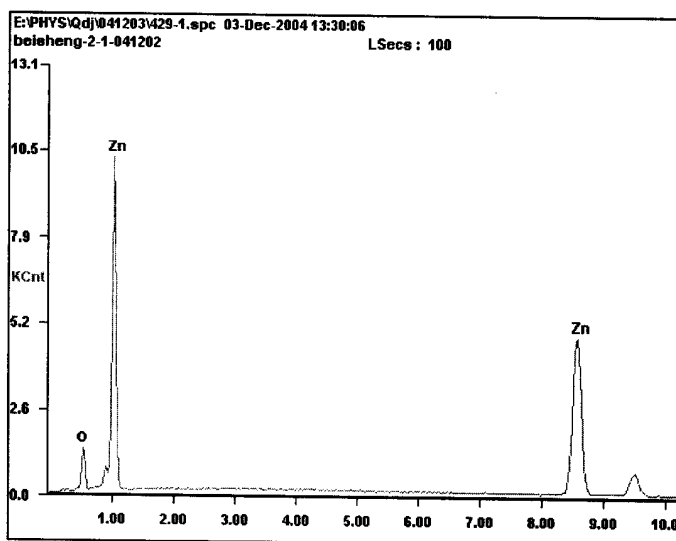


图 3

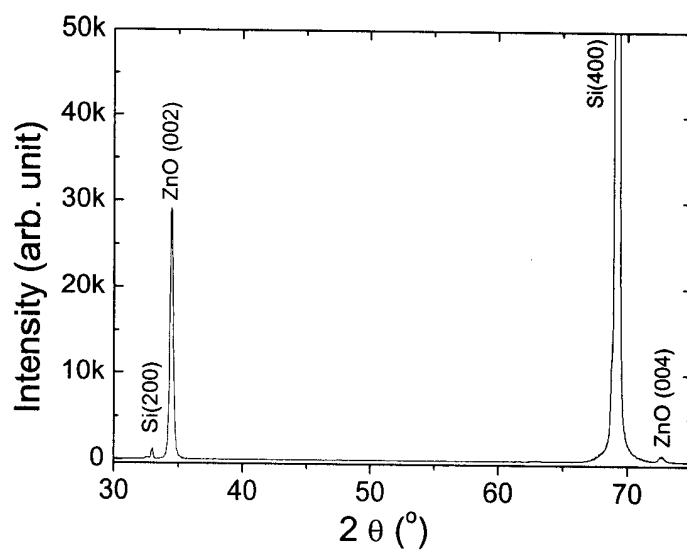


图 4