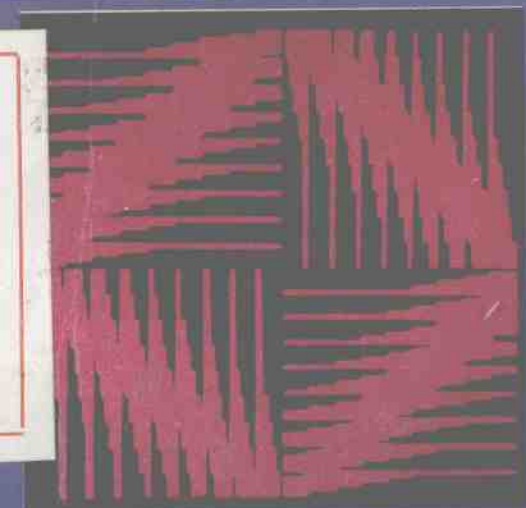


● 电子工业工人技术等级培训教材
● (电子元件专业)

人造石英晶体制造

● 宫桂英 编著



电子工业出版社

电子工业工人技术等培训教材

人造石英晶体制造

宫桂英 等编

电子工业出版社

(京)新登字055号

图书在版 编目(CIP)数据

人造石英晶体 制造/官桂英等 编.-北京:电子工业出版社, 1994.6

(电子工业工人技术等级培训教材丛书)

ISBN 7-5053-2602-3

I. 人…

II. 官…

III. 人造石英-晶体生长-工艺

IV. 0786

电子工业出版社出版

北京市海淀区万寿路173信箱(100036)

电子工业出版社发行 各地新华书店经销

北京市国马印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 7.3125 字数 165 千字

1995年4月第一版 1995年4月第一次印刷

印数: 2500册 定价: 7.80元

ISBN 7-5053-2602-3/TN·765

出版说明

为了适应电子科学技术飞速发展,提高电子工业技术工人素质,劳动部与电子工业部颁发了《电子工业工人技术等级标准》。根据新标准,电子工业部组织有关省市电子工业主管部门和企事业单位有关人员成立了“电子整机专业”,“家用电子产品维修专业”,“真空电子器件、接插件、继电器、绝缘介质专业”,“半导体器件及集成电路专业”,“计算机专业”,“磁性材料、电池专业”,“电子元件专业”共七个工人技术培训教材编审委员会。制定了19个专业、311个工种的教学计划、教学大纲。并根据计划大纲的要求,制定了1993~1995年培训教材编审出版规划。列入规划的教材78种和相应的教学录像带若干种。

这套教材的编写是按“技术工人要按岗位要求开展技术等级培训”的要求,以文化课为专业课服务,专业课为提高工人实际操作和分析解决生产实际问题的能力服务为原则。教材既注重了电子工业技术工人要有一定专业理论知识的要求,又克服了以往工人培训教材片面强调理论的倾向;保证了必要的知识传授,又强调了技能培训和解决生产实际问题能力的培养。

这套教材在认真研究了311个工种的共性基础知识要求的基础上,编写了八种统编教材,供311个工种工人进行基础知识培训时选用;并以19个专业为基础,根据每个专业共性的专业知识、专业技能编写了70种教材共311个工种工人进行专业知识、专业技能培训时使用。

每种教材在反映初、中、高三级技术工人培训的不同要求的基础上，注意了基础知识、专业知识、专业技能培训的系统性。因此，多数教材是初、中、高三级合在一起的，更好地体现由浅入深、由低及高的教学规律。

在教材编写上，针对工人培训的特点，突出教材的实用性、针对性，力求文字简练、通俗易懂、内容上紧密结合教学大纲要求，在讲授理论知识的同时还注意了对生产工艺和操作技能的要求，使教师易于施教，工人便于理解和操作。知识性强的教材，每章后配有练习题和思考题，以便巩固应掌握的知识。技能性强的教材，配有适当的技能训练课目，以便提高工人操作技能。在有关工艺和设备的教材中，主要介绍了通用性较强的内容和典型产品、设备，对于使用这类教材的工厂企业，由于各自的产品、设备不同可自编相应的补充讲义与教材结合起来进行培训。另外，为适应技术发展、工艺改革、设备更新的需要，这套教材在编写中还注意了新技术、新工艺、新设备及其发展趋势，以拓宽工人的知识面。

参加这套教材编审工作的有北京、天津、上海、江苏、陕西五省省电子工业主管部门和河北、河南、山东、山西、辽宁、江西、四川、广东、湖南、湖北等十个省市的有关单位的专家、技术人员、教师等。在此谨向为此付出艰辛劳动的全体编审人员和支持这项工作的领导表示衷心感谢。

由于电子工业的迅速发展，这套教材的涉及面广、实用性强，加之编写时间仓促，教材中肯定有不妥之处，恳请使用单位提出宝贵意见。以便进一步修订，使之更加完善。

电子工业部

1993年7月

前 言

石英晶体自发现具有压电效应以来，至今已有一百多年的历史了。由于它具有优越的压电性能，可用于制造具有高稳定性的频率选择和控制元器件。现在压电石英器件已广泛应用于通讯、导航、广播、彩色电视、录像机，计算机、电子手表、电子玩具以及计测仪器等各个领域。

最近几年，我国的压电石英技术得到了迅猛发展，现有五十多个厂家投入了人造石英晶体的生产。我国的人造石英晶体的产量有了很大提高，年生产能力已达上百吨，但在其质量和品种上也提出了新的要求。目前，一些新建的单位，缺乏这方面的技术工人，为了满足从事压电石英晶体技术工人的需要和普及压电石英晶体技术，我们编写了此书。

本书共分八章，主要介绍了石英晶体的基础知识、晶体的生长技术、半成品的加工工艺以及压电石英晶体理论及其应用。在内容上突出实际应用，以适合于电子工业工人技术培训的需要。

参加本书编写的有宫桂英、王学清、王炳志等同志，由杨宝宜同志担任责任编委，高级工程师经和贞主审，此外还得到了严蔚丽、徐树晨等同志的帮助。在编写过程中，得到了北京市七〇七厂的热情支持，在此表示感谢。

由于我们水平有限，加之时间仓促，书中难免有不足之处，恳请广大读者提出批评和指正。

目 录

出版说明

前言

第一章 石英晶体的基础知识	(1)
第一节 石英晶体的一般性质.....	(1)
*第二节 石英晶体的结晶形态和坐标系.....	(8)
第三节 石英晶体的轴向和各晶面之间的关 系.....	(10)
第四节 石英晶体的旋向和判定.....	(16)
*第五节 石英晶体的原子面符号.....	(19)
第六节 石英晶体的一些疵病.....	(23)
第二章 籽晶片制造	
第一节 籽晶片的切型和尺寸.....	(32)
第二节 籽晶和晶体外形特征.....	(33)
*第三节 籽晶片制造的工艺编制与流程.....	(35)
第四节 籽晶片制造的方法.....	(37)
第五节 X光机的构造、使用以及维护保 养.....	(42)
第六节 X射线测角原理和测角计算.....	(45)
第七节 籽晶片制造的设备、工装夹具简 介.....	(48)
第三章 人造石英晶体的培育技术	

*第一节	固体结晶学.....	(59)
*第二节	石英晶体的内部结构.....	(60)
*第三节	石英晶体的生长概况和培育技术.....	(63)
*第四节	人造石英晶体的生长工艺.....	(65)
第五节	影响石英晶体生长速率和质量的若干 因素.....	(72)
第六节	人造石英晶体设备简介.....	(80)
第七节	高压釜的密封原理及安全装置.....	(88)
*第八节	无损探伤.....	(92)
第九节	高压釜探伤机器人介绍.....	(96)
第四章	高压釜温控系统	(100)
第一节	高压釜温控系统.....	(100)
*第二节	常用控温仪表的工作原理.....	(103)
第三节	温度控制系统的基本要求.....	(106)
第四节	温控设备操作规程.....	(107)
*第五节	控制屏常见故障排除方法.....	(108)
第五章	石英晶体的质量鉴定	(111)
第一节	石英晶体的一般检验.....	(111)
*第二节	红外分光光度计简介.....	(113)
*第三节	石英晶体的鉴定与评定.....	(118)
*第四节	光学仪器检测包裹体方法.....	(119)
*第五节	石英晶体中的杂质及其分析方法.....	(122)
*第六节	人造石英晶体的宏观缺陷与晶体生长 的关系.....	(126)
*第七节	熔炼石英检验.....	(128)
第六章	石英晶片制造	(131)

第一节	晶体的选料和磨面·····	(131)
第二节	石英晶体的切型·····	(134)
第三节	石英晶体的定向和划线·····	(137)
第四节	石英晶体切割·····	(146)
第五节	石英晶片的测角计算和切角误差的校正·····	(150)
第六节	石英晶体的研磨和抛光·····	(157)
**第七章	石英晶体元件制造 ·····	(167)
第一节	石英晶体谐振器制造的工艺流程·····	(167)
第二节	石英晶片的清洗和腐蚀·····	(168)
第三节	石英振子的电极制造·····	(172)
第四节	烧银与焊线·····	(178)
第五节	石英晶片的机械振动·····	(182)
第六节	石英谐振器的特性·····	(193)
第七节	石英谐振器电气参数的测量·····	(204)
**第八章	人造石英晶体技术动态 ·····	(211)
第一节	人造石英晶体工艺性的研究动态·····	(211)
第二节	人造石英晶体耐辐射性能的研究·····	(215)
第三节	人造石英晶体标准问题·····	(219)

注: *为中级工教材; **为高级工教材, 其它为初级工教材

参考文献:

1. 科学出版社《人造石英晶体技术》经和衷、刘承钧编著
2. 电子工业出版社《压电石英晶体及元器件》
3. 国防工业出版社《压电石英晶体》秦自楷等编
4. 《无损探伤》上海锅炉厂《锅炉技术》编辑组出版, 马铭刚等编
5. 《人工水晶》仲维卓著

第一章 石英晶体的基础知识

石英晶体俗称水晶，成分是 SiO_2 (二氧化硅)，它不仅是较好的光学材料，而且是重要的压电材料。石英晶体由于具有压电性可制成高稳定性的频率选择和控制元器件，目前已被广泛应用于工业生产中。本书介绍的是 α 石英晶体。

第一节 石英晶体的一般性质

一、石英晶体的物理性能

1. 密度、硬度

石英晶体的密度是 2.65g/cm^3 ，硬度是 7 莫氏，无色透明晶莹。

2. 石英晶体的热学性质

(1) 石英晶体的导热性

石英晶体的导热性是各向异性的，室温附近沿 Z 轴方向的导热系数是沿垂直于 Z 轴方向的导热系数的二倍左右(见表1-1)，石英晶体的导热系数小，它是一种很好的绝缘材料。石英晶体的导热性随温度增加而下降。根据下述公式可以求出与 Z 轴成 ϕ 角的任一方向导热系数。

$$K_{\phi} = K_z \cos^2 \phi + K_{\perp} \sin^2 \phi \quad (1-1)$$

式中： $K_{\perp}$ —垂直于 Z 轴的导热系数； K_z —平行于 Z 轴的导热

系数。

表1-1 石英晶体导热系数值

方 向	//Z轴	⊥Z轴
温度(°C)	$K_3 \times 10^{-3} (\text{J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$	$K_1 \times 10^{-3} (\text{J/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C})$
-200	627.6	276.1
-150	309.6	150.6
-100	217.6	108.8
-50	167.4	85.8
0	133.9	71.1
50	106.7	62.3
100	87.9	54.8

(2) 石英晶体的热膨胀

石英晶体的热膨胀系数较小，可用于精密仪器中。沿Z轴方向的线膨胀系数约为沿垂直于Z轴方向的线膨胀系数1/2(见表1-2)，由下述公式可以求出与Z轴成 ϕ 角的任一方向的线膨胀系数 a_ϕ

表1-2 石英晶体的线膨胀系数值

温度(°C)	$a_1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$a_2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
-250	8.60	4.10
-200	9.90	5.50
-100	11.82	6.08
0	13.24	7.10
100	14.45	7.97
200	15.61	8.75
300	16.89	9.60
400	18.50	10.65
500	20.91	12.22

$$\alpha\phi = \alpha_1 + (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2\phi \quad (1-2)$$

式中： α_1 —垂直于Z轴的线膨胀系数； α_2 —平行于Z轴的线膨胀系数。

由于Si-O四面体随温度变化，其结晶方位也有所改变，当它被加热时，线膨胀系数会发生很大变化，温度达573℃时， α 石英转变成 β 石英，体积急剧增大，石英晶体内部的机械应力可能会使晶体产生裂隙和双晶，这在制造石英元器件过程中要避免。

3. 石英晶体的光学性能

(1) 石英晶体的透光性

石英晶体具有良好的透光性，尤其在紫外波段透光率更佳，因此它是制成紫外光谱棱镜和透镜的理想材料。

(2) 石英晶体的双折射现象

石英晶体具有双折射现象，即一束光射入石英晶体时，分裂成两束不同方向传播的光，有一束遵循折射定律的光叫寻常光(o光)，另一束不遵循折射定律的光叫不寻常光(e光)。寻常光在晶体内部各个方向折射率(n_o)是相等的，不寻常光在晶体内部各个方向上折射率(n_e)是不相等的。由于石英晶体沿Z轴方向不具有双折射现象，所以称Z轴为光轴。

(3) 石英晶体的旋光性

石英晶体具有旋光性，当偏振光沿Z轴方向进入晶体后，偏振面发生偏转，振动方向随着旋转一个角度 ϕ

$$\phi = \alpha l \quad (1-3)$$

式中： α —旋光率； l —样片厚度

4. 石英晶体的导电性和介电性

(1) 石英晶体的导电性

由于石英晶体的各向导电性，沿各个方向的导电性是不相同的。其电阻率可由下式求得：

$$\rho = B e^{-A/T} \quad (1-4)$$

式中： ρ —电阻率； T —绝对温度； $A=1.15 \times 10^4$ ； e —自然对数的底； B —相应的常数

平行于 Z 轴方向的 $B=3000$ ，垂直于 Z 轴方向的 B 为平行于 Z 轴方向的 $1/80$ 。 B 值除与晶体结构有关外，还与沿 Z 轴方向孔道内碱金属杂质(K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等)的存在有关。表1-3列出了石英晶体在不同温度下的电阻率，其电阻率都很小，它是一种良好的绝缘体。

表1-3 石英晶体不同温度下的 $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$

温度($^{\circ}\text{C}$)	平行于 Z 轴的 ρ	垂直于 Z 轴的 ρ
20	0.1×10^{15}	20×10^{15}
100	0.8×10^{12}	
200	70×10^{13}	
300	60×10^5	

(2) 石英晶体的介电性

物质的电传递作用不是由自由电子的定向流动而形成电流而是由感应的方式进行电传递，这种物质叫做电介质。

石英晶体的介电性与共价键有关，其介电常数由于它的各向异性是不相同的，但相差不很明显。在平行于 Z 轴的介电常数 $\epsilon_3=4.6$ ；垂直于 Z 轴的介电常数 $\epsilon_1=4.5$ ，在电场作用下，电介质发热消耗能量叫介质损耗，其介质损耗较小，可用作电气材料，具有高稳定性。

表1-4 石英晶体弹性常数

	麦逊 (25℃)		开 吉		哈 特		贝赫曼 (20℃)		舒布尼柯夫 (恒温)		舒布尼柯夫 (绝热)	
	S_{11}	C_{11}	S_{11}	C_{11}	S_{11}	C_{11}	S_{11}	C_{11}	S_{11}	C_{11}	S_{11}	C_{11}
11	127.9	86.05	126.9	87.5	129.5	85.48	127.7	88.69	129.7	85.1	129.4	85.4
12	-15.4	5.05	-16.9	7.62	-16.9	7.25	-17.9	7.03	-16.6	6.96	-16.9	7.3
13	-11.0	10.45	-15.4	15.1	-15.3	14.36	-12.2	11.9	-15.2	14.1	-15.3	14.3
14	44.6	-18.25	43.1	-17.2	43.1	-16.83	44.8	-17.84	43.1	-16.8	43.1	-16.8
33	95.6	107.1	97.1	107.7	98.8	105.6	96.0	107.2	99.0	105.4	98.9	105.6
55	197.8	58.65	200.5	57.3	200.4	57.13	200.0	58.0	200.4	57.1	200.4	57.1
66	286.9	40.6	288.0	39.9	292.8	39.11	291.3	39.82	292.6	39.1	292.6	39.0

其中: $S_{11} \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{N}$ $C_{11} \times 10^{-11} \text{N/cm}^2$

5. 石英晶体的弹性

石英晶体在受外界应力作用下,其大小和形状发生变化,在应力撤除时恢复其原状,这就是说石英晶体具有弹性。振动时,肉眼是不能看到其明显变化。它的形变严格遵守弹性定律(虎克定律)。由于其具有各向异性特性,应力应变关系较复杂,描述更难些。

在此介绍几位学者在不同测试条件下所计算出的常数值,如表1-4所示

6. 石英晶体的压电性

当石英晶体受到应力作用时,其内部发生极化,并在它的某些表面上出现电荷,而且应力与面电荷密度呈线性关系,这个现象称为正压电效应。而当石英晶体置于外电场中,由于电场的作用,会引起内部正负电荷中心偏移,这一位移导致它的某些方向出现应变,这电场强度与应变之间呈线性关系,这个现象称为逆压电效应。

石英晶体能够产生压电效应,是与它的内部结构分不开的。石英晶体的最小结构基元是Si-O四面体,硅原子在硅氧四面体中心。硅氧四面体沿C轴对Z平面的投影是个梯形,每个硅氧四面体单元沿它的X轴方向具有电矩,在应力作用下,晶体结构产生形变,系统中的电矩失去平衡,出现压电极化。一般认为,在 α 石英中,外加应力主要使硅氧四面体的排列产生变形,而四面体本身不产生形变。也就是连接各四面体的氧原子键角Si-O-Si变化而形成电矩。图1-1-1为 α 石英中两种压电效应的示意图图中P表示极化强度。

由于石英晶体的结构特殊性,只是在某些方向上具有压电性,它在X方向,只有在力 X_x 、 Y_x 、 Z_x 的作用下才产生压电

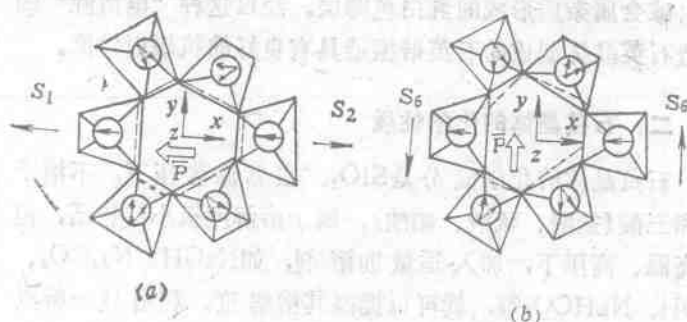


图1-1-1 α 石英晶体的压电效应示意图

(a) $P_x = C_{11}S_1$; (b) $P_y = -e_{11}S_6$

效应。对Z方向来说，不论加多大的应力也不产生压电效应。

7. 石英晶体的抗辐射性

随着航空工业和核技术的发展，石英晶体的抗辐射性能的研究已引起人们的重视。一般认为石英晶体被 γ 射线和高能粒子轰击后，会产生空穴和色心，这是由于 Al^{3+} 和碱金属离子(M^+)的存在所引起。天然石英晶体经放射线照射后会变为烟色石英晶体。人工石英晶体经射线照射后会变为烟灰色晶体。石英晶体器件被辐射线照射后会使其频率稳定性下降，等效电阻升高，严重者会使晶片变黑。要提高石英晶体的抗辐射能力，首先要减少和消除石英晶体中的 Al^{3+} 和碱金属离子(M^+)。一方面要选取最佳的籽晶和生长条件；另一方面可使用“电清除”的办法，驱逐晶体中的杂质。有人做过“电清除”这样的试验：取Z向厚为1cm的样片，加热至 $450^{\circ}C \sim 470^{\circ}C$ ，电压 $1500 \sim 1700V/cm$ ，通过晶体的电流为 $250\mu A$ ，20分钟后则降为 $20\mu A$ ，这时在负极表面出

现由碱金属杂质形成的乳白色薄层。经过这种“电清除”的人造石英晶体制成的石英谐振器具有良好的抗辐射性能。

二、石英晶体的化学性质

石英晶体的化学成分是 SiO_2 。在常温常压下，不溶于水和三酸(盐酸、硫酸、硝酸)，属于溶解度极小的物质，但在高温、高压下，加入适量助溶剂，如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 NaHCO_3 等，就可以提高其溶解度，利用这一特点进行了培育人造石英晶体。

另外，石英晶体溶于氢氟酸和氟化氢铵中，在加工石英晶片和腐蚀像过程中用到这一点，其反应方程式为：



第二节 石英晶体的结晶形态和坐标系

石英晶体是一种同质、多像、变体较多的晶体。在常压下不同温度时，石英晶体的结构是不同的，温度低于 573°C 时，是 α 石英晶体；温度在 $573^\circ\text{C} \sim 870^\circ\text{C}$ 时，是 β 石英晶体；温度在 $870^\circ\text{C} \sim 1470^\circ\text{C}$ 时是磷石英；温度达到 1470°C 时，就转变成方石英。

α 石英晶体可以是天然的，也可以人工培育。它属于三方晶系，32点群，具有左右旋结构特征，它的理想外形如图1-2-1所示；图(a)为左旋石英晶体，图(b)为右旋石英晶