



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102995115 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210581874. 1

(22) 申请日 2012. 12. 27

(71) 申请人 中国电子科技集团公司第十一研究所

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路 4 号

(72) 发明人 田震 周立庆 马建立 胡尚正

(74) 专利代理机构 工业和信息化部电子专利中心 11010

代理人 齐洁茹

(51) Int. Cl.

C30B 19/06 (2006. 01)

C30B 19/00 (2006. 01)

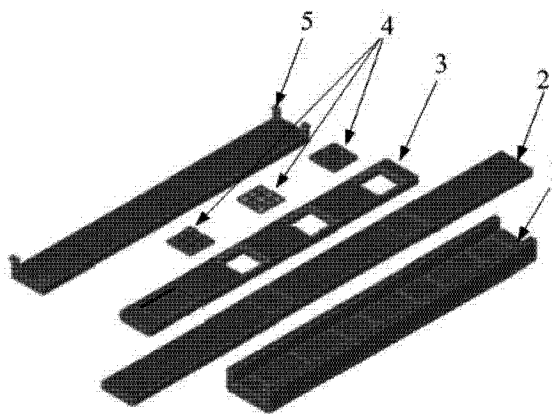
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种用于液相外延生长的石墨舟及液相外延生长方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于液相外延生长的石墨舟及液相外延生长方法,所述石墨舟包括按照顺序从下到上布置的底托、滑条、母液槽、石墨片和上盖,其中,在滑条上设置有容纳衬底的多个衬底容纳部,使得衬底能够随着滑条沿石墨舟的纵向在底托内滑动,母液槽布置在滑条上方,在母液槽中具有容纳母液的多个母液容纳部,母液容纳部穿透母液槽并且其尺寸使得滑动到母液槽正下方的衬底能够与母液完全接触,从而在衬底上进行液相外延生长,并且上盖布置在母液槽和石墨片上方。石墨片被布置在母液容纳部中并覆盖容纳在母液容纳部中的母液,通过改变石墨片的孔径的预定布置方式可以改变母液中的材料的挥发速度。



1. 一种用于液相外延生长的石墨舟,包括按照顺序从下到上布置的底托、滑条、母液槽和上盖;其中:

所述滑条上设置有容纳衬底的多个衬底容纳部,使得所述衬底能够随着所述滑条沿所述石墨舟的纵向在所述底托内滑动;

所述母液槽布置在所述滑条上方,所述母液槽上设有一个或多个用于容纳母液的母液容纳部,以及设有一个或多个用于容纳补偿液的补偿液容纳部;其中,所述母液容纳部穿透所述母液槽并且其尺寸使得滑动到所述母液槽正下方的衬底能够与母液完全接触;

其特征在于,所述石墨舟还包括:具有多孔结构的石墨片;

所述石墨片布置在所述母液槽的母液容纳部中并覆盖容纳在所述母液容纳部中的母液,在液相外延生长时,通过使用不同孔径规格的石墨片,实现调整所述母液中材料的挥发速度和补偿速度。

2. 如权利要求1所述的用于液相外延生长的石墨舟,其特征在于,所述石墨片的孔径规格包括孔径的大小、间距和/或数量。

3. 一种使用权利要求1至2中任意一项所述的石墨舟进行液相外延生长的方法,其特征在于,包括以下步骤:

将衬底装入所述石墨舟中的滑条上;

将液相外延生长所需母液及补偿液装入所述石墨舟中的母液槽上;

将预定孔径的石墨片放置在所述母液上方;

将组装好的所述石墨舟放入液相外延炉中;

按照预定温度曲线外延生长薄膜;

外延生长结束后降温并取出石墨舟。

4. 如权利要求3所述的液相外延生长方法,其特征在于,在将衬底装入石墨舟之前,还包括清洗衬底的步骤。

5. 如权利要求4所述的液相外延生长方法,其特征在于,所述清洗衬底,具体包括:采用丙酮及无水乙醇进行表面清洗,然后采用0.5%溴-甲醇腐蚀衬底表面30s。

6. 如权利要求3至5任一项所述的液相外延生长方法,其特征在于,在取出石墨舟的步骤之后,还包括以下步骤:对所生长的薄膜进行测量,并根据测量结果更换所述石墨片和/或调整温度曲线。

一种用于液相外延生长的石墨舟及液相外延生长方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于液相外延制备薄膜材料所用石墨舟的可调式新结构设计以及使用该石墨舟的液相外延生长方法。

背景技术

[0002] 液相外延生长技术可以被用来在各种衬底上生长各种薄膜,以下以碲镉汞薄膜为例。由于其 HgCdTe 材料由于本身是一种直接带隙半导体材料且具有可调的禁带宽度,可以覆盖整个红外波段,使其成为一种理想的红外探测器材料,从 70 年代就开始被广泛应用于制备不同类型的红外探测器,当前已经成为红外探测领域应用最广泛的探测器材料。经过近三十年的不断发展,目前已经能够采用 LPE (液相外延)、MOVPE (金属有机物气相外延)以及 MBE (分子束外延)等多种方法制备出许多高质量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 外延薄膜和高性能的红外探测器件,但其中工艺最成熟、生长的薄膜晶体质量最好的仍然是 LPE 技术,特别是对于长波及甚长波领域,传统的液相外延技术仍然是最主要的探测器材料制备方式。

[0003] 采用液相外延技术生长碲镉汞薄膜的方法实际上是按照所需的碲镉汞薄膜组分的要求,将一定组分比例的由碲镉汞三种原料组成的溶液在高温下完全熔化,通过调整温度改变固液二相的平衡状态的方式,再通过控制降温速率使其缓慢降温,在浸入溶液中的衬底表面结晶生长约十几微米厚度的碲镉汞薄膜。通过调节液相外延生长溶液的配方,即可获得不同组分的碲镉汞 ($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$) 液相外延膜。但是在生长过程中溶液始终处于高温状态,由于碲镉汞溶液中汞的饱和蒸汽压非常高,在高温状态下会不断挥发损耗掉,因此在实际的生长过程中,生长溶液组分会发生显著变化,造成生长的碲镉汞薄膜组分根据生长溶液的不断变化而发生改变,形成纵向梯度,甚至严重影响碲镉汞薄膜的晶体质量。同时由于生长过程中衬底表面各区域会存在汞损耗的较大差异而造成生长后的碲镉汞薄膜厚度均匀性较差。而在整个液相外延生长过程中,生长溶液和衬底都是装载在石墨舟中,通过石墨舟的相对移动实现外延薄膜的生长。因此如何优化石墨舟的结构设计,减少外延生长过程中汞的损耗,从而使生长溶液的组分始终处于接近热平衡的状态下,提高薄膜厚度均匀性和纵向的组分一致性成为液相外延生长碲镉汞薄膜材料的一项关键技术。而当前采用的石墨舟结构对生长溶液中汞损耗的控制效果比较单一,受到结构设计的尺寸及加工精度等限制,无法进行精确控制和灵活调整,针对不同生长母液对汞损耗速率的不同要求也无法完全满足。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种可实现灵活调控液相外延生长过程中母液中材料损耗速度的新型石墨舟结构设计,通过在石墨舟中引用一种可拆卸式多孔石墨片结构,根据所要生长的薄膜的组分要求,通过改变石墨片的孔径大小及分布位置,在生长过程中可主动调整溶液中的材料损耗,可实现各种尺寸和不同组分的材料始终处于热平衡的状态下外延生长,从而大幅度提高薄膜厚度均匀性及纵向组分一致性。不仅解决了生长过程中生长溶液组分

变化较大,生长的薄膜的组分随厚度增加产生较大差异以及溶质比例变化较大引起生长动力不足等问题,同时还解决了由于生长溶液内部组分差异而引起的衬底表面厚度均匀性较差的问题,能有效提高薄膜材料的组分及厚度一致性,明显改善材料的晶体质量。

[0005] 具体地,本发明提供一种用于液相外延生长的石墨舟,包括按照顺序从下到上布置的底托、滑条、母液槽、石墨片和上盖。其中,在滑条上设置有容纳衬底的多个衬底容纳部,使得衬底能够随着滑条沿石墨舟的纵向在底托内滑动。所述母液槽布置在所述滑条上方,所述母液槽上设有一个或多个用于容纳母液的母液容纳部,以及设有一个或多个用于容纳补偿液的补偿液容纳部;其中,所述母液容纳部穿透所述母液槽并且其尺寸使得滑动到所述母液槽正下方的衬底能够与母液完全接触,从而在衬底上进行液相外延生长。上盖布置在母液槽和石墨片上方。进一步地,所述石墨片为多孔结构;所述石墨片布置在所述母液槽的母液容纳部中并覆盖容纳在所述母液容纳部中的母液,在液相外延生长时,通过使用不同孔径规格的石墨片,实现调整所述母液中材料的挥发速度和补偿速度。

[0006] 进一步地,在根据本发明的用于液相外延生长的石墨舟中,所述石墨片的孔径规格包括孔径的大小、间距和/或数量。

[0007] 区别于其它石墨舟结构,本专利在石墨舟中引入了可替换的不同孔径大小的多孔型石墨片结构,可根据生长溶液组分的差异结合生长实验测试结果灵活调整石墨孔的大小,从而改变生长溶液的材料损耗速度,满足不同波段不同组分碲镉汞薄膜的外延生长要求。

[0008] 本发明还提供了一种使用根据本发明的石墨舟进行液相外延生长的方法,其包括以下步骤:将衬底和母液装入石墨舟中;将预定孔径的石墨片放置在母液上方;将组装好的石墨舟放入液相外延炉中;按照预定温度曲线外延生长薄膜;以及外延生长结束后降温并取出石墨舟。

[0009] 进一步地,根据本发明的液相外延生长方法,在将衬底装入石墨舟中的步骤之前,还可以包括清洗衬底的步骤。

[0010] 进一步地,根据本发明的液相外延生长方法,在取出石墨舟的步骤之后,还可以包括以下步骤:对所生长的薄膜进行测量,并根据测量结果更换所述石墨片和/或调整温度曲线。

[0011] 在根据本发明的液相外延生长方法中,石墨片孔径的布置方式(包括孔径的大小、间距及数量等)可根据碲镉汞薄膜的测试结果进行调整,从而针对不同组分碲镉汞生长溶液的需要调整到最合适的汞挥发和补偿速度。

[0012] 另外,在根据本发明的液相外延生长期间,温度曲线的设置应尽量满足与整个生长过程中生长溶液的固液平衡温度变化保持一致,这就需要精确控制生长溶液的汞挥发速率,并选择合适的降温速率及生长温度范围。

[0013] 本发明的有益效果是:依照本发明的可调式石墨舟新结构设计的薄膜材料液相外延生长改进技术,可以实现灵活调整薄膜液相外延生长过程中的生长溶液的材料损耗,实现薄膜在生长过程中更加接近平衡状态的生长方式,不会因溶液组分变化导致生长的薄膜组分差异较大以及衬底表面不同区域生长厚度不一致的问题,从而大幅度提高外延薄膜的纵向组分一致性及厚度均匀性。相应地,提高使用该薄膜的红外焦平面探测器组件的性能。

附图说明

[0014] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0015] 图 1 为本发明中用于液相外延生长的石墨舟的示意图;

[0016] 图 2 为本发明中液相外延生长方法的流程图。

具体实施方式

[0017] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0018] 以下,参考附图 1 详细描述本发明的液相外延生长所用改进技术石墨舟的整体结构设计。在以下的描述中,以在碲镉汞衬底上利用碲镉汞母液生长碲镉汞薄膜作为示例进行了描述,但是本领域技术人员可以很清楚地明白,可以根据需要改变衬底、母液和相应的薄膜的材料,而不超出本发明的范围。

[0019] 如图 1 所示,为本发明的材料液相外延生长改进技术石墨舟的整体结构设计。整体来说,从下到上,该石墨舟包括底托 1、滑条 2、母液槽 3、石墨片 4 和上盖 5。在滑条 2 上设置有容纳衬底的多个衬底容纳部,使得衬底能够随着滑条 2 沿着石墨舟的纵向滑动。在母液槽 3 中具有容纳母液的一个或多个母液容纳部,以及用于容纳补偿液的一个或多个补偿液容纳部;其中,母液容纳部穿透母液槽并且其尺寸使得随着滑条滑动到母液槽正下方的衬底能够与母液完全接触,从而在衬底上进行液相外延生长;补偿液容纳部与所述母液容纳部不同的是,其为上开口而非透穿结构;补偿液容纳部容纳的补偿液包含对母液中的材料进行补偿的一种或多种材料,这些材料通过蒸发扩散而进入到母液中,从而对母液中的材料进行补偿。石墨片 4 从上方覆盖母液容纳部和容纳在母液容纳部中的母液,石墨片的孔径的布置方式(包括孔径的大小、间距及数量等)可以改变母液中材料的挥发速度和补偿速度。

[0020] 对于生长碲镉汞薄膜来说,使用的衬底为碲镉汞衬底,母液为碲镉汞母液,补偿液为补偿汞蒸气挥发的碲化汞材料等。

[0021] 利用这种石墨舟在碲镉汞衬底上利用碲镉汞母液生长碲镉汞薄膜的方法包括多个步骤,如图 2 所示,首先,描述石墨舟的准备步骤,包括:

[0022] 步骤 1:将碲锌镉衬底采用丙酮及无水乙醇进行清洗表面,然后采用 0.5%溴-甲醇腐蚀衬底表面约 30s;

[0023] 步骤 2:在滑条上的衬底容纳部中放入经过清洗腐蚀处理后的碲锌镉衬底;

[0024] 步骤 3:在母液槽的补偿液容纳部中放入用于生长过程中补偿汞蒸气挥发的碲化汞原材料;

[0025] 步骤 4:在母液槽的母液容纳部中放入碲镉汞母液,用于制备不同组分、不同波段的碲镉汞薄膜材料,在母液的上方放入根据外延生长过程中失汞量的要求不同而灵活选择

不同孔径的石墨片(如石墨片 4)；

[0026] 步骤 5:将整个石墨舟包括底托 1、滑条 2、母液槽 3 以及上盖 5 装好。

[0027] 对于本领域技术人员来说,步骤 1 和步骤 3 很明显是可选择的,并且根据实际情况可以在不进行步骤 1 和步骤 3 的状态下进行石墨舟的准备。此外,石墨片的孔径的布置方式选择可以通过预先的测试而确定,并且其根据设备、制备对象以及生长过程的不同条件而相应改变。

[0028] 其次,在组装好石墨舟之后,进行碲镉汞薄膜的生长步骤,继续步骤 5,其包括:

[0029] 步骤 6:将石墨舟放入液相外延炉中按照设定好的温度曲线外延生长碲镉汞薄膜,到达生长温度时,通过石墨舟中滑条及母液槽的相对移动使碲镉汞衬底进入碲镉汞溶液中开始外延生长碲镉汞薄膜,结束后将衬底移出母液外,生长时降温速率保持在 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$,整个生长过程需时约 40 分钟;

[0030] 步骤 7:生长结束后快速降温至室温,取出石墨舟,生长技术结束。

[0031] 本领域技术人员也可以认识到,以上的降温速度、生长过程所需时间都是通过预先测试获得的,并且可以根据需要任意改变。

[0032] 对于生长出来的碲镉汞薄膜,可以采用傅里叶红外光谱仪等方式测量其组分及厚度。按照测试结果,可以对步骤 4 中的石墨片孔径的布置方式等进行调整,从而针对不同组分碲镉汞生长溶液的需要调整最合适的汞挥发速度。此外,在步骤 6 中,温度曲线的设置应尽量满足与整个生长过程中生长溶液的固液平衡温度变化保持一致,这就需要精确控制生长溶液的汞挥发速率,并根据需要选择合适的降温速率及生长温度范围。温度曲线和生长温度范围也可以根据对生长出来的薄膜的测试结果进行调整。

[0033] 综上所述,依照本发明的可调式石墨舟新结构设计的碲镉汞薄膜液相外延生长改进技术,可以实现灵活调整碲镉汞薄膜液相外延生长过程中的汞损耗,实现碲镉汞薄膜在生长过程中更加接近平衡状态的生长方式,实验结果表明在生长后的碲镉汞薄膜在厚度一致性以及纵向梯度一致性方面都具有良好的改进,同时避免了为了生长不同波段的碲镉汞薄膜而不得不加工不同类型的石墨舟结构,有效降低了生产成本,降低了工艺难度,更容易操作。

[0034] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

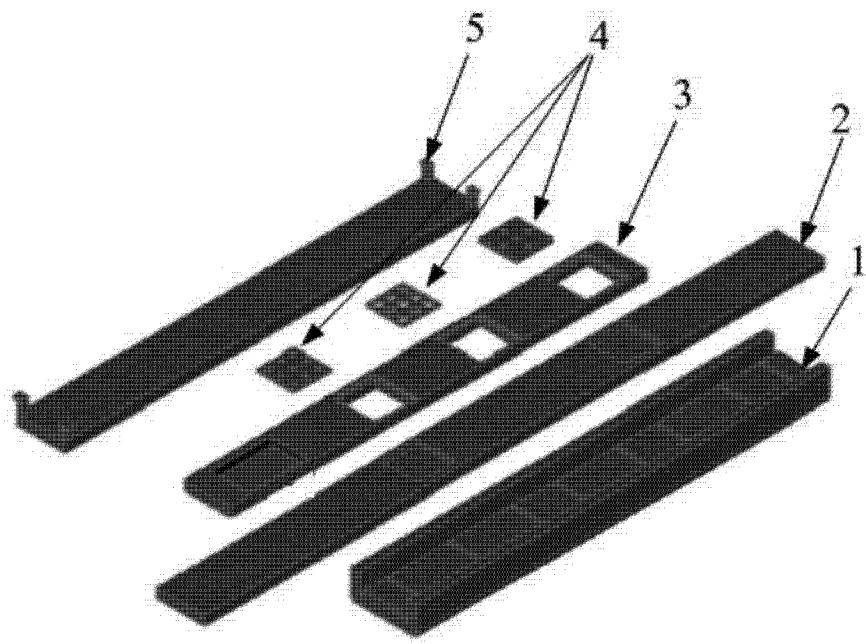


图 1

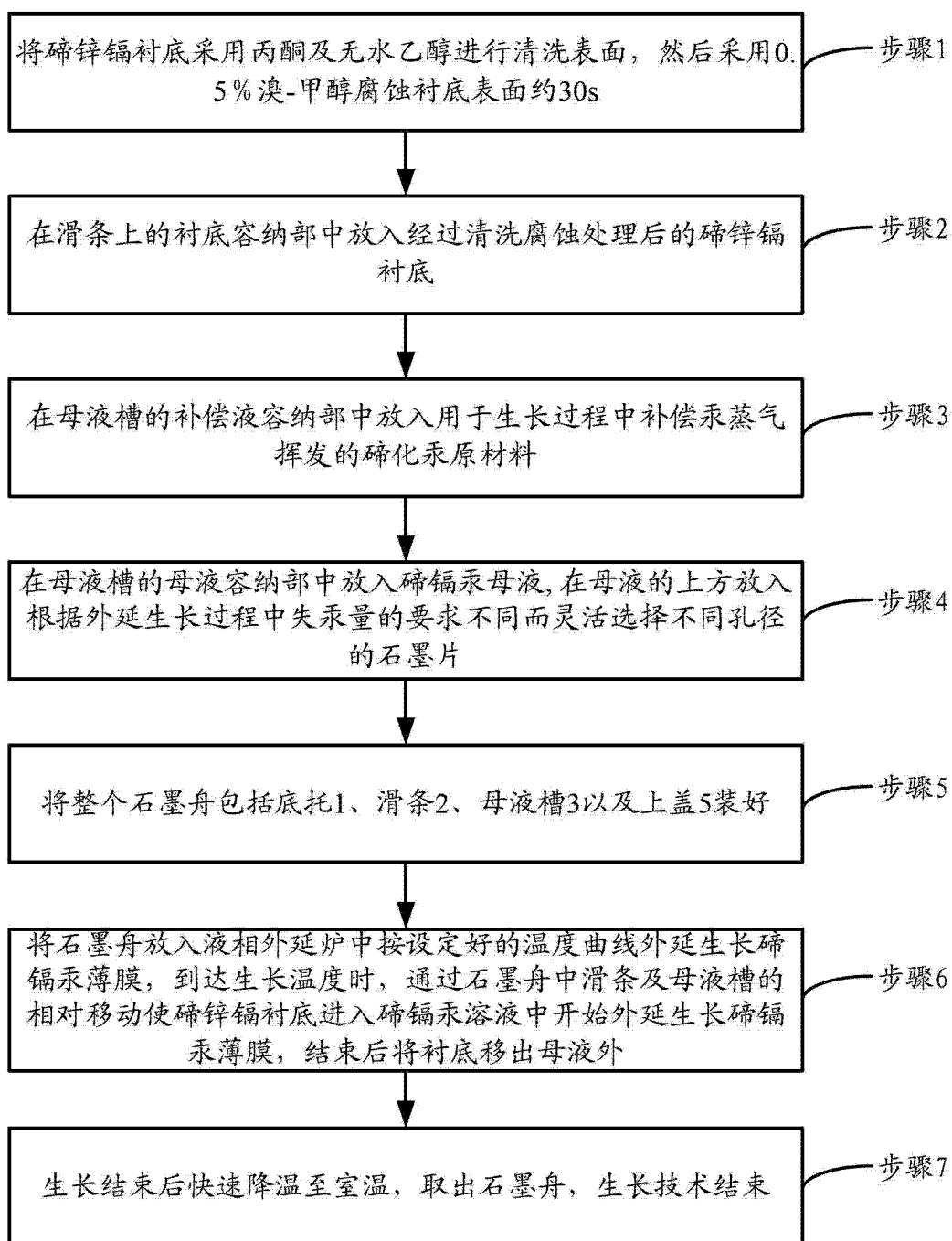


图 2