



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111587223 A

(43)申请公布日 2020.08.25

(21)申请号 201980008026.1

(22)申请日 2019.01.10

(30)优先权数据

1800449.9 2018.01.11 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2019/050060 2019.01.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/138229 EN 2019.07.18

(71)申请人 帕拉格拉夫有限公司

地址 英国剑桥郡

(72)发明人 西蒙·托马斯 伊沃尔·吉尼

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 苏虹

(51)Int.Cl.

G01B 32/186(2006.01)

H01L 21/02(2006.01)

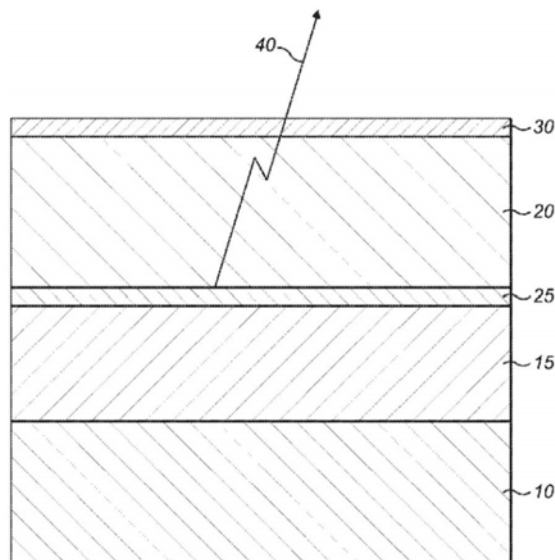
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

通过MOCVD生产涂覆有石墨烯的发光装置的方法

(57)摘要

本发明提供了用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法,所述方法包括:在MOCVD反应室中通过MOCVD形成光敏装置或发光装置;在MOCVD反应室中在光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构;其中所述石墨烯层结构包括2个至10个石墨烯层,优选2个至6个石墨烯层,并且其中所述石墨烯层结构提供所述装置的电触点。



1. 一种用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法,所述方法包括:
在MOCVD反应室中通过MOCVD形成光敏装置或发光装置;
在所述MOCVD反应室中在所述光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构;
其中所述石墨烯层结构包括2个至10个石墨烯层,优选2个至6个石墨烯层,其中所述石墨烯层结构用于提供所述装置的电触点。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述发光装置为UV LED,以及其中所述石墨烯层结构包括2个至6个石墨烯层。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光敏装置为太阳能电池板。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述石墨烯层结构包括3个或4个石墨烯层。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述MOCVD反应室中在所述光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构的步骤包括:
提供所述光敏装置或发光装置作为在反应室中的经加热的衬托器上的基底,所述室具有复数个经冷却的入口,所述复数个经冷却的入口被布置成使得在使用时所述入口跨越所述基底分布并且相对所述基底具有恒定的间隔,
供应包含前体化合物的流通过所述入口并进入所述反应室中从而使所述前体化合物分解并在所述基底上形成石墨烯,
其中所述入口被冷却至低于100°C,优选地被冷却至50°C至60°C,以及所述衬托器被加热至超过前体的分解温度至少50°C的温度。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述前体化合物为烃,优选在室温下为液体的烃,最优选为C₅至C₁₀烷烃。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法还包括:将涂覆有所述石墨烯层结构的光敏装置或发光装置连接到电路中,其中所述石墨烯的至少一部分提供所述装置的电触点。

通过MOCVD生产涂覆有石墨烯的发光装置的方法

[0001] 本发明涉及用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法。特别地,本发明的方法提供了一种在装置上制造触点的改进方法,其中所述触点需要是导电的,而且需要是光透明的,本发明依靠石墨烯来实现这一点。

[0002] 石墨烯是一种公知的材料,其具有许多由材料的理论上特殊的特性驱使而提出的应用。这样的特性和应用的良好实例详述在A.K.Geim和K.S.Novoselev的‘The Rise of Graphene’,Nature Materials,第6卷,2007年3月,183-191中。

[0003] WO 2017/029470(其内容通过引用并入本文)公开了用于生产二维材料的方法。具体地,WO 2017/029470公开了生产二维材料(例如石墨烯)的方法,该方法包括:将保持在反应室内的基底加热至在前体的分解范围内并且允许由分解的前体所释放的物质形成石墨烯的温度;建立远离基底表面朝向前体的入口延伸的大的温度梯度(优选 $>1000^{\circ}\text{C}/\text{米}$);以及经由相对冷的入口并跨该温度梯度朝向基底表面引入前体。WO 2017/029470的方法可以使用气相外延(Vapour Phase Epitaxy,VPE)系统和金属-有机化学气相沉积(Metal-Organic Chemical Vapour Deposition,MOCVD)反应器来进行。

[0004] WO 2017/029470的方法提供了具有许多有利特性的二维材料,所述有利特性包括:非常好的晶体品质、大的材料晶粒尺寸、最少的材料缺陷、大的片材尺寸、以及是自支撑的。然而,仍然需要用于由二维材料制造装置的快速且低成本的加工方法。

[0005] US 2015/0044367公开了用于形成单层石墨烯-氮化硼异质结构的方法。具体地,该文献教导利用催化相互作用使含碳前体分解而在金属表面上形成石墨烯。此外,该过程似乎需要超低真空(1×10^{-8} 托)。

[0006] US 2016/0240719涉及包含二维材料的半导体装置及其制造方法。该文献涉及CVD方法。

[0007] Zhao等人在Chinese Physics B,第23卷,第9期,2014中涉及使用化学气相沉积在氮化镓上生长石墨烯。具体地,该论文使用MOCVD以生长GaN,然后将晶片从MOCVD反应器转移至CVD反应器中以尝试生长石墨烯。

[0008] 不论是US 2016/0240719还是Chinese Physics B,第23卷,第9期,2014,都没有提供显示石墨烯生产的结果。相反,很可能生产的是无定形碳。本领域中已知的是,为了通过CVD生产石墨烯,需要金属催化剂。

[0009] 本发明的一个目的是提供用于生产光敏电子装置或发光电子装置的改进方法,该方法克服或基本上减少了与现有技术相关的问题,或者至少提供了其商业上有用的替代方案。

[0010] 因此,本发明提供了用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法,该方法包括:

[0011] 在MOCVD反应室中通过MOCVD形成光敏装置或发光装置;

[0012] 在MOCVD反应室中通过MOCVD在光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构;

[0013] 其中所述石墨烯层结构包括2个至10个石墨烯层,优选2个至6个石墨烯层,并且其中所述石墨烯层结构用于为装置提供电触点。

[0014] 现在将进一步描述本公开。在以下段落中,更详细地限定本公开的不同方面/实施

方案。除非明确相反地指出,否则如此限定的各方面/实施方案可以与任一其他方面/实施方案或更多个其他方面/实施方案组合。特别地,指出为优选或有利的任何特征可以与指出为优选或有利的任一其他特征或更多个其他特征组合。

[0015] 本发明人已发现,通过在光敏电子装置或发光电子装置上生长石墨烯薄层,可以实现具有最佳电特性的光学透明层,而同时由易于获得的元件生产成本有效的电触点。即,石墨烯薄层为足够光学透明的。而且,使用MOCVD生长石墨烯产生了高品质的触点。最后,作为涉及在单个室中制造装置和触点的完整工艺,该工艺的效率 and 速度是前所未见的。

[0016] MOCVD是用于描述用于在基底上沉积层的特定方法的系统的术语。虽然首字母缩写词代表金属-有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapour deposition),但是MOCVD是本领域的术语并且会被理解为与一般工艺及为其使用的设备有关,而不一定会被认为限于使用金属-有机反应物或生产金属-有机材料。相反,该术语的使用向本领域技术人员指出了工艺和设备特征的一般集合。由于系统的复杂性和精确度,MOCVD进一步区别于CVD技术。虽然CVD技术允许反应以直接的化学计量和结构进行,但是MOCVD允许产生困难的化学计量和结构。MOCVD系统由于至少气体分布系统、加热和温度控制系统以及化学控制系统而区别于CVD系统。MOCVD系统的成本通常是典型CVD系统的至少10倍。CVD技术不能用于实现高品质的石墨烯层结构。

[0017] MOCVD也可以容易地与原子层沉积(Atomic Layer Deposition,ALD)技术区分开。ALD依赖于试剂的逐步反应以及介于中间的用于除去不期望的副产物和/或过量的试剂的冲洗步骤。它不依赖于呈气相的试剂的分解或解离。其特别不适合使用蒸气压低的试剂如硅烷,这会花费过多时间来从反应室中除去。

[0018] 本发明涉及用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法。这样的装置是本领域公知的,并且一方面包括诸如LED和OLED的装置,另一方面包括太阳能电池板(solar panel)和光传感器。这些是最优选的实施方案。这样的装置的制造是公知的并且不同的,但是它们都具有发射或接收光的表面,并且它们都需要电触点。因此,本发明具有广泛的应用。

[0019] 可以用简单的透明度计来确定光学透明度。或者,可以计算出吸收系数,并且透明度为 $1-(\pi \cdot \alpha)$ 。举例来说,石墨烯的单层有约97.7%的透明度,其能与ITO(主要竞争材料)在光谱的可见光区域中的透明度($\sim 91\%$)和在光谱的深UV区域中的透明度($\sim 82\%$)相媲美。本发明人还发现,当将未掺杂的石墨烯的单层与掺杂有例如溴的经掺杂的单层比较时,经掺杂的层的薄层电阻将比未掺杂的层的薄层电阻更好,同时仍实现相同的光学透明度。

[0020] 通常将光敏电子装置或发光电子装置形成在基底上。为了清楚起见,在之后的段落中,将形成装置本身的一部分的该基底称为主基底。如将理解的,该装置形成在其上形成石墨烯层的基底。因此,下文中将在其上形成有石墨烯的装置称为副基底。

[0021] 该方法包括在MOCVD反应室中通过MOCVD形成光敏装置或发光装置的第一步。用于制造这样的装置的技术是本领域公知的。举例来说,GaN LED可以通过MOCVD生长,并且将提供任选地掺杂的GaN最上层用于发射光。该最上层然后将为本文所讨论的石墨烯生长提供支撑。尽管使用术语装置,但是应理解,在该阶段装置是不完整的,因为它缺少其最终电极。尽管如此,如果要使其可连接至电路,其将具有适合于发射或捕获光的必要层。

[0022] 通常,优选具有尽可能薄的光敏装置或发光装置,以确保在石墨烯生产期间在整个副基底上的热均匀性。合适的厚度为100微米至500微米,优选为200微米至400微米,并且更优选为约300微米。然而,装置的最小厚度部分地由装置的机械特性和装置待被加热的最高温度决定。装置的最大面积取决于紧耦合式反应室的尺寸。优选地,基底的直径为至少2英寸,优选为2英寸至24英寸,并且更优选为6英寸至12英寸。可以在生长之后使用任何已知方法切割该基底以形成单独装置。可以在生长之后使用任何已知方法切割该装置以形成单独装置。

[0023] 根据第二步骤,在MOCVD反应室中通过MOCVD在光敏装置或发光装置(副基底)上形成石墨烯层结构。石墨烯是本领域中公知的术语,并且是指碳的同素异形体,其包含六方晶格的单层碳原子。本文所使用的术语石墨烯涵盖包括彼此上下堆叠的多个石墨烯层的结构。术语石墨烯层在本文中用于指石墨烯单层。所述石墨烯单层可以是经掺杂的或未掺杂的。本文公开的石墨烯层结构与石墨不同,因为该层结构保留了类似于石墨烯的特性。在WO 2017/029470中论述了石墨烯的MOCVD生长。

[0024] 石墨烯层结构具有2个至10个石墨烯层,优选2个至6个层。该层数目是在所需的光学透明度与实现的电特性之间的平衡。层越厚,透明度越差,但导电性越好。更优选的层数目为3至4。对于某些应用,例如UV或IR,6个层至10个层的厚度下的透明度将是足够的,并且导电性将得到改善。石墨烯层结构优选延伸跨越装置的整个发光或光接收表面。

[0025] 石墨烯层结构用于为装置提供电触点。即,石墨烯层结构充当装置中的电触点。换言之,为了使光敏装置或发光装置按预期发挥作用,其应至少经由石墨烯层连接至电路——依赖于石墨烯层的导电特性。因此,可以以多种方式形成石墨烯层。其可以跨越整个表面形成,然后根据需要被选择性蚀刻或激光烧蚀掉。或者,其可以通过掩模形成以提供在其上没有触点的部分。

[0026] 优选地,该方法还包括将涂覆有石墨烯层结构的光敏装置或发光装置连接到电路中。该电路将经由通过石墨烯层和至少一个其他位置的电连通而连接至装置。例如,在LED上,一个连接将通过LED基底的导电部分,而另一者通过石墨烯层,由此施加至基底和石墨烯的电位将导致光通过介于其间的结构发射。

[0027] 优选地,在MOCVD反应室中通过MOCVD在光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构的步骤包括:

[0028] 将光敏装置或发光装置作为基底设置在反应室中的经加热的衬托器上,所述室具有复数个经冷却的入口,所述复数个经冷却的入口被布置成使得在使用时所述入口跨越基底分布并且与基底具有恒定的间隔,

[0029] 供应包含前体化合物的流通过入口并进入反应室中从而使前体化合物分解并在基底上形成石墨烯,

[0030] 其中入口被冷却至低于100°C,优选地被冷却至50°C至60°C,并且衬托器被加热至超过前体的分解温度至少50°C的温度。

[0031] 石墨烯所基于的装置可以为能够通过MOCVD形成的任何合适的装置。该装置可以通过在主基底上沉积来形成。优选地,主基底包含蓝宝石或碳化硅,优选为蓝宝石。其他合适的主基底包含硅、氮化物半导体材料(AlN、AlGa₃N、Ga₃N、InGa₃N及其复合物)、砷化物/磷化物半导体(GaAs、InP、AlInP及其复合物)和金刚石。最优选的基底为导电基底,因为其可以

随后用于形成装置中的另一个电触点。装置生长的方法是公知的,因此下面的讨论将集中于在副基底上生长石墨烯的第二步骤。

[0032] 如本文所述,将副基底设置在反应室中的经加热的衬托器上。适用于本发明的方法的反应器是公知的,并且包括能够将副基底加热至所需温度的经加热的衬托器。衬托器可以包括电阻加热元件或用于加热副基底的其他装置。

[0033] 所述室具有复数个经冷却的入口,所述复数个经冷却的入口被布置成使得在使用时入口跨越副基底分布并且与副基底具有恒定的间隔。包含前体化合物的流可以作为水平层流提供或者可以基本上垂直地提供。适合于这样的反应器的入口是公知的并且包括可从 Aixtron 获得的行星式和喷淋头式反应器。

[0034] 在其上形成石墨烯的副基底表面与该基底表面正上方的反应器壁之间的间距对反应器热梯度具有显著影响。优选的是,热梯度尽可能地大 (steep), 这与尽可能小的优选间距相关。较小的间距改变了副基底表面处的边界层条件,进而促进石墨烯层形成的均匀性。较小的间距也是高度优选的,因为它允许对工艺变量的精确水平的控制,例如通过较低的输入通量、较低的反应器温度和因此较低的基底温度而减少前体消耗,这减少了副基底中的应力和不均匀性,导致在基底表面上产生更均匀的石墨烯,并因此,在大多数情况下,显著减少工艺时间。

[0035] 实验表明,约100mm的最大间距是合适的。然而,使用等于或小于约20mm (例如1mm至5mm) 的小得多的间距会生产出更可靠且品质更好的二维晶体材料;等于或小于约10mm的间距促使在副基底表面附近形成更强的热流 (thermal current), 这提高了生产效率。

[0036] 在使用具有相对低的分解温度的前体使得在前体入口的温度下前体的分解程度可能超过忽略不计的情况下,强烈优选小于10mm的间距,以使前体到达基底所需的时间最小化。

[0037] 在该生产方法期间,供应包含前体化合物的流通过入口并进入反应室中从而使前体化合物分解并在副基底上形成石墨烯。包含前体化合物的流还可以包含稀释气体。下面更详细地论述合适的稀释气体。

[0038] 优选地,前体化合物为烃。优选地,前体化合物为在室温下为液体的烃。优选的实施方案包括C₅至C₁₀烷烃。优选使用简单的烃,因为这提供了纯的碳源和作为副产物的气态氢。此外,由于烃在室温下为液体,因此可以以低成本获得呈高纯度液体形式的烃。优选地,前体化合物为己烷。尽管如此,诸如卤代甲烷或茂金属的其他化合物将同样可用,因为它们可以具有掺杂层的潜力,同时仍提供高度透明的材料。

[0039] 前体在经过经加热的副基底时优选呈气相。有两个要考虑的变量:紧耦合式反应室内的压力和进入室中的气体流量。

[0040] 选择的优选压力取决于选择的前体。一般而言,在使用分子复杂性较大的前体的情况下,使用较低的压力 (例如低于500毫巴) 观察到改善的二维晶体材料品质和生产速率。理论上,压力越低越好,但是通过非常低的压力 (例如低于200毫巴) 所提供的益处会被非常慢的石墨烯形成速率抵消。

[0041] 相反地,对于不太复杂的分子前体,优选较高的压力。例如,在使用甲烷作为用于石墨烯生产的前体的情况下,600毫巴或更高的压力可以是合适的。通常,不会预期使用大于大气压的压力,因为其对副基底表面动力学和对系统施加的机械应力具有不利影响。可

以通过简单的经验实验为任何前体选择合适的压力,该实验可以包括例如利用50毫巴、950毫巴和在前两者之间的等距区间的三个其他压力中的各个压力的五次试验运行。然后可以在前面运行中的确定为最合适的区间内的压力下进行进一步缩小最合适范围的运行。对于己烷优选的压力为50毫巴至800毫巴。

[0042] 可以使用前体流量来控制石墨烯沉积速率。选择的流量将取决于前体内物质的量和要生产的层的面积。前体气体流量需要足够高以允许在基底表面上形成连贯的(coherent)石墨烯层。如果流量高于上限阈值流量,则通常会导致块状材料形成(例如石墨)或者会发生增加的气相反应,从而导致不利于石墨烯形成和/或可能污染石墨烯层的悬浮在气相中的固体微粒。最小阈值流量可以使用本领域技术人员已知的技术通过评估需要供应至基底以确保对于要形成的层在副基底表面处可获得足够的原子浓度的物质的量来进行理论计算。在最小阈值流量与上限阈值流量之间,对于给定的压力和温度,流量和石墨烯层生长速率线性相关。

[0043] 优选地,使前体与稀释气体的混合物经过在紧耦合式反应室内的经加热的基底。稀释气体的使用允许进一步精细控制碳供应速率。

[0044] 优选地,稀释气体包括氢气、氮气、氩气和氦气中的一者或更多者。选择这些气体是因为它们在典型的反应器条件下不易与大量可获得的前体反应,也不会被包含在石墨烯层中。尽管如此,氢气可能与某些前体反应。另外,氮气在某些条件下可以被结合到到石墨烯层中。在这样的情况下,可以使用其他稀释气体中的一者。

[0045] 尽管存在这些潜在问题,氢气和氮气也是特别优选的,因为它们是MOCVD和VPE系统中使用的标准气体。

[0046] 衬托器被加热至超过前体的分解温度至少50°C,更优选超过100°C至200°C的温度。副基底被加热的优选温度取决于选择的前体。选择的温度需要足够高以允许前体至少部分分解以便释放物质,但是优选不高到促进远离副基底表面的气相中的再结合速率增加从而产生不需要的副产物。选择的温度高于完全分解温度,以促进改善的基底表面动力学从而促使形成具有良好晶体品质的石墨烯。对于己烷,最优选的温度为约1200°C,例如1150°C至1250°C。

[0047] 为了在副基底表面与前体的引入点之间具有热梯度,入口需要具有比副基底更低的温度。对于固定的间隔,更大的温度差将提供更大的温度梯度。因此优选至少室的前体被引入经过的壁,并且更优选室的多个壁被冷却。冷却可以使用冷却系统例如使用流体冷却,优选地液体冷却,最优选地水冷却来实现。可以通过水冷却将反应器的壁保持在恒定温度。冷却流体可以在入口周围流动,以确保入口延伸经过的反应器壁的内表面的温度从而确保前体本身在其通过入口并进入反应室时的温度显著低于基底温度。入口被冷却至低于100°C,优选地被冷却至50°C至60°C。

[0048] 在该方法还包括使用激光从基底选择性地烧蚀石墨烯以形成触点的步骤的情况下,合适的激光为波长超过600nm且功率小于50瓦特的那些。优选地,激光的波长为700nm至1500nm。优选地,激光的功率为1瓦特至20瓦特。这允许容易地除去石墨烯而不损害相邻的石墨烯或基底。

[0049] 优选地,激光光斑尺寸保持尽可能小(即具有更好的分辨率)。例如,本发明人已在25微米的光斑尺寸下工作。聚焦应尽可能精确。还发现,为了防止基底损害,与连续激光相

比,脉冲激光更好。

[0050] 根据一个实施方案,使用激光选择性地烧蚀石墨烯,从而在装置上限定线电路以连接至电子部件,以在装置上形成电路。这种形式的集成装置特别省空间。

[0051] 对于一些实施方案,可以期望掺杂石墨烯。这可以通过将掺杂元素引入到紧耦合式反应室中并选择基底的温度、反应室的压力和气体流量以产生经掺杂的石墨烯来实现。可以使用简单的经验实验以利用上述指导确定这些变量。该过程可以在有或没有稀释气体的情况下使用。

[0052] 对于可以引入的掺杂元素没有明显的限制(perceived restriction)。用于生产石墨烯的常用掺杂元素包括硅、镁、锌、砷、氧、硼、溴和氮。

[0053] 现在将更详细地讨论上述方法的要素。

[0054] 紧耦合式反应室在其上形成石墨烯的副基底表面与前体进入紧耦合式反应室处的进入点之间提供间隔,该间隔足够小使得在紧耦合式反应室内以气相反应的前体的分数足够低以允许形成石墨烯。间隔的上限可以根据选择的前体、基底温度和紧耦合式反应室内的压力而改变。

[0055] 与标准CVD系统的室相比,使用提供上述间隔距离的紧耦合式反应室允许对前体向副基底的供应的高度控制;设置在其上形成石墨烯的副基底表面与前体进入紧耦合式反应室的入口之间的小距离允许大的热梯度,从而提供对前体分解的高度控制。

[0056] 与由标准CVD系统提供的相对大的间隔相比,由紧耦合式反应室提供的在副基底表面与室壁之间的相对小的间隔允许:

[0057] 1) 前体的进入点与副基底表面之间的大的热梯度;

[0058] 2) 前体进入点与副基底表面之间的短流动路径;和

[0059] 3) 前体进入点与石墨烯形成点紧密接近。

[0060] 这些益处增强了沉积参数(包括基底表面温度、室压力和前体通量)对前体至基底表面的传递速率和跨越副基底表面的流动动力学的控制程度的影响。

[0061] 这些益处和由这些益处提供的更大控制使得能够最小化室内对石墨烯沉积有害的气相反应;允许前体分解速率的高度灵活性,从而能够实现物质至基底表面的有效传递;并且控制基底表面处的原子配置,这是用标准CVD技术不可能实现的。

[0062] 通过同时加热基底并对入口处与基底表面正对的反应器壁提供冷却,可以形成大的热梯度,由此使温度在基底表面处最高并且朝向入口迅速下降。这确保了基底表面上方的反应器容积具有比基底表面本身显著更低的温度,从而大大降低在前体接近基底表面之前气相中的前体反应的可能性。

[0063] 另外考虑了已被证明对如本文所述的石墨烯生长有效的MOCVD反应器的替代设计。该替代设计是所谓的高转速(High Rotation Rate,HRR)或“涡流”流动系统。虽然上述的紧耦合式反应器集中于利用非常高的热梯度产生石墨烯,但是新的反应器在注入点与生长表面或基底之间具有显著更宽的间距。紧耦合允许将元素碳和潜在的其他掺杂元素传递至允许形成石墨烯层的基底表面的前体极快速解离。相反地,新设计依赖于前体的涡流。

[0064] 在新的反应器设计中,为了促进表面上的层流,该系统利用更高的转速以对注入的气体流施加高水平的离心加速度。这实现室内的涡流型流体流动。与其他反应器类型相比,该流动模式的效果是临近生长/基底表面的前体分子的停留时间显著更长。对于石墨烯

的沉积,该增加的时间促进元素层的形成。

[0065] 然而,这种类型的反应器确实具有几个寄生的问题,首先,由于该流动状态所引起的减少的平均自由程,实现与其他反应器相同的生长量所需的前体的量增加,导致前体分子的更多碰撞(致使非石墨烯生长的原子再结合)。然而,使用相对便宜的试剂例如己烷意味着可以容易地克服该问题。另外,离心运动对不同尺寸的原子和分子具有不同的影响,从而导致以不同的速度排出不同的元素。虽然这由于碳供应的均匀流量以及不希望的前体副产物的排出而可能有助于石墨烯生长,但是这可能不利于例如元素掺杂的期望的效果。因此优选将这种设计的反应器用于非掺杂的石墨烯。

[0066] 这样的反应系统的一个实例是Veeco Instruments公司的Turbodisc技术K455i或Propel工具。

[0067] 优选地,本文中使用的反应器为高转速反应器。这种替代的反应器设计的特征可以在于其增加的间距和高的转速。优选的间距为50mm至120mm,更优选为70mm至100mm。转速优选为100rpm至3000rpm,优选为1000rpm至1500rpm。

[0068] 根据一个替代方面,提供了用于生产光敏电子装置或发光电子装置的方法,并且包括:

[0069] 将光敏装置或发光装置作为基底设置在反应室中的经加热的衬托器上,所述室具有复数个经冷却的入口,所述复数个经冷却的入口被布置成使得在使用时入口跨越基底分布并且与基底具有恒定的间隔,

[0070] 供应包含前体化合物的流通过入口并进入反应室中从而使前体化合物分解并在基底上形成石墨烯,

[0071] 其中入口被冷却至低于100°C,优选地被冷却至50°C至60°C,并且衬托器被加热至超过前体的分解温度至少50°C的温度,

[0072] 以及从而在光敏装置或发光装置上形成石墨烯层结构;

[0073] 其中石墨烯层结构包括2个至6个石墨烯层,并且其中石墨烯层结构用于为装置提供电触点。优选地,光敏装置或发光装置预先在MOCVD反应室中通过MOCVD形成,并且优选地,该MOCVD室与用于形成石墨烯层结构的MOCVD室是同一个,使得在步骤之间不需要从MOCVD室中移出装置,并且该方法更快且更有效率。

[0074] 附图

[0075] 现在将参照以下非限制性附图进一步描述本发明,其中:

[0076] 图1示出了用于本文所述方法的石墨烯层生长室的示意性截面。

[0077] 图2示出了根据本公开制造的LED结构的实例。

[0078] 图1的反应器被构造用于通过气相外延(VPE)方法在基底上沉积石墨烯层,其中引入前体以在副基底附近和在副基底上进行热相互作用、化学相互作用和物理相互作用,从而形成具有2个至更多个石墨烯层的石墨烯层结构。相同的设备可以用于在主基底上形成光学装置的初始步骤。

[0079] 该设备包括紧耦合式反应器1,该紧耦合式反应器1具有室2,该室2具有设置成穿过壁1A的一个或更多个入口3以及至少一个排气口4。衬托器5被布置成位于室2内。衬托器5包括用于保持一个或更多个基底6的一个或更多个凹部5A。该设备还包括用于使室2内的衬托器5旋转的装置;和耦合至衬托器5以加热基底6的加热器7,例如包括电阻加热元件或RF

感应线圈。加热器7可以根据需要包括单个或多个元件以实现基底6的良好热均匀性。使用在室2内的一个或更多个传感器(未示出)结合控制器(未示出)以控制基底6的温度。

[0080] 通过水冷却将反应器1的壁的温度保持在基本上恒定的温度。

[0081] 反应器壁限定了与反应器壁的内表面(包括壁1A的内表面1B)基本上相邻(通常相距几毫米)地延伸的一个或更多个内部通道和/或正压室(plenum)8。在操作期间,水由泵9泵送通过通道/正压室8,以将壁1A的内表面1B保持在200°C或低于200°C。部分地因为入口3的相对窄的直径,前体(其通常储存在比内表面1B的温度低得多的温度下)在其通过穿过壁1A的入口3进入室1时的温度与壁1A的内表面1B的温度基本上相同或者低于壁1A的内表面1B的温度。

[0082] 入口3在基本上等于或大于一个或更多个基底6的面积的区域上方被布置成阵列,以在一个或更多个基底6的面向入口3的基本上整个表面6A上方提供基本上均匀的体积流量。

[0083] 室2内的压力通过控制通过入口3的前体气体流和通过排气口4的废气来控制。通过这种方法,室2中和整个基底表面6A上的气体的速度以及分子从入口3到基底表面6A的平均自由程得到控制。在使用稀释气体的情况下,也可以使用这样的控制来控制通过入口3的压力。前体气体优选为己烷。

[0084] 衬托器5由耐受沉积所需的温度、前体和稀释气体的材料构成。衬托器5通常由均匀导热的材料构成,从而确保基底6被均匀加热。合适的衬托器材料的实例包括石墨、碳化硅或二者的组合。

[0085] 基底6在室2内被衬托器5支承使得基底6以1mm至100mm的的间隔(在图1中由X表示)(然而,如上文所讨论的,通常间隔越小越好)面向壁1A。在入口3突出到室2中或以其他方式位于室2内的情况下,在基底6与入口3的出口之间测量相关间隔。

[0086] 可以通过移动衬托器5、基底6和加热器7来改变基底6与入口3之间的间距。

[0087] 合适的紧耦合式反应器的一个实例为AIXTRON® CRIUS MOCVD反应器或AIXTRON® R&D CCS系统。

[0088] 悬浮在气体流中的呈气态形式或呈分子形式的前体经由入口3被引入到室2中(由箭头Y表示),使得其撞击在基底表面6A上或者流经基底表面6A。可以彼此反应的前体在通过经由不同的入口3引入而进入室2之前保持分离。前体或气体通量/流量通过流量控制器(未示出)(例如气体质量流量控制器)在室2的外部控制。

[0089] 可以经由一个或更多个入口3引入稀释气体以改变室2中的气体动力学、分子浓度和流速。稀释气体通常相对于工艺或基底6材料来选择,使得其对石墨烯层结构的生长过程没有影响。常见的稀释气体包括氮气、氢气、氩气,并且在较小程度上包括氦气。

[0090] 在形成具有2个至6个石墨烯层的石墨烯层结构之后,然后使反应器冷却并取出基底6,从而提供其上具有石墨烯层结构的装置。

[0091] 图2示出了示例性LED装置结构。该装置具有导电基底10,在导电基底10上形成有n掺杂的GaN层15。其通过MQW层25相对p掺杂的GaN层20隔开。最后,作为电触点的石墨烯层结构30被设置为最上层。石墨烯层结构30是光学透明的,从而允许光如箭头40所示地发射。

实施例

[0092] 现在将参照以下非限制性实施例进一步描述本发明。

[0093] 下面描述了使用上述设备的示例性工艺,该工艺成功地生产了具有2个至6个石墨烯层的石墨烯层结构。在所有的实施例中,均使用直径为250mm的紧耦合式垂直反应器和六个2"(50mm)的目标基底。对于替代尺寸的反应器和/或不同的目标基底面积,可以通过理论计算和/或经验实验来缩放前体和气体流量以获得相同的结果。

[0094] 使用本发明的方法,可以生产出这样的图案化石墨烯:其具有相对于已知方法大幅改善的特性,例如晶粒尺寸大于 $20\mu\text{m}$,以98%的覆盖率覆盖直径为6英寸的基底,层均匀性>基底的95%,薄层电阻率小于 $450\Omega/\text{sq}$,且电子迁移率大于 $2435\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。使用本发明的方法生产的石墨烯层的最新测试已证明,在温度和压力的标准条件下测试的整个层上的电子迁移率 $>8000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。该方法能够生产跨越6英寸(15cm)基底的石墨烯层,通过标准拉曼和AFM映射(AFM mapping)技术测量至微米级时,所述石墨烯层具有检测不到的不连续性。该方法还显示出能够生产跨越基底的均匀石墨烯单层和堆叠的均匀石墨烯层,而不会在顶部或最上面的均匀单层上形成额外的层片段、单个的碳原子或碳原子的群。

[0095] 实施例1

[0096] 将反应器加热至1100摄氏度并在氢载气的存在下抽吸至100毫巴的压力。使用20000sccm的氢气。在该温度下在氢气中将晶片烘烤5分钟。

[0097] 随后将反应器冷却至540摄氏度,其中通过以1200sccm的流量引入 NH_3 气体并以45sccm的流量引入TMGa来生长约20nm的GaN,其中将TMGa前体保持在1900毫巴的压力和5摄氏度的前体温度下。

[0098] 接着,将反应器加热至1050摄氏度,并以5500sccm的 NH_3 流和85sccm的TMGa流生长GaN持续1小时至约 $2.5\mu\text{m}$ 的厚度。维持 NH_3 流和TMGa流,并以提供 $5\text{e}18\text{cm}^{-3}$ 的硅掺杂浓度的流量将浓度为50ppm的硅烷引入至反应器。该硅掺杂的GaN层生长1小时至 $2.5\mu\text{m}$ 的厚度。

[0099] 关闭通往反应器的TMGa流和硅烷流,将反应器冷却至750摄氏度,并将反应器压力增加至400毫巴。将载气从 H_2 改变为 N_2 。在该温度下以8000sccm的 NH_3 流和90sccm的TEGa流各自生长6个厚度为10nm的量子势垒(quantum barrier),其中将TEGa前体保持在1300毫巴的压力和20摄氏度的温度下。

[0100] 还使用相同的 NH_3 和TEGa条件并通过将TMIIn以180sccm的流量引入至反应器来各自生长5个厚度为3nm的量子阱,其中将TMIIn前体保持在25摄氏度的温度和1300毫巴的压力下。关闭通往反应器的TEGa流和TMIIn流,并将载气改变回为 H_2 。

[0101] 将 NH_3 流改变为5000sccm,将反应器升高至950摄氏度并将反应器压力降低至100毫巴。通过以40sccm的流量引入TMGa并以60sccm的流量引入TMA1来生长20nm的p型AlGaIn层,其中将TMA1前体保持在20摄氏度的温度和1300毫巴的压力下。

[0102] 以600sccm的流量同时引入 $\text{Cp}2\text{Mg}$,其中将 $\text{Cp}2\text{Mg}$ 前体保持在1300毫巴的压力和32摄氏度的温度下。在这种情况下,Mg充当AlGaIn层中的p掺杂剂。关闭通往反应器的TMA1流,并使用相同的全部气体和前体的流生长p型GaIn至约200nm的厚度。

[0103] 接着,关闭TMGa流和 $\text{Cp}2\text{Mg}$ 流,并将反应器冷却至900摄氏度。在该温度下,将载气从 H_2 改变为 N_2 ,并关闭 NH_3 流。

[0104] 接着将甲苯引入至反应器作为用于石墨烯生长的前体。甲苯流为120sccm,其中将

甲苯前体保持在15摄氏度的温度和900毫巴的压力下。生长持续7分钟,直到沉积3个石墨烯层。关闭通往反应器的甲苯流,并将反应器冷却至800摄氏度。在该温度下使晶片在N₂载气中退火20分钟以活化p型层中的Mg原子。最后,将反应器在8分钟温度斜坡(temperature ramp)中冷却至室温。

[0105] 以这种方式,形成了具有石墨烯表面电极的LED,该石墨烯表面电极具有良好的电特性和光学透明度特性。使用van der Pauw Hall测量法测量电特性,其能够确定层的薄层电阻和电阻率等特性。可以用透明度计测量光学透明度。与具有常规触点的相同LED相比,石墨烯接触层导致接触电阻降低2倍,并且发射亮度增加>5%。

[0106] 除非另有说明,否则本文全部的百分比均以重量计。

[0107] 已经通过解释和举例说明的方式提供了前述详细描述,并且前述详细描述不旨在限制所附权利要求的范围。本文中所举例说明的目前优选的实施方案中的许多变化对于本领域普通技术人员来说是明显的,并且仍然在所附权利要求及其等同方案的范围内。

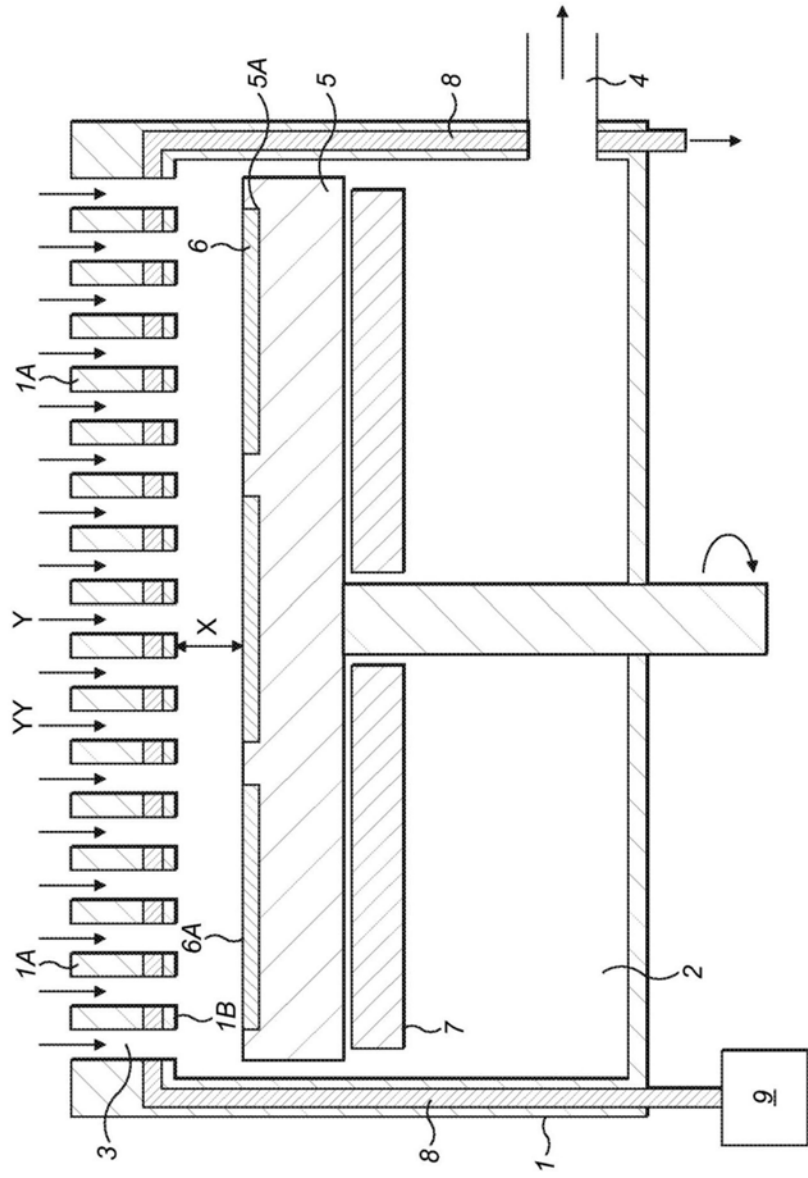


图1

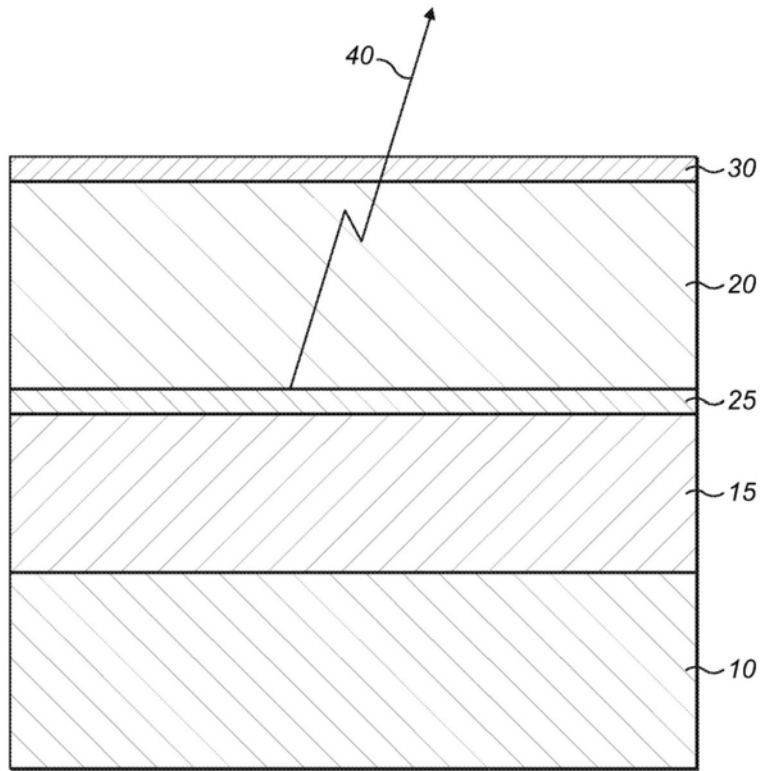


图2