[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 14/10
C23C 14/35

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010640.7

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1641063A

[22] 申请日 2004.1.15
[21] 申请号 200410010640.7
[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号
[72] 发明人 马剑钢 刘益春 徐海洋
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于光电子材料技术领域，是一种氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法。先将氧化锌粉末放入加工好的模具当中，利用压片机或者油压机把氧化锌粉末加工成原柱形，经过 900 ~ 1200℃高温焙烧 2 ~ 4 小时，使之成为陶瓷靶。然后把氧化锌陶瓷靶，均匀的分散固定到二氧化硅靶上。采用磁控溅射系统，以高纯度氩气为溅射气体，同时引入高纯氧气进行反应溅射，靶材与衬底的距离为 3 ~ 7cm。最后将制备出的薄膜材料在高纯度氧气的气氛下退火 0.5 ~ 1 小时，退火温度应保持在 650 ~ 750℃。本发明不需要对磁控溅射的设备进行改造，仅仅需要加工氧化锌陶瓷靶，原材料消耗少。所得到的薄膜材料均匀性好，发光效率明显提高。

ISSN1008-4274

1、一种氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法，其特征是将纯度为 99.999%以上的氧化锌粉末放入加工好的模具当中，利用压片机或者油压机把氧化锌粉末加工成直径 5～12mm、厚度 2～5mm 的原柱形，经过 900～1200℃高温焙烧 2～4 小时，使之成为陶瓷靶；将上述加工好的氧化锌陶瓷靶，均匀的分散固定到二氧化硅靶上；采用磁控溅射系统，以高纯度氩气为溅射气体，同时引入高纯氧气进行反应溅射，氩气的流量和氧气的流量比为 4～2:1；将制备出的薄膜材料在高纯度氧气的气氛下退火 0.5～1 小时，退火温度应保持在 650～750℃。

2、根据权利 1 所述的氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法，其特征是氧化锌陶瓷靶与二氧化硅靶的面积比为 10～17:1；磁控溅射时靶材与衬底的距离为 3～7cm；氧气的气氛下退火时氧气流量为 1～5 升/分。

3、根据权利 2 所述的氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法，其特征是所述的圆柱形二氧化硅陶瓷靶直径为 10mm、厚度为 4mm，焙烧温度为 1000℃，焙烧时间为 2 小时；氧化锌陶瓷靶与二氧化硅靶的面积比为 15:1；磁控溅射时靶材与衬底的距离为 5cm；退火温度为 700℃，退火温度时间为半小时，氧气流量为 1 升/分。

氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法

技术领域：本发明属于光电子材料技术领域，涉及一种新型蓝紫色薄膜发光材料及其制备方法，具体地说是一种氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法。

背景技术：氧化锌(ZnO)是一种具有六方结构的的宽禁带 II-VI 族半导体材料，室温下能带带隙 Eg 为 3.37eV。由于氧化锌在室温条件下具有较高的激子束缚能(60meV)，保证了其在室温下较强的激子发光。此外氧化锌原材料丰富、价格便宜，对环境无毒无害，可以用于超声换能器、高频滤波器、高速光开关及微机械等方面。氧化锌材料在 0.4-2 微米的波长范围内透明，且具有压电、光电等效应，因而可用于光学及声学器件，如光源、探测器、调制器、光波导、滤波器及相关电路进行单片集成。

在 90 年代以前，氧化锌作为阴极射线荧光粉一直得到人们的广泛研究，自 1991 年开始，氧化锌荧光粉在平板显示器中逐渐受到重视。1997 年，日本和香港科学家在室温下实现了光泵浦的氧化锌薄膜的紫外激光，这比当前研究的热点氮化镓的发光波长更短，因此可以进一步提高光信息的记录密度和存储速度。

然而，同其它的紫外发光材料类似，氧化锌的 P-N 结仍然很难制备。目前还未能实现可重复的电泵浦条件下的紫外激光发射。但是，如果获得大面积高效率的蓝紫色发光，对目前的绿色照明及信息显示都具有重要的意义。而二氧化硅作为一种绝缘介质，具有介电常数小，击穿电流小的特点，被广泛应用作薄膜器件的绝缘层材料。如果把这两种材料进行组合，有望得到电激励条件下的蓝紫色发光材料及发光器件。

氧化锌材料可以采用多种方法制备，包括电子束蒸发，物理气相输运，激光脉冲沉积，分子束外延，磁控溅射，熔胶凝胶等。其中，电子束蒸发的方法需要较高的温度，而且材料的质量较差，通常薄膜材料会产生大量针孔。物理气相输运方法虽然简单易行，但很难形成均匀的大面积的薄膜材料，因此不利于光电集成。金属有机物化学气相沉积的方法生长氧化物比较困难，而且成本高，系统复杂，不适于生长大面积材料。激光脉冲沉积和分子束外延方法的设备相对更加复杂，成本更高，目前大部分应用于基础研究领域。而熔胶凝胶方法生长的薄膜材料的均匀性及衬底的附着力都比较差，难于制备器件。

与上面的方法相比，磁控溅射方法具有其独特的优势：第一、可以控制薄膜材料中各个元素的组分，比如，在制备二氧化硅薄膜时，在溅射工作气体中混入一定比例的氧

气，便可以得到化学配比的二氧化硅薄膜；第二、可降低制备薄膜时衬底温度，这是因为在等离子体的作用下，溅射物质能够获得更多的能量从而弥补了衬底温度的降低；第三、工艺和技术条件成熟可靠，设备和维护成本低廉，成膜质量高，针孔少，重复性好，该方法适用于规模化生产大面积均匀的薄膜材料。目前，磁控溅射方法已经被广泛用于薄膜电致发光显示器的生产上，美国的 Lektery 和 Planner 公司均采用此法制备薄膜显示器件。

由于制备氧化锌 P-N 结比较困难，目前还没有成熟的工艺方法作出氧化锌 p-n 结。为了现实的需要，人们开始谋求制备蓝紫色发光器件，例如，制备基于氧化锌的交流电致发光器件。要制备这样的发光器件，首先要获得发光和电学性能良好的薄膜材料。通常利用磁控溅射方法生长的氧化锌薄膜都存在发光性能差的缺点，这是因为大量的缺陷的存在降低了氧化锌的紫外光发射效率。那么如何减少缺陷密度，提高氧化锌紫外光的发射就成为目前需要解决的问题之一。

发明内容： 本发明的目的是提供一种可以发射蓝紫色光或紫外光的氧化锌掺杂的二氧化硅薄膜材料的制备方法。

为了得到高效率的紫外光发射材料，本发明采用磁控溅射的方法制备出包埋有氧化锌微晶的二氧化硅薄膜，并通过在氧气气氛下退火的办法，改善薄膜的发光性质，寻找合适的以获得高效率的发光材料。

为了制备包埋有氧化锌微晶的二氧化硅薄膜，先压制氧化锌陶瓷靶。将纯度为 99.999%以上的氧化锌粉末放入加工好的模具当中，利用压片机或者油压机把氧化锌粉末加工成直径为 5～12mm、厚度为 2～5mm 的原柱形。经过 900～1200℃高温焙烧 2～4 小时，使之成为陶瓷靶。

将上述加工好的氧化锌陶瓷靶，均匀的分散固定到二氧化硅靶上。氧化锌陶瓷靶与二氧化硅靶的面积比为 10～17:1。

采用磁控溅射系统，以高纯度氩气为溅射气体，同时引入高纯氧气进行反应溅射。所用氩气的流量和氧气的流量比为 4～2:1。靶材与衬底的距离为 3～7cm。通过控制溅射时间来改变成膜的厚度，时间越长成膜越厚。本发明可以通过改变嵌入二氧化硅靶上的氧化锌陶瓷靶的大小和比例，调节薄膜当中氧化锌的含量，以寻求最佳的配比，从而得到最佳效果。

为了进一步改善薄膜的均匀性和发光特性，要将制备出的薄膜材料在高纯度氧气的气氛下退火 0.5～1 小时，退火温度应保持在 650～750℃。氧气流量为 1～5 升/分。

本发明采用二氧化硅主要是因为二氧化硅是介电材料，通过控制磁控溅射生长二氧化硅时的氧气流量，可以改变二氧化硅薄膜的介电常数。生长二氧化硅薄膜时，在氧气流量不同的情况下形成了富含硅的二氧化硅。由于硅是半导体，掺杂到二氧化硅当中就会改变二氧化硅的介电常数。同时，这些富余的硅会聚成团簇，如果这些团簇的尺寸足够小将形成量子点。由于量子限制效应的作用，这些硅量子点的带隙能达到可见光波段的能量范围。利用硅量子点与氧化锌相互作用来提高氧化锌的发光效率。

用上述磁控溅射制备的二氧化硅薄膜，经过高温退火处理之后，不仅得到较强的发光，而且得到氧化锌的蓝紫色发光。使用本发明，氧化锌材料被二氧化硅包围，这样就钝化一部分氧化锌表面悬键，从而提高氧化锌的激子发光；另外，硅量子点与氧化锌之间存在能量传递，改变氧化锌发光性质。

本发明不需要对磁控溅射的设备进行改造，仅仅需要加工氧化锌陶瓷靶，原材料消耗少。所得到的薄膜材料均匀性好，发光效率明显提高。通常，来自氧化锌带间发射的紫外光与氧化锌的缺陷引起的绿色发光带的强度比值都小于 30。而这一比值在二氧化硅包埋的氧化锌的材料当中可以提高到 80 或者更高。也就是说，由于二氧化硅的钝化作用，氧化锌的紫外发光得到明显增强。

具体实施方式

为了更清楚地理解本发明，详述具体实施方式。

1、压制氧化锌陶瓷靶。将纯度为 99.999%的氧化锌粉末放入加工好的模具当中，利用压片机或者油压机把氧化锌粉末加工成直径为 10mm、厚度为 4mm 的圆柱形。经过 1000℃高温焙烧 2 小时使之成为陶瓷靶。

2、将加工好的氧化锌陶瓷靶均匀的分散固定到二氧化硅靶上，氧化锌陶瓷靶与二氧化硅靶的面积比为 15:1。

3、采用射频磁控溅射系统，以高纯度氩气为溅射气体，同时引入一定量的高纯氧气进行反应溅射，氩气的流量和氧气的流量比为 3:1。。靶材与衬底的距离为 5cm。通过控制溅射时间来改变成膜的厚度。对于不同的系统，应该选择适当的制备条件，可以通过改变嵌入二氧化硅的氧化锌陶瓷靶的大小和比例，调节薄膜当中氧化锌的含量，以寻求最佳的配比。

4、将制备出的薄膜材料在高纯度氧气的气氛下退火半小时，退火温度应保持在 700℃，氧气流量为 1 升/分。