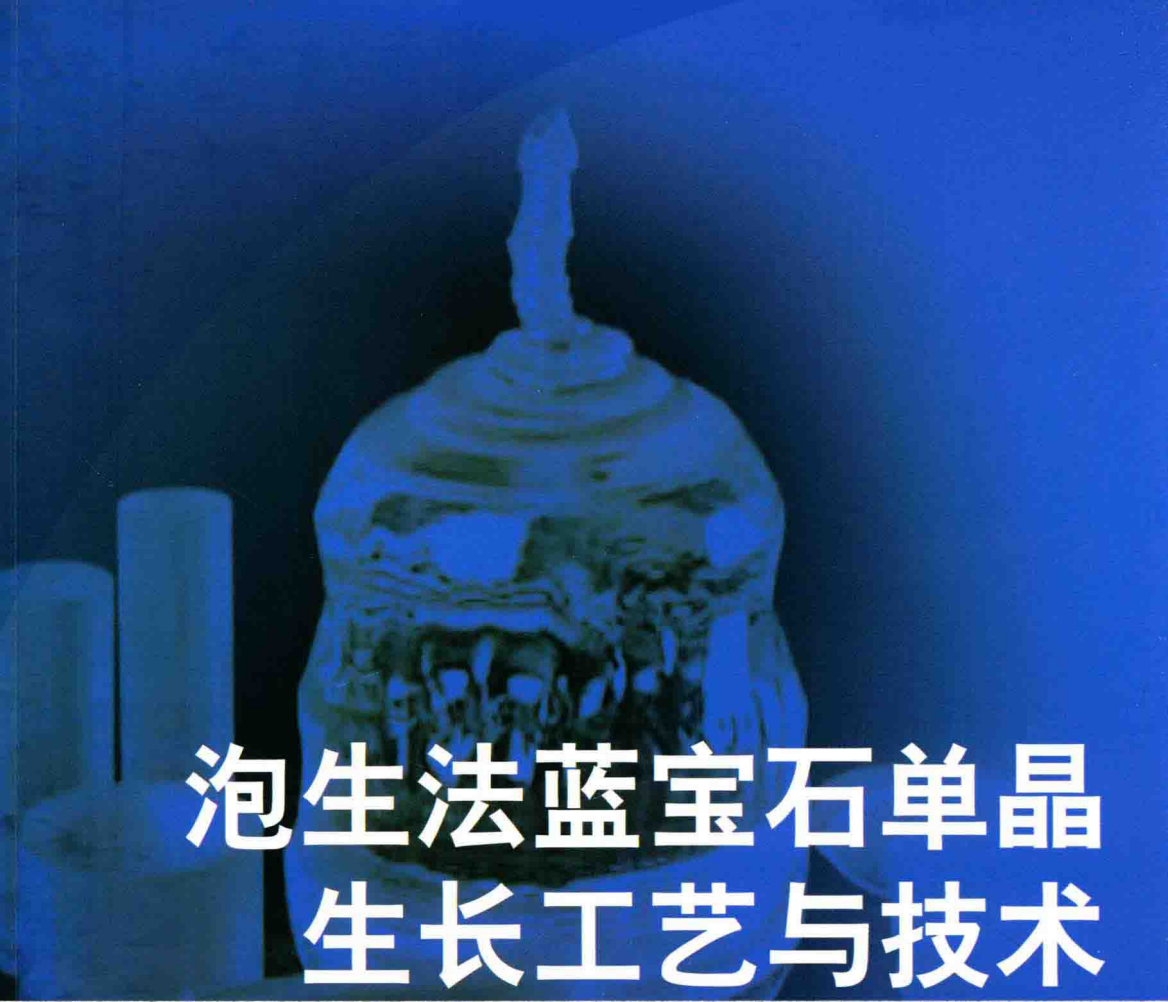




泡生法蓝宝石单晶 生长工艺与技术

刘成成 纪超 康平 柴喜红 张新峰 著
张明福 赵业权 审



科学出版社

泡生法蓝宝石单晶生长工艺与技术

刘成成 纪超 康平 柴喜红 张新峰 著
张明福 赵业权



科学出版社
北京

内 容 简 介

本书系统总结了泡生法生长蓝宝石单晶的原理方法与关键技术。在介绍泡生法的基础知识、热场设计原则和典型生长工艺的基础上,系统总结了作者多年从事泡生法蓝宝石单晶生长的相关研究成果和工作经验,结合实例着重对真空系统、热场、工艺和电控系统等技术问题展开讨论。叙述简单易懂,实用型较强,便于自学。最后,对泡生法蓝宝石单晶生长相关领域技术的发展给出了作者的展望。

本书可供从事泡生法长晶一线人员参考使用,也可供从事相关领域的科研人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

泡生法蓝宝石单晶生长工艺与技术/刘成成等著. —北京:科学出版社,2015

ISBN 978-7-03-045166-8

I. 泡… II. 刘… III. 蓝宝石-单晶体-研究 IV. ①P578.4 ②O76

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 154085 号

责任编辑:魏英杰 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 7 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 7 月第一次印刷 印张:8 1/2 彩插 6

字数:171 000

定价:90 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

蓝宝石(sapphire)是一种氧化铝($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的单晶,又称刚玉。人工生长蓝宝石晶体的研究已有一百多年的历史。近年来,随着红外技术、微电子技术、光电子技术的迅速发展,蓝宝石晶体凭借其独特的晶格结构、稳定的物化特性,优异的光学、热学、力学性能,逐渐成为新一代半导体 GaN/ Al_2O_3 发光二极管(LED)主流的衬底材料、重要红外窗口材料和当下智能手机的面板和镜头、智能手表的表镜首选材料。同时,市场需求呈现出的爆发式增长态势,也牵引推动了蓝宝石生长技术的快速发展,使之成为晶体生长领域的研究热点。

蓝宝石晶体主要采用熔体法生长,如焰熔法、提拉法、导模法、温度梯度法、坩埚移动法、热交换法、泡生法等。泡生法又称为凯氏长晶法,其工作原理是在高温熔体中,引入“受冷”的种晶,通过温度控制来生长晶体,因长出晶体的直径与坩埚直径相近,晶体是泡在熔体中生长的,因此国内又被称为泡生法。由于生长方法的不同,各种方法都存在一定的缺点和局限性,目前泡生法蓝宝石单晶的产量约占市场份额的50%以上,处于优势地位。世界主要的蓝宝石生产企业,如美国 Rubicon、俄罗斯 Monocrystal、中国哈尔滨奥瑞德、中国湖南蓝思科技等均采用此技术方法生产蓝宝石晶体。

该书从介绍蓝宝石生长方法开始到注重介绍泡生法的基本原理、生长装置、生长工艺和晶体的品质检测,简明扼要地介绍了泡生法蓝宝石生长的整个工艺流程,回答了蓝宝石生长技术的一些关键技术疑点和难点。本书的出版将为大尺寸、高质量和低成本蓝宝石生长技术普及起到积极的推动作用。

中国是晶体研究的大国,但是晶体生长方面的中文专业书籍很少,特别是介绍晶体生长技术的书籍少之又少。本书尽管在很多地方存在不足,甚至有些观点还值得商榷,但是可供蓝宝石行业的年轻专业技术

人员和刚入门的“新手”在学习蓝宝石生长时参考与借鉴。本书的作者是一直工作在蓝宝石产业科研、产业第一线的几位年轻科技人员。书中的很多内容都是他们多年工作经验的积累和总结,介绍的泡生法蓝宝石生长技术有很强的示范性和可操作性。晶体生长技术在某种程度上被认为是一门“手艺活”,他们这种无私的奉献精神值得鼓励和向晶体行业举荐,也值得晶体界年轻的后来者学习。

在可以预见的将来,在国内重视基础研究优良传统的基础上,努力提升晶体生长装备的自主研发能力,不断提高晶体生长的专业技术水平,通过晶体行业全体同仁的共同努力,中国一定会从晶体研究的大国走向晶体研究和产业的强国。

胡章贵

中国科学院理化技术研究所研究员

2015年4月于北京

前 言

蓝宝石因其良好的光学透过性、热稳定性、耐磨性和高硬度,被广泛用作红外导弹窗口、透镜、轴承等。进入 21 世纪以来,由于以 GaN 为代表的外延材料获得技术的突破,促进了蓝宝石在半导体照明技术中的应用,带动了 LED 照明的迅速普及。近年来,可穿戴设备对蓝宝石材料的需求迅速增长,使蓝宝石单晶生长企业从 2010 年开始急剧扩张。目前,我国从 30 千克、60 千克、85 千克、120 千克到 160 千克各种规格的单晶炉有数千台之多,已成为全球蓝宝石单晶材料的主要制造国之一。

目前,泡生法能够生长百公斤级的蓝宝石单晶,已成为国内外蓝宝石单晶生长的主流方法。由于泡生法蓝宝石单晶炉在高温状态下长时间运行和晶体贴近坩埚生长的特点,泡生法对业内一线长晶操作人员和温场设计水平提出很高要求。国内泡生法技术来源广,一线长晶人员专业背景多样、经验不够丰富,加上业内企业彼此缺乏有效的技术交流,使得长晶企业蓝宝石的良率提高缓慢,成为制约我国蓝宝石产业发展的瓶颈。

2014 年 7 月,“蓝宝石长晶技术群”成员在群主纪超、刘成成的组织下,在上海举行了为期两天的“泡生法蓝宝石生长技术”交流会。会后,哈尔滨工业大学航天学院张明福教授建议组成《泡生法蓝宝石单晶生长工艺与技术》写作组,并订立了写作提纲,目的是将当前流行的各种蓝宝石泡生法技术进行比较和整理,提出具有共性的原理、方法和规范,供业内晶体生长的操作者和决策者参考。第 1 章、第 2 章、第 5 章和第 6 章由刘成成撰写,第 3 章、第 8 章由柴喜红和张新峰撰写,第 4 章由纪超撰写,第 7 章由康平撰写,全书由刘成成统稿。

按照从内部立题,到企业征集问题,然后分工撰写,最后征求十几家企业一线人员意见的工作思路撰写书稿。期间召开了多次群聚讨论

会,修改书稿。书稿由张明福教授审核,对重要原理和技术问题给予了修正。哈尔滨工业大学航天学院赵业权教授审阅了全书并提出很多有益的修改意见。人工晶体学会秘书长胡章贵研究员审阅了全书,并提出非常重要的建议,在充分肯定本书作用的同时欣然作序。在编著过程中,参考了晶体学和晶体生长技术领域的经典著作和文献,在此一并表示感谢。

本书的出版得到了北京天龙钨钼科技股份有限公司、北京北仪创新真空技术有限责任公司大力支持,山东晶鑫晶体科技有限公司提供了有力的技术支持。本书涉及的关键技术问题全部来自泡生法长晶一线。泡生法生长蓝宝石技术仍在发展中,而且书中所提技术方案不能解决生长实践中的所有问题。目前我国每天都有上百颗泡生法蓝宝石单晶出炉,又有上百炉蓝宝石单晶开始生长,在这些丰富多彩的实践基础上,我国的泡生法蓝宝石长晶技术必将愈发完善。

尽管我们对有些技术问题的分析还不够深入,但希望本书能顺应产业发展的大趋势,并能为业内人士有所启发,对我国泡生法蓝宝石生长的技术创新和进步有些许推动。

作 者

2015 年 5 月

目 录

序

前言

第 1 章 蓝宝石生长方法概述	1
1.1 大尺寸蓝宝石单晶生长的主要方法	1
1.1.1 提拉法	1
1.1.2 导模法	2
1.1.3 热交换法	3
1.1.4 坩埚下降法	4
1.1.5 水平定向生长法	4
1.1.6 泡生法	5
1.2 蓝宝石单晶主要生长技术优缺点及应用比较	6
第 2 章 蓝宝石单晶泡生法生长技术	8
2.1 泡生法的基本原理	8
2.2 泡生法生长蓝宝石单晶的典型工艺	8
2.3 典型的泡生法生长蓝宝石单晶炉系统构成	9
2.4 泡生法蓝宝石单晶的生长与加工工艺流程	10
第 3 章 泡生法生长蓝宝石所需真空的获得与保持	12
3.1 泡生法常用真空系统	12
3.1.1 泡生法长晶过程中以分子泵为主泵的真空系统	12
3.1.2 泡生法长晶过程中以油扩散泵为主泵的真空系统	13
3.2 分子泵的构造及工作原理	14
3.2.1 分子泵的优点	16
3.2.2 常规复合分子泵的缺点	17
3.2.3 一种新型抗大气冲击分子泵的介绍	17
3.2.4 分子泵系统常见故障及解决方案	18

3.3 油扩散泵的构造及工作原理	19
3.3.1 油扩散泵的优点	19
3.3.2 油扩散泵的缺点	20
3.3.3 油扩散泵系统常见故障及解决方案	20
3.4 旋片式真空泵的工作原理	21
3.5 真空腔室常用焊接方案及注意事项	22
3.5.1 真空腔室材料的选择	23
3.5.2 焊接方法及规范	23
3.5.3 焊材的选择及焊缝的形式	24
3.5.4 导电电极	25
3.6 单晶炉系统常见的真空问题及相应解决方案	26
3.6.1 扩散泵返油问题	26
3.6.2 单晶炉系统真空度低的原因及解决方案	26
3.7 抽气时间计算	27
第4章 泡生法热场材料与设计技术	29
4.1 泡生法生长蓝宝石热场的构成	29
4.1.1 钨钼热场的结构和特点	29
4.1.2 氧化锆热场的特点	32
4.2 泡生法生长蓝宝石的温度梯度	33
4.2.1 温度梯度的概念	33
4.2.2 部分热场部件对晶体生长的影响	33
4.3 泡生法蓝宝石生长系统的温场	34
4.3.1 温场结构	34
4.3.2 温场分布	35
4.3.3 温场设计的原则	36
4.3.4 温场的两种典型结构	36
4.4 冷却循环水	40
4.4.1 循环水的设计和控制	41
4.4.2 籽晶杆循环水	41
4.5 热场材料	41

4.5.1 坩埚	42
4.5.2 发热体	44
4.5.3 保温屏	45
4.6 国内外典型热场的主要优缺点	46
4.6.1 乌克兰热场	46
4.6.2 企业热场一	48
4.6.3 企业热场二	49
4.6.4 俄罗斯某企业氧化锆热场	51
4.7 热场设计方向的建议	52
第5章 泡生法蓝宝石的原料与籽晶	54
5.1 原料	54
5.1.1 原料的生产方法	54
5.1.2 原料的使用要求	57
5.2 籽晶的选择和使用注意事项	60
5.2.1 籽晶的选用	60
5.2.2 引晶时对籽晶的使用	61
第6章 泡生法蓝宝石单晶生长工艺技术	65
6.1 晶体炉的检测	65
6.2 泡生法生长蓝宝石单晶化料	65
6.3 泡生法生长蓝宝石的引晶	66
6.3.1 引晶温度和晶结	66
6.3.2 泡生法的旋转引晶	67
6.3.3 籽晶杆的水流量对引晶的影响	67
6.4 引晶工艺种类	68
6.5 冷心和浮岛	69
6.6 泡生法蓝宝石单晶的生长	70
6.6.1 蓝宝石单晶生长各阶段的主要结晶动力	70
6.6.2 放肩	71
6.6.3 等径	72
6.6.4 收尾脱坩	72

6.6.5 退火	73
6.6.6 自然冷却	73
6.7 拉速控制	74
6.8 惰性气体的充填	75
6.9 蓝宝石单晶底部的黄色杂质	75
6.10 蓝宝石单晶生长环境的要求	76
6.11 停电应急处理及单晶炉其他操作处理	76
6.11.1 停电应急处理	76
6.11.2 其他操作处理	76
第7章 泡生法蓝宝石单晶的品质分析	80
7.1 泡生法蓝宝石单晶中的应力分析	80
7.1.1 应力的概念	80
7.1.2 单晶中应力的分类	80
7.1.3 泡生法蓝宝石单晶中应力的危害	81
7.1.4 泡生法蓝宝石单晶的应力检测	81
7.1.5 应力的消除技术方案	82
7.2 泡生法蓝宝石单晶的气泡分析	86
7.2.1 单晶中气泡产生的原因	86
7.2.2 典型气泡成因分析	86
7.2.3 泡生法蓝宝石单晶中气泡的检测方法和存在形式	87
7.2.4 消除泡生法蓝宝石单晶中气泡的方案	88
7.3 泡生法蓝宝石单晶中的散射颗粒分析	89
7.3.1 泡生法蓝宝石单晶中的散射颗粒及其产生的原因	89
7.3.2 消除泡生法蓝宝石单晶中散射颗粒的技术方案	90
7.4 泡生法蓝宝石单晶中的晶界分析	90
7.4.1 单晶中晶界产生的原因	91
7.4.2 晶界的检测方法和存在形式	93
7.4.3 消除泡生法蓝宝石单晶中晶界的技术方案	98
7.5 泡生法蓝宝石单晶中的位错分析	98
7.5.1 单晶中位错产生的原因和种类	98

7.5.2 位错的检测方法	98
7.5.3 降低位错的技术方案	100
7.6 泡生法蓝宝石单晶的其他品质问题分析	100
7.6.1 单晶无晶向的原因	100
7.6.2 LED 衬底对泡生法蓝宝石单晶的要求	101
7.6.3 窗口对泡生法蓝宝石单晶的要求	101
第 8 章 泡生法蓝宝石单晶炉的电气系统与控制	102
8.1 泡生法生长蓝宝石电源系统主要技术指标	102
8.2 蓝宝石长晶厂供电方式	103
8.3 泡生法生长蓝宝石电源系统方案	104
8.3.1 普通电力变压器配置电源柜	104
8.3.2 普通电力变压器配置电源柜及外挂 APF	106
8.3.3 普通电力变压器配置 PWM 整流柜及电源柜	107
8.3.4 移相变压器配置直流配电柜及电源柜	109
8.3.5 提升供配电系统性能的其他方法	111
8.4 泡生法蓝宝石单晶生长过程控制的特点	111
8.5 泡生法蓝宝石单晶生长控制系统组成	112
8.5.1 温度控制系统	112
8.5.2 抽真空系统及检测系统	113
8.5.3 水冷却系统	113
8.5.4 籽晶杆运动系统	113
8.5.5 称重系统	114
8.5.6 测温系统	115
8.5.7 机器视觉系统	115
8.6 控制系统硬件选型	115
8.7 控制系统软件的选择	116
第 9 章 展望	118
参考文献	122
彩图	

第 1 章 蓝宝石生长方法概述

从各种大尺寸蓝宝石单晶生长所采用的方法来看,已由早期传统的泡生法(Kyropoulos method, KY)和导模法(edge defined film-fed growth method, EFG)占主导,逐渐过渡到多种制备方法的交融和竞争,但是泡生法目前仍然处于优势地位。据不完全统计,目前采用该法生产的蓝宝石单晶超过全球产量的 50%,其中用于半导体照明的蓝宝石衬底超过 70%。本章对各种蓝宝石单晶生长方法给予概述,随后对泡生法生长蓝宝石的原理和工艺作初步的介绍。

1.1 大尺寸蓝宝石单晶生长的主要方法

蓝宝石单晶的合成方法主要有焰熔法、助熔剂法和熔体法,其中熔体法又可以分为若干种。焰熔法生长的蓝宝石单晶尺寸较小,具有大量的镶嵌结构,应力很大。助熔剂法生长的蓝宝石单晶尺寸很小,且含有助熔剂阳离子,纯度不理想。熔体法生长的蓝宝石单晶具有较高的纯度和完整性,尺寸较大。

熔体法的基本原理是将晶体原料放入耐高温坩埚中加热熔化,然后在受控条件下通过降温使熔体冷却,从而实现晶体的生长。由于降温受控条件不同,从熔体中生长蓝宝石单晶的方法也略有不同。目前,世界上主要的熔体法蓝宝石生长技术有提拉法、导模法、热交换法、坩埚下降法、水平定向生长法和泡生法等。

1.1.1 提拉法

提拉法(Czochralski method, CZ)由 Czochralski 于 1916 年 8 月提出,故又称丘克拉斯基法,简称 CZ 法或提拉法。该法利用籽晶从熔体中旋转提拉生长晶体,能在较短时间内生长出高质量的单晶,是从熔体中生长晶体最常用的方法之一,具有如下优点。

① 在生长过程中,可方便地观察晶体生长状况。

② 晶体在熔体表面处生长,不与坩埚接触,能显著地减小晶体的应力,防止在坩埚壁上的寄生成核。

③ 可以方便地运用缩颈工艺,使缩颈后位错密度大大减少,降低扩肩后生长晶体的位错增殖,从而提高晶体的完整性。

④ 通过调整温场梯度或增加后加热器以及连续补料,可以生长长度较大的晶体。

⑤ 籽晶杆旋转搅拌熔体,可以使熔体内组分均匀,控制分凝,也可以在一定程度上降低熔体的温场梯度,进而改善晶体内温场梯度,降低晶体内应力。

⑥ 通过编程可实现平滑的放肩、缩肩和等径控制,有效地控制晶体内应力。

具有如下缺点。

① 当熔体中含有易挥发物时,则存在控制组分的困难。

② 单晶炉径向温度梯度不大,结晶驱动力不足,不适合大直径晶体的生长。

③ 在晶体生长的等径后期,容易发生固液界面翻转,晶体后部易出现气泡线、团和散射颗粒。

④ 受旋转工艺和坩埚尺寸限制,生长的蓝宝石直径较小,最大约为150mm。

1.1.2 导模法

导模法是改进型,且可控制晶体形状的提拉法。其基本原理如下。

① 晶体熔液与模具表面有较好的浸润,与在盛水的玻璃杯内壁可形成“凹”的液面(也称为弯月面)原理相同。

② 有相互靠近的、表面粗糙度有一定要求的两片(多个)模具,这样靠近的两个弯月面就会使模具内液面高出熔体的基本液面,从模具的狭缝向上攀升,是一种毛细作用。

③ 通过籽晶与液面接触、引晶和凝固结晶,消耗模具内攀升的熔体,而熔体还会通过毛细作用源源不断地输送到结晶前沿。

其工艺特点是,在提拉过程中生长出模具顶端形状的晶体,也可附

加周期的横向或轴向运动按要求生长出多种形状。例如,法国 Saint Gobain 公司采用改进技术生长出宽度达 450~500mm 的蓝宝石单晶,日本京瓷和並木两家公司改良技术后生长出 LED 衬底使用的 C 面蓝宝石并获得专利。具有如下优点。

① 在生长晶体的过程中,熔体在毛细管中的对流作用非常弱,晶体在生长过程中因分凝作用排出的过剩溶质,只有靠扩散向熔体主体中运动,所以该方法容易得到成分均匀的掺杂晶体。

② 由于晶体的结晶过程发生在模具的顶端,而模具在温场中的位置是不变的,也就是说固液界面处的温度梯度可以保持恒定不变,不受坩埚内熔体液面变化的影响。

③ 熔体中不存在搅拌作用并且熔体在毛细管中的对流作用十分弱,使得固液界面处容易达到稳态的热平衡条件,可以保证晶体生长在稳定状态下进行。因此,用导模法可以获得无生长条纹的光学均匀性较好的晶体。

④ 能直接生长出异形晶体,即可以根据需要生长特定形状的晶体,这是目前已知的其他方法无法做到的。

具有如下缺点。

① 生长速度可调节范围小。

② 晶体中应力和位错密度较大。

1.1.3 热交换法

热交换法(heat exchange method, HEM)的实质是控制温度,让熔体直接在坩埚内凝固结晶。其主要技术特点是以氦气为冷却剂,依靠氦气的循环带走籽晶位置附近的热量而使晶体生长。

现阶段,用此方法生产的晶体还存在开裂、小角晶界和位错等缺陷,并且设备条件要求高、整个工艺复杂、运行成本高,因此未被广泛应用。该工艺为 Crystal System 公司的专利技术,目前已经生长出直径达 380mm 的蓝宝石单晶。具有如下优点。

① 固/液界面位于坩埚内,晶体生长时,坩埚、晶体、加热区都不动,消除了由于机械运动而造成的晶体缺陷,且没有拉伸的动作,不易受到外力干扰。

② 晶体自下向上生长,晶体内气泡缺陷较少。

③ 温度梯度是由下向上,与重力方向相反,可减少自然对流的影响。

④ 可以直接在炉内退火,减少晶体内应力。

⑤ 可控制冷却速率,易于生长大尺寸晶体。

具有如下缺点。

① 单晶生长过程中和坩埚壁接触,晶体内易产生镶嵌和晶界。

② 氦气带走大量热量,热效率较低。

1.1.4 坩埚下降法

坩埚下降法(bridgman-stockbarger method)的特点是通过向下移动盛有熔体的坩埚逐渐离开热区实现凝固。晶体生长时,将原料放入具有特殊形状的坩埚内,加热使之熔融。通过下降装置使坩埚在具有一定温度梯度的结晶炉内缓缓下降,经过温度梯度最大的区域时,熔体便会在坩埚内自下而上地结晶为整块晶体。具有如下优点。

① 由于可以把原料密封在坩埚里,减少了挥发造成的泄漏和污染,使晶体的成分容易控制。

② 操作简单,可以生长大尺寸的晶体。可以长的晶体品种也很多,且易实现程序化生长。

具有如下缺点。

① 不适宜生长在冷却时体积增大的晶体。

② 由于晶体在整个生长过程中直接与坩埚接触,往往会在晶体中引入较大的内应力和较多的杂质。

③ 晶体生长过程难以直接观察,生长周期(降温时间)也比较长。

④ 若在下降法中采用籽晶法生长,如何使籽晶在高温区既不完全熔融,又必须使它有部分熔融以进行外延生长,是一个比较难控制的技术难点。

1.1.5 水平定向生长法

水平定向生长法(horizontal directional crystallization method, HDC)由 Bagdasarov 于 20 世纪 60 年代中期进一步完善,成功地结合了

定向结晶和区熔的优势。水平定向结晶法已被用于生长金属、半导体氧化物、氟化物、硫化物、卤化物和其他晶体。在其他从熔体中生长晶体的方法中,原料全部是熔化的,而用本方法生长时,在籽晶和原料之间创造了一个局部熔融区。在晶体生长过程中,此区域随含有原料的容器缓慢移动,器皿形如小舟,一端很窄(在某些时候是一毛细管)。由于此形状,局部过冷能在一个有限空间内快速产生,因此有利于一个单晶的成核。蓝宝石原料和籽晶以 $8\sim 10\text{mm/h}$ 速度水平移动,通过一相当窄的温区,其窄温区提供了原料的熔融和杂质的挥发。因为熔体面积是恒定的,该法有其他方法没有的优势。引晶过程和相界能通过光学仪器实现可视化控制。由此法已获得 $1000\text{mm}\times 350\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的板状蓝宝石单晶。此法已不仅可以用于生长蓝宝石,也可用于生长其他类型的彩色刚玉,如类似天然翠玉、带紫红色色调的紫色晶体。具有如下优点。

① 籽晶位于舟形坩埚最前端,利用毛细管作用,可实现顺利的引晶。

② 通过选择合适的籽晶方向,理论上可获得单晶板平面为任一晶面的蓝宝石,实现近无余量加工。

③ 熔体较薄,因此对流充分,利于气泡和杂质的排出。

④ 晶体长度取决于坩埚的长度,可生长长达 1m 的蓝宝石单晶。

具有如下缺点。

① 熔区窄,固液界面处温度梯度比泡生法的大,虽有利于排杂,但晶体的内应力较大。

② 晶体生长速度取决于加热体的功率和加热体的宽度,可调节范围窄。

③ 与泡生法随着晶体生长量增加,加热功率逐渐减小相比,本法生长功率基本恒定,能耗较高。

1.1.6 泡生法

泡生法是 Kyropoulos 发明的一种从熔体中生长晶体的方法,已广泛应用于蓝宝石单晶的生长。泡生法区别于其他生长方法的最大特点