



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 48 964 A1 2004.04.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 48 964.5

(22) Anmeldetag: 14.10.2002

(43) Offenlegungstag: 22.04.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C30B 29/38  
C30B 23/00

(71) Anmelder:

Bickermann, Matthias, Dr.-Ing., 90453 Nürnberg,  
DE

(72) Erfinder:

Epelbaum, Boris, Dr.-Ing., 91058 Erlangen, DE;  
Bickermann, Matthias, Dr., 90453 Nürnberg, DE;  
Winnacker, Albrecht, Prof. Dr.rer.nat., 91054  
Erlangen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

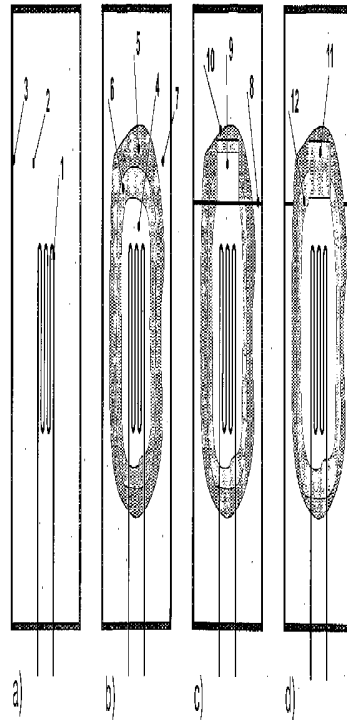
(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Sublimationszüchtung von Aluminiumnitrid-Einkristallen**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Sublimationszüchtung von Aluminiumnitrid-Einkristallen.

In den bisher bekannten Verfahren ist es nicht möglich, Aluminiumnitrid-Einkristalle mit großen Abmessungen und einer für die Halbleitertechnik ausreichenden Reinheit bzw. geeigneten Zusammensetzung effektiv herzustellen, weil kein geeigneter Werkstoff für einen Züchtungstiegel zur Verfügung steht.

Die Sublimation erfolgt in einem Züchtungsraum, der von Aluminiumnitrid AlN selbst begrenzt und abgeschlossen wird. Hierzu wird in einem Hochtemperaturschritt mittels Heizelementen (1) ein Hohlraum (4) in einem mit AlN-Pulver (2) gefüllten Behälter (3) erzeugt. Der Hohlraum wird sodann vergrößert (9) und eine Keimscheibe (10) eingebaut. In einem zweiten Hochtemperaturschritt wächst der AlN-Einkristall (11) auf der Keimscheibe (10) in den erweiterten Hohlraum hinein.

AlN-Kristalle besitzen aufgrund ihrer physikalischen und elektrischen Eigenschaften Einsatzmöglichkeiten in vielen Anwendungsgebieten der Elektronik und Halbleitertechnik, insbesondere als bevorzugtes Substratmaterial für Halbleiterbauelemente auf der Basis von Gruppe-III-Nitriden, aber auch als Halbleitermaterial für Hochspannungs- und Hochleistungsbaulemente sowie als Werkstoff für Oberflächenwellenfilter mit erweiterter Bandbreite.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kristallen aus Aluminiumnitrid AlN durch Sublimation und teilweiser Zersetzung von Aluminiumnitrid-Pulver. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Herstellung von Aluminiumnitrid-Volumeneinkristallen mit hoher Reinheit, die für die Anwendung in der Halbleitertechnik geeignet sind.

### Stand der Technik

[0002] Kristalle aus Aluminiumnitrid AlN besitzen aufgrund ihrer physikalischen und elektrischen Eigenschaften Einsatzmöglichkeiten in vielen Anwendungsgebieten der Elektronik und Halbleitertechnik. AlN besitzt eine große Bandlücke von etwa 6,2 eV, eine hohe Durchbruchfeldstärke von etwa 1,5 MV/cm und eine hohe Wärmeleitfähigkeit von etwa 2,85 W/m·K und ist somit sehr gut als Halbleitermaterial für Hochspannungs- und Hochleistungsbauelemente geeignet. Die Bandbreite von Oberflächenwellenfiltern aus Lithiumtantalat LiTaO<sub>3</sub> kann durch den Einsatz des Werkstoffes AlN aufgrund dessen hoher piezoelektrischen Konstante und dessen hoher Schallgeschwindigkeit wesentlich erweitert werden. Mit AlN entsteht somit die Möglichkeit, verbesserte Frequenzfilter einzusetzen, wie sie für die Informationstechnologie benötigt werden.

[0003] Aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit, Transparenz im sichtbaren und im nahen ultravioletten Wellenlängenbereich sowie der Möglichkeit, sowohl n- als auch p-leitendes AlN durch Dotierung herzustellen, kann AlN als vorteilhaftes Substratmaterial für Halbleiterbauelemente auf der Basis von Gruppe-III-Nitriden (Aluminiumnitrid AlN, Galliumnitrid GaN und Indiumnitrid InN sowie deren Legierungen wie z.B. Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N, Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N und Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N) gelten. Diese Gruppe-III-Nitride werden benutzt oder erforscht für die Herstellung von Leuchtdioden (LEDs), optischen Detektoren für den ultravioletten Wellenlängenbereich sowie blauen oder ultravioletten LASERn zur Verwendung für optische Speichermedien mit hoher Aufzeichnungsdichte wie CD (Compact Disc) und DVD (Digital Versatile Disc), in der Medizintechnik und in der Projektions- und Anzeigetechnik. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für AlN-Kristalle mit hohem Marktpotenzial bestehen in der Hochleistungs-, Hochfrequenz- und Hochtemperaturelektronik, in der Optoelektronik sowie bei Filtern in der optischen Datenübertragung und für Funk-, Mikrowellen- und Radarfrequenzen.

[0004] Nach dem Stand der Technik werden Gruppe-III-Nitride auf einkristallinen Substraten zumeist aus Siliziumkarbid SiC oder Aluminiumoxid (Saphir) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaktisch aufgebracht. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten und dem unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schichtmaterial sowie der

schlechten Wärmeleitfähigkeit des Substrates im Falle des Saphirs besitzen die aufgetragenen Schichten zumeist hohe innere Spannungen und damit eine hohe Defektdichte. Die Verwendung von AlN-Substraten kann zu einer Verbesserung der kristallinen Qualität der aufgetragenen Schichten führen. Der Unterschied in den Gitterkonstanten geeigneter kristallographischer Flächen, bezogen auf GaN als Schichtmaterial, ist im Falle des AlN deutlich geringer als derjenige bei Verwendung von SiC bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Er nimmt weiter ab, wenn an Stelle von GaN Legierungen von Gruppe-III-Nitriden mit höherem Aluminiumgehalt als Schichtmaterial eingesetzt werden.

[0005] Unter Bezugnahme auf das wohlbekannte Herstellungsverfahren von Siliziumkarbid SiC (beschrieben durch Jan Anthony Lely, Deutsches Patent DE 1039045; Günther Ziegler, Deutsches Patent DE 3230727; Donovan L. Barrett und andere, US-amerikanisches Patent US 5968261) ist bekannt, dass die effektive Herstellung von Volumeneinkristallen durch Sublimation und teilweiser Zersetzung des Ausgangsmaterials (Sublimationszüchtung) erfordert, dass der Partialdampfdruck der Spezies, die sublimiert bzw. kondensiert werden sollen, im Zuchtungsraum zwischen 1 mbar und 100 mbar gehalten wird, dass die Temperaturgradienten in diesem Zuchtungsraum bestimmte Obergrenzen nicht überschreiten und dass der Gasfluss im Zuchtungsraum moderat laminar erfolgt. Dies bedeutet, dass der Zuchtungsraum auf einer Temperatur (Zuchtungsraumtemperatur) gehalten werden muss, die den zur Sublimation benötigten Partialdampfdruck erzeugt, und dass der Zuchtungsraum begrenzende Tiegel hitzebeständig, chemisch inert in Bezug auf die sublimierten Spezies bzw. das zu sublimierende Material sowie ausreichend gasdicht sein muss. Die chemische Inertheit des Tiegels ist besonders bedeutend, wenn hochreine Kristalle hergestellt werden sollen, wie sie für die Anwendung in der Halbleitertechnik benötigt werden.

[0006] Es ist bekannt, dass AlN erst bei Temperaturen von mehr als etwa 2000°C durch Dissoziation in gasförmiges Aluminium und gasförmigen Stickstoff einen für die Sublimation ausreichenden Partialdampfdruck besitzt. Deshalb ist es schwierig, ein geeignetes Tiegelmateriale für die Sublimationszüchtung von AlN zu finden. Dieses Problem wird ausführlich von G. A. Slack und T. F. McNelly beschrieben (G. A. Slack und T. F. McNelly, *Journal of Crystal Growth*, Band 34 (1976), Seiten 263 bis 279; G. A. Slack und T. F. McNelly, *Journal of Crystal Growth*, Band 42 (1977), Seiten 560 bis 563; G. A. Slack, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Band 512 (1998), Seiten 35 bis 40), die Wolfram W als das einzige Material beschreiben, das den bei der Sublimation von AlN entstehenden Spezies für die Dauer eines Züchtungsvorganges von etwa 100 Stunden widerstehen kann. G. A. Slack und T. F. McNelly beschreiben jedoch, dass auch Wolfram als Tiegelmateriale während der Sublimationszüchtung von AlN ei-

ner spezifischen intergranularen Erosion unterliegt, die die Gasdichtheit und die Integrität des Wolframtiegels beeinträchtigen und zum Austritt von Aluminiumdampf aus dem Tiegel führen kann. Deshalb können AlN-Einkristalle auf diesem Wege nur mit einer sehr geringen Wachstumsrate hergestellt werden.

[0007] Es sind weiter Versuche bekannt, einen zur Sublimation von AlN geeigneten Tiegel aus den Werkstoffen Graphit, Siliziumkarbid SiC bzw. Bornitrid BN oder Kombinationen dieser Werkstoffe herzustellen und einzusetzen (beschrieben durch C. M. Balkas, Z. Sitar, T. Zheleva, L. Bergman, R. Nemanich und R. F. Davis, Journal of Crystal Growth, Band 179 (1997), Seiten 363 bis 370; R. Schlessler und Z. Sitar, Journal of Crystal Growth, Band 234 (2002) Seiten 349 bis 353; C. E. Hunter, US-amerikanisches Patent US 5858086; C. E. Hunter, US-amerikanisches Patent US 5972109; C. E. Hunter, US-amerikanisches Patent US 6296956). Alle diese Werkstoffe können Mischkristalle mit den bei der Sublimationszüchtung von AlN auftretenden Spezies bilden. Somit ist es nicht möglich, unter Verwendung eines Tiegels aus diesen Werkstoffen hochreine Kristalle herzustellen, wie sie für die Anwendung in der Halbleitertechnik benötigt werden. Um eine Kontamination des wachsenden AlN-Kristalls durch das Tiegelmaterial sowie eine Beschädigung des Tiegels zu vermeiden, wird in den oben genannten Publikationen eine Züchtungstemperatur von weniger als etwa 2000°C empfohlen, die aber nicht ausreichend ist, um AlN-Volumeneinkristalle mit einer ausreichender Wachstumsrate herzustellen.

[0008] Mit den bekannten Verfahren ist es also nicht möglich, AlN-Kristalle mit großen Abmessungen und einer für die Halbleitertechnik ausreichenden Reinheit bzw. geeigneten Zusammensetzung effektiv herzustellen.

#### Aufgabenstellung

[0009] Das oben beschriebene Problem wird nun erfindungsgemäß gelöst, indem die Sublimation in einem Züchtungsraum erfolgt, der von Aluminiumnitrid selbst begrenzt und abgeschlossen wird, d.h. die Züchtung von AlN-Kristallen erfolgt ohne Benutzung eines Tiegels (Behälters) aus einem anderen Material als AlN.

[0010] Aluminiumnitrid in ausreichend hoher Reinheit ist kommerziell ausschließlich in Form eines feinen, losen Pulvers mit Korngrößen zwischen 1 µm und 50 µm verfügbar. AlN-basierte Keramik, aus der gasdichte Bauteile wie z.B. Tiegel und Röhren hergestellt werden können (F. Aldinger und andere, Deutsches Patent DE 3248103), enthält signifikante Mengen an Sinterhilfsmitteln wie z.B. Yttriumoxid Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ist deshalb nicht für die Herstellung von AlN-Kristallen mit hoher Reinheit, wie sie für die Anwendung in der Halbleitertechnik benötigt werden, geeignet.

[0011] Zur Erläuterung der Erfindung wird auf **Abb. 1** Bezug genommen, in der ein Ausführungs-

beispiel einer Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung schematisch veranschaulicht ist.

[0012] In der in **Abb. 1** dargestellten Ausführungsform einer Anordnung zur Sublimationszüchtung von AlN-Einkristallen nach der Erfindung wird der Züchtungsraum von einer dichten Schicht aus reinem AlN begrenzt und abgeschlossen. Diese dichte Schicht wird gebildet, indem eine Anordnung von einem oder mehreren Heizelementen **1**, bestehend aus einem hitzebeständigen Material wie z.B. Molybdän Mo, Wolfram W, Rhenium Re, Osmium Os oder deren Legierungen in hochreines AlN-Pulver **2** eingebettet wird, das sich in einem Behälter **3** befindet (**Abb. 1a**), und anschließend in einer Atmosphäre bestehend aus hochreinem Stickstoff N<sub>2</sub> oder einem Gemisch aus Stickstoff N<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub> zusammen mit dem Pulver auf eine für den Sublimationsvorgang geeignete Temperatur, die normalerweise zwischen 1900°C und 2500°C liegt, gebracht wird. Indem die Anordnung von Heizelementen geeignete radiale Temperaturgradienten im AlN-Pulver **2** erzeugt, wird ein Hohlraum **4** um die Anordnung von Heizelementen geschaffen (**Abb. 1b**). Die Begrenzung dieses Hohlraumes besteht aus zwei Schichten, wenngleich sich diese nicht klar voneinander abgrenzen lassen: Die äußere Schicht **5** ist praktisch dicht und bewirkt damit die Begrenzung und ausreichend gasdichte Abschließung des Hohlraumes, die innere, dem Hohlraum zugewandte Schicht **6** ist relativ porös und besitzt eine kolumnare Struktur aus Körnern, die entlang der Temperaturgradienten, d.h. in radialer Richtung ausgerichtet sind. Der Sublimationsvorgang bewirkt eine Reinigung des Ausgangsmaterials, welche vor allem im Hinblick auf die Verunreinigung des als Ausgangsmaterials eingesetzten AlN-Pulvers mit Sauerstoff bedeutsam ist. Diese Reinigung entsteht durch Rekristallisation von AlN, d.h. Kornvergrößerung und Verdichtung. Eine Kontamination des Materials mit dem Behälter wird vermieden, da sich dieser bei einer relativ niedrigen Temperatur befindet, weil er vom Hohlraum und von der Anordnung von Heizelementen durch das restliche AlN-Pulver **7** getrennt ist. Dieses Pulver zwischen der den Hohlraum begrenzenden Schichten und den Wänden des Behälters zeigt keine sichtbare Veränderung, woraus sich ableiten lässt, dass hier die Temperatur 1900°C nicht überschreitet. Wenn diese Pulverschicht, die als Hitzeschild wirkt, eine ausreichende Dicke besitzt, kann der Behälter **3** aus üblichen hitzebeständigen Materialien wie Quarzglas, Aluminiumoxid-basierter Keramik oder Aluminiumnitrid-basierter Keramik aufgebaut sein.

[0013] Nach der Bildung eines ausreichenden Hohlraumes **4** wird der Behälter **3** mit dem innenliegenden Hohlraum auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend durch mechanische Bearbeitung wie z.B. Sägen entlang der Trennlinie **8** in zwei Teile getrennt. Im oberen Teil wird der Hohlraum durch mechanische Bearbeitung vergrößert, so dass ein Züchtungsraum

**9** entsteht, und eine Keimscheibe **10** wird im Züchtungsraum angebracht und befestigt (**Abb. 1c**). Die Keimscheibe besteht dabei aus einem oder mehreren Keimkristallen aus AlN oder SiC, aus einer Scheibe aus einem hitzebeständigen und geeigneten Material wie z.B. Wolfram W, oder aus einer kombinierten Anordnung dieser Werkstoffe. Die so präparierten Teile werden anschließend wieder mit möglichst kleinem Spiel zusammengefügt.

[0014] Im nächsten Schritt wird der Behälter mit dem innenliegenden Züchtungsraum und der Keimscheibe auf die gewünschte Züchtungstemperatur gebracht. Durch die Erzeugung geeigneter Temperaturgradienten für den Sublimationsvorgang von AlN wächst mindestens ein AlN-Volumenkristall **11** auf der Keimscheibe **10** auf und in den Züchtungsraum hinein (**Abb. 1d**). Die den Züchtungs- und Hohlraum begrenzende Schicht **12** dient dabei als Ausgangsmaterial für den Sublimationsprozess. Da während der Bildung des Hohlraumes die Oberfläche des Ausgangsmaterials signifikant herabgesetzt und zusätzlich gereinigt wurde, ist die Verunreinigung dieser begrenzenden Schichten mit Sauerstoff deutlich reduziert. Außerdem wird die unvermeidliche Sauerstoffaufnahme durch Oxidation der Oberfläche bei Kontakt mit der Raumluft während der mechanischen Bearbeitung und Vergrößerung des Hohlraumes vermindert.

[0015] Es ist bekannt, dass die Verdampfung bzw. Zersetzung von Pulvern aus Gruppe-III-Nitriden durch die Anwesenheit von Sauerstoff, Kohlenstoff oder beiden Elementen unterstützt wird, und dass hierdurch der Gastransport im Züchtungssystem beschleunigt werden kann (M. Tanaka und K. Sogabe, Europäisches Patent EP 0811708). Jedoch führt dieses Verfahren während der Kristallzüchtung zu einer steten Desorption von Sauerstoff von der Oberfläche des wachsenden Kristalls. Dies kann zu Instabilitäten auf der Wachstumsoberfläche sowie zu unerwünschtem polykristallinem Wachstum führen. Zusätzlich können sich Sauerstoff und Kohlenstoff in den AlN-Kristall einbauen und dort die elektrischen Eigenschaften unerwünscht beeinflussen. Folglich sollte die unkontrollierte Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Kohlenstoff während der Züchtung vermieden werden.

[0016] In einer weiteren, besonders vorteilhaften Anordnung zur Durchführung der Erfindung wird anstelle einer Anordnung von Heizelementen **1** eine Anordnung von zwei oder mehr Heizelementen verwendet, die das Trennen des Behälters (**Abb. 1c**) ohne Zerstörung der Heizelemente ermöglichen.

[0017] In einer weiteren, besonders vorteilhaften Anordnung zur Durchführung der Erfindung wird der Behälter mit dem innenliegenden Züchtungsraum **9** und der Keimscheibe **10** (**Abb. 1c**) in zwei Prozessschritten auf die gewünschte Züchtungstemperatur gebracht. In dem ersten Prozessschritt wird das obere Heizelement, welches der Keimscheibe am nächsten liegt, mit mehr Heizleistung versorgt als die ande-

ren Heizelemente. Damit wird ein geeigneter Temperaturgradient im Züchtungsraum erzeugt, so dass sich die Keimscheibe **10** auf einer höheren Temperatur befindet als die begrenzenden Schichten **12** des Züchtungsraumes. Dieser Schritt dient zur Vorreinigung der Keimscheibe, da hierdurch die Scheibe bzw. die Keimkristalle von adsorbierten Verunreinigungen und eventueller Oberflächenverschmutzung befreit werden. Wenn die Oberfläche der Keimscheibe die gewünschte Sublimationstemperatur erreicht hat, wird die Heizleistung für die weiter unten liegenden Heizelemente erhöht und damit der Temperaturgradient im Züchtungsraum invertiert. Auf diese Weise werden die geeigneten Temperaturgradienten für den Sublimationsvorgang von AlN geschaffen, die nötig sind, um einen ausreichenden Materialtransport von den begrenzenden Schichten des Züchtungsraumes zur Keimscheibe zu gewährleisten, damit sich mindestens ein AlN-Volumenkristall **11** auf der Keimscheibe bilden und in den Züchtungsraum hineinwachsen kann (**Abb. 1d**).

[0018] In einer weiteren, besonders vorteilhaften Anordnung zur Durchführung der Erfindung wird anstelle des hochreinen AlN-Pulvers **2** (**Abb. 1a**) eine Mischung von hochreinem AlN-Pulver und eine geeigneten Menge an geeigneten Verbindungen, die mindestens ein Element enthalten, das mindestens eine elektrisch aktive Störstelle in Aluminiumnitrid besitzt, wie z.B. Silizium Si, Magnesium Mg, Germanium Ge, Selen Se, Quecksilber Hg, Eisen Fe, Sauerstoff O, Kohlenstoff C, verwendet. Indem die in dieser Mischung enthaltenen Verbindungen unter Züchtungsbedingungen kontrolliert dissoziieren oder abdampfen, wird ein kontrollierter Einbau von elektrisch aktiven Fremdstoffen in den wachsenden AlN-Kristall erzielt, was zu einer Dotierung und der damit verbundenen Möglichkeit der Einstellung der elektrischen Eigenschaften des wachsenden AlN-Kristalls führt.

[0019] Die Durchführung der Erfindung kann in einem wohlbekannten Standardsystem zur Sublimationszüchtung von Hochtemperaturwerkstoffen erfolgen. Solch ein System beinhaltet eine vakuumdichte, z.B. mit Wasser gekühlten Kammer, in der sich der Behälter mit einer Anordnung von mindestens einem Heizelement, mindestens einem Kühlkanal und weiteren Strukturen, die die Steuerung und die Kontrolle der Temperaturen und Temperaturgradienten im Hohlraum, im Züchtungsraum sowie im wachsenden Kristall ermöglichen, befindet. Diesem Aufbau kann Heizleistung über die Heizelemente sowohl durch resistive (widerstandsbasierte) Heizung als auch durch induktive Heizung zugeführt werden.

[0020] Der Gesamtdruck in der Kammer wird von einem Regelventil, das zwischen der Kammer und einem Vakuum-Pumpensystem angebracht ist, gesteuert. Das Vakuum-Pumpensystem besteht dabei aus einer mechanischen Pumpe und einer Turbomolekularpumpe und ermöglicht es, den Systemdruck in der Kammer auf bis zu  $10^6$  mbar abzusenken. Der Gasfluss durch die Gasleitungen und somit auch die

Zusammensetzung der Atmosphäre in der Kammer wird durch Massenfluss-Steuergeräte gesteuert und kontrolliert. Das Gaszuleitungssystem kann dabei Gase, die als Trägergas wirken wie z.B. Argon Ar, Wasserstoff H<sub>2</sub> und Helium He, oder Gase, die zusätzlich als Materialquelle für die Sublimationszüchtung von AlN wirken, wie z.B. Stickstoff N<sub>2</sub> und Ammoniak NH<sub>3</sub>, bereitstellen. In letzterem Fall entsteht durch thermische Zersetzung von Ammoniak NH<sub>3</sub> aktiver atomarer Stickstoff, der mit den bei der Sublimationszüchtung gebildeten gasförmigen Al-Spezies reagieren und AlN bilden kann.

#### Ausführungsbeispiel

[0021] Es folgen weitere Anwendungsbeispiele von besonders vorteilhaften Anordnungen zur Durchführung der Erfindung.

#### Beispiel 1:

[0022] In der in **Abb. 2** dargestellten Ausführungsform einer Anordnung zur Sublimationszüchtung von AlN-Kristallen nach der Erfindung werden zwei Heizelemente **13**, **14** in der Form zylindrischer, hohler Rohre aus einer Wolfram-Rhenium-Legierung W/Re in einen zylindrischen Behälter **15** mit einem abnehmbaren Deckel **16**, beides aus AlN-basierter Keramik, platziert. Das restliche Volumen des Behälters wird mit reinem AlN-Pulver aufgefüllt. Der Behälter wird geschlossen und in ein Standardsystem zur Sublimationszüchtung von Hochtemperaturwerkstoffen, hier Reaktor genannt, eingebracht. Danach werden beide Heizelemente mittels induktiver Heizung auf eine Temperatur zwischen 2150°C und 2250°C unter einer Atmosphäre bestehend aus 95 Volumenprozent hochreinem Stickstoff und 5 Volumenprozent reinem Wasserstoff gebracht. Durch die Sublimation und Rekondensation des AlN-Pulvers bildet sich ein Hohlraum **17** aus, der die Heizelemente umschließt (**Abb. 2a**). Die Oberfläche des Hohlraumes besteht aus drei Schichten. Die innere, den Heizelementen zugewandte Schicht **18** besteht aus Kristallen von nadeliger Form, wobei die Nadeln nach dem Temperaturgradienten ausgerichtet sind und zwischen den Nadeln Hohlräume verbleiben. Es schließt sich ohne scharfen Übergang eine zweite Schicht **19** an, deren spezifische Dichte nahe bei dem theoretisch für AlN ermittelten Wert liegt und die aus dicht gepackten AlN-Kristallen mit einer Ausdehnung von jeweils zwischen 0,5 mm und 2 mm und gelblicher, bräunlicher oder beiger Farbe besteht. Die äußere Schicht **20**, die bis an den Behälter reicht, bleibt im Vergleich zum eingesetzten AlN-Pulver unverändert, sie besteht aus AlN-Kristallen mit Ausdehnung im Mikrometerbereich und besitzt eine weiße Farbe. Anschließend wird die Temperatur des Behälters auf Raumtemperatur abgesenkt, und der Behälter wird aus dem Reaktor entnommen.

[0023] Danach wird der Behälter in zwei Teile **21**, **22**

entlang der Linie **23** getrennt, ohne die beiden Heizelemente **13**, **14** zu beschädigen. In den oberen Teil **22** des Behälters wird ein Züchtungsraum **24** mittels eines hohlen Bornitrid- oder Diamantwerkzeugs geschaffen. Nach dem Trocknen der erhaltenen Tiegelteile wird ein Keimkristall **25** aus AlN oder SiC am oberen Ende des Züchtungsraumes unter Zuhilfenahme von Hilfsteilen **26** mechanisch befestigt. Diese Hilfsteile bestehen aus dichtem, hochreinem Aluminiumnitrid, welches aus der zweiten Schicht **19** aus dem Bereich des Behälters, der mittels des hohlen Bornitrid- oder Diamantwerkzeugs zur Schaffung des Züchtungsraumes herausgetrennt wurde, gewonnen wird. Anschließend werden beide Teile **21**, **22** des Tiegels wieder mit einer Passgenauigkeit von weniger als 0,5 mm zusammengefügt. Der abnehmbare Deckel **16** wird durch einen Deckel **27** mit einem vertikalen Kühlkanal **28** bei ansonsten gleichen Abmessungen ersetzt, und dieser Aufbau, im folgenden weiter als Behälter bezeichnet, wird wieder in den Reaktor eingebracht (**Abb. 2b**).

[0024] In einer Atmosphäre aus hochreinem Stickstoff wird der Behälter auf die Züchtungstemperatur, die zwischen 1900°C und 2500°C liegen kann, gebracht. Hier beginnt das Wachstum eines AlN-Kristalls **29** auf dem Keimkristall **25** aufgrund des von dem Kühlkanal erzeugten Temperaturgradienten. Bereits in einem sehr frühen Stadium während der Züchtung wird der durch die Trennung der Tiegelteile entstandene Spalt **23** mit dichtem AlN gefüllt bzw. überwachsen, so dass der Hohl- und Züchtungsraum im Behälter wieder annähernd gasdicht wird. Eine geringe Ausdiffusions- bzw. Gasaustauschrate bleibt erhalten, aber diese ist erwünscht, da sie die Gefahr des Bruches bzw. der Rissbildung der den Hohl- und Züchtungsraum begrenzenden Schichten **18**, **19** beim Aufheizen sowie beim Abkühlen vermindert. Abhängig von Systemdruck, Temperatur und Temperaturgradienten im Behälter bzw. im Züchtungsraum kann die Wachstumsgeschwindigkeit des AlN-Kristalls zwischen 0,01 mm/h und 2 mm/h betragen. Nach einer Züchtungszeit, die ausreichend für die Herstellung eines AlN-Kristalls in der gewünschten Ausdehnung von üblicherweise zwischen 20 mm und 25 mm Länge ist, wird die Temperatur des Behälters auf Raumtemperatur abgesenkt, und der Behälter wird aus dem Reaktor entnommen.

[0025] Schließlich wird der Behälter wiederum in zwei Teile entlang der Linie **23** getrennt, und der AlN-Kristall **29** wird mittels eines hohlen Bornitrid- oder Diamantwerkzeugs aus dem oberen Teil des Behälters herausgetrennt. Nun können alle Teile des Behälters erneut zur Sublimationszüchtung von AlN-Kristallen nach der Erfindung eingesetzt werden, wenn neues AlN-Pulver in den Hohl- und Züchtungsraum gefüllt und anschließend wie oben beschrieben sublimiert und zur Bildung eines Hohlraumes **17** rekondensiert wird, um den durch die Züchtung des AlN-Kristalls erfolgten Materialverlust auszugleichen.

## Beispiel 2:

[0026] In der in **Abb. 3** dargestellten Ausführungsform einer Anordnung zur Sublimationszüchtung von AlN-Kristallen nach der Erfindung werden zwei Heizelemente **30, 31** in der Form zylindrisch gewickelter, hohler Spulen (Korbspulen) aus Stangen bzw. Draht einer Wolfram-Rhenium-Legierung W/Re in einen zylindrischen Behälter **32** mit einem abnehmbaren Deckel **33**, beides aus AlN-basierter Keramik, platziert. Das restliche Volumen des Behälters wird mit reinem AlN-Pulver **34** aufgefüllt. Der Behälter wird geschlossen und in ein Standardsystem zur Sublimationszüchtung von Hochtemperaturwerkstoffen, hier Reaktor genannt, eingebracht. Dabei werden die Heizelemente mittels elektrischer Durchführungen und Kontaktflächen **35** mit einem resistiven Heizsystem verbunden. Danach werden beide Heizelemente auf eine Temperatur zwischen 2150°C und 2250°C unter einer Atmosphäre bestehend aus 95 Volumenprozent hochreinem Stickstoff und 5 Volumenprozent reinem Wasserstoff gebracht. Durch die Sublimation und Rekondensation des AlN-Pulvers bildet sich in analoger Weise zu Beispiel **1** ein Hohlraum **36** aus, der die Heizelemente umschließt (**Abb. 3a**). Anschließend wird die Temperatur des Behälters auf Raumtemperatur abgesenkt, und der Behälter wird unter Trennung der elektrischen Verbindungen zum resistiven Heizsystem aus dem Reaktor entnommen.

[0027] Danach wird der Behälter in zwei Teile **37, 38** entlang der Linie **39** getrennt, ohne die beiden Heizelemente **30, 31** zu beschädigen. In den oberen Teil **38** des Behälters wird in analoger Weise zu Beispiel **1** ein Zuchtungsraum **40** geschaffen und eine Keimscheibe **41** aus AlN, SiC oder Wolfram W unter Zuhilfenahme von Hilfsteilen **42** mechanisch befestigt.

[0028] Anschließend werden, ebenfalls in analoger Weise zu Beispiel **1** beide Teile **37, 38** des Tiegels wieder zusammengefügt und der abnehmbare Deckel **33** wird durch einen Deckel **43** mit einem vertikalen Kühlkanal **44** ersetzt. Dieser Aufbau (im folgenden weiter als Behälter bezeichnet) wird wieder in den Reaktor eingebracht (**Abb. 3b**), und die elektrischen Verbindungen der Heizelemente zum resistiven Heizsystem wiederhergestellt. In einer Atmosphäre aus hochreinem Stickstoff wird der Behälter auf folgende Weise auf die Zuchtungstemperatur, die zwischen 1900°C und 2500°C liegen kann, gebracht: Erst wird das obere Heizelement **30** mit einer Heizleistung versorgt, die ausreichend ist, um die Keimscheibe auf die gewünschte Zuchtungstemperatur zu bringen. Danach wird das untere Heizelement **31** mit Heizleistung versorgt, während die Heizleistung des oberen Heizelements **30** in einer Weise abgesenkt wird, so dass die Temperatur der Keimscheibe **41** konstant bleibt. Auf der Keimscheibe beginnt ein AlN-Kristall **45** zu wachsen, wenn das Temperaturfeld sich derart geändert hat, dass die Keimscheibe eine niedrigere Temperatur besitzt als die den Hohl- und Zuchtungsraum begrenzenden Schichten. Ab-

hängig von Systemdruck, Temperatur und Temperaturgradienten im Behälter bzw. im Zuchtungsraum kann die Wachstumsgeschwindigkeit des AlN-Kristalls zwischen 0,01 mm/h und 2 mm/h betragen. Nach einer Zuchtungszeit, die ausreichend für die Herstellung eines AlN-Kristalls in der gewünschten Ausdehnung von üblicherweise zwischen 20 mm und 25 mm Länge ist, wird die Temperatur des Behälters auf Raumtemperatur abgesenkt, und der Behälter wird aus dem Reaktor entnommen. Schließlich wird der Behälter in analoger Weise zu Beispiel **1** wiederum in zwei Teile entlang der Linie **39** getrennt, und der AlN-Kristall **45** wird mittels eines hohlen Bornitrid- oder Diamantwerkzeugs aus dem oberen Teil des Behälters herausgetrennt.

– G. A. Slack und T. F. McNelly, „Growth of High Purity AlN Crystals" Journal of Crystal Growth, Band 34 (1976), Seiten 263 bis 279

– G. A. Slack und T. F. McNelly, „AlN Single Crystals" Journal of Crystal Growth, Band 42 (1977), Seiten 560 bis 563

– G. A. Slack, „Growth of AlN Single Crystals" Materials Research Society Symposium Proceedings, Band 512 (1998), Seiten 35 bis 40

– C. M. Balkas, Z. Sitar, T. Zheleva, L. Bergman, R. Nemanich und R. F. Davis „Sublimation Growth and Characterization of Bulk Aluminum Nitride Single Crystals" Journal of Crystal Growth, Band 179 (1997), Seiten 363 bis 370

– R. Schlessler und Z. Sitar, „Growth of Bulk AlN Crystals by Vaporization of Aluminum in a Nitrogen Atmosphere" Journal of Crystal Growth, Band 234 (2002) Seiten 349 bis 353

### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Kristallen aus Aluminiumnitrid AlN durch Sublimation und teilweiser Zersetzung von Aluminiumnitrid-Pulver, **dadurch gekennzeichnet**, dass

a) eine Anordnung aus einem oder mehreren Heizelementen aus einem hitzebeständigen Material wie z.B. Molybdän Mo, Wolfram W, Rhenium Re, Osmium Os oder deren Legierungen in hochreines Aluminiumnitrid-Pulver eingebettet wird,

b) die Anordnung aus Heizelementen in einer Atmosphäre bestehend aus hochreinem Stickstoff N<sub>2</sub> oder einem Gemisch aus Stickstoff N<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub> zusammen mit dem Pulver auf eine Temperatur zwischen 1900°C und 2500°C gebracht wird, bis ein Hohlraum um das Heizelement bzw. die Heizelemente herum entsteht,

c) der so entstandene Aufbau mit innenliegendem Hohlraum auf Raumtemperatur abgekühlt wird,

d) der Aufbau anschließend durch mechanische Bearbeitung in zwei Teile getrennt wird,

e) im oberen Teil der Hohlraum durch mechanische Bearbeitung vergrößert wird,

f) in diesem vergrößerten Hohlraum eine Keimscheibe angebracht und befestigt wird,

g) danach die beiden Teile des Tiegels wieder zusammengefügt werden,  
h) der so entstandene Aufbau auf eine Temperatur zwischen 1900°C und 2500°C gebracht wird, so dass Aluminiumnitrid aus den den Hohlraum begrenzenden Schichten in den Hohlraum abdampft und sich auf der Keimscheibe in Form eines wachsenden Volumeneinkristalls aus Aluminiumnitrid oder mehrerer solcher Kristalle niederschlägt.

hältnis zwischen 9:1 und 99:1 auf Temperaturen zwischen 2150°C und 2250°C gebracht wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anordnung von Heizelementen aus mindestens zwei Heizelementen gebildet wird, dergestalt, dass der Aufbau durch mechanische Bearbeitung nach Anspruch 1, Buchstabe d, ohne Zerstörung der Heizelemente getrennt werden kann.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Aufbau auf eine Temperatur zwischen 1900°C und 2500°C nach Anspruch 1, Buchstabe h, gebracht wird, indem  
a) zuerst die Heizleistung für das der Keimscheibe am nächsten liegende Heizelement erhöht wird, dergestalt, dass sich die Keimscheibe schließlich auf einer höheren Temperatur befindet als die begrenzenden Schichten des Züchtungsraumes, und hierdurch die Keimscheibe von adsorbierten Verunreinigungen und eventueller Oberflächenverschmutzung befreit wird,  
b) dann die Heizleistung aller Heizelemente so eingestellt wird, dass der Temperaturgradient invertiert wird und die thermischen Bedingungen einen Materialtransport von den begrenzenden Schichten des Hohlraumes zur Keimscheibe ermöglichen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Keimscheibe aus einem oder mehreren Keimkristallen aus Aluminiumnitrid AlN oder Siliziumkarbid SiC, aus einer Scheibe aus einem hitzebeständigen und geeigneten Material wie z.B. Wolfram W, oder aus einer kombinierten Anordnung dieser Werkstoffe besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle des hochreinen Aluminiumnitrid-Pulvers nach Anspruch 1, Buchstabe a, eine Mischung von hochreinem Aluminiumnitrid-Pulver und Verbindungen, die mindestens ein Element enthalten, das mindestens eine elektrisch aktive Störstelle in Aluminiumnitrid besitzt, wie z.B. Silizium Si, Magnesium Mg, Germanium Ge, Selen Se, Quecksilber Hg, Eisen Fe, Sauerstoff O, Kohlenstoff C, verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung des Hohlraums nach Anspruch 1, Buchstabe b, die Anordnung der Heizelemente in einer Atmosphäre bestehend aus einem Gemisch aus hochreinem Stickstoff N<sub>2</sub> und reinem Wasserstoff H<sub>2</sub> im Volumenver-

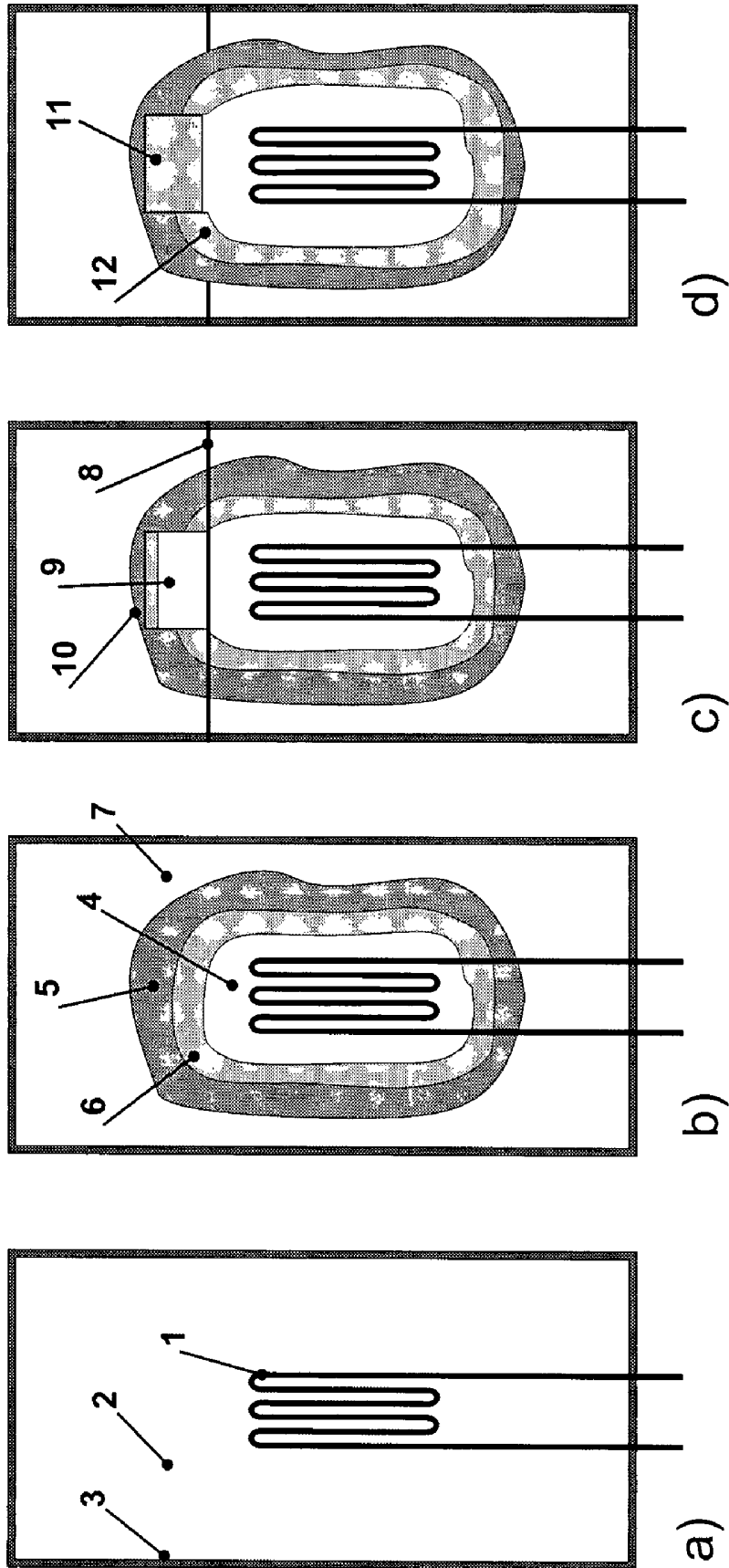


Abbildung 1



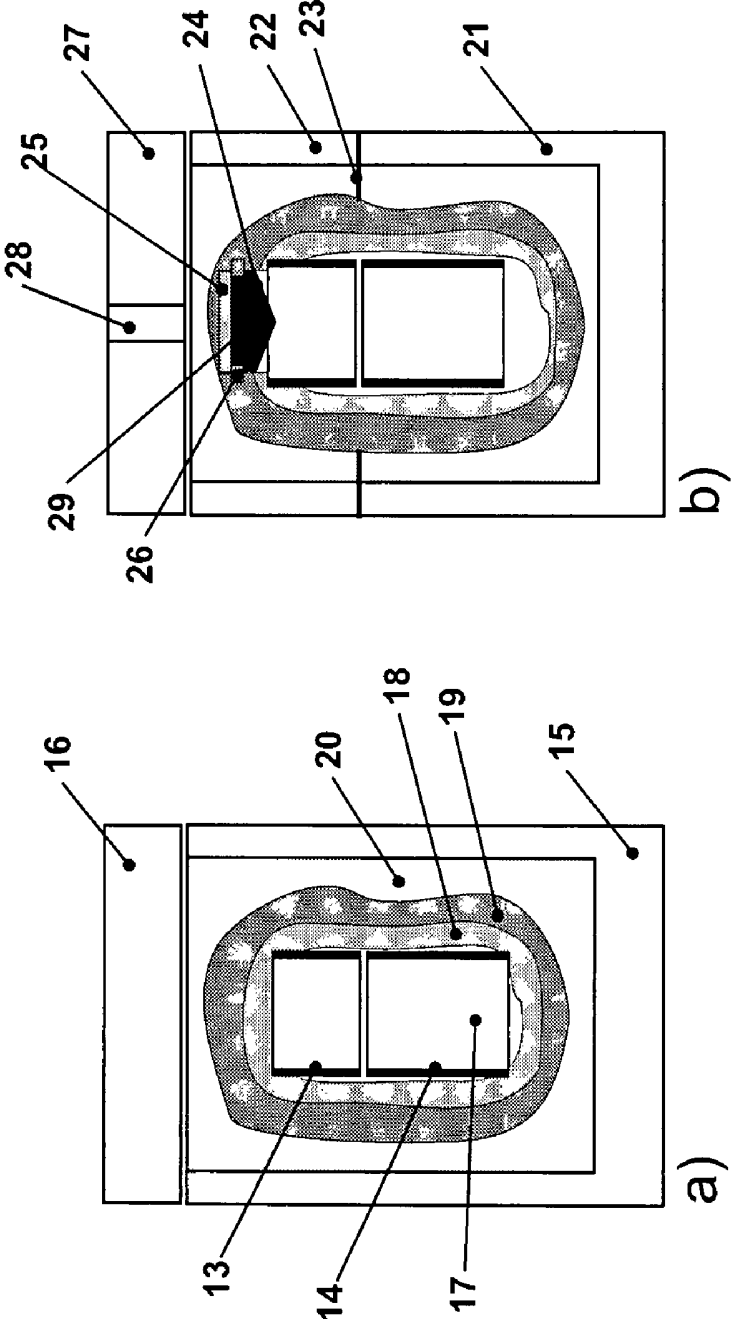


Abbildung 2

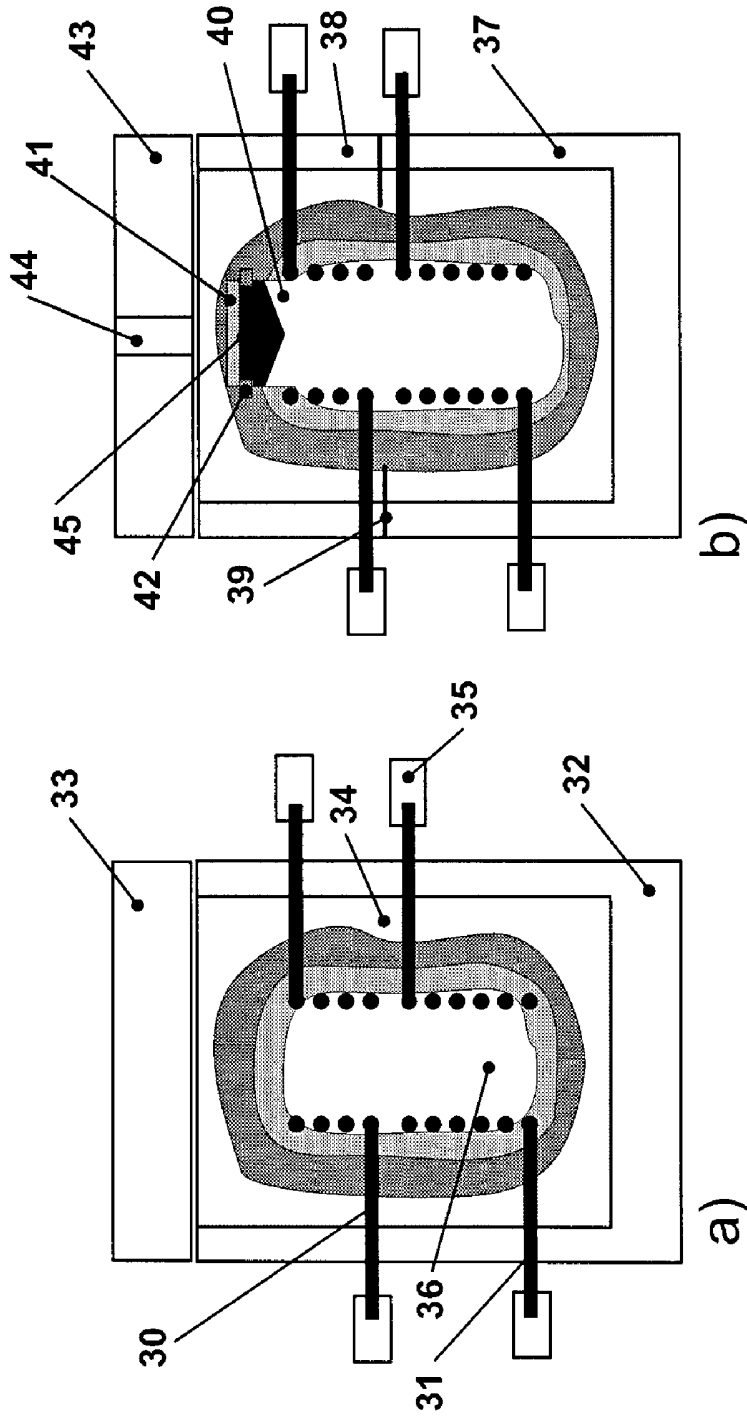


Abbildung 3