

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510048929.2

[51] Int. Cl.

H01L 21/20 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

C01G 9/02 (2006.01)

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007年4月25日

[11] 授权公告号 CN 1312733C

[22] 申请日 2005.1.18

[21] 申请号 200510048929.2

[73] 专利权人 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 余萍 徐天宁 陈奶波

吴惠桢 施红军 丁扣宝 蒋银土

[56] 参考文献

CN 1500902 A 2004.6.2

EP 0 863 555 A2 1998.9.9

Materials Research Bulletin 38 (2003) Zem-  
ing Qi, Aixia Li, Fenglian Su, et al., 1791. 1796,  
X. ray diffraction analysis of Zn<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>O pow-  
der and thin films. 2003

真空科学与技术 邱东江, 吴惠桢, 金进  
生, 徐晓玲, 5.8, 不同衬底上低温生长的 ZnO  
晶体薄膜的结构及光学性质比较. 2001

审查员 曹轶乐

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司

代理人 张法高 盛辉地

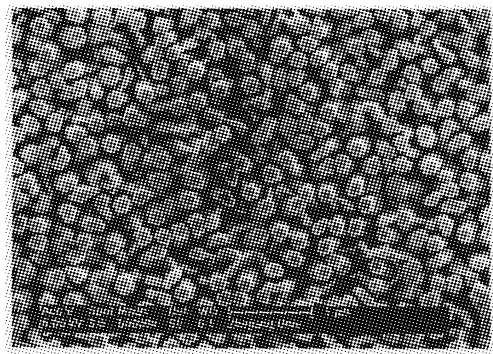
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种 ZnO 纳米柱列阵结构材料及其制备工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种 ZnO 纳米柱列阵结构材料及其制备技术, 属于氧化物半导体光电子微结构材料及其气相外延制备技术领域。本发明的 ZnO 纳米柱列阵结构材料, 其特征是 ZnO 纳米柱的晶轴呈高度的 c - 轴取向 (即垂直于衬底表面) 并且排列有序。该材料的制备特征是采用电子束反应蒸发技术, 在衬底表面生长得到。



- 1、一种 ZnO 纳米柱列阵结构材料，其特征是 ZnO 纳米晶柱垂直于衬底表面，并且排列有序；采用一种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，在衬底表面生长得到 ZnO 纳米柱列阵结构材料。
- 2、根据权利要求 1 所述的 ZnO 纳米柱列阵结构材料，其特征是：所述衬底材料是单晶 Si 抛光片或蓝宝石抛光片。
- 3、根据权利要求 1 所述的 ZnO 纳米柱列阵结构材料，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℃ 高温烧结而成。
- 4、根据权利要求 1 所述的 ZnO 纳米柱列阵结构材料，其特征是：所述的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气中的 NH<sub>3</sub> 的体积百分含量为 1~50，混合气原料 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub> 的纯度均为 99.999%。
- 5、根据权利要求 1 所述的 ZnO 纳米柱列阵结构材料，其特征是：所述生长过程中的 ZnO 靶的蒸气压为  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa~ $8.0 \times 10^{-2}$  Pa。
- 6、权利要求 1 所述的 ZnO 纳米柱列阵结构材料的制备工艺，工艺步骤如下：
  - a) 将清洗好的衬底材料放入生长室的样品架中，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；
  - b) 用真空泵抽生长室至  $\leq 3 \times 10^{-3}$  Pa 的本底真空度；
  - c) 以 10~20sccm 的流量充入 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 350℃~450℃ 之间的某一温度值；
  - e) 调节电子束束流至 30~40 mA 的某一电流值；根据生长速率快慢的不同要求，通过调节电子束束斑面积、束斑中心的位置及束斑扫描频率参数，将 ZnO 靶的蒸气压控制在  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa~ $8.0 \times 10^{-2}$  Pa 之间的某一值，使 ZnO 靶稳定、均匀地蒸发；打开挡板开始生长样品；
  - f) 当生长经历了 20 分钟~30 分钟后，关电子枪高压，结束生长；
  - g) 结束生长后，在仍保持 10~20sccm 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  $\leq 200$ ℃ 时，切断混合气气源；
  - h) 待衬底温度降至室温，打开生长室，取出样品。

## 一种 ZnO 纳米柱列阵结构材料及其制备工艺

### 技术领域

本发明属于氧化物半导体光电子微结构材料及其气相外延制备技术领域，具体涉及一种高度 c 一轴取向（即晶轴垂直于衬底表面）且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵结构材料及其利用电子束反应蒸发工艺、在衬底表面生长得到该材料的制备技术。

### 背景技术

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。在已经制备成功的众多 ZnO 基微结构材料中，准一维的 ZnO 纳米柱或纳米棒、纳米线材料，倍受人们的青睐。这是由于准一维的 ZnO 纳米结构材料具有独特的低空间维度特征及单晶体特征，加上 ZnO 材料本身所具有的优异的物理、化学特性（如极高的弹性模量、极低的热膨胀率、高的热稳定性及大的激子束缚能、负的电子亲和能等），使其在诸多领域，如降噪、吸波、耐高温、抗静电、场发射电子器件等方面，具有重要应用。但是，迄今为止制备得到的准一维 ZnO 纳米结构材料，其晶轴的排列取向通常是无序的、随机的。虽然采用阳极氧化铝模板（AAO）方法可以制备出排列有序的 ZnO 纳米棒列阵（H. Chik, J. Liang, S.G. Cloutier, N. Kouklin, J.M. Xu, “Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly”, Applied Physics Letters, 84(2004)3376），但生长过程需要用金属催化剂（如金属 Au 的纳米颗粒作为催化剂）来诱导 ZnO 晶核的形成，因此影响了材料的晶体质量（在其所制备的 ZnO 纳米棒列阵的 X 射线衍射谱图上可以见到显著的金属 Au 的衍射峰）；虽然也有采用金属有机化学气相外延（MOVPE）方法，在不使用催化剂的条件下，直接在单晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$ （0001）衬底表面生长有序排列的 ZnO 纳米棒列阵结构的报道（W.L. Park, D.H. Kim, S.-W. Jung, Gyu-Chui Yi, “Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods”, Applied Physics Letters, 80(2002)4232），但 MOVPE 的工艺复杂，造价昂贵，所采用的原料（二甲基锌或二乙基锌）化学性质不稳定并且有很大毒性。另一方面，迄今为止尚未见到用工艺较为简单的电子束反应蒸发技术制备晶轴垂直于衬底表面（即高度 c 一轴取向）且有序排列的 ZnO 纳米柱列阵结构

材料的报道。

## 发明内容

本发明采用工艺容易控制、且易于实现规模化生产的电子束反应蒸发方法，以多晶 ZnO 陶瓷靶材及 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气为原料，在不添加金属催化剂的情况下，直接在衬底表面生长得到高度 c-轴取向（晶轴垂直于衬底表面）且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵结构产品。

本发明的 ZnO 纳米柱列阵结构材料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) 将清洗好的衬底材料放入生长室的样品架中。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) 以 10sccm~20sccm 的流量充入 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；
- (4) 加热衬底至合适的生长温度；
- (5) 调节电子束束流至 30mA~40 mA 的某一电流值；根据生长速率快慢的不同要求，通过调节电子束束斑面积、束斑中心的位置及束斑扫描频率等参数，将 ZnO 靶的蒸气压控制在  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa~ $8.0 \times 10^{-2}$  Pa 之间的某一值，使 ZnO 靶稳定、均匀地蒸发；打开挡板开始生长样品；
- (6) 当生长经历了 20 分钟~30 分钟后，关电子枪高压，结束生长；
- (7) 结束生长后，在仍保持 10sccm~20sccm 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；
- (8) 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 抛光片或单晶蓝宝石抛光片。

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℃）烧结而成。

本发明的工艺步骤（3）中提到的 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气，系采用纯度为 99.999% 的 NH<sub>3</sub> 气与 H<sub>2</sub>

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（4）中提到的合适的衬底温度可以是在  $350^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$  之间的某个温度。

本发明中提到的高能电子束的束流在 30mA~40mA 范围内。

本发明中提到的高能电子束蒸发出的 ZnO 靶材的蒸汽压为  $2\times 10^{-2}\text{ Pa}\sim 8\times 10^{-2}\text{ Pa}$ ，可通过调节电子枪的束流和束斑扫描频率二个参数来控制。

本发明的高度 c-轴取向、晶轴垂直于衬底表面且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵结构产品是在电子束反应蒸发沉积系统中实现的。利用电子枪发射的高能聚焦电子束轰击 ZnO 靶材料，电子束的动能变成热能，使得热蒸发的 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，以适当流量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 ZnO 粒子的碰撞，部分分解成原子 N 和原子 H。这些原子 N 和 H 通过与 ZnO 晶核发生一系列的分子、原子动力学相互作用，使其不容易快速地长大并连成一整片的 ZnO 晶体薄膜。其中原子 N 主要是以取代 O 的方式进入到 ZnO 晶核的晶格中，这样就有效地降低了由于活性 H 原子对 ZnO 晶核的还原作用而产生 O 空位和 Zn 填隙杂质的几率；同时活性 H 原子由于其较小的原子半径，容易存在于与 N 相邻的间隙位置，这进一步起到了抑制填隙 Zn 杂质原子形成的效果，提高了产品的晶体质量；不仅如此，高度活性的原子 H 还会对沿非 c-轴取向生长的 ZnO 晶核产生很强的选择性刻蚀作用，这种选择性刻蚀效果直接导致了 ZnO 晶核沿垂直于衬底表面的 c-轴方向定向生长。ZnO 晶核的成核率及生长速率可以通过调节 ZnO 靶材的反应蒸气压来进行控制，而靶材的蒸气压主要受电子束流大小和电子束斑扫描频率控制。这样，只要在生长过程中保持靶材蒸气压大小适当并且恒定，加上合适的  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气流量及合适的  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2$  的体积比例，便可最终得到高度 c-轴取向、晶轴垂直于衬底表面且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵结构。

用场发射扫描电子显微镜（FESEM）及 X-射线衍射（XRD）分别进行表面形貌及晶体结构分析。结果表明，所生长样品为高度 c-轴取向（晶轴垂直于衬底表面）且排列有序的

ZnO 纳米柱列阵结构材料。

本发明的主要技术优点在于：

高度 c-轴取向（晶轴垂直于衬底表面）且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵结构材料是采用电子束反应蒸发设备，用多晶 ZnO 陶瓷靶和 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气为源材料，直接在衬底表面生长得到的；与金属有机化学气相外延（MOVPE）等技术制备 ZnO 纳米棒（柱）列阵的复杂工艺相比，本发明的制备工艺易于控制，原料无毒副作用且易于获得，适合于大面积、低成本制备。与阳极氧化铝（AAO）模板法制备 ZnO 纳米柱列阵结构的工艺相比，本发明的制备工艺不需要借助金属催化剂的诱导以形成 ZnO 晶核，而是自组织地形成高密度的 ZnO 晶核。

本发明的成品特点在于：

本发明得到的高度 c-轴取向的 ZnO 纳米柱列阵结构材料，由于不含金属催化剂，因而该 ZnO 纳米柱列阵的晶体质量高，并且由于该 ZnO 纳米柱列阵垂直于衬底表面且作有序排列，因而非常适合在场发射微电子和纳电子器件领域获得重要应用。

## 附图说明

图 1 是根据本发明的一个优选实施例所生长的硅基 ZnO 纳米柱列阵结构材料样品在 50000 倍放大倍数下的场发射扫描电子显微镜（FESEM）形貌照片。由图可清晰地见到呈高度 c-轴取向（晶轴垂直于衬底表面）且排列有序的 ZnO 纳米柱列阵。

图 2 是根据本发明的一个优选实施例所生长的硅基 ZnO 纳米柱列阵结构材料样品的 X-射线衍射（XRD）谱图。样品中的 ZnO 纳米柱列阵具有极高的 c-轴取向特征。

## 具体实施方式

### 实施例：

1. 清洗衬底并装入生长室内的衬底架。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. 用真空泵将反应室的本底气压抽至  $\leq 3 \times 10^{-3}$  Pa。
3. 以 20sccm 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；

4. 加热衬底至  $400^{\circ}\text{C}$ ，然后用加速电压为 6KV 的高能量电子束轰击 ZnO 靶材，调节电子束束流至 30mA；通过调节电子束束斑面积、束斑中心的位置及束斑扫描频率等参数，将 ZnO 靶材的分压强控制在约  $4.0 \times 10^{-2}$  Pa，使 ZnO 靶稳定、均匀地蒸发；打开挡板开始生长；
5. 当生长经历了 30 分钟后，关电子枪高压，结束生长；
6. 结束生长后，在仍保持 20sccm 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；
7. 待衬底温度降至室温，打开生长室，取出样品，即在 Si 衬底表面得到了一种晶轴垂直于衬底表面且排列有序的 ZnO 纳米柱阵列结构样品。

本实施例生长的 ZnO 纳米柱阵列结构样品在场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 上拍摄的表面形貌照片，见图 1，其特征是该 ZnO 纳米柱阵列结构材料高度的 c-轴取向特征（即其晶轴垂直于衬底表面）并且排列有序。

本实施例生长的 ZnO 纳米柱阵列结构样品的 X-射线衍射 (XRD) 谱图，见图 2。样品中的 ZnO 纳米柱具有极高的 c-轴取向特征。

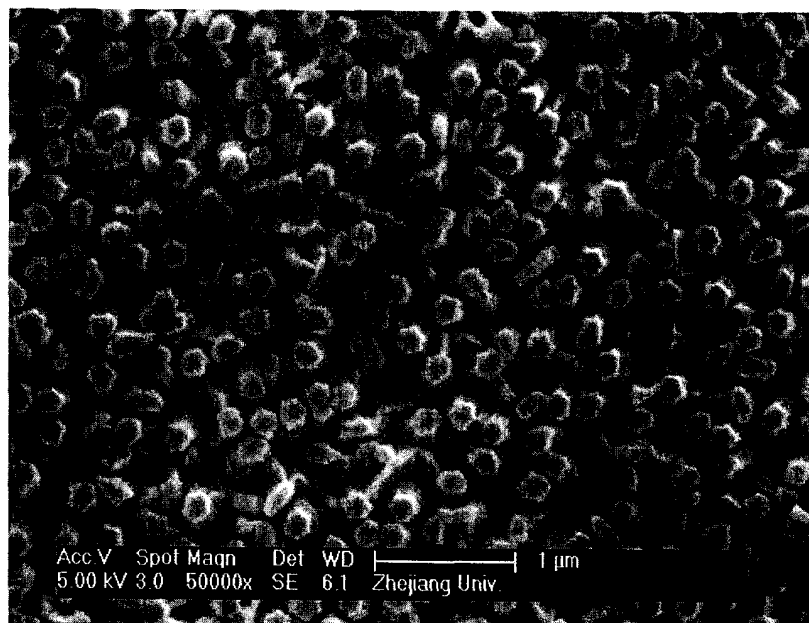


图 1

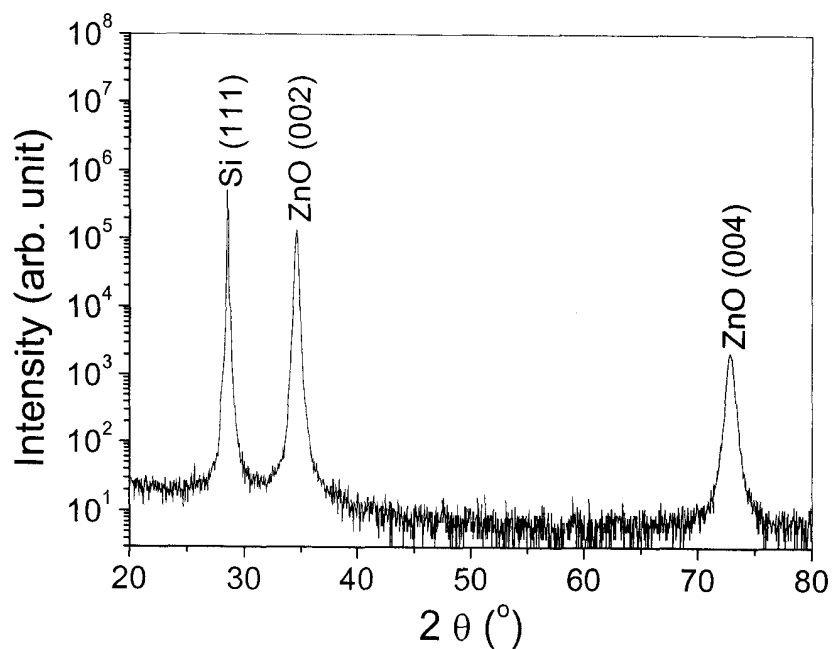


图 2