



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 797 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 30 B 7/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 30 B / 274 677 2	(22)	01.04.85	(44)	03.01.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Carl Zeiss JENA, Carl-Zeiss-Straße 1, Jena, 6900, DD

(72) Mischke, Rainer, Dipl.-Kristall., DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Züchtung von Einkristallen der KDP-Gruppe aus wäßrigen Lösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung von Kristallen der KDP-Gruppe aus wäßrigen Lösungen, vorzugsweise nach dem Temperatursenkverfahren. Ziel der Erfindung ist die Verringerung des zeitlichen und technologischen Herstellungsaufwandes sowie die Erhöhung der Gutausbeute. Die Aufgabe besteht in der Schaffung eines Verfahrens, bei dem die erreichbare Einkristallgröße nicht durch separat zu züchtende Keimträger begrenzt und die Auflösungsgefahr der Keimträger in der in der untersättigten Lösung des Kristallmaterials beseitigt ist. Erfindungsgemäß gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß als Keimträger eine aus wasserunlöslichem Material bestehende Platte, welche an der Oberfläche eine reliefartige Mikrostruktur aufweist, bei einer beliebigen Konzentration der wäßrigen Lösung vor Erreichen des Übersättigungspunktes eingebracht wird. Diese Mikrostruktur ist derart beschaffen, daß sie ein orientiertes Aufwachsen des Keimmaterials auf die Platte ermöglicht. Einkristalle des KDP-Typs, insbesondere KDP, DKDP und ADP, sind Ausgangsmaterial für die Fertigung von elektrooptischen und nichtlinear optischen Bauelementen des optischen Präzisionsgerätebaus.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Züchtung von Einkristallen der KDP-Gruppe aus wäßrigen Lösungen, vorzugsweise nach dem Temperatursenkverfahren, bei dem gelöstes Kristallmaterial infolge einer durch Temperatursenkung erreichten Übersättigung der wäßrigen Lösung aus dieser einkristallin auf einem Keimträger aufwächst, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Keimträger bei einer beliebigen Konzentration der wäßrigen Lösung eine Platte eingebracht wird, welche aus einem wasserunlöslichen, von dem zu züchtenden Einkristall verschiedenen Material besteht und deren Oberfläche mit einer mikrolithographisch erzeugten reliefartigen Struktur mit Strukturbreiten im Mikrometer- oder Submikrometerbereich versehen ist, wobei die Geometrie dieser Struktur mit der kristallographischen Geometrie der in der Aufwachszone vorliegenden Netzebene des zu züchtenden Einkristalls in einer Weise übereinstimmt, daß ein orientiertes Aufwachsen des Kristallmaterials auf die strukturierten Flächen der wasserunlöslichen Platte erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Keimträger eingesetzt wird, dessen Mikrostruktur ein erstes Grabensystem darstellt, das aus zueinander und zu zwei Kanten der Platte parallel angeordneten Gräben besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Keimträger eingesetzt wird, dessen Mikrostruktur zusätzlich zum ersten Grabensystem ein zweites Grabensystem enthält, wobei das zweite Grabensystem senkrecht zum ersten angeordnet ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Keimträger eingesetzt wird, dessen mikrostrukturierte Oberfläche zusätzlich ganzflächig aufgeraut ist, wobei die Rautiefe klein ist gegenüber der Relieftiefe der Mikrostruktur.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Züchtung von Einkristallen der KDP-Gruppe aus wäßrigen Lösungen, vorzugsweise nach dem Temperatursenkverfahren, bei dem gelöstes Kristallmaterial infolge einer durch Temperaturniedrigung erreichten Übersättigung der wäßrigen Lösung aus dieser einkristallin auf einem Keimträger aufwächst. Unter der Bezeichnung KDP-Gruppe werden erfindungsgemäß außer dem Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) selbst alle zum KDP isomorphen Phosphate und Arsenate verstanden, in denen Kalium durch Ammonium, Rubidium oder Cäsium oder aber Wasserstoff durch Deuterium ausgetauscht ist. Große Bedeutung im optischen Präzisionsgerätebau besitzen insbesondere die KDP-, ADP (Ammonium dihydrogenphosphat)- und DKDP (Kaliumdideuteriumphosphat)-Einkristalle. Sie dienen als Ausgangsmaterial für die Fertigung von elektrooptischen und nichtlinear optischen Bauelementen, von Polarisationsprismen und Analysatorkristallen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Einkristalle des KDP-Typs aus wäßrigen Lösungen des jeweiligen Kristallmaterials zu züchten, wobei die zur Kristallisation erforderliche Übersättigung der Lösung in der Regel durch Temperaturniedrigung herbeigeführt wird, aber auch durch Lösungsmittelverdunstung erreicht werden kann. Das auskristallisierende Material wächst dabei einkristallin an in die Lösung eingebrachten Keimkristallplatten auf, welche aus zuvor gezüchteten Einkristallen des gleichen Materials mit einer bestimmten kristallographischen Orientierung herausgeschnitten sind.

Bei der Züchtung dieser Einkristalle nach dem bekannten Temperatursenkverfahren z. B. wird zunächst eine heißgesättigte wäßrige Lösung des gewünschten Kristallmaterials hergestellt, in welche dann die Keimkristalle eingesetzt werden. Anschließend wird die Temperatur der Lösung um definierte Beträge langsam gesenkt. Das freiwerdende Kristallmaterial setzt sich an den Keimplatten ab. Die Ermittlung und Einstellung der optimalen Abkühlungsgeschwindigkeit (typischer Wert: 0,1 K/d) wird heute größtenteils bereits automatisch vorgenommen.

Um makroskopisch große, homogene Einkristalle vom KDP-Typ herstellen zu können, ist es auf Grund des Wachstumsmechanismus dieser Kristalle notwendig, von Keimkristallen von ganz bestimmter kristallographischer Orientierung auszugehen.

Die Einkristalle der KDP-Gruppe, deren kristallographische Form aus einem tetragonalen Prisma und einer tetragonalen Dipyramide zusammengesetzt ist, wachsen bekanntlich auf einem Keim beliebiger Ordnung stets in Richtung der c-Achse. Im Falle der Verwendung der Pyramidenfläche als Keim bzw. von sogenannten diagonalen Keimplatten erhält man theoretisch ein einwandfreies Kristallwachstum ohne Trübung; in der Praxis hat sich aber gezeigt, daß bereits kleinste Fehlorientierungen der Keimflächen und andere Effekte zu gravierenden Wachstumsstörungen führen können, so daß die Verwendung der so gezüchteten Einkristalle als optische Bauelemente oft nicht mehr möglich ist.

Bei Verwendung von Keimplatten, die senkrecht zur c-Achse geschnitten wurden, also der (001)-Netzebene entstammen, müssen sich erst die natürlichen Wachstumsflächen herausbilden. Während dieser Anwachsphase entstehen mikroskopische kleine Pyramiden, die erst viel später zu einem einheitlichen, optisch homogenen Körper zusammenwachsen. Die so entstandenen inneren Kappen, ebenso die sich unmittelbar an diese Kappen anschließenden Kristallbereiche, sind für die Herstellung von Bauelementen oder Keimkristallen ungeeignet. Von den inneren Kappen weiter entfernt liegende Kristallbereiche weisen jedoch meist eine höhere optische Qualität auf, als sie im Falle der Verwendung von Pyramidenflächen oder Diagonalplatten als Kristallkeim erreicht wird.

Zur Gewinnung von Keimkristallen der entsprechenden kristallographischen Orientierung für die Herstellung weiterer Einkristalle müssen bereits gezüchtete Einkristalle wieder zerschnitten werden. Der dadurch eintretende Verlust an der Gesamtausbeute kann 10% und mehr betragen.

Hinzu kommt das Problem der Herstellung von Keimen mit dem erforderlichen Querschnitt, wenn Kristalle einer bestimmten Substanz erstmals gezüchtet werden sollen. Ein langwieriger Prozeß der Züchtung, Auswahl der besten Proben für Keimkristalle, erneute Züchtung und Selektion usw. macht sich erforderlich.

Allgemein sind der Größe der zu züchtenden Einkristalle enge Grenzen gesetzt, da sie von der jeweiligen Keimkristallgröße abhängt, die sich wiederum aus dem realisierten Querschnitt des jeweils zugrundeliegenden, ebenfalls gezüchteten Einkristalls ergibt.

Als problematisch erweist sich auch der Vorgang des Einsetzens der Keimkristalle in die gesättigte Lösung. Die Lösung darf nicht, bzw. nur ganz gering übersättigt sein, da sich sonst auf der Keimoberfläche Parasit-Kristalle anlagern, die zu erheblichen Wachstumsstörungen des Kristalls führen. Sie darf aber nicht untersättigt sein, da sich die Kristalle sonst an- oder gar auflösen würden. Aus diesem Grunde muß eine exakte Einstellung der Sättigungstemperatur der Lösung vorgenommen werden.

Das Einstellen der Sättigungstemperatur ist ein langwieriger Prozeß. Üblich sind z. B. Verfahren, bei denen Testkeimkristalle von z. B. 10 mm × 10 mm Querschnitt gewogen, der Lösung ausgesetzt und nochmals gewogen werden. Erst wenn sich die korrigierte Temperatur in der Lösung eingestellt hat, kann ein neuer Testkeim-Versuch durchgeführt werden.

Der eigentliche Schwachpunkt bei der Herstellung großer Einkristalle vom KDP-Typ ist jedoch das Einsetzen der Keimkristalle in die gesättigte Lösung. Bekanntlich sind diese Kristalle gegenüber plötzlichen Temperaturänderungen sehr empfindlich. Sie reagieren darauf mit der Bildung von Rissen und Sprüngen, die den Keim für die weitere Kristallzucht unbrauchbar machen. Deshalb ist es notwendig, die Keimkristalle vor dem Einsetzen in die Lösung vorsichtig zu tempern, wobei die bereits auf eine Halterung montierten Keime in einer separaten Vorrichtung allmählich auf die Temperatur der Lösung gebracht werden. Danach überführt man die Keimkristalle zusammen mit der Halterung in das eigentliche Zuchtgefäß. Dabei ist es unumgänglich, daß die Keime kurzzeitig dem Klima des Kristallzuchttraumes und damit einem Temperatursturz von z. B. 30° ausgesetzt sind, was zur Folge hat, daß es trotz aller Vorsicht hin und wieder zu mechanischen Sprüngen und damit zu weiteren Ausbeuteverlusten kommen kann.

Ferner ist aus der Halbleitertechnologie die sogenannte Graphoepitaxie bekannt, die zuweilen dann angewendet wird, wenn dünne Halbleiterschichten aus der Dampfphase, z. B. nach dem CVC (Chemical-Vapor-Deposition)-Verfahren, auf einem amorphen Substrat abgeschieden werden sollen.

Unter Graphoepitaxie wird ein Verfahren verstanden, bei dem eine kristalline Schicht auf einem amorphen Substrat aufgebracht wird, wobei das Substrat zuvor „künstlich“, z. B. fotolithographisch, strukturiert wurde. Dabei muß die Struktur der Substratoberfläche in ihrer Geometrie weitgehend mit der Geometrie der aufwachsenden Netzebene der Schicht übereinstimmen. Die technologische Hauptschwierigkeit bei der Realisierung solcher Schichten besteht darin, daß sich auf amorphen Substraten allenfalls sehr feinkörnige polykristalline oder aber amorphe Halbleiterfilme abscheiden, die anschließend durch eine Wärmebehandlung z. B. zwischen 500°C und 1000°C, etwa durch Laser-Scanning, rekristallisiert werden müssen. Dabei dient die Graphoepitaxie lediglich der Unterstützung des Rekristallisationsprozesses, um z. B. mit niedrigeren Prozeßtemperaturen auszukommen und/oder um größere einkristalline Bereiche in der Schicht zu erhalten. In der Kristallzüchtung aus wäßriger Lösung ist die Graphoepitaxie bislang nur gelegentlich angewendet worden, um mikroskopisch kleine Kristallite abzuscheiden, und zwar mit dem Ziel, deren Keimbildungsmechanismus zu studieren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, den technologischen und Zeitaufwand bei der Herstellung von großen, optisch homogenen Kristallen von KDP-Typ bei gleichzeitiger Erhöhung der Gutsausbeute zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technologisch gut handhabbares, einfaches Verfahren zu schaffen, bei dem ein makroskopischer, homogener Einkristall auf einem Keimträger aufwächst, bei dem die Größe des zu züchtenden Einkristalls weder durch separat zu züchtende Keimkristalle begrenzt wird noch die Gefahr des AuflöSENS der Keime in einer untersättigten Lösung des Kristallmaterials besteht.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Züchtung von Einkristallen der KDP-Gruppe aus wäßrigen Lösungen, vorzugsweise nach dem Temperatursenkverfahren, bei dem gelöstes Kristallmaterial infolge einer durch Temperatursenkung erreichten Übersättigung der wäßrigen Lösung aus dieser einkristallin auf einem Keimträger aufwächst, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Keimträger bei einer beliebigen Konzentration der wäßrigen Lösung eine Platte eingebracht wird, welche aus einem wasserunlöslichen, von dem zu züchtenden Einkristall verschiedenen Material besteht und deren Oberfläche mit einer mikrolithographisch erzeugten reliefartigen Struktur mit Strukturbreiten im Mikrometer- oder Submikrometerbereich versehen ist, wobei die Geometrie dieser Struktur mit der kristallographischen Geometrie der in der Aufwachszone vorliegenden Netzebene des zu züchtenden Einkristalls in einer Weise übereinstimmt, daß ein orientiertes Aufwachsen des Kristallmaterials auf die strukturierten Flächen der wasserunlöslichen Platte erfolgt. Es ist vorteilhaft, wenn ein Keimträger eingesetzt wird, dessen Mikrostruktur ein erstes Grabensystem darstellt, das aus zueinander und zu zwei Kanten der Platte parallel angeordneten Gräben besteht.

Weiterhin ist von Vorteil, wenn eine Platte verwendet wird, deren Mikrostruktur ein zweites, senkrecht zum ersten Grabensystem angeordnetes Grabensystem erhält.

Es ist außerdem vorteilhaft, wenn ein Keimträger verwendet wird, dessen mikrostrukturierte Oberfläche zusätzlich infolge einer weiteren Ätzbehandlung ganzflächig aufgeraut ist und zwar mit einer Relieftiefe, die klein gegenüber der Rauhtiefe der Mikrostruktur ist.

Erfindungsgemäß werden aus zuvor gezüchteten Einkristallen gewonnene Keimplatten in (001)-Orientierung durch wasserlösliche, vorzugsweise aus Glas bestehende Keimplatten ersetzt, deren mikrolithographisch erzeugte Oberflächenstruktur einen Wachstumsmechanismus des aufwachsenden Kristallmaterials verursacht, der mit dem Wachstumsmechanismus von KDP beim Aufwachsen auf natürlichen KDP-Platten mit (001)-Orientierung weitgehend übereinstimmt, so daß ein orientiertes Aufwachsen des Keimmaterials auf die strukturierten Flächen der wasserunlöslichen Platte erfolgt.

Wie auch bei Verwendung von natürlichen Keimen entsteht aufgrund des für diese Einkristalle spezifischen Wachstumsmechanismus in der Nähe der Keimplatten zunächst eine kristallographisch stark gestörte Anwachszone in Form einer sog. Kappe, wobei die aus den Kappen austretenden Versetzungen aber im Verlaufe des weiteren Kristallwachstums aus dem Einkristall austreten, so daß sich schließlich ein perfekter Kristall herausbildet.

Die Anwendung der Graphoepitaxie, mit deren Hilfe den Kristalliten im Anwachsstadium die notwendige Vororientierung gegeben wird, erlaubt dabei, auf perfekte Keimkristalle zu verzichten. Dadurch gelingt es, makroskopisch große Einkristalle zu züchten, deren Größe lediglich durch das maximal bearbeitbare Format in dem jeweils verwendeten Mikrolithographiegerät zur Strukturierung der Keimplatten begrenzt wird und nicht durch die Größe von vorher zu züchtenden Einkristallen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wesentliche Vereinfachung der unmittelbaren Vorbereitungsphase der Kristallzüchtung erreicht. Der Einsatz von wasserunlöslichen Keimplatten gestattet es, auf die langwierige Prozedur der Einstellung der genauen Sättigungstemperatur zu verzichten.

Die Keimplatten werden einfach in eine durch Temperaturerhöhung untersättigte Lösung des Kristallmaterials eingebracht, wonach die Temperatur der Lösung zunächst relativ schnell bis in die Nähe des Sättigungspunktes erniedrigt und anschließend nach einem konventionellen Temperatursenkprogramm kontinuierlich weiter verringert wird. Auf diese Weise wird auch der kritische Schritt des Überführens der getemperten Keime in die gesättigte Lösung umgangen.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch auf die Züchtung von Einkristallen mit ähnlichem Wachstumsmechanismus wie dem des KDP aus wäßrigen oder auch aus nichtwäßrigen Lösungen ausgedehnt werden.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Für die Züchtung von KDP-Einkristallen aus wäßriger Lösung nach dem Temperatursenkverfahren werden zuvor Keimträger hergestellt. Dazu wird eine Glasplatte, z. B. des Formats 100 mm × 100 mm × 5 mm, einseitig mit einem Fotoresist beschichtet, der nun in an und für sich bekannter Weise auf fotolithographischem Wege mit einer Mikrostruktur versehen wird. Durch eine geeignete Ätztechnologie wird diese Mikrostruktur auf den Glaskörper übertragen, so daß die Oberfläche der Glasplatte ein entsprechendes Grabensystem erhält. Als Mikrostruktur kann z. B. ein Gitter gewählt werden, das aus zueinander und zu zwei Kanten der Platte parallel angeordneten Gräben besteht. Die Gitterkonstante dieses Grabensystems kann 1,8 µm betragen, wobei die Breite der Gräben 0,9 µm und die Breite der Stege zwischen den Gräben ebenfalls 0,9 µm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Glasplatte auch beiderseitig strukturiert sein.

In einer für die Durchführung des Temperaturverfahrens vorgesehenen Kristallzüchtapparatur mit entsprechendem Nutzvolumen wird zunächst eine wäßrige KDP-Lösung hergestellt, die soviel gelöstes KDP-Material enthält, daß sie erst bei 50°C ihre Sättigungstemperatur erreicht. Nach Erhitzen der Lösung auf etwa 57°C wird in die nun relativ stark untersättigte Lösung der mikrostrukturierte Keimträger eingebracht. Die Temperatur der KDP-Lösung kann nun auf einen Wert, der etwa über der Sättigungstemperatur liegt, relativ schnell abgekühlt werden. Die weitere Verringerung der Temperatur erfolgt in definierten kleinen Schritten nach einem konventionellen Temperatursenkprogramm. Mit Erreichen der Sättigungstemperatur bei etwa 50°C beginnt der Kristallisationsprozeß.

Das exakte Bestimmen der Sättigungstemperatur, wie es zum Einbringen von wasserlöslichen, aus einem KDP-Einkristall herausgeschnittenen Keimplatten erforderlich wäre, kann erfindungsgemäß entfallen.

Selbstverständlich können auch mehrere wasserunlösliche mikrostrukturierte Keimträger in ein und dasselbe Kristallzüchtgefäß zur gleichzeitigen Herstellung mehrerer Kristalle vom KDP-Typ eingebracht werden.