

(43) 国際公開日  
2006年7月27日 (27.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2006/077836 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C30B 29/12* (2006.01) *B24B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300546
- (22) 国際出願日: 2006年1月17日 (17.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-011758 2005年1月19日 (19.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP). 日本結晶光学株式会社 (NIHON KESSHO KOGAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3740047 群馬県館林市野辺町810-5 Gunma (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 貴史 (YAMAZAKI, Takafumi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾

市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 戸塚 大輔 (TOTSUKA, Daisuke) [JP/JP]; 〒3620025 埼玉県上尾市大字上尾下字上原1013-1 日本結晶光学株式会社内 Saitama (JP). 関口 正雄 (SEKIGUCHI, Masao) [JP/JP]; 〒3620025 埼玉県上尾市大字上尾下字上原1013-1 日本結晶光学株式会社内 Saitama (JP). 山本 俊彦 (YAMAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒3620025 埼玉県上尾市大字上尾下字上原1013-1 日本結晶光学株式会社内 Saitama (JP).

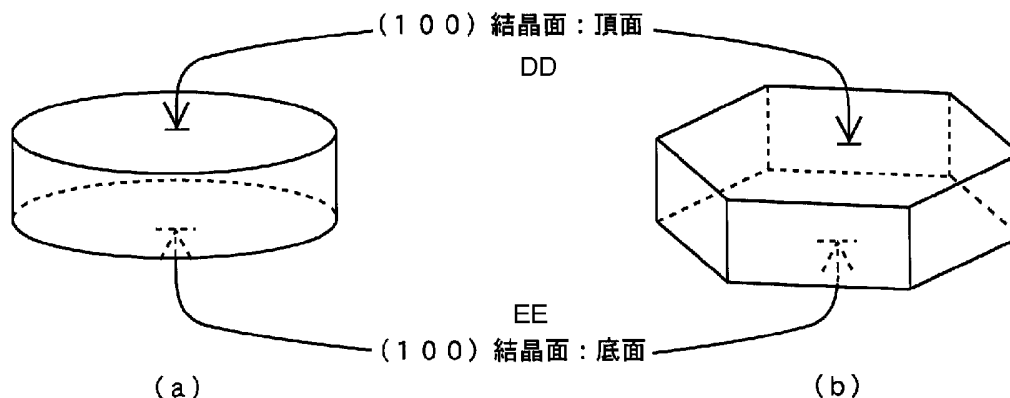
(74) 代理人: 吉村 勝博 (YOSHIMURA, Katsuhiko); 〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町2丁目5-4 大宮Fビル 吉村国際特許事務所 Saitama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF WORKING FLUORIDE SINGLE CRYSTAL INTO ONE WITH CYLINDRICAL (100) CRYSTAL FACE

(54) 発明の名称: (100) 結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法



DD (100) CRYSTAL FACE: TOP FACE  
EE (100) CRYSTAL FACE: BOTTOM FACE

(57) Abstract: A method of working a fluoride single crystal into one with cylindrical (100) crystal face wherein the strain/birefringence within (100) face orientation crystal has substantially been reduced. There is provided a method of working a fluoride single crystal into one with (100) crystal face, characterized in that a grown single crystal ingot is cut into a polyhedron and the polyhedron is annealed and further cut. Further, for example, there is provided a method of working a fluoride single crystal into one with cylindrical (100) crystal face, characterized in that a grown single crystal ingot is cut into a polyhedron and the polyhedron is annealed, further cut and subjected to cylindrical grinding so that the surface roughness (RMS) of single crystal face having undergone the cylindrical grinding is in the range of 0.1 to 5.0  $\mu$ m.

[続葉有]



WO 2006/077836 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: (100)面方位の結晶内部の歪複屈折を大幅に低減した(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法の提供を目的とする。この目的を達成するため、育成した単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断することを特徴とする(100)結晶面のフッ化物単結晶の加工方法を採用する。また、育成された単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断し、円筒研削加工して単結晶円筒研削加工面の表面粗さ(RMS)が0.1~5.0μmであることを特徴とする、(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法等を採用する。

## 明 細 書

### (100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折を大幅に低減した(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法に関する。なお、ここでいう(100)結晶面とは、円筒体及び多角体のフッ化物単結晶の底面及び頂面が、(100)方位の結晶面となっている場合を意味しており、図1(a)に円筒体及び図1(b)に六角柱状体の例を示す。

#### 背景技術

- [0002] 近年、マイクロプロセッサー、メモリー、イメージセンサー等に用いられる半導体集積回路は、高集積化、高機能化が著しく進行している。そのため、ウエハの形成には微細な加工技術が要請されてきている。
- [0003] フォトリソグラフィは、上記集積回路の微細パターンをウエハ上に露光、転写するもので、ステッパーと呼ばれる露光装置が用いられている。上記微細な加工技術の要請から、このステッパーにも高い性能が要求されてきている。
- [0004] このステッパーの投影レンズには、高い結像性能を得るために、高い解像度と深い焦点深度が必要である。解像度と焦点深度は、露光波長と開口数(NA)によって決まる。高い解像度を得るために、開口数を大きくすればよいが、焦点深度が浅くなる。従って、開口数を大きくすることには限度がある。露光波長は短いほど、同一パターンにおける回折光の角度は小さくなるので、レンズの開口数は少なくすむ。このため、露光波長を短波長化することが要求されている。
- [0005] このような要求から露光装置の光源として、KrF(波長248nm)、ArF(波長193nm)、F<sub>2</sub>(波長157nm)等のエキシマレーザー光を光源とするステッパーも提案されている。しかし、このような短波長化に対して、従来の硝材は殆ど対応することができない。
- [0006] このような短波長化に対応できる硝材としてフッ化物結晶が挙げられる。フッ化物結晶としては、結晶粒界や結晶方位の影響を回避すべく、単結晶が用いられ、ブリッジ

マン法等によって育成されている。

[0007] 露光装置のレンズ材料等に用いられるフッ化物単結晶に要求される特性は、複屈折性(歪複屈折性)、光透過性、屈折率均質性等である。

[0008] 歪複屈折等を低減するためには、単結晶を育成後にアニール処理を行うことが一般的である。そして、特許文献1(特許第3466948号公報)には、アニール処理を行い、その時の降温速度を制御することによって、フッ化物結晶の複屈折率(歪複屈折率)を短時間で低減できることが記載されている。

[0009] また、特許文献2(特許第3466950号公報)には、アニール処理時にフッ化物結晶の内部応力分布を補償するような力を加えた状態でアニールすることによって、にじりや着色が生じ難く、残留応力も低減されたフッ化物結晶が得られることが記載されている。

[0010] 特許文献3(特開2000-34193号公報)には、アニール処理(加熱処理)工程前に表面清浄工程又はアニール処理工程後に変質層除去工程を各々設けることによって、透過率が高く、低歪で内部濁りがなく、表層部に変質層の存在しないフッ化物単結晶が製造できることが記載されている。

[0011] 特許文献4(特開2004-99409号公報)には、蛍石単結晶の製造に伴う冷却において、塑性変形を生じない内部応力レベルに保ちつつ、連続的に冷却速度を増加しながら冷却を行うことによって、歪複屈折が増大しやすい大型の蛍石単結晶であっても高品質でかつ生産性が良好である旨記載されている。

[0012] 特許文献5(特開平10-251096号公報)には、最終製品の平面輪郭形状に近似又は相似する形状に加工した蛍石単結晶をアニール処理することにより、屈折率の均質性がよく、波面収差のパワー成分補正後のRMS値及び非回転対称成分のRMS値が小さい蛍石単結晶が得られると記載されている。

[0013] 特許文献1:特許第3466948号公報

特許文献2:特許第3466950号公報

特許文献3:特開2000-34193号公報

特許文献4:特開2004-99409号公報

特許文献5:特開平10-251096号公報

[0014] 特許文献1～5は、フッ化カルシウム(蛍石)単結晶等のフッ化物単結晶の製造に際し、製造条件又は製造工程等を特定することによって、露光装置のレンズ材料等に用いられるフッ化物単結晶に要求される特性、例えば歪複屈折や透過率等を改善するものである。

[0015] 露光装置の光学系に用いられるフッ化物単結晶には、(111)面方位と(100)面方位の単結晶を組み合わせ真性複屈折を打ち消すようにさせており、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折を大幅に低減することは、露光装置のレンズ材料等の用途には極めて重要である。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0016] 従って、本発明の目的は、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折が大幅に低減された(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、検討の結果、アニール処理されたフッ化物単結晶の多角体を切断することにより、(100)面方位の低歪単結晶の製造が達成し得ることを知見した。また上記切断後に加工するに際しては、加工として円筒研削加工(丸目加工)を用い、かつその際の単結晶円筒研削加工面の表面粗さ(RMS)を一定範囲とすることによって、さらなる(100)面方位の低歪単結晶の製造が達成し得ることを見出した。

[0018] すなわち、本発明は、育成された単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断することを特徴とする、(100)結晶面のフッ化物単結晶の加工方法を提供するものである。

[0019] また、本発明は、育成された単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断、加工する、(100)結晶面のフッ化物単結晶の加工方法であって、上記加工が円筒研削加工であり、該円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS:2乗平均粗さ)が $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法を提供するものである。

[0020] また、本発明に係る上記加工方法において、上記円筒加工が円筒軸方向への砥

石の切り込み速度1mm/min～300mm/min、砥石に対するフッ化物単結晶の回転速度5rpm～15rpmで行われることが望ましい。このような条件を用いることによって、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折がより低減できる。

- [0021] さらに、本発明に係る上記加工方法において上記円筒研削加工の砥石粒度が#100～#240であることが望ましい。このような粒度の砥石を用いることによって、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折がより低減できる。

### 発明の効果

- [0022] 本発明に係る加工方法によって、円筒状フッ化物単結晶の(100)面方位の結晶内部の歪複屈折を大幅に低減することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0023] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。
- [0024] フッ化物単結晶インゴットの育成工程： 本発明に係る加工方法においては、先ずフッ化物単結晶を育成する。フッ化物単結晶としては、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化マグネシウム等が例示されるが、透過率の高い光学部品として用いられ、蛍石と呼称されるフッ化カルシウムが代表的である。
- [0025] フッ化物粉末や溶解粉碎品等のフッ化物原料を育成用ルツボに入れて融解した後、徐冷して結晶成長させて直径250mm～350mm程度のフッ化物単結晶インゴットを作製する。結晶育成方法としては、ブリッジマン法(ストックバーガー法、ルツボ降下法)やチョクラルスキー法が採用される。また、使用するルツボは黒鉛ルツボが好ましく用いられる。
- [0026] このフッ化物単結晶の育成においては、炉内温度はルツボのフッ化物原料が融解する温度以上にまで上げ、ルツボ引き下げ終了後、5℃/hr～25℃/hrの温度勾配で育成した単結晶を室温まで下げる。育成中はすべて真空雰囲気( $1 \times 10^{-3}$  Pa～ $1 \times 10^{-5}$  Pa)で行う。この単結晶の育成速度(引き下げ速度)は0.1mm/hr～5.0mm/hrで行う。
- [0027] フッ化物単結晶インゴットの簡易アニール処理及び切断工程： このようにして育成されたフッ化物単結晶インゴットは、残留歪が大きすぎて、そのまま切断、加工を行うと、インゴット中にクラックが生じる。そこで、インゴット中のクラックを防止すべく、低温で

簡易アニール、具体的には200℃～500℃、7日～21日、不活性雰囲気アニールを行い、残留歪を低減させることが望ましい。

- [0028] 残留歪を低減したインゴットは、ダイヤモンドソー等を用いて、例えば1mm/min～15mm/minの速度で切断され、多角体とされる。多角体としては六角柱状体や八角柱状体等の多角柱状体が一般的である。切断サイズ、側面方位は任意である。
- [0029] フッ化物単結晶多角体のアニール処理工程：次に、フッ化物単結晶多角体をアニール炉中でアニール処理する。アニール処理の条件は、一般的には不活性雰囲気中で最高温度1100℃～1300℃、アニール炉内の温度勾配0.4℃/cm以下であり、0.4℃/hr以上の降温速度で降温する。アニール処理期間は1ヶ月～2ヶ月である。このようにフッ化物単結晶多角体をアニール処理することにより、歪複屈折を低下させることができる。
- [0030] フッ化物単結晶多角体の切断、加工工程：フッ化物単結晶多角体(六角柱状体)の切断、加工工程における底面(頂面)形状の一例をそれぞれ図2(a)～(c)に示す。図2(a)はフッ化物単結晶多角体のアニール処理前後の底面形状を示し、底面形状は不等辺六角形である。図2(b)はアニール処理後のフッ化物単結晶多角体の切断後の底面形状を示し、底面形状は略正六角形である。なお、略正六角形内部の円は所定の円筒形状結晶を得る予定領域である。図2(c)はフッ化物単結晶多角体を円筒研削加工後の底面形状を示し、底面形状は製品規格に適合させた真円である。
- [0031] この工程では、先ずアニール処理が施されたフッ化物単結晶多角体を切断する。切断は上記と同様にダイヤモンドソー等を用いて上記と同様の速度で切断される。切断されるフッ化物の形状、切断サイズは、最終製品の形状、サイズにより任意に決定されるが、本発明では、最終的に円筒状とするのであるから、形状としてはこれに近い多角柱状体、例えば六角柱状体や八角柱状体とするのが好ましい。
- [0032] 本発明の加工方法では、このようにアニール処理されたフッ化物単結晶の多角体を切断することにより、(100)面方位の低歪単結晶の製造が達成される。また、本発明の加工方法では、後述するように、切断後に特定条件で加工することにより、さらなる(100)面方位の低歪単結晶の製造が達成される。

[0033] 次に、底面形状が図2(b)に示されるような切断された多角柱状体のフッ化物単結晶を加工する。加工は円筒研削加工、すなわち丸目加工が採用される。本発明では、この円筒研削加工において、円筒軸方向への砥石の切り込み速度を好ましくは1mm/min～300mm/min、さらに好ましくは5mm/min～15mm/min、砥石に対する被研削加工物(ワーク)、すなわちフッ化物単結晶の回転速度を好ましくは5rpm～15rpm、さらに好ましくは5rpm～10rpmで行われることが望ましい。切り込み速度や回転速度が上記範囲外であると、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折が大幅に低減することができない。また、この円筒研削加工に用いられる砥石粒度は#100～#240、さらには#120～#180であることが望ましい。このような粒度の砥石を用いることによって、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折がより低減される。円筒研削加工によって、図2(c)に示されるような底面が真円の円筒体が得られる。底面の直径は製品規格によって決定される。

[0034] このようにして得られた円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS)は0.1μm～5.0μm、さらには1.0μm～2.0μmである。このような表面粗さを有する単結晶は、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折を低減できる。

[0035] 最後に、単結晶の対向する2面を平行にし、製品厚みとするために平面研削を行う。このときの切り込み速度は通常0.05mm/min～0.2mm/minで行われる。

[0036] このようにして製造された(100)面方位の結晶内部の歪複屈折が大幅に低減されたフッ化物単結晶が製品とされる。

[0037] 以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

#### 実施例 1

[0038] ブリッジマンストックバーガー法によって育成されたフッ化カルシウム単結晶インゴットを250℃、14日、アルゴン雰囲気で簡易アニール処理した後、切断してフッ化カルシウム六角柱状体を得た。このフッ化カルシウム六角柱状体にアニール処理を施した。アニール処理は不活性雰囲気中で最高温度1100℃～1300℃、アニール炉内の温度勾配0.4℃/cm以下、0.4℃/h以上の降温速度で降温した。アニール処理期間は1ヶ月である。

[0039] アニール処理されたフッ化カルシウム六角柱状体をさらに切断し、一回り小さいフッ化カルシウム六角柱状体を得た。

[0040] アニール処理前後のフッ化カルシウム六角柱状体及び切断後のフッ化カルシウム六角柱状体における150mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表1に示す。なお、歪複屈折の単位はいずれもnm/cmである。

[0041] [表1]

| 実施例1           | アニール処理前 | アニール処理後 | アニール処理後、切断加工のみ |
|----------------|---------|---------|----------------|
| 直径(mm)         | 150     | 150     | 150            |
| 平均(m)          | 4.35    | 2.07    | 1.17           |
| 偏差( $\sigma$ ) | 2.77    | 1.05    | 0.54           |
| 二乗平均平方根(rms)   | 5.15    | 2.32    | 1.29           |
| 最大(max)        | 15.61   | 4.67    | 2.59           |
| 最小(min)        | 0.22    | 0.08    | 0.06           |

## 実施例 2

[0042] 実施例1と同様に、ブリッジマンストックバーガー法によって育成されたフッ化カルシウム単結晶インゴットを簡易アニール処理した後、切断してフッ化カルシウム六角柱状体を得、さらにアニール処理を施した。

[0043] アニール処理されたフッ化カルシウム六角柱状体をさらに切断し、一回り小さいフッ化カルシウム六角柱状体を得た。

[0044] アニール処理前後のフッ化カルシウム六角柱状体及び切断後のフッ化カルシウム六角柱状体における110mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表2に示す。

[0045] [表2]

| 実施例2           | アニール処理前 | アニール処理後 | アニール処理後、切断加工のみ |
|----------------|---------|---------|----------------|
| 直径(mm)         | 110     | 110     | 110            |
| 平均(m)          | 1.53    | 1.68    | 0.85           |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.95    | 0.84    | 0.54           |
| 二乗平均平方根(rms)   | 1.80    | 1.87    | 1.01           |
| 最大(max)        | 4.52    | 4.77    | 2.82           |
| 最小(min)        | 0.35    | 0.37    | 0.04           |

### 実施例 3

- [0046]ブリッジマンストックバーガー法によって育成されたフッ化カルシウム単結晶インゴットを簡易アニール処理した後、切断してフッ化カルシウム六角柱状体を得た。このフッ化カルシウム六角柱状体にアニール処理を施した。アニール処理は不活性雰囲気中で最高温度1100℃～1300℃、アニール炉内の温度勾配0.4℃/cm以下、0.4℃/h以上の降温速度で降温した。アニール処理期間は1ヶ月である。
- [0047]アニール処理されたフッ化カルシウム六角柱状体をさらに切断した後、円筒研削加工を行い、直径100mmのフッ化カルシウム円筒体を作製した。加工条件は円筒軸方向への砥石の切り込み速度5mm/min、砥石に対するワークの回転速度15rpmであり、砥石粒度は#150である。
- [0048]アニール処理後のフッ化カルシウム六角柱状体及び円筒研削加工後のフッ化カルシウム円筒体における50から110mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表3に示す。また、円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS)は1.1 $\mu$ mであった。
- [0049] [表3]

| 実施例3           | アニール処理後 |      |      |      | アニール処理後、円筒研削加工後 |      |      |
|----------------|---------|------|------|------|-----------------|------|------|
|                | 50      | 75   | 100  | 110  | 50              | 75   | 100  |
| 直径(mm)         | 50      | 75   | 100  | 110  | 50              | 75   | 100  |
| 平均(m)          | 0.70    | 0.87 | 1.19 | 1.40 | 0.33            | 0.42 | 0.60 |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.41    | 0.51 | 0.80 | 1.08 | 0.18            | 0.22 | 0.41 |
| 二乗平均平方根(rms)   | 0.81    | 1.01 | 1.43 | 1.76 | 0.38            | 0.47 | 0.73 |
| 最大(max)        | 2.02    | 2.18 | 4.52 | 6.84 | 0.78            | 0.96 | 2.01 |
| 最小(min)        | 0.07    | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03            | 0.03 | 0.00 |

### 実施例 4



[0056] [比較例2]

ブリッジマンストックバーガー法によって育成されたフッ化カルシウム単結晶インゴットを簡易アニール処理した後、切断してフッ化カルシウム六角柱状体を得た。

[0057] このフッ化カルシウム六角柱状体を実施例3と同様の条件で円筒研削加工を行い、フッ化カルシウム円筒体を作製した。次いで、このフッ化カルシウム円筒体を実施例3と同様の条件でアニール処理を施し、最終的に直径130mmのフッ化カルシウム円筒体を作製した。

[0058] 最終的に得られたフッ化カルシウム円筒体における50mmから120mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表6に示す。また、円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS)は $1.7\ \mu\text{m}$ であった。

[0059] [表6]

| 比較例2           | 円筒研削加工後、アニール処理 |      |      |      |
|----------------|----------------|------|------|------|
| 直径(mm)         | 50             | 75   | 100  | 120  |
| 平均(m)          | 1.89           | 2.15 | 2.21 | 2.21 |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.74           | 0.83 | 0.93 | 1.04 |
| 二乗平均平方根(rms)   | 2.03           | 2.31 | 2.39 | 2.44 |
| 最大(max)        | 3.51           | 5.28 | 7.28 | 7.95 |
| 最小(min)        | 0.14           | 0.14 | 0.14 | 0.13 |

[0060] [比較例3]

比較例2で作製したフッ化カルシウム円筒体について、再度、実施例3と同様の条件で円筒研削加工を行い、最終的に直径129mmのフッ化カルシウム円筒体を作製した。

[0061] 最終的に得られたフッ化カルシウム円筒体における50mmから120mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表7に示す。また、円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS)は $1.8\ \mu\text{m}$ であった。

[0062] [表7]

| 比較例3           | 円筒研削加工後、アニール処理後、円筒研削加工後 |      |      |      |
|----------------|-------------------------|------|------|------|
| 直径(mm)         | 50                      | 75   | 100  | 120  |
| 平均(m)          | 2.01                    | 2.24 | 2.52 | 2.41 |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.77                    | 1.02 | 1.16 | 1.10 |
| 二乗平均平方根(rms)   | 2.15                    | 2.46 | 2.77 | 2.65 |
| 最大(max)        | 3.68                    | 4.97 | 6.34 | 6.34 |
| 最小(min)        | 0.09                    | 0.09 | 0.09 | 0.09 |

[0063] [比較例4]

比較例3で作製した、フッ化カルシウム円筒体について、再度、実施例3と同様の条件で円筒研削加工を行い、最終的に直径120mmのフッ化カルシウム円筒体を作製した。

[0064] 最終的に得られたフッ化カルシウム円筒体における50mmから120mm径内の(100)面方位の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複屈折測定器を用いて測定した。結果を表8に示す。また、円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面(円筒体側面)の表面粗さ(RMS)は $1.8\mu\text{m}$ であった。

[0065] [表8]

| 比較例4           | 円筒研削加工後、アニール処理後、円筒研削加工後、2回円筒研削加工後 |      |      |      |
|----------------|-----------------------------------|------|------|------|
| 直径(mm)         | 50                                | 75   | 100  | 120  |
| 平均(m)          | 1.78                              | 1.99 | 2.28 | 2.20 |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.69                              | 0.89 | 1.00 | 0.99 |
| 二乗平均平方根(rms)   | 1.91                              | 2.18 | 2.49 | 2.41 |
| 最大(max)        | 3.07                              | 4.24 | 4.99 | 4.99 |
| 最小(min)        | 0.02                              | 0.02 | 0.02 | 0.02 |

[0066] [比較例5]

ブリッジマンストックバーガー法によって育成されたフッ化カルシウム単結晶インゴットを簡易アニール処理した後、切断してフッ化カルシウム六角柱状体を得た。

[0067] このフッ化カルシウム六角柱状体を実施例3に準じてアニール処理後、エッチング液( $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ :濃度10%)に浸漬し、表面を0.05mm~0.1mm溶解した。

[0068] エッチング処理前後のフッ化カルシウム六角柱状体の(100)面方位における50から120mm径内の歪複屈折(平均、偏差、二乗平均平方根、最大、最小)を自動歪複

屈折測定器を用いて測定した。結果を表9に示す。

[0069] [表9]

| 比較例5           | アニール処理後、エッチング前 |      |      |      | アニール処理後、エッチング後 |      |      |      |
|----------------|----------------|------|------|------|----------------|------|------|------|
| 直径(mm)         | 50             | 75   | 100  | 120  | 50             | 75   | 100  | 120  |
| 平均(m)          | 1.89           | 2.15 | 2.21 | 2.21 | 1.86           | 2.07 | 2.41 | 2.37 |
| 偏差( $\sigma$ ) | 0.74           | 0.83 | 0.93 | 1.04 | 0.69           | 0.88 | 1.08 | 1.05 |
| 二乗平均平方根(rms)   | 2.03           | 2.31 | 2.39 | 2.44 | 1.99           | 2.25 | 2.65 | 2.59 |
| 最大(max)        | 3.51           | 5.28 | 7.28 | 7.95 | 3.23           | 4.58 | 5.74 | 5.74 |
| 最小(min)        | 0.14           | 0.14 | 0.14 | 0.13 | 0.18           | 0.18 | 0.18 | 0.06 |

[0070] 表1～表9の結果から次のことが判る。すなわち、実施例1及び実施例2は、フッ化カルシウム六角柱状体を切断したものであるが、(100)面方位の歪複屈折が小さくなることから、歪複屈折を低減することができる(表1及び表2参照)。また、実施例3及び実施例4はフッ化カルシウム六角柱状体を切断後、一定条件で円筒研削加工したものであるが、(100)面方位の歪複屈折がさらに小さくなることから、歪複屈折をさらに低減することができる(表3及び表4参照)。しかし、比較例1のように、フッ化カルシウム六角柱状体を一定条件で円筒研削加工しても、(111)面方位の歪複屈折は円筒加工前後で大きな変化は見られない(表5参照)。

[0071] 比較例2～比較例4は、フッ化カルシウム六角柱状体をアニール処理する前に円筒研削加工し、アニール処理後、0～2回円筒研削加工したものであるが、(100)面方位の歪複屈折は小さくならないことから、歪複屈折は低減されない(表6～表8参照)。比較例5は、フッ化カルシウム六角柱状体をエッチング処理したものであるが、化学的研削では(100)面方位の歪複屈折は小さくならないことから、歪複屈折は低減されない(表9参照)。

#### 産業上の利用可能性

[0072] 本発明に係る加工方法により得られた円筒状フッ化物単結晶は、(100)面方位の結晶内部の歪複屈折が大幅に低減されていることから、露光装置のレンズとして好適に用いられるほか、他の光学部品の硝材としても用いることができる。

#### 図面の簡単な説明

[0073] [図1]図1は、(100)結晶面を示す図であり、図1(a)は円柱体、図1(b)は六角柱状体である。

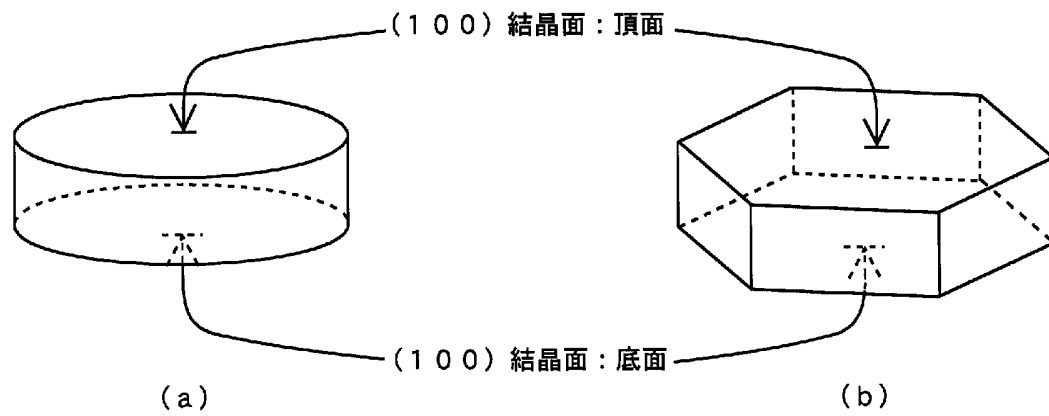
[図2]図2は、本発明に係る加工方法のフッ化物単結晶多角体(六角柱状体)の切断、

加工工程における底面（頂面）形状の一例を示す図であり、図2(a)はアニール処理前後、図2(b)は切断後、図2(c)は円筒研削加工後である。

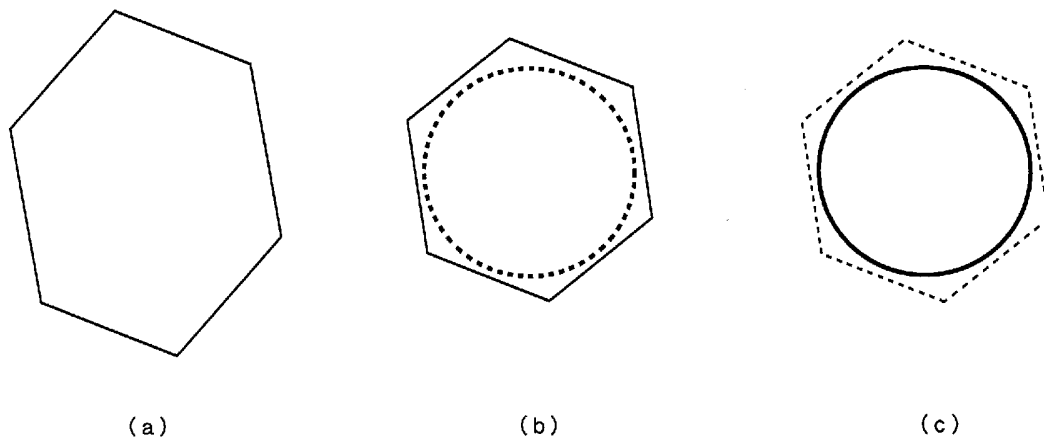
## 請求の範囲

- [1] 育成された単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断することを特徴とする(100)結晶面のフッ化物単結晶の加工方法。
- [2] 育成された単結晶インゴットを切断して多角体を得、該多角体をアニール処理した後、さらに切断、加工する、(100)結晶面のフッ化物単結晶の加工方法において、  
上記加工が円筒研削加工であり、該円筒研削加工後の単結晶円筒研削加工面の表面粗さ(RMS)が $0.1\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする(100)結晶面の円筒状フッ化物単結晶の加工方法。
- [3] 上記円筒研削加工が円筒軸方向への砥石の切り込み速度 $1\text{mm}/\text{min}$ ～ $300\text{mm}/\text{min}$ 、砥石に対するフッ化物単結晶の回転速度 $5\text{rpm}$ ～ $15\text{rpm}$ で行われる請求項2に記載の円筒状フッ化物単結晶の加工方法。
- [4] 上記円筒研削加工の砥石粒度が $\#100$ ～ $\#240$ である請求項2又は請求項3に記載の円筒状フッ化物単結晶の加工方法。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300546

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C30B29/12(2006.01) , B24B1/00(2006.01)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C30B29/12 , B24B1/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                 | Relevant to claim No.                                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | WO 2003/009017 A1 (Nikon Corp.),<br>30 January, 2003 (30.01.03),<br>Claims; page 6; Figs. 3A, 3B, 6<br>& EP 1408348 A1 & US 2004/089023 A1<br>& KR 2004020891 A & AU 2002318744 A1 | 1-4                                                                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 10-251096 A (Nikon Corp.),<br>22 September, 1998 (22.09.98),<br>Par. Nos. [0007] to [0013], [0022]<br>(Family: none)                                                            | 1-4                                                                             |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                    |                                                                                 |
| Date of the actual completion of the international search<br>17 March, 2006 (17.03.06)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                    | Date of mailing of the international search report<br>28 March, 2006 (28.03.06) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                    | Authorized officer                                                              |
| Facsimile No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                    | Telephone No.                                                                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/12(2006.01), B24B1/00(2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/12, B24B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2006年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                              | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | WO 2003/009017 A1(株式会社ニコン), 2003.01.30,<br>請求の範囲、第6頁、図3A、図3B、図6 & EP 1408348 A1<br>& US 2004/089023 A1 & KR 2004020891 A<br>& AU 2002318744 A1 | 1-4              |
| Y               | JP 10-251096 A(株式会社ニコン), 1998.09.22,<br>【0007】-【0013】、【0022】(ファミリーなし)                                                                          | 1-4              |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.2006

国際調査報告の発送日

28.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3551