

發明專利說明書

FP14053E

200539320

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94110713

※ 申請日期：94.4.4

※IPC 分類：H01L21/30, 21/36

一、發明名稱：(中文/英文)

鎘汞碲化物之製法

MANUFACTURE OF CADMIUM MERCURY TELLURIDE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

昆提克股份有限公司

QINETIQ LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章)

AO 包德瑞

AO Bowdery

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國漢普郡 GU14 0LX 法因堡艾夫利路第 A4 棟大樓 G016 號室柯第科技公園

Cody Technology Park, A4 Bldg, Room G016, Ively Road, Farnborough, Hampshire GU14

0LX, United Kingdom

國籍：(中文/英文)

英國

United Kingdom

三、發明人：(共7人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 依莉莎白珍妮特海爾/HAILS, JANET ELIZABETH
2. 珍吉斯/GIESS, JEAN
3. 約翰威廉凱恩斯/CAIRNS, JOHN WILLIAM
4. 安德魯葛拉翰/GRAHAM, ANDREW
5. 路易斯巴克爾/BUCKLE, LOUISE
6. 大衛約翰哈爾/HALL, DAVID JOHN
7. 尼爾湯普森戈登/GORDON, NEIL THOMSON

國籍：(中文/英文)

- 1.~7.英國
United Kingdom

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國 2004年04月06日 0407804.4

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共7人)

姓名：(中文/英文) ID：

1. 依莉莎白珍妮特海爾/HAILS, JANET ELIZABETH
2. 珍吉斯/GIESS, JEAN
3. 約翰威廉凱恩斯/CAIRNS, JOHN WILLIAM
4. 安德魯葛拉翰/GRAHAM, ANDREW
5. 路易斯巴克爾/BUCKLE, LOUISE
6. 大衛約翰哈爾/HALL, DAVID JOHN
7. 尼爾湯普森戈登/GORDON, NEIL THOMSON

國籍：(中文/英文)

- 1.~7.英國
United Kingdom

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國 2004年04月06日 0407804.4

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造鎘汞碲化物之方法，特別是一種形成可用於紅外線裝置之鎘汞碲化物層之方法，及如此生長之鎘汞碲化物結構。

【先前技術】

已知鎘汞碲化物 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 為用於紅外線裝置（如偵測器、光源、LEDs、負型照明裝置等）之材料。鎘汞碲化物，稱為 CMT（或 MCT），為半導體合金，其帶隙可藉由改變合金組成（即，鎘含量 x ）而改變。帶隙可調整使得 CMT 可用於一定範圍之紅外線裝置，其涵蓋短波（SW）、中波（MW）、長波（LW）、及超長波（VLW）紅外線波長。CMT 為許多種紅外線聚焦平面陣列應用之首選材料。低漏電及高載體移動力造成具優良敏感性之偵測器。CMT 為涵蓋大範圍波長之單及多帶系統之最佳解答，因為其可藉由選擇適當組成而調整波長，及其可設計及生長所調整組成之結構，使得在單一裝置內可操作二或更多波長。

製造紅外線裝置之一般原理為確知的。CMT 係在結晶基板上磊晶生長。然後藉台面蝕刻（Mesa etching）、離子植入或離子束研磨形成裝置。然後形成金屬接點及將裝置連接至矽讀取電路。應注意，CMT 亦生長成大型結晶，由其藉離子植入或離子束研磨製造裝置，但非磊晶生長對大型結晶生長為有利的。

已教示各種用於製造 CMT 之磊晶生長法。金屬有機蒸

氣相磊晶術 (MOVPE) 已成功地作為一種在大面積可再製及均勻生長之技術。美國專利第 4,650,539 號敘述使用 MOVPE 製造 CMT。美國專利第 4,566,918 號為此技術之修改，其生長相互擴散之 CdTe 與 HgTe 薄層而形成均勻 CMT 結構。美國專利第 4,950,621 號敘述一種用於 CMT 生長之 MOVPE 技術，其使用金屬有機化合物之光催化分解。

其他用於生長 CMT 之方法包括分子束磊晶術 (MBE)。紅外線裝置已藉 MBE 法在鎘鋅碲化物 ($Cd_{1-y}Zn_yTe$ ，亦已知為 CZT) 基板上由 CMT 生長形成。參見，例如：M Zandian、JD Garnett、RE Dewames、M Carmody、JG Pasko、M Farris、CA Cabelli、DE Cooper、G Hildebrandt、J Chow、J M Arias、K Vural、與 DNB Hall, J. 之 *Electronic Materials* 32(7) 803 (2003) “Mid-wavelength infrared p-on-n $Hg_{1-x}Cd_xTe$ heterostructure detectors: 30-120 Kelvin state of the art performance”，或 JD Phillips、DD Edwall 與 DL Lee J. 之 *Electronic Materials* 31(7) 664 (2002) “Control of very long wavelength infrared HgCdTe detector cut-off wavelength”。

紅外線照相應用逐漸需要大面積、二維偵測器陣列以用於大範圍偵測及證驗。隨著這些陣列之實體大小增加，傳統基板材料及 CMT 生長技術之限制已變為明顯。鎘鋅碲化物已廣泛地作為 CMT 生長用基板，但是僅可得小型尺寸，如此限制其對大型陣列製造之用途。同樣地作為基板之鎘碲化物亦僅可得小型尺寸。此外，CdTe 與 CZT 均極易碎

且結晶品質並不特別良好。

鎵砷化物 (GaAs) 基板可得相當大之尺寸。然而，如前所述，此裝置通常連接至矽讀取電路。在操作中，經常將偵測器冷卻至低溫，例如，約 80K (雖然不同裝置之最佳作業溫度不同)，以降低熱雜訊。在偵測器之操作溫度，矽讀取電路與 GaAs 基板間之熱失配可造成紅外線裝置自電路分離。此影響可藉由使基板變薄而減小，但變薄程序複雜而降低產率及增加製造成本。此熱失配問題對鎘碲化物與 CZT 基板亦同。

如果使用矽作為基板，則基板固有地與讀取電路熱相配，然而，迄今已證明，在矽基板上製造作業 CMT 裝置之陣列極為困難。例如，已在矽基板上製造性能良好之個別作業 LW 偵測器裝置，但是此裝置之陣列含極少之作業良好偵測器，即，陣列之操作力非常不良。

矽作為基板因其具有高導熱性而具有進一步之優點。如此導致較快地冷卻至裝置操作溫度，其對偵測器特別有用。其對自紅外線光源有效除熱亦為有益的。

MBE 技術已應用於在矽上生長 CMT，在 CMT 生長前在矽上生長緩衝層，例如：T.J. de Lyon、J.E. Jensen、M.D. Gorwitz、C.A. Cockrum、S.M. Johnson、與 G.M. Venzor J. 之 *Electronic Materials*. 28, 705 (1999)。CMT 在矽上之 MBE 生長已證明為挑戰性之工作。首先，對於 CMT 在任何基板上之 MBE 生長，必須準確地控制生長溫度，其需要可再製晶圓安裝技術及精密基材溫度控制。其次，已證明難

以排除材料缺陷。這些缺陷並非始終對中波紅外線裝置特徵具有嚴重之影響（視裝置而定），但是其確實有害地影響長波裝置。結果，CMT在矽上藉MBE生長為困難之程序，而且僅製造可接受之中波紅外線裝置及陣列。

CMT在矽上之MOVPE生長以製造作業裝置亦已成問題。參見J Electronic Materials 25(8) (1996)，第1347頁，K Shigenaka、K Matsushita、L Sugiura、F Nakata、與K Hirahara、M Uchikoshi、M Nagashima、與H Wada之”Orientation dependence of HgCdTe epitaxial layers grown by MOCVD on silicon substrates”，第1353頁，K Maruyama、H Nishino、T Okamoto、S Murakami、T Saito、Y Nishijima、M Uchikoshi、M Nagahima、與H Wada之”Growth of (111) HgCdTe on (100) Si by MOVPE using metal organic tellurium absorption and annealing”，或第1358頁，H Ebe、T Okamoto、H Nishino、T Saito、與Y Nishijima、M Uchikoshi、M Nagashima、與H Wada之”Direct growth of CdTe on (100), (211), and (111) Si by metal organic chemical vapour deposition”。

因此，已有一種在各種基板（特別是矽）上生長CMT之方法之需求。此外，需要可達成可再製、大規模生長，而且可控制CMT性質而得波長特定性能。亦明顯地希望此方法為可行作業紅外線裝置製法之一部份。

【發明內容】

本發明之一個目的為提供一種符合至少一些這些目標

之製造 CMT 之方法。

因此，依照本發明提供一種生長鎘汞碲化物 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (其中 $0 \leq x \leq 1$) 之方法，其包括以下步驟：取得結晶基板，藉分子束磊晶術在該基板上生長至少一層緩衝層，繼而藉金屬有機蒸氣相磊晶術在該至少一層緩衝層上生長至少一層鎘汞碲化物。

因此，本發明為 MBE 與 MOVPE 技術之組合。其藉 MBE 在基板材料上生長至少一層緩衝層。然後使用 MOVPE 技術在至少一層緩衝層上方生長 CMT。如果基板為砷化鎵，則緩衝層可防止 CMT 層受基材層中之原子（例如，鎵原子）化學污染，而且可減輕 CMT 層中之晶格失配。MBE 法可生長充分厚、品質良好之緩衝層，其提供 CMT 生長之基礎。然後 CMT 可藉 MOVPE 以控制、可再製方式在緩衝層上生長。此外，至少一層緩衝層在後續 MOVPE 處理時可保護基材 - 某些基板因 MOVPE 時之化學侵蝕而通常不適合 MOVPE 處理。

因此，本發明組合 MBE 與 MOVPE 而製造 CMT，其可用於大波長範圍之裝置且具有良好之品質。其恰與此領域循求使用全 MBE 或全 MOVPE 法之習知思考相反，雖然本發明之方法確實需要兩個不同之處理步驟，使此方法增加複雜性，但是本發明已證明，組合兩種技術可提供已製造優良裝置之可靠及可控制方法。

【實施方式】

用於本說明書之名詞鎘汞碲化物表示組成物

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ，其中將 x 控制於 1 至 0（含）之間。在 x 為 1 時，此物質實際上為鎘碲化物，及在 x 為 0 時，此物質實際上為汞碲化物，但是為了本說明書之目的，兩者均包括於名詞鎘汞碲化物或 CMT 內。

基板可為任何適當之結晶材料。基板可方便地為物理上堅固，而且可用於大區域而用於大區域偵測器。在某些應用中，最終裝置中之基板須為對適當波長之紅外線輻射為透明，雖然其可藉由使基板變薄而達成。適當之基板材料包括鎘碲化物、鋅碲化物、鎘鋅碲化物、鎘鋅硒化物、與鎘鋅硒化物碲化物（雖然其通常無法以大尺寸取得）、鎵砷化物、砒、鍺、銦銻化物、銦鋁銻化物、銦鎵銻化物、銦磷化物、藍寶石、氧化鋁、或尖晶石 (MgAl_2O_4)。

在某些具體實施例中，砒為較佳物質，因為其固有地與讀取電路為熱相配。本發明之方法使裝置結構在砒上生長，而且調整成在全部紅外線波長之任何波長以非常良好之裝置性能操作。

基板之定向對於確保正確之材料生長為重要的。定向應可使緩衝層藉 MBE 正確地生長，而且對於藉 MOVPE 之 CMT 生長確保緩衝層具有正確之定向。因此，較佳為將基板排列成為與在 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向之式 $\{100\}$ 不對齊。較佳為，不對齊度數為 1° 至 10° 之間。此方式之基板定向不對齊防止 MBE 緩衝層中之缺陷累積。在基板為砒時，基板定向較佳為不對齊 $[111]$ 方向之 (001) ，而且不對齊度數較佳為 $1^\circ - 10^\circ$ （含）之範圍。砒通常為較難對其生長之基板且正

確定向為重要的。

緩衝層之選擇可視使用之基板而定。緩衝層設定 MOVPE 生長之正確定向且防止 CMT 受基板中物種之化學污染。適當之緩衝層包括鎘碲化物與鋅碲化物。其可為單緩衝層，例如，單一鋅碲化物層，或層之組合，例如，可將一層鋅碲化物生長於其上具有一層鎘碲化物生長之基板之上。鎘鋅碲化物亦可作為緩衝層。

為了生長鋅碲化物，可使用鋅碲化物作為 MBE 來源材料，或可使用元素鋅與碲，或元素與化合物材料之組合。類似地，可使用元素鎘與碲或鎘碲化物或其組合生長鎘碲化物。緩衝層係使用熟悉此技藝者已知之標準 MBE 生長法生長。

在緩衝層之 MBE 生長後，CMT 可藉 MOVPE 在緩衝層上生長。然而，較佳為在 MOVPE 生長前清潔緩衝層表面。視使用之設備而定，可能需要將緩衝基板自 MBE 生長裝置轉移至 MOVPE 反應器及/或處理步驟之間可有延遲。如果未將緩衝基板保持在控制環境中，則可能有累積於上緩衝層表面上之雜質。清潔去除至少一些這些雜質。清潔可藉由蝕刻緩衝基板而實行，如熟悉 MOVPE 技藝者所已知，或藉任何適當之清潔程序。如果為兩部份間完全無負載轉移之組合 MBE/MOVPE 系統，則不需要清潔。

在生長至少一 CMT 層之前，此方法可進一步包括藉 MOVPE 生長至少一其他緩衝層之步驟。此 MOVPE 緩衝層可與 MBE 緩衝層材料相同或不同。如上所述，MBE 對於以

MOVPE 生長之正確定向在砷上生長適當緩衝層產生良好之可控制方式。然而，爲了進一步改良 CMT 之 MOVPE 生長條件，可藉 MOVPE 生長緩衝層。例如，在 MBE 緩衝層包括生長於基板上基層鋅碲化物上之上層鎘碲化物時，此方法可包括在 MBE CdTe 層上藉 MOVPE 生長其他鎘碲化物之步驟。

藉 MOVPE 生長另一緩衝層可增加緩衝層厚度，其在某些具體實施例爲有益的，而且 MOVPE 爲較 MBE 快速之生長法。MOVPE 緩衝層可改良結晶品質。此外，MOVPE 緩衝層亦可用於將 CMT 自己暴露於大氣之表面隔離，即，沈降 MOVPE 緩衝層可覆蓋於 MBE 緩衝層之任何輕微表面雜質（由於氧化等所造成）及清潔程序（如果實行）之任何殘渣上。

CMT 層生長係藉標準 MOVPE 技術，其中進入反應器之前驅體濃度係藉其蒸氣壓及通過含前驅體之起泡器（可能藉由加入清潔氣體（ H_2 ）流動而進一步稀釋）之氣體流動（方便地爲氫）控制。以此方式，可控制 x 值以生長 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 而得所需之裝置特徵。MOVPE 法方便地使用 CMT 生長之相互擴散多層程序，如美國專利第 4,566,918 號所述，即，生長 CMT 之步驟包括循序生長 CdTe 與 HgTe 薄層，其在生長時相互擴散而得單層 CMT，CdTe 與 HgTe 層之相對厚度決定鎘含量 x 。

使用之有機金屬前驅體爲任何適當之揮發性碲與鎘化合物，如鎘與碲之烷基。在一個具體實施例中，碲前驅體

為二異丙碲，及鏷前驅體為二甲鏷。

CMT 層可摻雜適當之摻雜劑，其可為 n 型或 p 型。適當之摻雜劑包括碘、砷、銻、與銻，雖然可使用其他之摻雜劑。適當之前驅體包括異丁碘與砷化參（二甲胺基）。

此方法通常包括依照意圖裝置之需要生長超過一層 CMT。不同層可具有不同之厚度，組成（ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中之 x），及 / 或不同之摻雜劑與摻雜劑濃度。

因此，所述之本發明提供一種生長可用於製造廣泛範圍紅外線裝置之控制鏷汞碲化物層之可再製及有效方法。製造之層可經台面蝕刻、離子束研磨或離子植入而形成裝置，如此技藝所已知。此方法可包括在裝置形成前，藉 MOVPE 生長一或多層封包或接點層，如此技藝所已知。如果此技術係用於離子研磨或離子植入裝置而無台面形成，則需要封包層。

在形成台式裝置之處，較佳為將此裝置塗以鈍化層，如此技藝所已知。較佳為將台面側壁塗以一或多層鈍化層，以確保裝置之電安定性及防止材料之汞損失。因此，較佳為此方法在裝置處理後包括將裝置塗以至少一層鈍化層之步驟。鈍化層可方便地為一層鏷碲化物。鈍化層方便地為藉 MOVPE 生長之磊晶層。

為了本說明書之目的，名詞裝置處理可包括在初始 CMT 生長後，任何施用於 CMT 材料之步驟，即，任何插入藉 MOVPE 生長 CMT 之步驟，特別是如蝕刻而殘留非平面性 CMT 表面之步驟。

使用 MOVPE 生長鈍化層為本發明之另一個新穎態樣。習知鈍化層為，例如，藉 MBE 或更常為在蒸發器中塗佈之蒸發層。

對於裝置鈍化使用 MOVPE 可因許多方面而為有利的。首先，乾燥蝕刻台式裝置可生成具陡側壁之裝置而使 MBE 技術逐漸無法覆蓋側壁，因為材料束平行而非垂直側壁。在塗覆此裝置時，基於易滲透台面間通道之氣體之 MOVPE 法極佳。

藉 MOVPE 生長之其他鈍化層，如鎘碲化物，係以 CMT 層與結晶磊晶，其中 MBE 及蒸發 CdTe 為多晶體。

事實上，在裝置處理後生長其他磊晶層之能力為本發明之進一步態樣。如此可在裝置處理後生長其他 CMT 層。因此，此方法在裝置處理後可有利地包括藉 MOVPE 生長其他 CMT 磊晶層之步驟。因此，本方法可將 CMT 樣品自 MOVPE 反應器移除，通過裝置處理階段，放回 MOVPE 反應器中，而且使其他 CMT 層生長於其上。視樣品處理及操控而定，在裝置處理階段後可能需要清潔。

製造之裝置然後可具有提供且連接至讀取電路之接點。在使用矽作為基板之處，如此生成具有熱相配及 IR 透明性基板但無需薄化處理之裝置。此外，本發明提供一種在矽基板上製造以長波（>8 微米）紅外線波長作業之紅外線裝置之手段。

本發明可得之裝置包括短波偵射器與光源、中波偵射器與光源、長波偵射器與光源、及超長波偵射器與光源。

雙帶、多帶、及超光譜與雪崩裝置可使用藉本發明生長之 CMT 製造。負型照明裝置可如同 LEDs 而製造，而且單光子光源及裝置可用於由聚焦平面陣列紅外線偵測器至氣體感應器之一定範圍之技術。亦可使用本發明之方法製造電晶體。

明顯可知，本發明涉及使用兩種不同之程序，用於在基板上製造緩衝層之 MBE，及用於生長任何額外緩衝層、CMT 層與鈍化層之 MOVPE。這兩種程序可在不同之時間在裝置之不同部份中實行，雖然如所述，在 MOVPE 前未保持在保護環境中之緩衝基板可能需要清潔。

因此，在本發明之第二態樣中，提供一種製造適合藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長至少一層鎘汞碲化物之緩衝基板之方法，此方法包括取得結晶基板及藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層之步驟。因此，本發明之第二態樣提供一種可用於藉 MPVPE 之控制 CMT 生長之適當緩衝基板。關於 MBE 緩衝層生長之本發明第一態樣之所有具體實施例均可應用於本發明之第二態樣。特別地，較佳為此基板對 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向式 $\{100\}$ 不對齊。較佳為，此基板為矽且定向較佳為對 $\langle 111 \rangle$ 為 1° 至 10° 不對齊之 (001)。

在本發明之第三態樣中，提供一種製造鎘汞碲化物之方法，其包括以下步驟：取得包括一或多層藉分子束磊晶術生長於結晶基板上之緩衝層之緩衝基板，及藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長至少一層鎘汞碲化物。因此，本發明之第三態樣取得緩衝基板，如藉本發明之第一態樣所製造者

，及如特定裝置所需而生長至少一層 CMT。上述關於本發明第一態樣之所有具體實施例，其有關 CMT 層之生長、可能之緩衝基板清潔、及可能之藉 MOVPE 生長其他緩衝層，均可應用於本發明之第三態樣。

因為本發明可製造可用於遍及全部紅外線波長範圍之紅外線裝置（例如，偵測器或光源）之 CMT，而且亦可使用過去難用之基板材料，本發明可製造新穎之裝置。

因此，在本發明之第四態樣中，提供一種紅外線裝置，其包括基板、在基板上之至少一層緩衝層、及在至少一層緩衝層上之至少一層鎘汞碲化物，其中基板定向對 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 為 $1^\circ - 10^\circ$ （含）不對齊之 $\{100\}$ 。其中裝置一詞指在連接適當電路時可作為紅外線裝置之材料排列，例如，聚焦平面陣列中之偵測器元件-即，其在以適當接點等形成時作為偵測器元件。本發明之新穎裝置較佳為藉本發明之方法製造，所以以上本發明之所有優點及具體實施例均可應用。特別地，基板可為矽且具有對 $[111]$ 為 $1^\circ - 10^\circ$ 不對齊（含）之定向 (001) ，及至少一層緩衝層可包括一或多層選自鋅碲化物、鎘碲化物與鎘鋅碲化物之層。

在本發明之另一態樣中，提供一種紅外線裝置，其包括基板、形成於基板上之至少一層緩衝層、及形成於至少一層緩衝層上之至少一層鎘汞碲化物，其中將至少一層鎘汞碲化物調整成在長波紅外線波長輻射具活性，及其中基板為矽。以上使用之活性一詞應視為表示將 CMT 調整成偵測或發射長波紅外線輻射。如上所述，在矽上製造作業長

波紅外線 CMT 偵側器陣列在過去為不可行。在本說明書之內容中，長波紅外線一詞應視為表示大於 8 微米之遮斷波長。本發明亦可在矽上製造具優良性能之長波紅外線照明光源。

如上所述，在裝置處理後，在 CMT 上磊晶生長其他 CMT 層為本發明之另一個新穎態樣。因此，在本發明之另一個態樣中，提供一種生長至少一層 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ （其中 $0 \leq x \leq 1$ ）結晶層之方法，其包括以下步驟：取得具有至少一種形成於至少一層鎘汞碲化物中之台式裝置之基板，及藉 MOVPE 生長該至少一層 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 。

參考第 1 圖，其顯示依照本發明製造之典型紅外線二極管。此裝置包括具有兩層緩衝層 104、106 之矽基板 102。緩衝層 104 為鋅碲化物薄層且緩衝層 106 為較厚之鎘碲化物層，雖然可使用其他之緩衝層，如以下所述。

此裝置具有三層不同之 CMT 層 108、110、112。CMT 層 108 為 p^+ 摻雜接點層。CMT 層 110 為 n^- 摻雜吸收層，及最上 CMT 層 112 為 n^+ 摻雜接點層。形成於最上 CMT 層 112 上為金屬接點 114 及用以緩衝連接某些讀取電路之鉤凸塊 116。鎘碲化物鈍化層 118 係提供於上 CMT 層 112 中未以金屬接點 114 覆蓋之區域上。因此，此裝置呈現 n 於 p 上結構，如熟悉此技藝者所已知。或者，可僅藉由層 108、110 與 112 之次序顛倒而製造 p 於 n 上結構。

第 1 圖所示之裝置可使用本發明之新穎方法製造，如下所述。首先，取得及製備所需大小之矽晶圓。矽為較佳

之基板材料，因為其對紅外線輻射為透明性，可以大晶圓取得，具有高導熱性，堅固，而且矽對讀取電路為熱相配。因此，在將此裝置冷卻至操作溫度（例如，約 80K）時，使用矽基板排除熱失配造成之應力。然而，可使用其他之基板材料，如鎘碲化物、鋅碲化物、鎘鋅碲化物、鎘鋅硒化物、CdSeTe、CdZnSeTe 等、鎵砷化物、鍺、銦銻化物、銦鋁銻化物、銦鎵銻化物、銦磷化物、藍寶石、氧化鋁、或尖晶石。

● 將矽晶圓切割使得定向為對 [111] 不對齊 1° 至 10° 之 (001)。按 {100} 定向生長於矽上緩衝層上之 CMT 具有形成域界及小丘缺陷之趨勢。然而，本發明人已發現，(001) 對 [111] 為數度之不對齊定向可排除域界，因此減少缺陷。

然後將矽基板在氫氟酸/乙醇中蝕刻而殘留氫封端表面，而且以惰氣吹乾。蝕刻亦可使用 REOX 法進行。然後已可將基板裝載至 MBE 室中。

● MBE 為一種在超高真空中進行之方法。參考第 2 圖，以液態氮 202 遮蓋有助於維持真空。來源材料係容納於機器內逸散管 (204) 內部之坩堝內。逸散管 (204) 係安置成坩堝之開放端指向加熱基板 (206)。在移動坩堝端上方之擋門 (208) 時，將材料自坩堝轉移至加熱基板。轉移至基板之材料量視坩堝溫度而定，溫度越高則材料之蒸氣壓越高，因此轉移較多材料。加熱線圈 210 控制坩堝加熱。因為此系統係在真空下，如果充分地加熱則極使是低蒸氣壓材料亦蒸發，而且可轉移至基板。再次因為此系統係在真空下，

材料束自逸散管轉移至樣品而無來自周圍氣體之干擾。逸散管通常保持在閒置溫度，其保持溫暖但不足以蒸發材料。在開始生長之前，將管加溫至其生長溫度，使得充分材料可自坩堝蒸發而生長所需之層。

將蝕刻矽基板 206 經裝載鎖裝載至 MBE 套件中。將基板夾在夾持器 212 上，其經加熱且亦轉動。轉動有助於使生長層均勻。生長時之基板溫度低於使生長材料再蒸發，但是熱到足以使原子在表面上移動且形成結晶材料。

● 經蝕刻基板係在砷流通之溫度下清潔。砷流通係藉由將擋門自砷管前方移除而引發，及將擋門放回而終止。此溫度低於生長溫度，而且藉由將擋門自鋅碲化物（如果需要，鋅與碲管，其視使用何種來源用於生長而定）前方移除而引發鋅碲化物生長。一旦已生長所需厚度之鋅碲化物，則將擋門放回。同樣地，鎘碲化物係藉由將擋門自鎘碲化物（如果需要，鎘與碲管）前方移除而生長。再度在 CdTe 生長結束時將擋門放回。一旦完成生長，則將管冷卻至閒置溫度且將基板冷卻及自機器卸下。

● ZnTe 之薄緩衝層係藉 MBE 生長於矽基板上，其將基板定向設定為 (001)，而且改良後續生長之 CdTe 緩衝層之黏附性。藉 MBE 直接生長於矽上之 CdTe 較易自基板剝落。然而，對於某些基板，黏附性不成問題，而且可使用 CdTe 單或基層（例如，在 GaAs 基板上）。亦對於某些裝置，單層 ZnTe 足用而無需額外之 CdTe 層。緩衝層較佳為具有約 8 微米之總厚度，因為結晶品質可隨厚度增至約 8 微米。

然而，MBE 為相當緩慢之程序，所以小於 8 微米之厚度為可接受的。

部份之生長程序可使用遷移增強磊晶術 (MEE) 進行，而且為了本說明書之目的，在指稱 MBE 時包括指稱 MEE。

然後將 CdTe/ZnTe/Si 轉移至 MOVPE 反應器，如所需而實行任何蝕刻/清潔步驟。為了製造第 1 圖所示之裝置，生長三層 CMT 層，各層係藉美國專利第 4,566,918 號所述之相互擴散多層法生長。雖然 MBE 裝置及 MOVPE 裝置經常為設備之分開部份，其亦可組合成其間具有負載鎖或轉移機構之單一單元。特殊之套件部份無法以 MBE 與 MOVPE 室且其間具有負載鎖或轉移機構而配置。

第 3 圖描述 MOVPE 生長原理，而且顯示適合 MOVPE 生長之裝置，雖然實際使用之裝置可不同。如美國專利第 4,566,918 號所詳述，將氫供給自歧管 1 經質量流量控制器 3、4 與 23 供應至起泡器 6、7 與 25。關閉閥 8 且打開閥 10 與 11 使氣體流經起泡器 6，而關閉閥 10 與 11 且打開閥 8 則使氫流動自質量流量控制器 2 直接通過旁通管線 14 至洗滌器或過濾器 31。類似地，起泡器 7 可藉閥 9、12 與 13 控制且起泡器 25 可藉閥 26、27 與 28 控制。為了簡化，第 3 圖中僅顯示三個起泡器，雖然實際上可能需要更多起泡器。如此可控制通過各起泡器之流動。來自起泡器 6、7 與 25 之流動可在混合器 15 中混合，在此可以來自控制器 5 (以閥 32、33 控制) 之氣體流動在進入反應容器 16 前將

其稀釋，雖然在其他排列中，可能較佳為對反應容器分別地供應前驅體且將其於反應器中混合。

緩衝基板 20 係位於基座 21 之反應容器 16 中。藉加熱元件 17 經反應器壁 24 或任何適當之加熱手段將元素汞浴 19 加熱，如位於汞浴下之內部匣式加熱器，而且維持汞蒸氣之分壓。緩衝基板係藉感應加熱器 18 加熱，或藉任何其他適當之手段加熱，使得來自起泡器 6、7 與 25 之氣流中之金屬有機前驅體在基板附近分解。

起泡器 6 含有鎘之前驅體，如二甲鎘，而且起泡器 7 含有碲之前驅體，如二異丙碲。自起泡器 6 與 7 至反應室之氣體流動係藉由適當之閥控制而循序地控制，以生長汞碲化物與鎘碲化物薄層，控制層之厚度以控制在生長程序時藉層之相互擴散形成之最終 CMT 層之總鎘含量。

為了製造第一 p^+ CMT 層，應引入 p 型摻雜劑。適當之 p 型摻雜劑為砷，雖然可考慮其他之摻雜劑，如磷與銻。因此，摻雜劑起泡器 25 含有適當之前驅體，如砷化參（二甲胺基）（可使用其他之揮發性砷成分），而且控制起泡器溫度及通過此起泡器之氣體流動而得適當之摻雜。在已生長第一 CMT 層後，可依序生長其他之 CMT 層。適當之 n 型層用 n 型摻雜劑為碘，如以異丁碘作為前驅體，雖然事實上可使用其他之前驅體及其他之摻雜劑，如銦。在使用不同之摻雜劑時，MOVPE 裝置具有多個分別地控制之摻雜劑起泡器，而非如第 3 圖所示之單一摻雜劑起泡器。類似地，如果生長任何 MOVPE 緩衝層，則此裝置應含有保持緩

衝層組分用前驅體之起泡器。

在藉 MOVPE 生長 CMT 層後，較佳為在富汞環境中將材料退火 - 如將汞孔隙填滿且確保所需之電性質。退火可在 MOVPE 反應器中進行且可在生長 CMT 層後直接實行，或者可在以後使用任何適當之裝置實行。

某些節距為 55 微米之 128x128 個偵測器二維陣列係由如上所述而生長之 CMT 材料製造，而且調整成長波紅外線操作。個別二極管係使用氫溴酸藉濕蝕刻台面形成。薄結晶 CdTe 鈍化層係藉 MOVPE 生長。

亦可使用乾燥蝕刻；乾燥蝕刻台面在台面間具有較深且較窄之渠，而且在鈍化中使用氣相 MOVPE 法具有極大之優點，因為氣體可更容易地穿透窄渠。不似使用習知 MBE 鈍化層形成之多晶層，使用 MOVPE 生長鈍化層亦生成更堅固之結晶 CdTe 層。窗係在鈍化中在金屬接點與銜凸塊生長前蝕刻 - 參考第 1 圖。一種陣列為連接矽引導晶片以測量裝置特徵之覆晶，及另一種為連接讀取晶片以實行偵測器之照像陣列。

吸收層之鏷組成 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中之 x) 係對應 10.2 微米遮斷波長而設定，其中遮斷係定義為最大回應之 50%。二極管特徵係在極冷恆溫器中以有效零視野 (FOV) 測量如溫度之函數。陣列中二極管之一之 80K 電流 - 電壓 (I-V) 及電阻 - 面積乘積 (R.A) 示於第 3 圖。對於具此遮斷波長之裝置，零電壓 R_0A 與 $R_{\max}A$ 之 R.A 高 (各為 $\sim 10^3$ 歐姆 - 平方公分及 $\sim 10^4$ 歐姆 - 平方公分)。瓦解特徵亦優良，在 1 伏特

反向偏壓之 R_0A 值高於 10^2 歐姆-平方公分。

兩個位於陣列相反端處之二極管之 R_0A 如溫度函數之圖示於第 4 圖。其亦顯示這些裝置之預期擴散及產生-重組 (G-R) 限制 R_0A 曲線。對於低至 60K 之溫度，得自兩個二極管之 R_0A 值類似，表示全部陣列之 CMT 組成、摻雜外形、鈍化、及製造均勻。

得自連接讀取電路之陣列之影像 (第 6 圖) 包括 99.7% 之作業偵測器。其為生長於矽基板上之長波 CMT 陣列之最高報告操作力。

雖然在上列示例中僅有一個藉 MOVPE 生長 CMT 之步驟，繼而為裝置處理，然後藉 MOVPE 生長鈍化層，此以後生長步驟可包括生長其他之磊晶、結晶 CMT 層。如此可形成過去無法達成之複雜裝置及結構。其他之 CMT 層然後可接受進一步再生長 CMT 或鈍化層所需之進一步裝置處理步驟。

【圖式簡單說明】

本發明僅以示例之方式，參考以下圖式敘述，其中：

第 1 圖顯示依照本發明之典型紅外線偵測器排列。

第 2 圖顯示描述 MBE 原理之一般性 MBE 裝置。

第 3 圖顯示描述 MOVPE 原理之一般性 MOVPE 裝置。

第 4 圖顯示使用本發明方法製造之如第 1 圖所示裝置於 80K 之電阻-面積及電流-電壓圖。

第 5 圖顯示兩個在使用本發明方法製造之 128×128 陣列相反側處之二極管之作為溫度函數之 R_0A 圖。

第 6 圖顯示得自矽上 128x128 長波 CMT 陣列之紅外線影像。

【主要元件符號說明】

- 1… 岐管
- 2… 質量流量控制器
- 3… 質量流量控制器
- 4… 質量流量控制器
- 5… 控制器
- 6… 起泡器
- 7… 起泡器
- 8… 閥
- 9… 閥
- 10… 閥
- 11… 閥
- 12… 閥
- 13… 閥
- 14… 旁通管線
- 15… 混合器
- 16… 反應容器
- 17… 加熱元件
- 18… 感應加熱器
- 19… 元素汞浴
- 20… 緩衝基板
- 21… 基座
- 23… 質量流量控制器

- 24... 反應器壁
- 25... 起泡器
- 26... 閥
- 27... 閥
- 28... 閥
- 31... 洗滌器或過濾器
- 32... 閥
- 33... 閥
- 102... 矽基板
- 104... 鋅碲化物薄層
- 106... 較厚之鎘碲化物層
- 108... p^+ 摻雜接點層
- 110... n^- 摻雜吸收層
- 112... n^+ 摻雜接點層
- 114... 金屬接點
- 116... 銮凸塊
- 118... 鎘碲化物鈍化層
- 202... 液態氮
- 204... 逸散管
- 206... 加熱基板
- 208... 擋門
- 210... 加熱線圈
- 212... 夾持器

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種製造鎘汞化碲 (CMT) 之方法。此方法涉及藉分子束磊晶術 (MBE) 在基板上生長一或多層緩衝層。繼而藉金屬有機蒸氣相磊晶術 (MOVPE) 生長至少一層鎘汞化碲 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ，其中 x 為 0 至 1 (含) 之間。使用 MBE 生長緩衝層可使一定範圍之基板用於 CMT 生長。MBE 緩衝層提供以後 CMT 之 MOVPE 生長之正確定向，而且亦在 MOVPE 時防止 CMT 化學污染及基板侵蝕。此方法亦可使用結晶 CMT 層及 / 或鈍化層之進一步 MOVPE 生長實行 CMT 層之裝置處理。

本發明亦關於藉此方法形成之新穎裝置。

摘要應參考第 1 圖。

六、英文發明摘要：

A method of manufacture of cadmium mercury telluride (CMT) is disclosed. The method involves growing one or more buffer layers on a substrate by molecular beam epitaxy (MBE). Subsequently at least one layer of cadmium mercury telluride, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ where x is between 0 and 1 inclusive, is grown by metal organic vapour phase epitaxy (MOVPE) The use of MBE to grow buffer layers allows a range of substrates to be used for CMT growth. The MBE buffer layers provide the correct orientation for later MOVPE growth of CMT and also prevent chemical contamination of the CMT and attack of the substrate during MOVPE. The method also allows for device processing of the CMT layers to be performed with further MOVPE growth of crystalline CMT layers and/or passivation layers.

The invention also relates to new devices formed by the method.

Figure 1 should accompany the abstract.

十、申請專利範圍：

1. 一種生長鎘汞碲化物 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 之方法，其中 x 為 $0 \leq x \leq 1$ ，其包括以下步驟：
 - a) 取得結晶基板，
 - b) 藉分子束磊晶術在該基板上生長至少一層緩衝層，及
 - c) 藉金屬有機蒸氣相磊晶術在該至少一層緩衝層上生長至少一層鎘汞碲化物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中基板係選自鎘碲化物、鋅碲化物、鎘鋅碲化物、鎘砷化物、砒、鍺、銦銻化物、銦鋁銻化物、銦鎵銻化物、銦磷化物、藍寶石、鎘鋅硒化物、鎘鋅碲化物碲化物、氧化鋁、或尖晶石。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中基板為砒。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中取得結晶基板之步驟包括將該基板排列成爲與在 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 方向之式 $\{ 100 \}$ 不對齊。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中基板之不對齊角度爲 1° 至 10° 之間。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之方法，其中基板爲砒且其中該砒基板定向係不對齊 $[111]$ 方向之 (001) 。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法，其中藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層之步驟包括生長一或多層選自鋅碲化物、鎘碲化物與鎘鋅碲化物之層。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層之步驟包括在基板上生

長一層鋅碲化物，及在該鋅碲化物層上生長一層鎘碲化物。

9.如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之方法，其進一步包括在生長至少一層鎘汞碲化物之步驟之前清潔藉分子束磊晶術生長之最上緩衝層表面之步驟。

10.如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之方法，其中此方法進一步包括在藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層之後藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長至少一層緩衝層之步驟。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中藉金屬有機蒸氣相磊晶步驟生長之至少一層緩衝層與藉分子束磊晶術生長之緩衝層相同。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層之步驟包括在基板上之基層鋅碲化物上生長鎘碲化物之上層，生長至少一層其他緩衝層之步驟包括藉分子束磊晶術生長其他之鎘碲化物層。

13.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之方法，其中生長至少一層鎘汞碲化物層之步驟包括循序生長 CdTe 與 HgTe 薄層，其在生長時相互擴散而得單層 CMT，CdTe 與 HgTe 之相對厚度決定鎘含量 x 。

14.如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中在藉 MOVPE 生長至少一層鎘汞碲化物層之步驟中，以二異丙碲為碲前驅體且以二甲鎘為鎘前驅體。

15.如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法，其中生

- 長至少一層鎘汞碲化物層之步驟涉及以摻雜劑摻雜至少一層鎘汞碲化物。
- 16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中摻雜劑係選自碘、砷、銻、磷、與銻。
- 17.如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項之方法，其中生長至少一層鎘汞碲化物層之步驟包括生長多層鎘汞碲化物，至少一些層具有不同之厚度、組成、摻雜劑及/或摻雜劑濃度。
- 18.如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之方法，其中此方法進一步包括裝置處理之步驟。
- 19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中此方法包括在裝置處理步驟後將裝置塗以至少一層鈍化層之步驟。
- 20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中至少一層鈍化層包括鎘碲化物。
- 21.如申請專利範圍第 19 或 20 項之方法，其中將裝置塗以至少一層鈍化層之步驟包括生長至少一層藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長之磊晶層。
- 22.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中此方法包括在裝置處理步驟後藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長其他鎘汞碲化物磊晶層之步驟。
- 23.一種製造適合藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長至少一層鎘汞碲化物之緩衝基板之方法，此方法包括以下步驟：
取得結晶基板，及藉分子束磊晶術生長至少一層緩衝層。

- 24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中基板對 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 之 $\{100\}$ 形式係不對齊。
- 25.如申請專利範圍第 23 或 24 項之方法，其中基板為矽。
- 26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中矽基板之定向為對 $[111]$ 為 1° 至 10° 不對齊 (001) 。
- 27.一種製造鎘汞碲化物之方法，其包括以下步驟：取得包括一或多層藉分子束磊晶術生長於結晶基板上之緩衝層之緩衝基板，及藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長至少一層鎘汞碲化物。
- 28.如申請專利範圍第 27 項之方法，其中緩衝基板為一種藉申請專利範圍第 23 至 26 項中任一項之方法製造的緩衝基板。
- 29.一種紅外線裝置，其包括基板、在基板上之至少一層緩衝層、及在至少一層緩衝層上之至少一層鎘汞碲化物，其中基板定向為對 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 為 1° - 10° (含) 不對齊之 $\{100\}$ 。
- 30.如申請專利範圍第 29 項之紅外線裝置，其中基板為矽且具有對 $[111]$ 為 1° - 10° (含) 不對齊之定向 (001) 。
- 31.如申請專利範圍第 29 或 30 項之紅外線裝置，其中至少一層緩衝層包括一或多層選自鋅碲化物、鎘碲化物與鎘鋅碲化物之層。
- 32.一種紅外線裝置，其包括基板、形成於基板上之至少一層緩衝層、及形成於至少一層緩衝層上之至少一層鎘汞碲化物，其中將至少一層鎘汞碲化物調整成在長波紅外

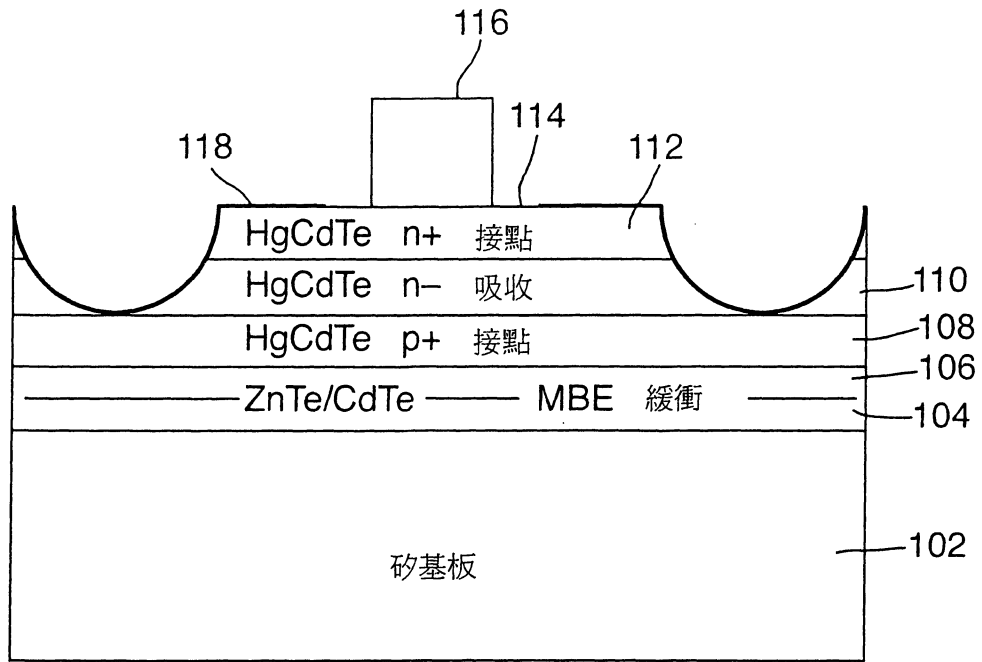
線波長輻射具活性，及其中基板為砷。

33. 如申請專利範圍第 29 至 32 項中任一項之紅外線裝置，其中此裝置為偵測器。

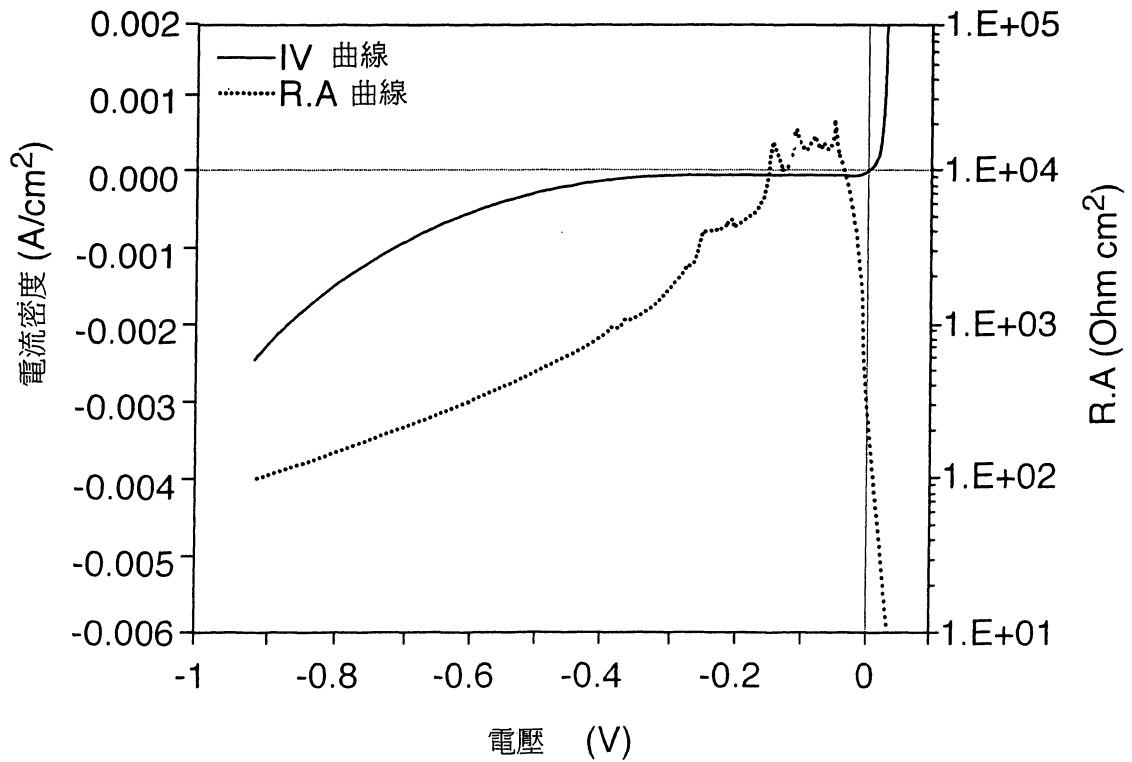
34. 如申請專利範圍第 29 至 32 項中任一項之紅外線裝置，其中此裝置為紅外線光源。

35. 一種生長至少一層 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 結晶層之方法，其中 $0 \leq x \leq 1$ ，其包括以下步驟：取得具有至少一種形成於至少一層鎘汞碲化物中之台式裝置之基板，及藉金屬有機蒸氣相磊晶術生長該至少一層 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 。

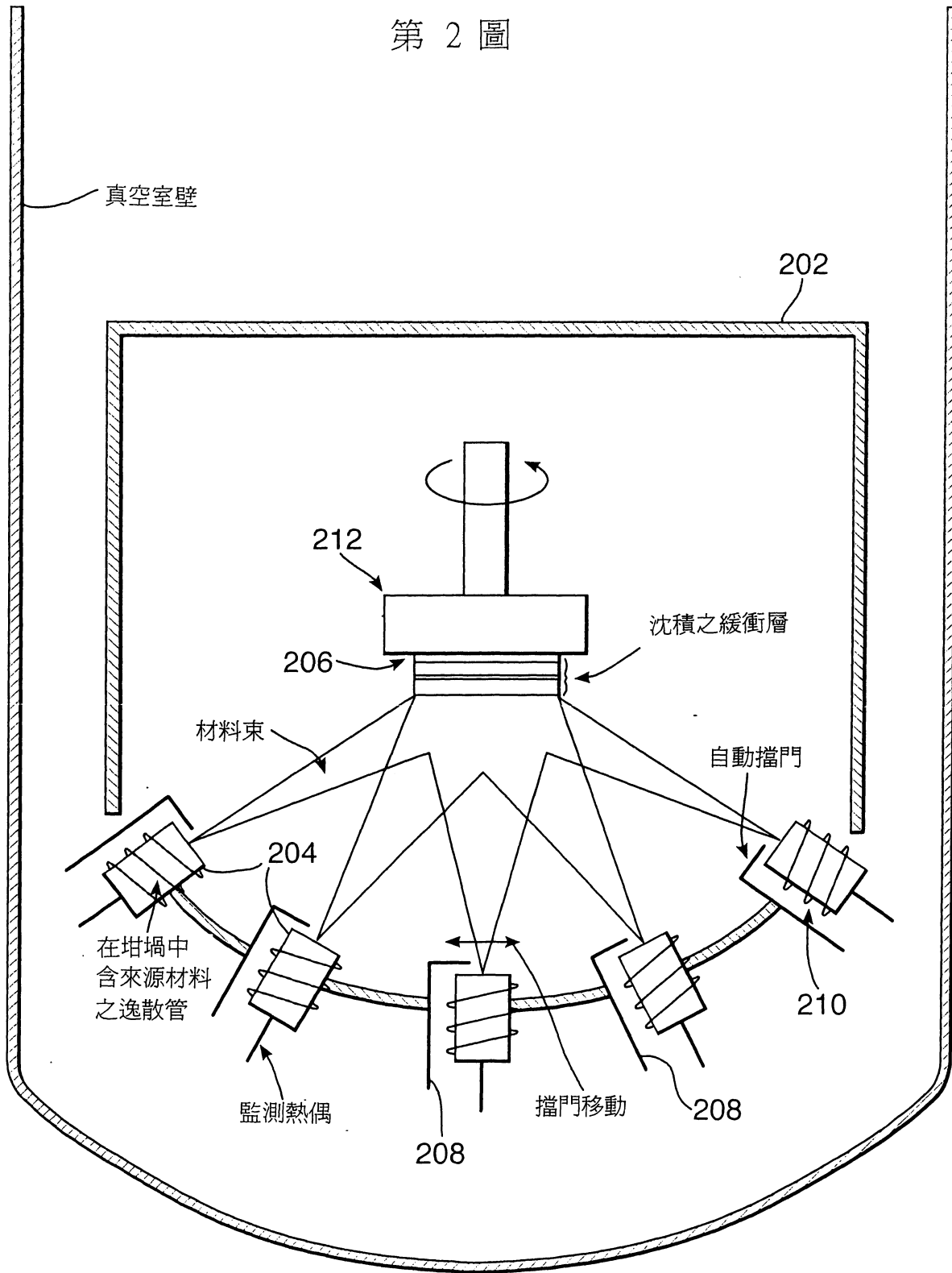
第 1 圖



第 4 圖

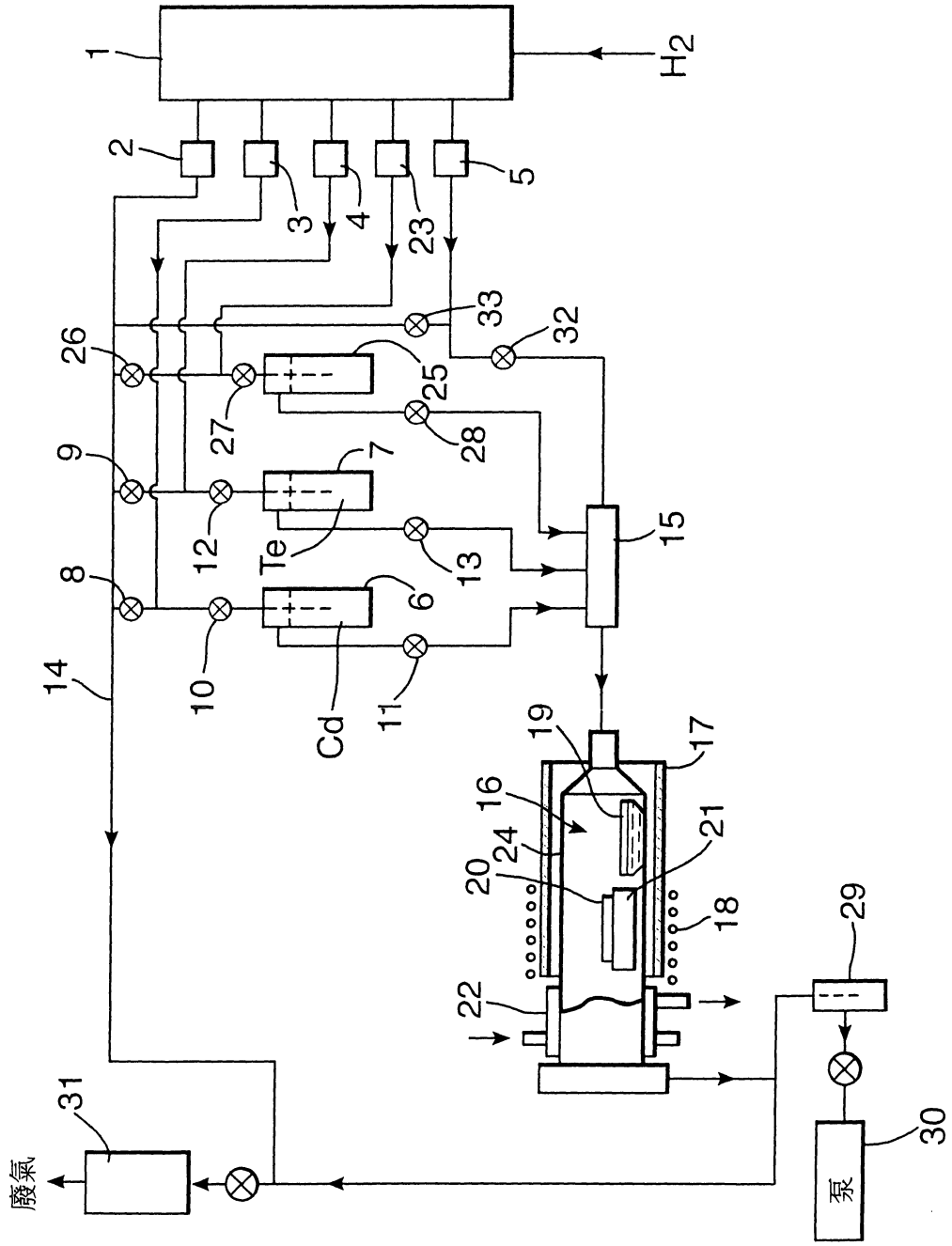


第 2 圖

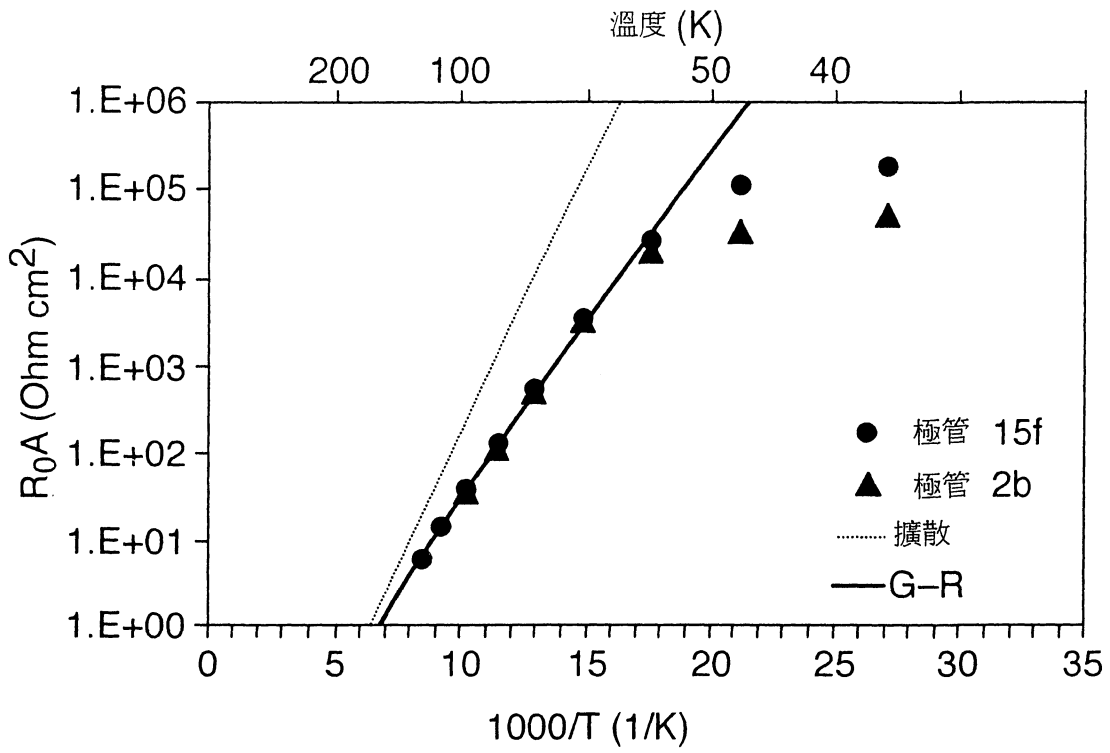


MBE 法略示圖

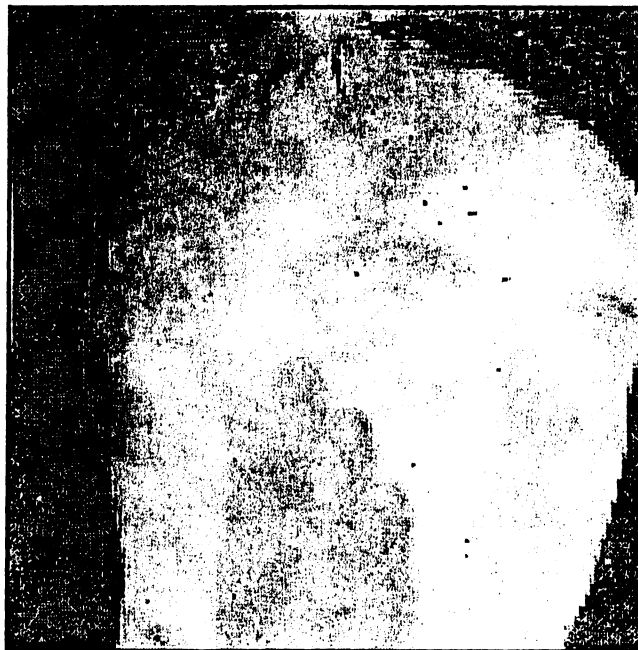
第 3 圖



第 5 圖



第 6 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

102… 矽基板

104… 鋅碲化物薄層

106… 較厚之鎘碲化物層

108… p⁺摻雜接點層

110… n⁻摻雜吸收層

112… n⁺摻雜接點層

114… 金屬接點

116… 銦凸塊

118… 鎘碲化物鈍化層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。