

蓝宝石晶体市场现状及其生长数值模拟技术应用

许孝祖¹, 梁琳^{1*}

¹中仿科技公司, 漕河泾开发区松江高科技园, 上海, 201612

*通讯作者, 邮箱: info@cntech.com; 电话: +86-21-37696588

摘要: 蓝宝石是 Al_2O_3 的单晶形态。因具有高硬度、高熔点以及优异的红外紫外透过性等特点, 蓝宝石作为一种重要的功能材料有着广泛的应用前景。本文调研了国内外蓝宝石晶体的市场现状和工艺研究现状, 最后对目前国内数值模拟技术在蓝宝石晶体生长中的应用情况做了综述, 旨在分析国内外蓝宝石晶体的应用和研究现状, 以及发展方向, 为国内外企业以及研究单位进一步改进蓝宝石晶体生长工艺提供思路和参考。

关键词: 蓝宝石; 晶体生长; 泡生法; 热交换法; FEMAG; 数值模拟

A review on the market status and crystal growth simulation technology on sapphire

Xu Xiaozu¹, Lin Liang^{1*}

¹CnTech Co., Ltd. Songjiang High-Tech Park, Caohejing Development Zone, Shanghai, 201612

*Corresponding author. Email: info@cntech.com; Tel: +86-21-37696588

Abstracts: Sapphire, the single crystal of Al_2O_3 , has many characteristics such as the high hardness, high melting point, excellent IR and UV transmittance etc., and it has extensive application and broad prospect in many fields. The current marketing status of sapphire and the application in numerical simulation of sapphire crystal growth are summarized. This article can give some reference on the crystal growth processing and quality control as well as simulation technology for sapphire.

Keywords: Sapphire; Crystal growth; Kyropoulos method; Heat Exchange method; FEMAG; Numerical simulation.

一、国外蓝宝石晶体市场概况

蓝宝石是指非红色的氧化铝（ Al_2O_3 ），具有综合优良的机械、光学、化学、电学以及抗辐射性能，是现代工业，尤其是微电子、光电子产业极为重要的基础材料。目前已广泛应用于耐高温高压器件、光学系统、LED 衬底、特种窗口、耐磨损器件、红外制导、导弹整流罩等民用、军事、科研高科技领域，市场前景广阔。

据统计报道^[1]，随着 LED 照明技术的快速普及，蓝宝石衬底的需求量逐年提高。2013 年 LED 照明出货量约 7.7 亿只，到 2016 年将达到 30.5 亿只，年复合增长率高达 67%。2014 年折合 2 英寸片的蓝宝石需求为 6091 万 mm，2015 年约为 7453 万 mm，预计到 2016 年将增长到 8889 万 mm，年增长率保持在 20%左右。

表 1 列出了国际上主要的蓝宝石晶棒供应商的产能对比。可以看到，除了受到经济危机的影响外，蓝宝石晶体产能每年都在快速增长。且国外企业占据了大部分市场份额。

表 1 蓝宝石主要供应商产能对比（万毫米）^[2]

年份	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Rubicon	500	600	900	1000	800	850
Monocrystal	400	450	675	750	620	700
STC	300	500	750	900	600	650
越峰	108	160	300	400	300	350
其它	400	450	900	1000	800	600
合计	1708	2160	3530	4050	3120	3150

由于“边缘效应”的存在，蓝宝石晶片的尺寸对晶体利用率、芯片生产成本有非常重要的影响。大尺寸的晶棒可以降低原材料的损耗，曲率的下降使得晶片外周能生产更多的芯片。例如 6 英寸圆晶能生产的芯片数量是 2 英寸圆晶的 12 倍，而几何面积增加只有 2 英寸的 9 倍。因此当前蓝宝石生长技术发展趋势都向着大尺寸进发。

目前国际上著名的蓝宝石基板供应商有美国的 Rubicon、Honeywell、Crystal Systems、Saint-Gobain，俄罗斯的 Monocrystal、ATLAS，日本的京都陶瓷（Kyocera）、Namiki、Mahk 等。其生产的商业化蓝宝石基板尺寸，都已经开始从 4 英寸向 6 英寸甚至 8 英寸过渡，企业的研究重心也转向 8 英寸以上蓝宝石基板的商业化运作上。而根据报道^[1]，俄罗斯的 Monocrystal 公司已经发布了 C-Plane 的 10 英寸 LED 蓝宝石衬底材料，其发展和研究速度之快令人惊叹。

二、国内蓝宝石发展现状

在国内市场，蓝宝石晶体的生产最近几年来发展也非常迅猛，已有大批的企业开始加大投入开展蓝宝石业务。例如蓝思科技 2012 年投资 1.6 亿设立了蓝思湘潭，主要从事蓝宝石原材料及产品的生产，截至 2014 年末蓝思湘潭的总资产达到 7.08 亿元，另外 2014 年 6 月天通股份披露，将募资 20 亿元，全部投入智能移动终端应用大尺寸蓝宝石晶片投资项目^[3]。

在技术上，目前国内生产商应用的蓝宝石生长技术涵盖了所有当前国际主流技术，包括：泡生法（Ky 法、凯氏长晶法）、提拉法（Cz 法、柴氏直拉法）、热交换法（HEM）以及温度梯度法（TGT 法）等。表 3 列出了我国主要蓝宝石生产企业及其采用的工艺方法，其中发展最成熟的泡生法应用最广，应用比例超过 60%。

表 3 我国主要蓝宝石晶体研制单位及技术方法^[4]

编号	单位	技术方法	研究、生产场地
1	上海硅酸盐研究所	Ky、Cz、EFG	上海
2	上海光学精密机械研究所	Ky、TGT	上海
3	协鑫光电科技有限公司	Ky、HEM	徐州、阜宁
4	江苏同人电子有限公司	Ky、HEM	鹰潭、句容
5	成都东骏激光股份有限公司	Cz、Ky	浦江
6	哈工大奥瑞德光电技术有限公司	Ky	哈尔滨
7	重庆四联光电科技有限公司	Ky、HEM	重庆
8	九江赛翡蓝宝石科技有限公司	HE	九江
9	四川欣蓝光电科技有限公司	Ky	眉山
10	四川鑫通新材料有限公司	Cz、Ky、VFF	汶川
11	江苏吉星新材料有限公司	HEM	扬中
12	云南蓝晶科技有限公司	BS	玉溪
13	贵州浩天光电科技有限公司	HEM、Ky	贵阳
14	焦作激光研究所	Ky、Cz	焦作
15	合肥晶桥光电材料有限公司	Ky	合肥
16	天津市硅酸盐研究所	EFG	天津
17	上海施科特光电材料有限公司	Ky	上海
18	南京伟坤科技实业有限公司	EFG	南京
19	鑫晶钻科技股份有限公司	Ky、HEM	台湾
20	中美晶	Ky	台湾

在晶体尺寸方面，国内目前仍然以生产供应 2 英寸蓝宝石衬板晶圆为主。这主要是由于国内大部分小企业起步较晚，不具备向大尺寸转换的技术、资金和人才，所以 6 英寸晶圆的生产占比还比较低。但是随着蓝宝石应用领域不断扩大，国内多家企业近几年也取得了不少

技术的突破，特别是在对主流的 C 面 2 英寸 LED 蓝宝石基板的生产能力上，根据表 2 的记录数据可以看出，2015 年台湾的兆晶、中美矽晶等公司生产的基板厚度，偏差等各项指标，与国外著名企业保持在同一水平。

表 2 2015 年全球主要 LED 蓝宝石基板生产厂商 2 英寸基板技术参数指标^[5]

厂家名称	2 英寸基板厚度	总厚度偏差	/翘曲度	晶向
美国 Crystal Systems	(330-430μm-25μm, 330-430μm+25μm)	≤25 μ m	≤20 μ m	C 轴（0001）±0.2°
俄罗斯 Cradley Crystals	(330-430μm-25μm, 330-430μm+25μm)	≤10 μ m	≤5 μ m	C 轴（0001）±0.2°
台湾兆晶科技股份有限公司	(330-430μm-25μm, 330-430μm+25μm)	<10 μ m	<10 μ m	C 轴（0001）±0.3°
台湾中美矽晶制品股份有限公司	(430μm-25μm, 430μm+25μm)	<10 μ m	≤15 μ m	C 轴（0001）±0.3°

而对于大尺寸蓝宝石晶体的生长技术，目前主要被俄罗斯和欧美等国际大企业掌控。由于生长大尺寸晶体是蓝宝石晶体发展的趋势，因此这些国外企业掌握着蓝宝石晶体的技术核心，对晶体市场有技术垄断和定价权。因此加大对蓝宝石生长技术的研究不仅具有发展意义，也具有战略意义。

在晶体生长设备方面，目前国内蓝宝石原材料的获取工艺已经实现国产化，其它耗材，例如钨、钼材料、金刚石刀具、传感器、仪表等也均国产化。而当前技术的难点和短板主要在于蓝宝石长晶设备和技术在国内发展的还不成熟，大量的长晶炉需要依赖进口，特别是大尺寸晶体的生长技术，熔炉的设计与优化技术，是目前获得大尺寸蓝宝石晶体的核心技术，对于蓝宝石行业的生产企业而言，这是突破国外技术封锁，实现自身发展的关键。

近年来随着国家政策对发展的投入增加，国内已经有多个研究单位已经加大对蓝宝石晶体的研究工作。目前主要的蓝宝石晶体炉设备研制单位有西安理工大学、哈尔滨工业大学以及重庆第二十六研究所等。主要的蓝宝石晶体生长设备的研制企业如表 4 所示。

表 4 我国蓝宝石生长设备主要研制生产企业^[4]

编号	单位	产品类别
1	西安理工晶体科技有限公司	Cz、BS
2	江苏华盛天龙光电设备股份有限公司	Ky、Cz、EFG、BS
3	沈阳科学仪器厂	Ky、EFG
4	浙江韵丰新能源科技有限公司	Ky
5	哈工大奥瑞德光电技术有限公司	Ky 自产自用
6	无锡元亮科技有限责任公司	Ky 自产自用
7	云南蓝晶科技股份有限公司	BS 自产自用
8	通益蓝宝石科技公司	Ky 台湾

总结我国目前国内蓝宝石材料的发展现状主要有以下几个方面：

1) 国内已经有多家企业发展蓝宝石晶体业务，并且使用的技术设备跟国际接轨。但是国内企业起步晚，缺乏自主知识产权的设备，大多企业采用国外引进的设备和技术。

2) 国内大晶体直径的生产研发能力不足，国外发达国家在 2011 年就开始实现 6 英寸的 LED 蓝宝石衬底商业化，目前研发中心已经转向 10 英寸甚至更大尺寸的蓝宝石工艺，而国内大多企业主要以生产 2 到 4 英寸蓝宝石为主，只有少数企业能够涉及 6-8 英寸的蓝宝石业务。

3) 目前已有多家企业和研究机构对蓝宝石晶体展开研究，有望在未来几年获得技术的突破。

三、蓝宝石晶体工艺研究现状

近年来国内外有大量的研究学者对蓝宝石晶体的生长工艺展开了研究，针对蓝宝石的应用特点，以及蓝宝石生长的工艺特点难点，研究的主要内容集中于蓝宝石晶体缺陷预测，蓝宝石炉体热场与能耗分析，蓝宝石晶体生长机理研究，蓝宝石晶体炉设备的改进等几大方面。

例如针对蓝宝石晶体中的缺陷，大量的探究实验验证了晶体中气泡、小角晶界、孪晶、包裹物、开裂、色心等缺陷的形成机理，并对比分析不同工艺的缺陷特点。周国清^[6]等利用导向籽晶温度梯度法(TGT)生长了 110 mm×80 mm 的蓝宝石单晶,应用化学腐蚀、光学方法分析了该晶体不同部位、不同切片的位错腐蚀形貌、位错密度及其分布情况,发现在晶体放肩处的(1120)面位错密度约为 104cm^{-2} 量级,等径生长过程中靠近晶体中心处(0001)面位错密度为 $(3\sim4)\times 10^3\text{cm}^{-2}$,靠近坩埚壁处(0001)面晶体位错密度为 $(5\sim6)\times 10^3\text{cm}^{-2}$ 。用同样方法分析了提拉法(Cz)生长的 50mm×80mm 蓝宝石晶体的位错.相比而言, TGT 法生长的蓝宝石晶体位错密度比 Cz 法的低一个数量级, 因此得出结论, 利用 TGT 法可以生长大尺寸、高完整性的蓝宝石晶体。此外还指出这些缺陷都会对最终晶体产品的性能产生严重影响, 例如位错会影响晶体的光透过性能, 缺陷会使得蓝宝石衬底上外延取向晶体产生位错继承等。

此外, 晶体生长方向对于晶体的物理性质有决定性影响。于旭东^[7]等人研究了在中频感应加热单晶炉内, 进行不同生长方向蓝宝石晶体的生长, 分别取[11-20]和[0001]生长的晶体 c 面(0001)的晶片。通过应力仪、显微观测和 X 射线衍射等方式对晶片的位错密度等微观缺陷以及晶体结构进行了检测。结果表明不同的生长方向生长得到的蓝宝石晶体的质量存在一定的差别。

蓝宝石晶体的生长通常在封闭的高温环境下进行,需要耗费大量原料、能量以及人力资源,因此生产成本低,同时也很难通过直接的观察和测量得到炉体、溶体和晶体内部的温度分布等参数,工艺改进困难,因此大量的研究都借助了数值模拟的方法来进行。例如许承海^[8]等人利用数值模拟方法计算了冷心放肩微量提拉法(SAPMAC)蓝宝石晶体生长过程。结合晶体直径变化、裂纹出现位置与延续方向、晶体透明性等实验现象,通过与提拉法、温梯法、坩埚移动法等相对比,分析了冷心放肩微量提拉法晶体生长各阶段的工艺特点,并根据模拟计算结果对晶体生长系统和晶体生长控制工艺进行了改进。通过实验比较证明了改进后的晶体生长系统和晶体生长控制工艺能够生长出性能较好的大尺寸蓝宝石晶体。

四、仿真软件在蓝宝石晶体中的应用

随着计算机仿真技术的快速发展,数值模拟技术成为了目前开展蓝宝石晶体工艺研究的主要手段。并且经过多年的发展,如今已经有较为成熟的专业晶体生长模拟软件,进而取代了最初人工自行编程的方法。当前比较著名的晶体生长专业模拟软件有 FEMAG, Ansys 等。特别是 FEMAG 软件,它由比利时新鲁汶大学教授 François Dupret^[9]于 20 世纪 80 年代中期领导开发,具有很强的数值算法理论基础。并且软件集成了多个功能模块,能够对晶体生长工艺全过程进行分析,包括热场、流场、应力、缺陷分析等。而且速度快、精度高、使用方便,已经获得了广泛的应用。

目前在国内,模拟研究工作多针对于蓝宝石晶体生长泡生法、热交换法展开,利用数值模拟软件对蓝宝石晶体生长工艺的研究主要集中在以下几个方面。

4.1 蓝宝石晶体生长固液界面和缺陷分析

晶体生长的固液界面演化推进是缺陷分析的基础,也是控制晶体生长质量的关键,利用传统手段难以对其进行分析。借助数值模拟软件可以对凝固界面进行跟踪预测,分析界面处的温度梯度,应力等,还可以通过调整工艺参数来达到优化晶体质量的目的。

刘方方等^[10]数值模拟分析了泡生法蓝宝石晶体生长,研究了晶体半透明性、放肩角、底部钼屏保温层厚度、加热器侧部和底部功率分配比等对固液界面形状的影响。模拟结果表明,若不考虑蓝宝石晶体的半透明性,则固液界面凹向熔体生长,反之则固液界面凸向熔体生长;放肩角增大、底部钼屏保温层增厚,都会造成固液界面凸度减小;加热器侧部与底部的功率比增大,则固液界面凸度增大。实际的固液界面形状取决于多种参数的综合作用。

蔡迅等^[11]利用仿真软件对热交换法蓝宝石生长过程进行了预测。预测结果表明,在引晶部位存在尺寸较大的气泡,随着晶体生长的进行,固液界面处的熔体温度梯度和对流速度逐步降低,气泡的尺寸和密度逐步减小。根据数值模拟与实验研究结果,优化了蓝宝石晶体生长系统的温场,降低了晶体中气泡的尺寸和密度,提高了晶体的光学质量。

4.2 蓝宝石晶体生长热场分析和炉体设备优化

热场分析和炉体优化是目前晶体生长数值模拟技术在国内应用最广,发展最成熟的一项分析应用,借助数值模拟技术优化热场改进设备,能够极大地提高研发速率。

陈援等^[12]采用有限元分析软件对热场结构和晶体生长过程进行了模拟仿真,仿真分析结果表明,热场隔热屏层数的多少直接影响热场温度梯度的分布。

王凯等^[13]对泡生法生长蓝宝石单晶进行了数值模拟,计算分析了晶体温度场分布规律。通过改变顶部保温屏的层数、侧壁保温屏的层数、反射屏的开口半径大小,分析热场的影响,得到了各参数与温度分布及温度梯度的变化关系。通过数值模拟发现,适当减少顶部保温屏层数,增大反射屏开口,可以增加晶体径向温度梯度;适当增加顶部保温屏层数,增大反射屏开口,可减小晶体轴向温度梯度。而侧壁屏层数几乎无影响。

4.3 蓝宝石晶体生长多物理场耦合分析

晶体生长是个涉及流体、热场的多物理场耦合过程,利用数值模拟软件对复杂多物理场进行分析是数值模拟技术最大的应用价值,在这方面目前国内应用也很广,并且研究结果得到了很多实验的验证,精度可靠。

杨琳等^[14]模拟分析了泡生法蓝宝石单晶各生长阶段的热应力,发现晶体中最大热应力位于籽晶与新生晶体交界处或靠近固液界面的晶体边缘,其次位于晶体肩部。在此基础上,针对某一生长阶段讨论了加热器位置和坩埚形状对晶体中热应力分布的影响。结果表明,固液界面处的热应力随着加热器轴向中点与熔体轴向中点的距离 L 的增加先减后增,当 L 为 190mm 时,晶体中热应力最小;随着坩埚底部倒角半径的增加,固液界面处热应力呈上升的趋势。

李金权^[15]等采用模拟的方法分析了泡生法生长大尺寸蓝宝石单晶时气体压力对温场、气体速度场的影响。研究表明在气压 $P2105\text{Pa}$ 时,特别是在引晶初期,容易出现好晶根部培化;

随着气压的升高,溶体中轴向温度降低,温度梯度下降;晶体中的温度升高,轴向温度梯度下降,所以升高气压有助于温度梯度的下降。

Chun-Hung Chen^[16]等采用数值模拟的方法分析了泡生法单晶生长过程中温度和液体流速的分布以及晶体形状的演变,研究表明:在生长过程中始终存在一个由浮力导致的液流漩涡,漩涡的强度随着输入功率的下降而减小;液流中的等温线因液流的对流改变;固液界面总是向液体方向凸起的,在生长初期,凸起程度随着功率的下降而增加,当固液界面接近堆坩底部时,顶部界面开始变平缓。

结论

与国外相比,国内蓝宝石晶体生长的工艺和仿真技术还处于起步阶段。研发蓝宝石生产设备的企业主要集中在高校、科研单位等,其生产能力有限。在有限元仿真分析方面,FEMAG、Ansys 等软件较为常用。目前国内已经有大量的科研工作借助专业的数值模拟软件来进行,分析结果得到了实验事实的验证和广泛的应用。相比于通用的有限元分析软件,FEMAG 软件具有更简洁的操作以及更高效的求解能力,在未来的蓝宝石泡生法晶体生长数值模拟中具有很大的应用前景。

参考文献

- [1] 葛婕. 受 LED 照明带动的全球蓝宝石产业呈四大发展趋势[EB/OL]. 中国电子报.2014.08.26
- [2] 刘亚. 全球及中国蓝宝石晶棒行业市场现状及未来前景研究报告 2015-2021 年[R]. 北京:中研华泰研究院, 2015.
- [3] OFweek 半导体照明网. 2015 年蓝宝石厂商发展现状及研究进展情况分析[EB/OL]. <http://lights.ofweek.com/2015-06/ART-220020-8500-28963593.html>. 2015.06.02
- [4] 李留臣, 冯金生. 我国蓝宝石晶体生长技术的现状与发展趋势[J].人工晶体学报, 41 增刊, 2012: 221-226
- [5] 张耀. 2015 年最新国内外蓝宝石厂商介绍[EB/OL]. 青海铸玛宝石晶体有限公司.2015.01.06
- [6] 周国清, 徐科, 邓佩珍. 温梯法生长 110 mm×80 mm 蓝宝石[J]. 硅酸盐学报, 1996, 27(06): 727-732
- [7] 于旭东, 孙广年. 蓝宝石晶体的生长方向研究[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(2): 431-434
- [8] 许承海, 左洪波, 孟松鹤. 冷心放肩微量提拉法大尺寸蓝宝石单晶生长过程的模拟分析[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 976-983
- [9] F. Dupret, P. Nicodeme, Y. Ryckmans et al. Global modeling of heat transfer in crystal growth furnaces. Int. J.

Heat Mass Transfer. 1990, 9: 1849-1871.

- [10] 刘方方,左然,汪传勇.泡生法生长蓝宝石晶体中固液界面形状的数值模拟研究.人工晶体学报,2013,3: 441-445.
- [11] 蔡迅,黎建明,刘春雷,等.改进热交换法生长蓝宝石晶体的气泡研究. 人工晶体学报,2012,41(1):42-46.
- [12] 陈援,隋忠明,符泽卫,等.利用有限元分析热场结构对蓝宝石单晶体品质的影响.昆明理工大学学报(自然科学版),2014,5:16-20.
- [13] 王凯,郭余庆,胡章中,等.泡生法蓝宝石单晶炉热屏对热场的影响分析.人工晶体学报,2014,11:2799-2805.
- [14] 杨琳,左然,苏文佳,等.泡生法蓝宝石不同生长阶段热应力的数值模拟研究.材料导报,2012(22):134-137.
- [15] 李金权,苏小平等.气体瑞流对泡生法生长蓝宝石单晶温场的影响[J].人工晶体学报.2008,37(1):236-239
- [16] Chun-Hung Chen, Jyh-Chen Chen. Numerical simulation of heat and fluid flows for sapphire single crystal growth by the Kyropoulos method [J], Journal of Crystal Growth. 2011, 318:162-167