

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/125439 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 14/35 (2006.01) *C23C 14/56* (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/123450

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 5 日 (05.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811549404.0 2018 年 12 月 18 日 (18.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 鲁远甫 (LU, Yuanfu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。李锐 (LI, Rui); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。李光元 (LI, Guangyuan); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。杨春雷 (YANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。魏广路 (WEI, Guanglu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道

1068 号, Guangdong 518055 (CN)。余荣斌 (SHE, Rongbin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FLEXIBLE VANADIUM OXIDE COMPOSITE THIN FILM BY MEANS OF LOW-TEMPERATURE BUFFER LAYER TECHNOLOGY

(54) 发明名称: 一种低温缓冲层技术制备柔性氧化钒复合薄膜的方法

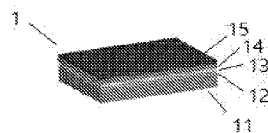


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a vanadium oxide composite thin film (1), comprising: step 1, forming a high-temperature resistant flexible thin film material (13) on a substratum so as to form a substrate; step 2, forming a vanadium oxide buffer layer (12) on the flexible thin film material (13) on the substrate; step 3, annealing the substrate with the vanadium oxide buffer layer (12) formed thereon; and step 4, forming a vanadium oxide thin film (11) on the vanadium oxide buffer layer (12) again. The preparation process of the above method is simple and easy to control. The composite flexible thin film obtained by the preparation method has a uniform surface, a dense structure, good film formation quality, good crystallization, is tightly bonded with polyimide, and is not easily shed, thereby laying the foundations for the preparation of flexible vanadium oxide devices, such as vanadium oxide terahertz detectors.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种氧化钒复合薄膜(1)的制备方法，包括，步骤一，在衬底上形成耐高温柔性材料薄膜(13)，以形成基片；步骤二，在所述基片上的所述柔性材料薄膜(13)上形成氧化钒缓冲层(12)；步骤三，对形成有所述氧化钒缓冲层(12)的基片进行退火；步骤四，在所述氧化钒缓冲层(12)上再次形成氧化钒薄膜(11)。上述方法制备过程简单，且容易控制，通过该制备方法所获得的复合柔性薄膜表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、与聚酰亚胺结合紧密且不易脱落，为柔性氧化钒器件，例如氧化钒太赫兹探测器的制备奠定了基础。

一种低温缓冲层技术制备柔性氧化钒复合薄膜的方法

技术领域

本申请涉及一种微电子半导体技术薄膜的制备方法，特别是一种使用了低温缓冲层技术的制备柔性氧化钒太赫兹探测器热敏薄膜材料的制备方法。

背景技术

太赫兹波是指频率在 $0.1 \sim 10 \text{ THz}$ ($1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$) 范围内的电磁波，对应波长范围为 $3 \text{ mm} \sim 30 \mu\text{m}$ ，位于毫米波与红外波之间。太赫兹波探测技术在爆炸物及生化探测、军用通信、战略导弹、航空航天飞行器等无损探测、隐藏武器检查、战地医疗等军用技术方面，以及在机场或重要场合的安全检查、医学人体成像、环境监测、植物结构研究、地质勘查、考古及文物鉴定等民用技术方面都具有重大的科学价值。

在太赫兹波的开发和利用当中，太赫兹信号的检测至关重要。由于太赫兹辐射光子能量只有毫电子伏特 ($0.414 \sim 41.4 \text{ meV}$)，与分子的低频振动和转动能量相当，所以，环境或器件的微小噪音往往就会掩盖住太赫兹微弱的检测信号。为此，传统的太赫兹探测器需要深低温工作环境（液氮温度以下）、高度灵敏的超导检测材料（如 NbN 类材料、钇钡铜氧 (YBaCuO) 以及它们的衍生物等）等特殊条件，以提高探测器的信噪比。然而，这些特殊要求导致了传统的太赫兹探测器存在器件结构复杂、体积庞大、制造难度大、成本高等缺点，同时也限制了相关应用研究的深入开展。所以，研制更加简易的探测材料和器件结构、减小器件体积、降低制造成本，是太赫兹探测技术发展的一个重要趋势。

目前报道的相关太赫兹探测器均为在硅基底上制备，器件加工难度较大：根据红外微测辐射热计微桥的“ $\lambda/4$ 原理”，应用到太赫兹检测，如若需检测波长为 $100 \mu\text{m}$ (3 THz)，则微桥谐振腔的高度需达到 $25 \mu\text{m}$ （注：红外探测器

仅为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$), 而且微桥的制造精度为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。目前的器件材料及加工技术 (MEMS) 均难以满足相关要求。

基于柔性基底的 VO_x 太赫兹探测器, 则能够避开复杂的 CMOS 工艺, 降低制备工艺的难度, 减少制造探测器的成本。但目前有关于柔性太赫兹探测器的报道极少, 主要是因为要在柔性基底上制备质量好的 VO_x 热敏薄膜, 需要在高温 ($>400^\circ\text{C}$) 下生长, 而绝大多数的柔性材料不具备耐高温的性能。

现有技术“一种基于柔性基底的太赫兹调制器膜材料的制备方法”

(CN201310272361.7) 公开了一种基于柔性基底聚酰亚胺的 VO_2 薄膜, 此薄膜是在低温下通过磁控溅射制备金属 V 膜, 然后在氧气氛围内, 在 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 温度下, 热处理 $30 \sim 180\text{s}$ 获得 VO_x 薄膜。由于该薄膜是在低温下生长, 且热处理温度较低, 不足以生长出质量好 VO_x 的薄膜, 故制得的薄膜晶型较差, 主要为非晶组织, 表面不致密, 性能较差, 不适合应用于在柔性太赫兹探测器上。

此外, 现有技术还有在聚酰亚胺 (PI) 上生长的 VO_x , 但都使用低温 ($<300^\circ\text{C}$) 溅射沉积, 或者使用化学溶液水热生长。低温 PI 基底上生长的 VO_x 主要呈现非晶态, 结晶程度低, 性能较差, 而基于现有的制备方法在高温沉积的 VO_x 呈现岛状生长, 表面起伏大, 不利于形成稳定的电学性能。

申请内容

针对以上现有技术存在的技术问题, 本申请提出一种低温缓冲层技术, 通过使用耐高温的聚酰亚胺 PI (耐高温可达 500°C) 作为基片, 使用磁控溅射在低温下先制备一层氧化钒 (VO_x) 缓冲层, 经过退火处理后, 再使用磁控溅射在高温下生长氧化钒薄膜, 最后获得表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、与聚酰亚胺结合紧密、不易脱落的氧化钒复合柔性薄膜。

本申请涉及一种氧化钒复合薄膜的制备方法, 包括, 步骤一, 在衬底上形成耐高温柔性材料薄膜, 以形成基片; 步骤二, 在所述基片上的所述柔性材料薄膜上形成氧化钒缓冲层; 步骤三, 对形成有所述氧化钒缓冲层的基片进行退火; 步骤四, 在所述氧化钒缓冲层上再次形成氧化钒薄膜。

优选为, 在所述步骤一之前, 还包括衬底准备步骤; 其中, 所述衬底为硅

衬底。

优选为，所述衬底准备步骤进一步包括，在所述硅衬底上形成氮化硅层，以形成具有氮化硅层的硅衬底；步骤一中所述柔性材料薄膜形成于所述氮化硅层上。

- 5 优选为，所述步骤四之后，还包括剥离步骤；其中，所述剥离步骤包括，将形成有氧化钒缓冲层和氧化钒薄膜的所述柔性材料薄膜与所述衬底剥离，获得在所述柔性材料薄膜上形成氧化钒缓冲层及氧化钒薄膜的柔性氧化钒复合薄膜。

优选为，所述耐高温柔性材料的热分解温度高于步骤三中退火的温度。

- 10 优选为，所述耐高温柔性材料为耐高温树脂材料。

优选为，所述耐高温树脂材料为聚酰亚胺。

优选为，所述聚酰亚胺的热分解温度大于 400℃。

优选为，步骤二中，通过磁控溅射方法在所述柔性材料薄膜上形成所述氧化钒缓冲层。

- 15 优选为，形成所述氧化钒缓冲层的磁控溅射的条件为：基片温度为 80-150℃，真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，靶材与基片距离为 60-110mm，氩气流量为 15-30sccm，氧气流量为 0.3-2.0sccm，氩氧比为 7.5:1-39:1，溅射工作气压为 0.2-0.45Pa，溅射功率为 150-300W，沉积时间为 0.5-4min。

优选为，所述靶材为金属钒靶。

- 20 优选为，所述退火的温度为 420-550℃。

优选为，所述步骤四中，通过磁控溅射方法在所述氧化钒缓冲层上再次形

成氧化钒薄膜。

优选为，再次形成氧化钒薄膜的磁控溅射的条件为：基片温度为 400-550℃，靶材与基片距离为 60-110mm，氩气流量为 15-30sccm，氧气流量为 0.3-2.0sccm，氩氧比为 7.5:1-39:1，溅射工作气压为 0.2-0.45Pa，溅射功率为 150-300W，沉积时间为 5-20min。

本申请还涉及一种氧化钒复合薄膜的制备方法，包括，步骤一，在硅基底上形成氮化硅层，以形成衬底；步骤二，将所述衬底依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟，并烘干；步骤三，在所述衬底上形成聚酰亚胺薄膜，以形成基片；步骤四，将所述基片依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟，并烘干；步骤五，将清洗好的基片置于真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}$ Pa 的高真空射频磁控溅射设备里，在基片温度为 80-150℃、氩气流量为 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、溅射功率为 150-200W、靶材与基片距离为 60-110mm 的条件下，沉积 0.5-4min，以在所述基片上形成氧化钒缓冲层；所述靶材为金属钒靶；步骤六，在 420-550℃退火 30min 以上；步骤七，在基片温度为 400-550℃、靶材与基片距离为 60-110mm、氩气流量为 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、溅射功率为 150-300W 的条件下，在所述氧化钒缓冲层上再次沉积 5-20min，以获得氧化钒薄膜；所述靶材为金属钒靶。

优选为，所述步骤七之后，还包括剥离步骤；其中，所述剥离步骤包括，将形成有氧化钒缓冲层和氧化钒薄膜的所述聚酰亚胺薄膜与所述衬底剥离，获得在所述柔性材料薄膜上形成氧化钒缓冲层及氧化钒薄膜的柔性氧化钒复合

薄膜。

优选为，所述步骤三还包括，将聚酰亚胺溶液用刮涂或旋涂的方法均匀涂抹在所述衬底上，在 50-60℃ 下烘烤 2 小时，然后在 300-400℃ 下加热 8 小时进行退火，在硅基底上得到均匀的聚酰亚胺薄膜。

5 本申请还涉及一种通过以上任一种方法制备形成的氧化钒复合薄膜。

与现有技术相比，本申请的有益效果在于，克服了现有低温制备柔性氧化钒技术的不足。提供了一种基于柔性聚酰亚胺为基片，采用磁控溅射方法，获得了一种制备过程简单，且容易控制的复合薄膜制备方法，通过该方法获得的
10 复合柔性薄膜表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好，且氧化钒与聚酰亚胺结合紧密，不易脱落，本申请的技术方案能够为柔性氧化钒器件，例如氧化钒太赫兹探测器的制备奠定基础。

附图说明

- 15 附图 1：氧化钒复合薄膜整体结构图；
附图 2：氧化钒复合薄膜分层示意图；
附图 3：实施例 1 方法制备的氧化钒薄膜扫描电子显微镜图；
附图 4：实施例 1 方法制备的氧化钒薄膜原子力显微镜图；
附图 5：实施例 1 方法制备的氧化钒薄膜电阻随温度变化曲线图。

20

具体实施方式

本实施方式涉及一种柔性氧化钒 (VO_x) 薄膜的制备方法，该方法主要包括在基片上的柔性材料薄膜上形成氧化钒缓冲层，对形成有所述氧化钒缓冲层的基片进行退火后再在所述氧化钒缓冲层上形成氧化钒薄膜的步骤。其中，所
25 述氧化钒不限于 VO_2 ， V_2O_5 ，即包括各种形式的钒的氧化物，通常被本领域技

术人员记做 VO_x 。

具体参见附图 1 和 2，制备方法主要步骤包括，在衬底上形成耐高温柔性材料薄膜 13，并以此形成基片，所述基片能够用于后续步骤中形成氧化钒缓冲层 12，即在所述基片上的所述柔性材料上形成氧化钒缓冲层 12，然后进一步对形成有所述氧化钒缓冲层 12 的基片进行退火。退火完成后，在所述氧化钒缓冲层 12 上再次继续形成氧化钒薄膜 11。先在所述基片上通过低温溅射的方法形成氧化钒晶体缓冲层，能够保证在层状生长的情况下形成所述氧化钒晶体，形成的薄膜结合性好，然后再进行高温下退火，能够有效的使元素均匀扩散，形成成膜质量好，表面粗糙度小的薄膜。

在一些实施例中，还包括准备衬底的步骤，通常选用硅衬底作为所述复合薄膜的衬底，以方便将所述复合薄膜直接制作成太赫兹探测器中的相关器件。

在一些实施例中，准备衬底的步骤进一步包括，在所述硅衬底 15 上形成氮化硅层 14，以形成具有氮化硅层 14 的硅衬底 15；并进一步将所述柔性材料薄膜 13 形成于所述衬底上的所述氮化硅层 14 上。氮化硅层能够起到绝缘层的作用，使得整体更好的适用于器件加工中的 MEMS 工艺制备。在反应过程中，所述氮化硅层仅与硅片一同作为柔性薄膜的载体，不参与直接反应。

在一些实施例中，还包括剥离步骤；其中，所述剥离步骤包括，将形成有氧化钒缓冲层 12 和氧化钒薄膜 11 的所述柔性材料薄膜 13 与所述衬底剥离，获得在所述柔性材料薄膜 13 上形成氧化钒缓冲层 12 及氧化钒薄膜 11 的柔性氧化钒复合薄膜。通过此步骤，可以单独获得柔性的氧化钒复合薄膜，能够适于在不同使用环境和使用条件下作为单独的柔性薄膜材料使用。

在一些实施例中，所述耐高温柔性材料优选为耐高温树脂材料，并进一步

优选为聚酰亚胺树脂材料，且所述聚酰亚胺的热分解温度大于400℃。优选为，所述耐高温柔性材料的热分解温度高于退火的温度。由此使得形成在所述柔性材料薄膜13表面的氧化钒缓冲层12能够在高温的条件下进行退火，并进一步在其表面形成表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、且氧化钒与聚酰亚胺结合紧密不易脱落的氧化钒复合薄膜。

在一些实施例中，通过磁控溅射方法在所述柔性材料上形成所述氧化钒缓冲层；且所述磁控溅射的条件优选为，所述基片温度为80-150℃，真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}$ Pa，靶材与基片距离为60-110mm，氩气流量为15-30sccm，氧气流量为0.3-2.0sccm，氩氧比为7.5:1-39:1，溅射工作气压为0.2-0.45Pa，溅射功率为150-300W，沉积时间为0.5-4min；其中，所使用的所述靶材为金属钒靶，其质量纯度 $\geq 99.99\%$ ，氩气的纯度 $\geq 99.999\%$ ，氧气的纯度 $\geq 99.99\%$ 。以此获得表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、且氧化钒与聚酰亚胺结合紧密不易脱落的氧化钒缓冲层。

在一些实施例中，退火的温度为420-550℃；进一步优选为，在真空或惰性环境中对所述氧化钒前驱体薄膜进行退火；进一步优选为，在真空度为0.1-0.3Pa的氩气氛围中，在420-550℃退火30min以上。在真空或惰性条件下进行高温退火，有助于提高成膜质量，形成表面均匀、结构致密、结晶良好、不易脱落的氧化钒缓冲层。

在一些实施例中，通过磁控溅射方法在所述氧化钒缓冲层上再次形成氧化钒薄膜；且所述磁控溅射的条件优选为，所述基片温度为400-550℃，靶材与基片距离为60-110mm，氩气流量为15-30sccm，氧气流量为0.3-2.0sccm，氩氧比为7.5:1-39:1，溅射工作气压为0.2-0.45Pa，溅射功率为150-300W，沉积时间

为5-20min; 其中, 所使用的所述靶材为金属钽靶, 其质量纯度 $\geq 99.99\%$, 氩气的纯度 $\geq 99.999\%$, 氧气的纯度 $\geq 99.99\%$ 。以此获得表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、且氧化钽与聚酰亚胺结合紧密不易脱落的氧化钽薄膜。

在一些实施例中, 具体的氧化钽薄膜制备方法包括, 步骤一, 在硅基底上
5 形成氮化硅层, 以形成衬底; 步骤二, 将所述衬底依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟, 并烘干; 步骤三, 在所述衬底上形成聚酰亚胺薄膜, 以形成基片; 步骤四, 将所述基片依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟, 并烘干; 步骤五, 将清洗好的基片置
10 于真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空射频磁控溅射设备里, 在基片温度为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、氩气流量为 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、, 溅射功率为 150-300W、靶材与基片距离为 60-110mm 的条件下, 沉积 0.5-4min, 以在所述基片上形成氧化钽缓冲层; 所述靶材为金属钽靶; 步骤六, 在 $420\sim 550^{\circ}\text{C}$ 退火 30min 以上; 步骤七, 在基片温度在 $400\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、靶材与基片距离为 60-110mm、氩气流量为
15 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、溅射功率为 150-300W 的条件下, 在所述氧化钽缓冲层上再次沉积 5-20min, 以获得氧化钽薄膜; 所述靶材为金属钽靶。以此获得表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、且氧化钽与聚酰亚胺结合紧密不易脱落的氧化钽薄膜。

20 在一些实施例中, 在所述步骤六之后, 还包括剥离步骤; 其中, 所述剥离步骤包括, 将形成有氧化钽薄膜的所述聚酰亚胺薄膜与所述衬底剥离, 获得在所述柔性材料薄膜上形成氧化钽缓冲层及氧化钽薄膜的柔性氧化钽复合薄膜。

通过此步骤，可以单独获得柔性的氧化钒复合薄膜，能够适于在不同使用环境和使用条件下作为单独的柔性薄膜材料使用。

在一些实施例中，所述步骤三还包括，将聚酰亚胺溶液用刮涂或旋涂的方法均匀涂抹在所述衬底上，在50-60℃下烘烤2小时，然后在300-400℃下加热8
5 小时进行退火，在硅基底上得到均匀的聚酰亚胺薄膜。通过此步骤，可以获得具有高热分解温度的聚酰亚胺薄膜，优选为，所述聚酰亚胺薄膜的热分解温度大于400℃。优选为，所得的聚酰亚胺薄膜的介电常数为3.4，热分解温度为494℃。

10 实施例1

本实施例涉及的氧化钒复合薄膜的制备方法具体如下：

步骤一，准备衬底。提供硅基底，并在所述硅基底上形成氮化硅层。优选为，通过等离子体增强化学气相沉积法形成所述氮化硅层；其中，所用的硅基底尺寸为33mm×33mm。氮化硅层能够起到绝缘层的作用，使得整体更好的适
15 用于器件加工中的MEMS工艺制备。在反应过程中，所述氮化硅层仅与硅片一同作为柔性薄膜的载体，不参与直接反应。

步骤二，将所述衬底依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗10分钟，除去表面的有机物杂志，最后用去离子水洗净，用吹风机吹干薄膜。

20 步骤三，准备基片。将聚酰亚胺（PI）溶液用刮涂或旋涂的方法均匀涂抹在清洗干净的所述衬底上，在50-60℃下烘烤2小时，除去聚酰亚胺中的有机成分，再在高温300-400℃下加热8小时，发生亚胺化反应，最终在所述基底

上得到均匀的聚酰亚胺薄膜。所得的聚酰亚胺介电常数为 3.4，热分解温度为 570℃。

步骤四，将所述基片依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟，除去表面的有机物杂志，最后用去离子水洗净，用吹风机吹干薄膜。

步骤五，制备氧化钒缓冲层。将清洗好的基片置于真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空射频磁控溅射设备里，以氧气与氩气的混合气体作为工作气体，溅射工作的真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，金属钒作为靶材，靶材与基片距离为 80mm，氩气流量为 15sccm，氧气流量为 1.0sccm，氩氧比为 15:1，溅射工作气压为 0.3Pa，溅射功率为 200W，生长时基片温度为 100℃，沉积时间为 1min。其中，金属钒靶质量纯度为 99.99%，氩气的纯度 $\geq 99.999\%$ ，氧气的纯度 $\geq 99.99\%$ 。

步骤六，退火。直接对形成在所述基片上的氧化钒缓冲层，在真空或氩气氛围中高温退火，将气体氛围调整到 0.1-0.3Pa 的氩气氛围，在 470℃下退火 30min。

步骤七，制备氧化钒薄膜。在退火完成后，在所述低温缓冲层上再次使用磁控溅射方法生长氧化钒薄膜。以氧气与氩气的混合气体作为工作气体，金属钒作为靶材，靶材与基片距离为 80mm，氩气流量为 15sccm，氧气流量为 1.0sccm，氩氧比为 15:1，溅射工作气压为 0.3Pa，溅射功率为 200W，生长时基片温度为 440℃，沉积时间为 10min，得到的氧化钒 (VO_x) 薄膜厚度为 500-600nm。其中，金属钒靶质量纯度为 99.99%，氩气的纯度 $\geq 99.999\%$ ，氧气的纯度 $\geq 99.99\%$ 。

参见附图 1 和 2 可知，由此方法获得的氧化钒复合薄膜 1 包括硅基底 15、

氮化硅层 14、聚酰亚胺薄膜 13、氧化钒缓冲层 12 以及氧化钒薄膜 11。所述氧化钒薄膜 11 表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好，且氧化钒与聚酰亚胺结合紧密，不易脱落。其中，所述聚酰亚胺薄膜 13 可以与所述氮化硅层 14 之间相互剥离，以形成在柔性聚酰亚胺薄膜 13 表面上形成有氧化钒缓冲层 12 及氧化钒薄膜 11 的柔性氧化钒复合薄膜。

图 3 所示为本实施例方法最终获得的柔性氧化钒复合薄膜中的氧化钒薄膜，在 Carl Zeiss Corporation 公司产的 ZEISS SUPRA® 55 型号的扫描电镜下获得的标准的扫描电子显微镜图。从图中可以看出，所述氧化钒薄膜具备层状生长的特性，薄膜结构致密，且结晶效果好，薄膜的质量高。

图 4 所示为本实施例方法最终获得的柔性氧化钒复合薄膜中的氧化钒薄膜，使用 Agilent 型号的 AFM 表征的原子力显微镜图。从图中可以看出，所述氧化钒薄膜表面平整，表面粗糙度小。

图 5 所示为本实施例方法最终获得的柔性氧化钒复合薄膜的电阻随温度变化曲线图，从图中可以看出，所述氧化钒薄膜具有-2%~-3%的较高的电阻温度系数，与在硅、金红石等刚性基底上制备的氧化钒薄膜性能相当。

综上所述，本申请提出一种氧化钒复合薄膜的制备方法，通过使用耐高温的聚酰亚胺 PI（耐高温可达 500℃）作为基片，使用磁控溅射，在低温下制备先一层氧化钒（VO_x）缓冲层，经过退火处理后，再使用磁控溅射在高温下生长氧化钒薄膜。与现有技术相比，本申请提出的方法制备过程简单且容易控制，克服了现有低温制备柔性氧化钒技术的不足，通过该方法获得的氧化钒复合薄膜表面均匀、结构致密、成膜质量好、结晶良好、与聚酰亚胺结合紧密且不易脱落，非常适合应用于氧化钒器件，例如氧化钒太赫兹探测器的制备过程中。

上面所述的只是说明本申请的一些实施方式，由于对相同技术领域的普通技术人员来说很容易在此基础上进行若干修改和改动，因此本说明书并非是要

将本申请局限在所示和所述的具体结构、方法步骤、工艺流程、适用范围内，故凡是所有可能被利用的相应修改及等同物，均属于本申请所申请的专利范围。

权利要求

1、一种氧化钒复合薄膜的制备方法，包括，

步骤一，在衬底上形成耐高温柔性材料薄膜，以形成基片；

5 步骤二，在所述基片上的所述柔性材料薄膜上形成氧化钒缓冲层；

步骤三，对形成有所述氧化钒缓冲层的基片进行退火；

步骤四，在所述氧化钒缓冲层上再次形成氧化钒薄膜。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述步骤一之前，还包括衬底准备步骤；其中，所述衬底为硅衬底。

10 3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述衬底准备步骤进一步包括，在所述硅衬底上形成氮化硅层，以形成具有氮化硅层的硅衬底；步骤一中所述柔性材料薄膜形成于所述氮化硅层上。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤四之后，还包括剥离步骤；其中，所述剥离步骤包括，将形成有氧化钒缓冲层和氧化钒薄膜的所述柔性材料薄膜与所述衬底剥离，获得在所述柔性材料薄膜上形成有氧化钒缓冲层及氧化钒薄膜的复合薄膜。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述耐高温柔性材料的热分解温度高于步骤三中退火的温度。

6、如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述耐高温柔性材料为耐高温树脂材料。

7、如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述耐高温树脂材料为聚酰

亚胺。

8、如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述聚酰亚胺的热分解温度大于 400℃。

9、如权利要求 1-8 中任一项所述的方法，其特征在于，步骤二中，通过磁控溅射方法在所述柔性材料薄膜上形成所述氧化钒缓冲层。

10、如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，形成所述氧化钒缓冲层的磁控溅射的条件为：基片温度为 80-150℃，真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，靶材与基片距离为 60-110mm，氩气流量为 15-30sccm，氧气流量为 0.3-2.0sccm，氩氧比为 7.5:1-39:1，溅射工作气压为 0.2-0.45Pa，溅射功率为 150-300W，沉积时间为 0.5-4min。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述靶材为金属钒靶。

12、如权利要求 1-11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述退火的温度为 420-550℃。

13、如权利要求 1-12 中任一项所述的方法，其特征在于，所述步骤四中，通过磁控溅射方法在所述氧化钒缓冲层上再次形成氧化钒薄膜。

14、如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，再次形成氧化钒薄膜的磁控溅射的条件为：基片温度为 400-550℃，靶材与基片距离为 60-110mm，氩气流量为 15-30sccm，氧气流量为 0.3-2.0sccm，氩氧比为 7.5:1-39:1，溅射工作气压为 0.2-0.45Pa，溅射功率为 150-300W，沉积时间为 5-20min。

15、一种氧化钒复合薄膜的制备方法，包括，

步骤一，在硅基底上形成氮化硅层，以形成衬底；

步骤二，将所述衬底依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟，并烘干；

步骤三，在所述衬底上形成聚酰亚胺薄膜，以形成基片；

5 步骤四，将所述基片依次放入去离子水、无水乙醇、丙酮溶剂中分别超声清洗 10 分钟，并烘干；

步骤五，将清洗好的基片置于真空度为 $2.5\sim 4.0\times 10^{-4}\text{Pa}$ 的高真空射频磁控溅射设备里，在基片温度为 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、氩气流量为 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、，溅射功率为 150-200W、靶材与基片距离为 60-110mm 的条件下，沉积 0.5-4min，以在所述
10 基片上形成氧化钒缓冲层；所述靶材为金属钒靶；

步骤六，在 $420\sim 550^{\circ}\text{C}$ 退火 30min 以上；

步骤七，在基片温度为 $400\sim 550^{\circ}\text{C}$ 、靶材与基片距离为 60-110mm、氩气流量为 15-30sccm、氧气流量为 0.3-2.0sccm、氩氧比为 7.5:1-39:1、溅射工作气压为 0.2-0.45Pa、溅射功率为 150-300W 的条件下，在所述氧化钒缓冲层上
15 再次沉积 5-20min，以获得氧化钒薄膜；所述靶材为金属钒靶。

16、如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述步骤七之后，还包括剥离步骤；其中，所述剥离步骤包括，将形成有氧化钒缓冲层和氧化钒薄膜的所述聚酰亚胺薄膜与所述衬底剥离，获得在所述柔性材料薄膜上形成有氧化钒缓冲层及氧化钒薄膜的复合薄膜。

20 17、如权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于，所述步骤三还包括，将聚酰亚胺溶液用刮涂或旋涂的方法均匀涂抹在所述衬底上，在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下烘

烤 2 小时，然后在 300-400℃下加热 8 小时进行退火，在硅基底上得到均匀的聚酰亚胺薄膜。

18、一种通过权利要求 1-17 中任一项所述的方法制备形成的氧化钒复合薄膜。

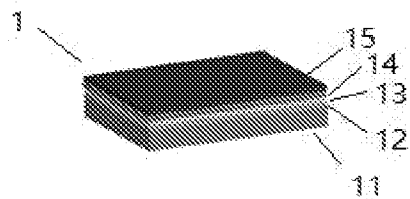


图 1

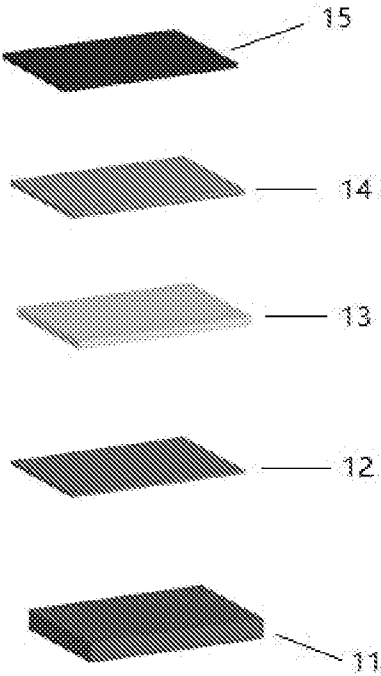


图 2

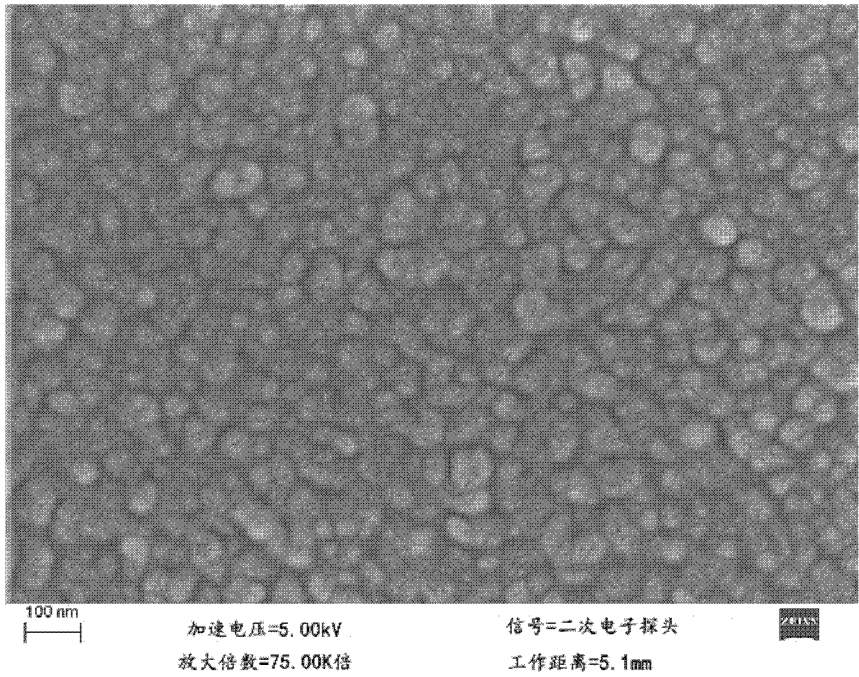


图 3

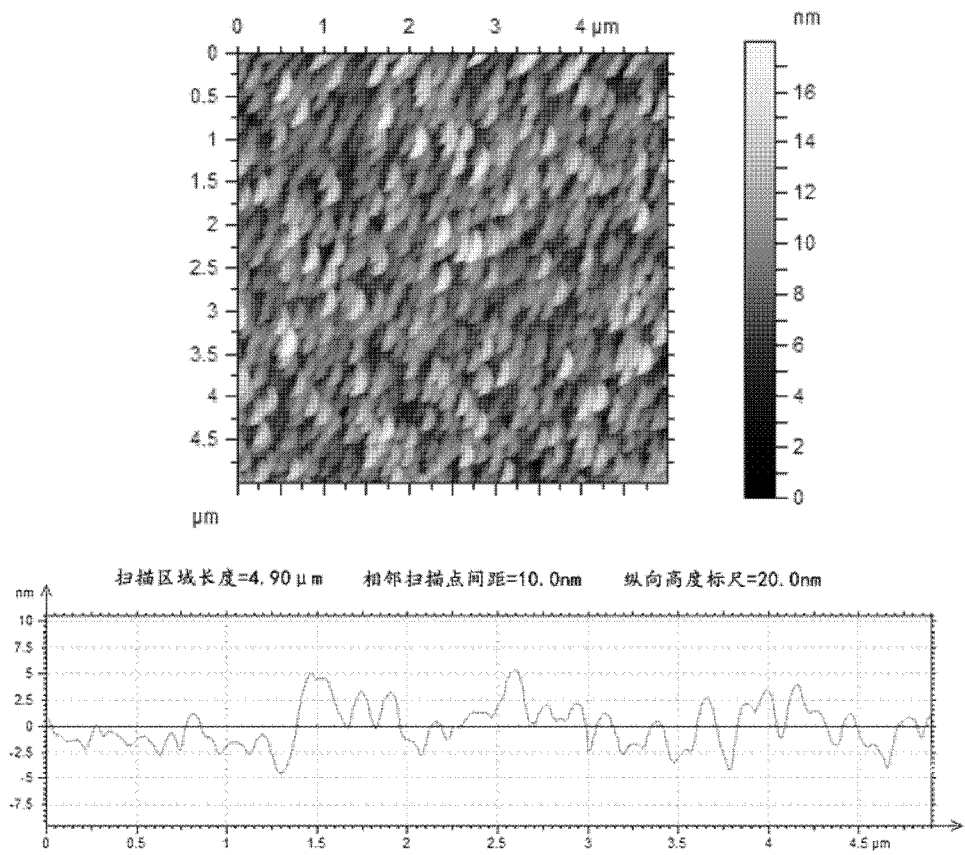


图 4

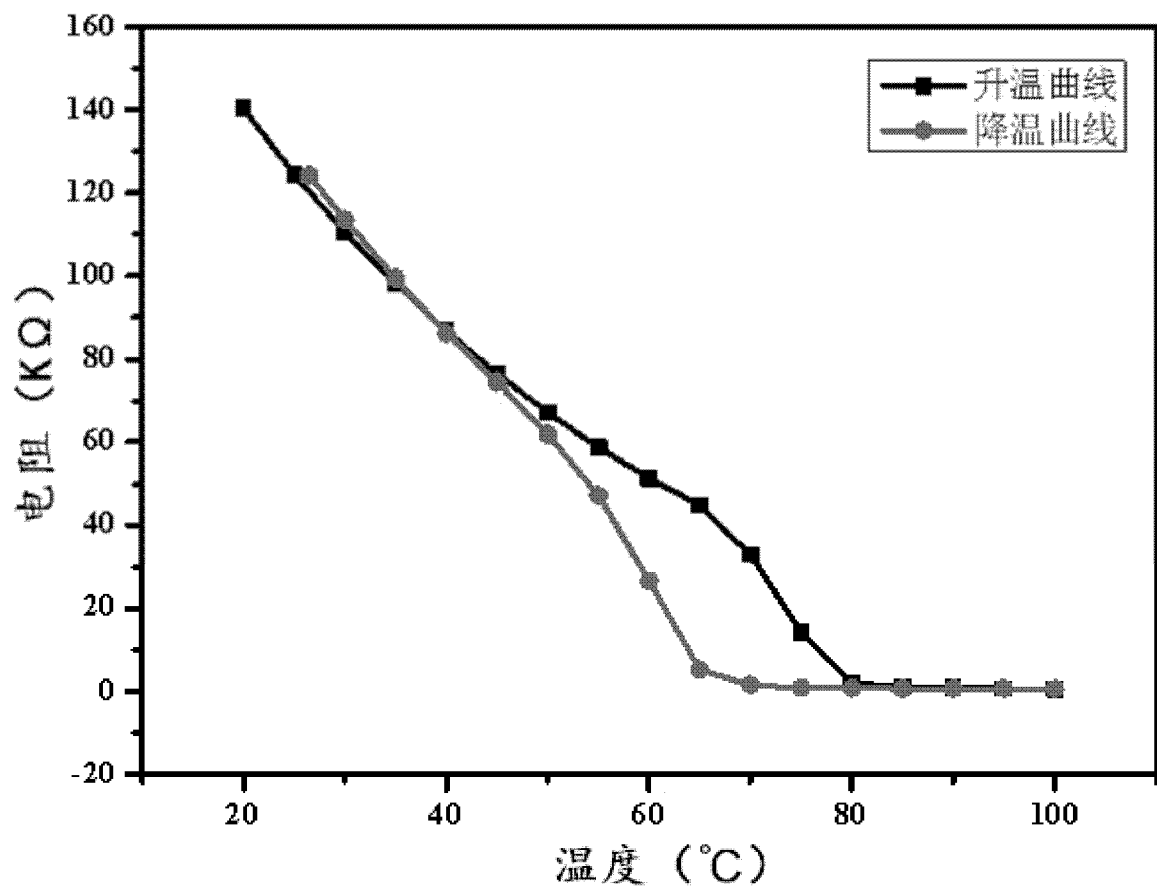


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/123450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/35(2006.01)i; C23C 14/02(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/56(2006.01)i; C23C 14/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, Elsevier Science Direct, ISI web of knowledge, 读秀, 超星科技数字图书馆, 深圳先进技术研究, 氧化钒, 缓冲层, 薄膜, 柔性, 聚酰亚胺, 剥离, 退火, 溅射, V2O5, VO, vanadium oxide, film, PI, polyimide, flexible, substrate, base, peel+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109666909 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 23 April 2019 (2019-04-23) claims 1-18	1-18
Y	CN 103361614 A (TIANJIN UNIVERSITY) 23 October 2013 (2013-10-23) description, paragraphs [0007]-[0014]	1-18
Y	CN 103193190 A (UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 10 July 2013 (2013-07-10) description, paragraphs [0027]-[0035], figure 1-h	1-18
Y	CN 101174671 A (TIANJIN UNIVERSITY) 07 May 2008 (2008-05-07) claim 1	1-18
Y	CN 103364973 A (TIANJIN UNIVERSITY) 23 October 2013 (2013-10-23) claims 1-2	1-18
A	CN 104143609 A (ZHANGJIAGANG KANGDE XIN PHOTOELECTRIC MATERIAL CO., LTD.) 12 November 2014 (2014-11-12) entire document	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2020

Date of mailing of the international search report

09 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/123450

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000273619 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03 October 2000 (2000-10-03) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/123450

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109666909	A	23 April 2019	None			
CN	103361614	A	23 October 2013	None			
CN	103193190	A	10 July 2013	CN	103193190	B	29 July 2015
CN	101174671	A	07 May 2008	None			
CN	103364973	A	23 October 2013	None			
CN	104143609	A	12 November 2014	None			
JP	2000273619	A	03 October 2000	JP	3947835	B2	25 July 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/123450

A. 主题的分类

C23C 14/35(2006.01)i; C23C 14/02(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/56(2006.01)i; C23C 14/58(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS, Elsevier Science Direct, ISI web of knowledge, 读秀, 超星科技数字图书馆, 深圳先进技术研究院, 氧化钒, 缓冲层, 薄膜, 柔性, 聚酰亚胺, 剥离, 退火, 溅射, V2O5, V0, vanadium oxide, film, PI, polyimide, flexible, substrate, base, peel+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109666909 A (深圳先进技术研究院) 2019年 4月 23日 (2019 - 04 - 23) 权利要求1-18	1-18
Y	CN 103361614 A (天津大学) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23) 说明书第[0007]-[0014]段	1-18
Y	CN 103193190 A (电子科技大学) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 说明书第[0027]-[0035]段, 图1-h	1-18
Y	CN 101174671 A (天津大学) 2008年 5月 7日 (2008 - 05 - 07) 权利要求1	1-18
Y	CN 103364973 A (天津大学) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23) 权利要求1-2	1-18
A	CN 104143609 A (张家港康得新光电材料有限公司) 2014年 11月 12日 (2014 - 11 - 12) 全文	1-18
A	JP 2000273619 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2000年 10月 3日 (2000 - 10 - 03) 全文	1-18

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 2月 24日

国际检索报告邮寄日期

2020年 3月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

栾奇

电话号码 86-(10)-53962704

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/123450

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109666909	A	2019年 4月 23日	无	
CN	103361614	A	2013年 10月 23日	无	
CN	103193190	A	2013年 7月 10日	CN 103193190	B 2015年 7月 29日
CN	101174671	A	2008年 5月 7日	无	
CN	103364973	A	2013年 10月 23日	无	
CN	104143609	A	2014年 11月 12日	无	
JP	2000273619	A	2000年 10月 3日	JP 3947835	B2 2007年 7月 25日