

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97106255.2

[45]授权公告日 2001年2月21日

[11]授权公告号 CN 1062317C

[22]申请日 1997.1.30 [24]颁证日 2000.12.15
 [21]申请号 97106255.2
 [73]专利权人 中国科学院上海光学精密机械研究所
 地址 201800 上海市 800-211 邮政信箱
 [72]发明人 邓佩珍 周永宗
 [56]参考文献
 JP3199199 1991. 8. 30 C30B5/00
 审查员 周家成

[74]专利代理机构 上海华东专利事务所
 代理人 李兰英

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 垂直温梯法生长铝酸锂和镓酸锂晶体

[57]摘要

一种垂直温梯法生长铝酸锂(LiAlO₂)和镓酸锂(LiGaO₂)晶体。垂直温梯法是从熔体的底部结晶,固液界面自下而上移动生长晶体的一种方法。所用的温梯炉是钟罩式真空电阻炉。温梯炉内生长晶体的坩埚是底部有籽晶槽,顶端有盖。周围加热体外有保温屏。坩埚内加入按(1+x):1(x=0-0.1)配比的高纯粉料经混合压块成形后装入。用垂直温梯法生长LiAlO₂和LiGaO₂晶体克服了熔体组分挥发的问题,可以生长出作为GaN基蓝光衬底的大面积的LiAlO₂和LiGaO₂晶体。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种生长铝酸锂和镓酸锂晶体的方法，其特征在于是从铝酸锂和镓酸锂熔体底部籽晶处开始结晶，固液界面自下而上移动的垂直温梯法。

2、根据权利要求1所述的生长铝酸锂和镓酸锂晶体的方法，其特征在于具体生长的工艺流程是：

(a)在温梯炉内坩埚(1)的籽晶槽(15)内放入定向籽晶，

(b)按(1+x): 1 配比的高纯粉料在混料机中机械混合；其中 $x=0\sim 0.1$ ，

(c)用压料机将上述混合后的粉料压块成形，高温烧结或直接装入坩埚(1)中，盖好坩埚盖(11)后，置于温梯炉内，

(d)对上述装好料的坩埚(1)一边抽真空，一边升温至 500°C ，充入高纯氩气，

(e)继续升温,升温至 700°C ,坩埚(1)内所加的料开始分解并中途放气，

(f) 升温至熔体温度为 $1775\pm 25^{\circ}\text{C}$ 左右,恒温 1~3 小时。

(g) 以 $5\text{-}10^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速率降温,缓慢降至室温后，晶体生长完毕。

垂直温梯法生长铝酸锂(LiAlO₂)和镓酸锂(LiGaO₂)晶体

本发明采用垂直温梯法(VGF)生长大面积铝酸锂(LiAlO₂)和镓酸锂(LiGaO₂)晶体。
铝酸锂(LiAlO₂)和镓酸锂(LiGaO₂)晶体

主要用作 GaN 基蓝光半导体外延生长用的衬底。

已有技术： LiAlO₂ 单晶开始作为压电材料于 1964 年由美国贝尔实验室的 J.P.Remeika 和 A.A.Ballman 用熔盐法 (Flux) 生长小尺寸晶体，此法见 Appl.Phys.Letters.Vol.5,No.9(1964)180。

1981 年英国科学家 B.Cockayne 和 B.Lent 用提拉法(Czochralski 方法)生长出 Φ 14mm 晶体,发表在晶体生长杂志上: J.Cryst.Growth 54 (1981)546-550。目前,美国佛罗里达大学 B.H.Chai 教授用提拉法(CZ)生长 LiAlO₂,直径为 Φ 38mm (1.5 英寸)。另外可用来生长 LiAlO₂ 的方法有浮区熔法(FZ),该方法是将原料预制成料棒,采用一定的方法(如激光束或灯束聚焦)局部加热料棒至熔化,并缓慢移动熔区,该法原理参阅 Crystal Growth, Edited by B.R.Pamplin, Vol 6, Chapter 4, P138, Pergamon Press, 1975。以上三种方法均存在明显的技术缺陷。提拉法生长 LiAlO₂(或 LiGaO₂),熔体表面存在严重的不同成分挥发,即 Li₂O 和 Al₂O₃ 非比例挥发,在晶体中产生大量包裹物、晶体内部核芯和其它缺陷,晶体质量差。助熔剂法和浮区熔法,尽管较有效地抑制了熔体成分的挥发,但由于方法和工艺本身的限制,晶体的尺寸很小,难以满足 GaN 基蓝光发光体外延生长的产业化要求。

本发明的目的因为 GaN 基蓝光半导体产业化要求衬底基片的直径大于 3 英寸 (Φ 76mm)。又因为大尺寸衬底基片才能有效地降低蓝光器件的成本。所以本发明目的是采用垂直温梯法将有效地克服熔体成分的挥发和晶体内部缺陷,解决大面积(直径大于 3 英寸)衬底晶体 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 的生长技术问题。

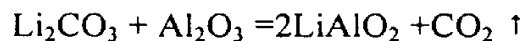
本发明提出用垂直温梯法(英文缩写 VGF 法)生长大尺寸 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 晶体,其关键技术是从 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 熔体的底部结晶,固液界面自下向上移动,生长晶体。

本发明所用的垂直温梯法生长 LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 晶体的装置称为温梯炉见图 1,为钟罩式真空电阻炉,炉体内部的结构包括坩埚 1, 发热体 2, 坩埚 1 是置于炉体内中心位置上,坩埚 1 的周围是发热体 2, 发热体 2 的外围有侧保温屏 9, 发热体 2 的顶部有与侧保温屏 9 密合的上保温屏 8, 坩埚 1 的底下有坩托 3, 在发热体 2 的下方与发热体 2 相连的电极板 6 有支撑环 7 支撑,在支撑环 7 内有下保温屏 10,在下保温屏 10

国澡有穿过电极板 6 的中心伸到坩托 3 内有冷却水支杆 5, 还有供测量温度的热电偶 4 伸到坩埚 1 底部。炉体之外另附真空系统,60KW 索科曼 A2S1047 型 UPS 稳压电源和 818P4 欧路精密控温系统,监控和测温用钨铼(W/Re3-W/Re25)热电偶 4。坩埚 1 为钼(Mo)材料加工制成。坩托 3 用氧化锆(ZrO₂)材料制成。支撑环 7 用刚玉环。上、侧、下保温屏 8、9、10 用钼片或钨-钼片所制。坩埚底 14 中心有一籽晶槽 15,使结晶料充分熔解又保证籽晶不被熔化,坩埚底 14 为锥形,阻止晶体生长时产生孪晶或多晶,坩埚壁 12 为有锥度 13 的圆锥筒形,以易于晶体结晶后取出而无须毁坏坩埚。坩埚顶端带有一钼片所做成的坩埚盖 11(见图 2)。坩埚盖 11 有效地抑制了 LiAlO₂ 或 LiGaO₂ 熔体挥发。

图 3 是发热体 2,由高纯石墨加工而成,发热体 2 是被上下槽 16、19 割成矩形波状板条通电回路 18 的园筒,在园筒的上半部有小孔 17, 如图 3-1 所示。发热体 2 上半部的温差通过小孔 17 的孔数和孔径大小来调节发热体的电阻而实现,下半部的温差通过与有水冷的电极板 6 和坩埚 1 的热传导共同实现。熔体中的温度分布是底部温度低,上部温度高,形成一个合理的温度梯度。图 3 - 2 是较合理的温度分布曲线。为了有效保温和稳定热场,在发热体 2 及坩埚 1 的上下及四周设置了严密的钨-钼片所做的上、侧、下保温屏 8、9、10。

LiAlO₂ 晶体生长工艺流程如下:(a)在温梯炉坩埚 1 的籽晶槽 15 内放入定向籽晶。(b)按(1+x):1 其中 x=0~0.1 配比的高纯 Li₂CO₃ 和 Al₂O₃ 粉料在混料机中机械混合。(c)用压料机压块成形,高温烧结或直接装入坩埚 1 中,加上坩埚盖 11,置于温梯炉中。(d)边抽真空边升温至 500°C,充入高纯氩气。(e)继续升温,至 700°C,Li₂CO₃ 开始分解为 Li₂O 和 CO₂,坩埚 1 内的反应是:



于 1050°C 分解结束,中途须放气。(f)升温至熔体温度约 1775±25°C 左右,恒温 1~3 小时,(g)以 5-10°C/小时速率降温,合适的降温速率一方面有利于晶体结晶完整,另一方面可防止完整晶体炸裂。晶体生长完毕,缓慢降温至室温后,打开炉罩,取出晶体。

用 VGF 法生长晶体同样适用于生长大尺寸(≥3 英寸)蓝光衬底晶体 LiGaO₂, 所用的温梯炉以及工艺流程均同 LiAlO₂ 晶体。

与已有技术中 LiAlO₂ 晶体生长方法(如熔盐法,提拉法和浮区熔法)相比,本发明的垂直温梯法从坩埚底部结晶生长,坩埚顶部加盖有效抑制了熔体组分挥发,可以生长大尺寸(≥Φ3 英寸)LiAlO₂ 和 LiGaO₂ 晶体基片,且晶体质量明显高于已有方法生长的晶体,从而可以满足 GaN 基蓝光半导体器件制造的市场需求。

附图说明:

图 1 是垂直温梯法(VGF)所用的温梯炉内部结构剖视图

图 2 是坩埚 1 的剖视图

图 3 是发热体 2 的结构示意图：图 3-1 为其平面展示图；

图 3-2 为其温场分布曲线

实施例 1:

用上述的垂直温梯法、温梯炉和工艺流程进行 LiAlO_2 晶体生长

钼(Mo)制坩埚 1 尺寸为 $\Phi 76 \times 80\text{mm}$,坩埚底 14 锥度为 100° ,坩埚壁 12 的锥度 13 为 1:40。石墨发热体 2 为板条通电回路 18,上半部有小孔 17,保温屏内层衬有钨片的钼筒。 $[100]$ 定向籽晶。1.05:1(即 $x=0.05$)非化学配比称量的 Li_2CO_3 和 Al_2O_3 粉料在混料机中混合 24 小时后,用 2t/cm^2 的等静压力锻压成块,直接装入坩埚 1 中,加上坩埚盖 11,置于温梯炉中,边抽真空边升温至 500°C ,充入高纯氩气保护气氛至 1 个大气压,继续升温至 700°C , Li_2CO_3 开始分解为 Li_2O 和 CO_2 ,于 1050°C 分解结束,中途放气至 1 个大气压。升温至熔体温度 $\sim 1775^\circ\text{C}$,恒温 1 小时,以 6.6°C/hr 速率降温 48 小时。结晶完成后以 1°C/min 速率降至室温,生长全过程结束。取出 LiAlO_2 晶体,晶体结晶完整性和透明度均明显高于其他方法。晶体内在质量达到低位错密度,无包裹物和气泡。

实施例 2:

用上述同样的垂直温梯法、温梯炉和工艺流程(除氧化镓粉料代替氧化铝粉料外)生长出大尺寸的 LiGaO_2 晶体。

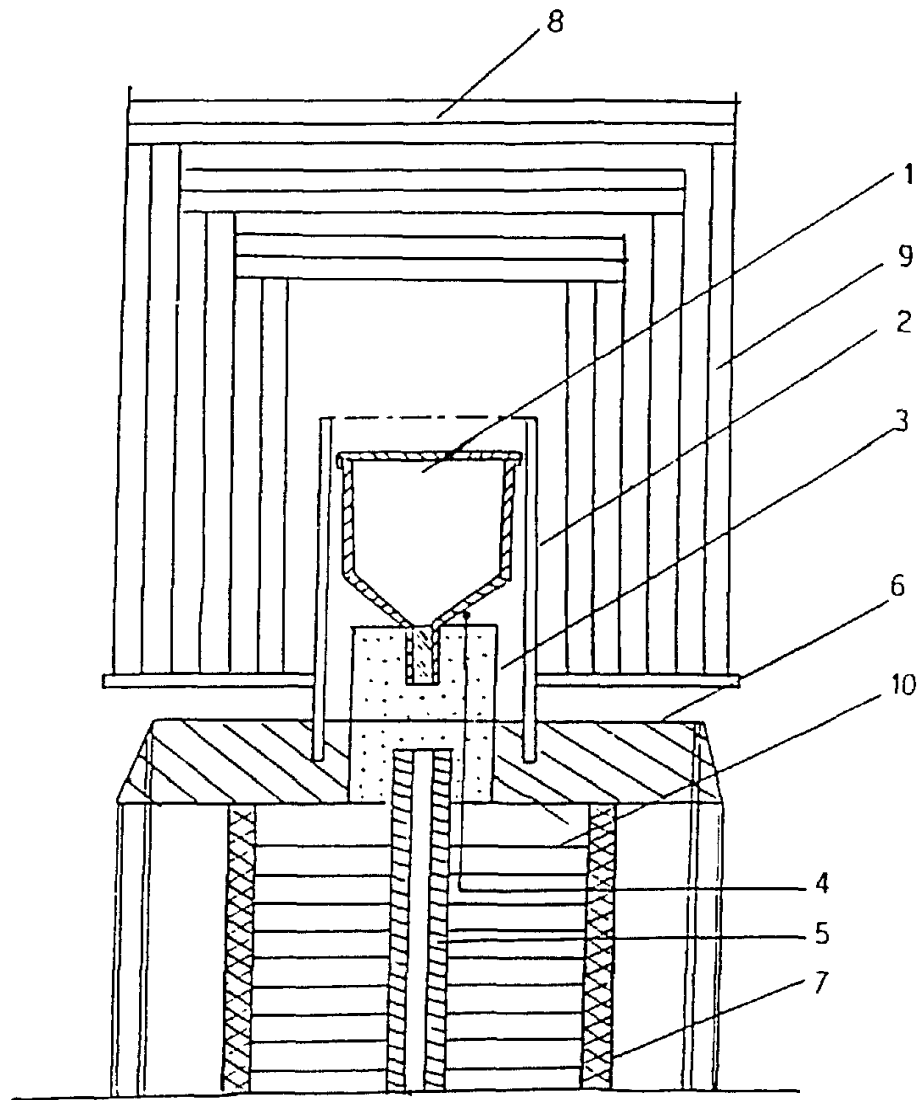


图 1

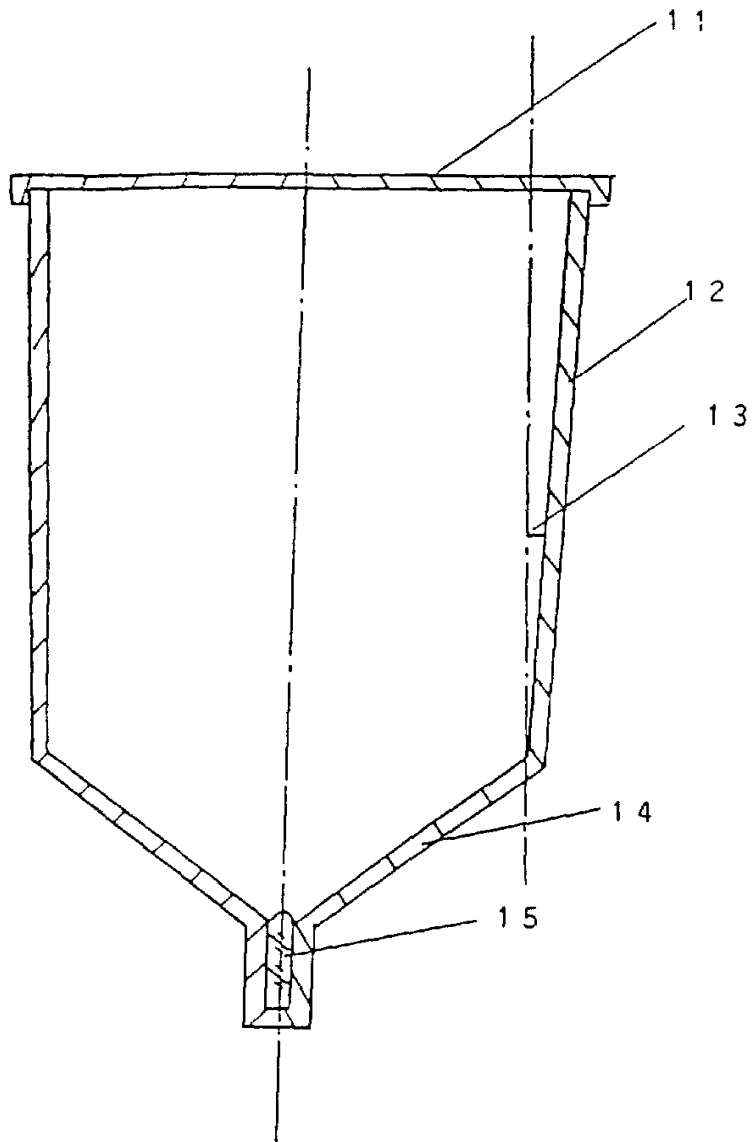


图 2

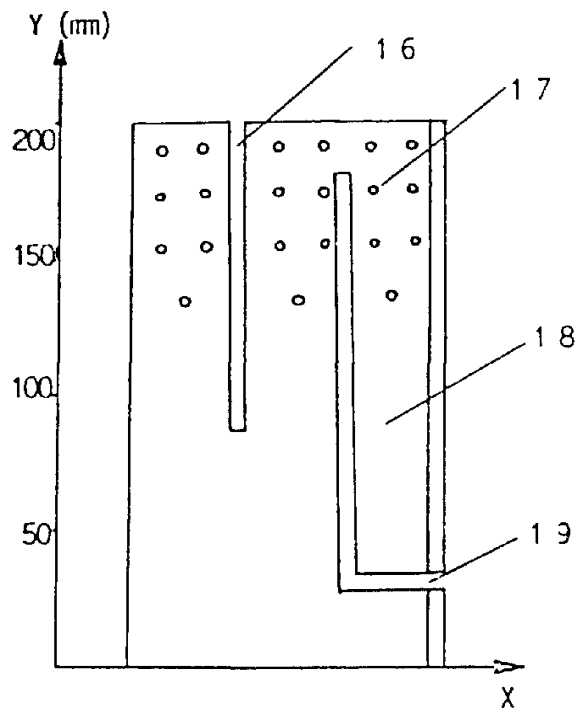


图 3 - 1

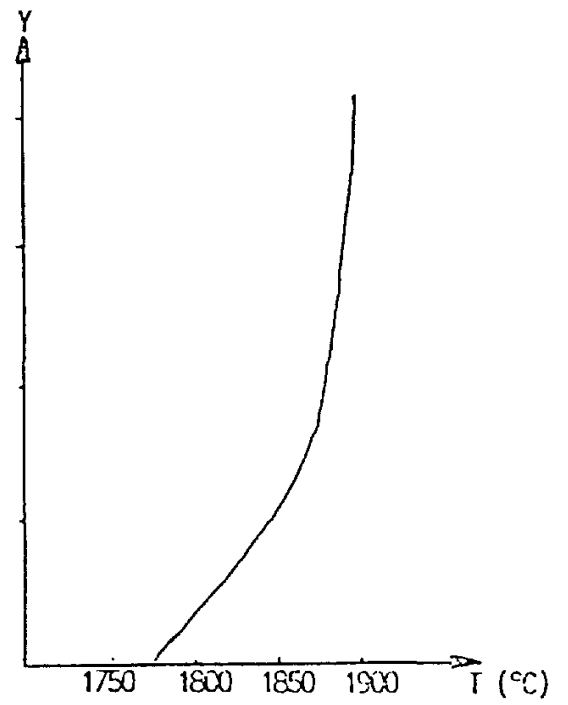


图 3 - 2

图 3