

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C01F 11/22



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98123370.8

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116231C

[22] 申请日 1998.12.1 [21] 申请号 98123370.8

[30] 优先权

[32] 1997.12.1 [33] JP [31] 330669/1997

[71] 专利权人 株式会社尼康

地址 日本东京都

[72] 发明人 水垣勉 木村和生 高野修一

审查员 王金瑞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 氟化钙晶体的制造方法及原料处理方法

[57] 摘要

本发明提供了以高效率获得高纯度氟化钙单晶的、氟化钙粉末原料处理方法。通过预先加热处理使粉末粒子表面吸附的杂质气体脱离,可以得到高纯度的粉末,另外,还可以防止单晶制造装置或前处理装置的污染,同时提高生产率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 氟化钙晶体的制造方法，其特征是，该方法包括下列工序：加热氟化钙粉末原料与清除剂的混合物使氟化钙粉末原料表面的吸附气体脱离的脱气处理工
5 序；在坩埚内熔化经过上述经脱气处理的原料，得到前处理品的前处理工序；以及将上述前处理品在坩埚内再次熔化，生长出氟化钙晶体的晶体生长工序。

2. 权利要求1的氟化钙晶体的制造方法，其特征是，

所述脱气处理工序是通过在真空加热炉内、以任意设定的保持时间将填充在坩埚内的氟化钙原料与清除剂的混合物加热，使所述氟化钙粉末原料表面的吸附
10 气体脱离；

所述前处理工序是在真空加热炉内使经过上述脱气处理的原料进行脱氧反应，得到反应物，在氟化钙熔点或以上的温度熔化上述反应物，然后缓慢结晶得到前处理品；

所述晶体生长工序是将上述前处理品填充在坩埚内，在氟化钙熔点或以上温
15 度熔化，然后使坩埚下降，使上述前处理品从坩埚的下部缓慢结晶得到氟化钙晶体。

3. 权利要求1或2所述的氟化钙晶体的制造方法，其特征是，在脱气处理工序中使用的坩埚的盖子是多孔质体。

4. 权利要求1或2所述的氟化钙晶体的制造方法，其特征是，在脱气处理工
20 序中使用搁板安放多个坩埚进行处理。

5. 权利要求1或2所述的氟化钙晶体的制造方法，其特征是，在前处理工序中使用的坩埚是将多个坩埚上下组合而成的多级坩埚。

氟化钙晶体的制造方法及原料处理方法

5 本发明是关于氟化钙单晶的制造原料的处理方法。

以往,光学系统中使用的氟化钙单晶(CaF_2)主要是采用 Bridgeman 法(也称为 Stockbarger 法或坩埚降下法)制造。

在可见光至红外光范围内使用的氟化钙单晶的原料,主要是使用将天然萤石或用天然萤石制造的合成萤石的粉碎物与作为氟化剂的清除剂按一定比例混合得到的混合物。但是,制造在紫外到真空紫外范围内使用的氟化钙单晶(单晶的生长)时,天然萤石或合成萤石的粉碎物在紫外至真空紫外范围内具有吸收作用,因此不能用它们作为原料。为此,一般是将用化学合成制造的氟化钙高纯度的粉末原料与清除剂混合使用。另外,在有些场合是使用粉末作为原料,但是由于松比重的缘故,直接熔化粉末时自然损耗严重,因此,有时是将上述高纯度的原料粉末一次熔化,然后将所得到的块体粉碎,使用所得到的碎片作为原料。

将所得到的原料填充在晶体生长用的坩埚中,把坩埚放置在晶体生长装置中,保持在真空下。然后,使生长装置内缓慢升温,将原料熔化。随后,使生长用的坩埚下降,从坩埚的下部缓慢地结晶,得到氟化钙单晶。

如上所述,采用 Bridgeman 法用氟化钙粉末原料制造氟化钙单晶时,粉末粒子表面上常常吸附有很多杂质气体,在升温过程中吸附的气体解吸脱离,导致真空度显著降低,不能以一定的升温速度连续加热到保持温度。因此,不得不断续进行低输出功率的加热和真空排气,结果使得用单晶制造炉进行的脱气处理花费很长的时间,制造工艺的时间延长,生产率降低。

另外,粉末原料熔化和结晶时,其体积减小,大致相当于粉末状态的 $1/3$,因此,通常是采用以经过半熔化处理或对碎片等进行了前处理状态的前处理品作为原料,将其填充到生长用坩埚中,然后生长培育氟化钙单晶,但是,从粉末原料脱离开的气体混入前处理品中,形成杂质,此外,在前处理炉中也与上述单晶制造炉同样,导致前处理炉的生产效率低下。

鉴于上述问题,本发明的目的是,提供可以以高的效率得到高纯度的氟化钙单晶的、氟化钙结晶用粉末原料的处理方法。

5 本发明人认为，在制造氟化钙粉末原料时粒子表面上的含有大量杂质的吸附气体，在氟化钙单晶制造工艺或前处理品制造工艺的初期阶段升温加热时大量地解析脱离，造成真空度显著下降，不仅引起工艺过程延长，而且这些脱离的气体还污染了单晶制造炉或前处理炉的内部，作为杂质残留下来，对最终得到的单晶的内部品质产生不利影响。

因此，本发明的特征是，作为进行氟化钙单晶制造工艺或前处理品制造工艺时的前处理工序，将用于制造氟化钙单晶的氟化钙原料粉末预先加热，进行脱气处理，使吸附在粉末粒子表面上的杂质气体脱离，从而得到高品质的原料粉末。采用这种方法，可以防止单晶制造炉或前处理炉内的污染，同时减少残留在原料
10 内的杂质。另外，由于缩短了单晶制造工艺或前处理品制造工艺过程中达到高真空的时间，可以提高单晶制造炉或前处理炉的生产效率。

首先说明本发明的脱气处理。

本发明的脱气处理的目的，除了获得高品质的原料粉末之外，还在于防止单晶制造炉或前处理炉的污染以及提高生产效率。

15 将高纯度的氟化钙粉末原料（原料）（在清除剂也是微粉末的场合与原料混合）填充在脱气处理用的坩埚中，放入脱气处理用的电炉装置（参见图1，图中未示出排气系统），为了使装置内形成脱氧气氛，抽真空至 10^{-3} — 10^{-5} Pa。然后，为了维持高真空，一面继续抽真空排气，一面使装置内缓慢升温。就保持温度而言，在只有原料粉末的场合，以表面的碳化合物分解的 700°C 作为保持
20 温度的下限，以氟化钙的熔点或以下的 1350°C 作为保持温度的上限。另外，在原料与清除剂的混合粉末的场合，以两者不发生反应的最高温度作为上限，例如在清除剂使用氟化铅（ PbF_2 ）的场合以 800°C 为上限，使吸附的气体脱离原料粉末粒子表面。脱气结束后，使炉内缓慢降温，得到粒子表面上的吸附气体已经脱离的粉末。

25 如上所述，经过脱气工序后，可以得到高纯度的粉末。另外，通过预先进行原料粉末的脱气处理，可以缩短氟化钙单晶的制造或前处理品制造的初期阶段的加热时间。从而缩短前处理品制造的整个工艺过程的时间。此外，通过在专用的处理装置中进行原料粉末的脱气处理，可以防止单晶制造炉或前处理炉内的污染，并且由于与单晶制造炉或前处理炉分开操
30 作，可以提高生产效率。

清除剂可以考虑特氟隆(聚四氟乙烯)、氟化铅、氟化钴、氟化锰等,脱气处理工序中的保持温度和保持时间可以根据原料粉末的粒度、容积以及清除剂的种类、真空度的变化情况任意设定,为了增加化学反应性,相对于原料氟化钙来说其加入量在0.1—5.0%(摩尔)为宜。

- 5 另外,安装在脱气处理坩埚上的盖子使用气孔率20—60%的多孔体,可以有效地将从填充在坩埚内的原料粉末脱离的气体排出到坩埚外,从而可以缩短脱气处理工序的时间。

脱气处理用的坩埚和盖子的材质,只要不与氟化钙反应并且润湿性低即可,在本实施例中使用的是石墨,作为其它的例子还可以举出氮化硼。

- 10 另外,用于原料脱气处理的装置使用可以在装置炉内设置多个坩埚的搁板3。这样可以增加每一批处理的坩埚数,降低脱气处理工序在单晶制造或前处理品制造的整个工艺过程中所占的比例。搁板的数目可以根据单晶制造或前处理品制造所需原料的量、坩埚的大小、总重量等任意设定,搁板的材质与坩埚一样,可以举出石墨或氮化硼。

- 15 下面说明本发明的前处理工序。

本发明的前处理的目的,除了提高在生长坩埚装料时的填充率之外,还在于使原料高纯度化,提高氟化钙单晶的内部品质。

- 20 将高纯度氟化钙粉末原料与清除剂混合、填充在前处理用的坩埚中,放置在前处理用的电炉装置内,使装置内形成脱氧气氛,然后熔化。此时为了除去氧化物和挥发性的杂质物质(反应生成物),保持 10^{-3} — 10^{-5} Pa的真空气氛。缓慢升高装置内的温度,从原料与清除剂反应的温度即清除剂的分解温度升温至该温度+100℃,例如在使用氟化铅(PbF_2)的场合,在800℃—900℃保持一段时间,再升温至原料熔点或以上的温度1370—1450℃。这样,使过剩的清除剂和反应生成物挥发,同时将原料熔化,然后缓慢降温,使熔融物
25 凝固,得到前处理品。

- 30 按照这样的熔化工艺过程,可以得到高纯度的前处理品。另外,通过使用专用的前处理装置进行原料的前处理,可以防止伴随前处理而产生的反应生成物或过剩的清除剂污染晶体生长装置内部,不会给生长装置的调温机构造成障碍,可以制造高纯度的氟化钙单晶。并且由于与生长装置分开操作,可以高效率地利用生长装置。

另外，将前处理用坩埚设置成多级坩埚，可以高效率地得到前处理品。不过，如果气密性高并采用多级坩埚，不能有效地除去各级产生的反应生成物，致使前处理品的内部品质降低。此外，由于热传导的原故，前处理用的坩埚越是靠上部，温度越高，缺少氟，越是靠下部，残留的未反应清除剂越多，因而不能得到高品质的前处理品。

为此，本发明人对不妨碍原料与清除剂反应、可以除去各级生成的反应生成物和过剩的清除剂的气密性的多级坩埚进行了研究，经过试验发现，用螺纹旋合将各级固定住是有效的。另外，在各级固定的气密性高的场合，在每个坩埚上设置缝隙，调整气密性。

15 本发明的采用多级坩埚的熔化按上述熔化工艺过程进行，为了均等地促进反应，一面监测热平衡，使上段和下段的温差在 80°C 或以下，一面进行反应。这样，各段的前处理品可以大致同样地获得高品质、高均质。

为了提高生长坩埚内的填充率，前处理用坩埚的形状、特别是底部采用特定的形状。在多级坩埚中，使最下面一级与生长坩埚的底部形状一致。

15 例如，其结构为，由多个坩埚构成，这些坩埚是共轴的，上下方向上叠置，开口向上，叠置在下一级坩埚上的上一级坩埚，其底部旋入下一级坩埚的上端开口部。最上一级坩埚的开口的上端部安装有带螺纹的盖，最下一级坩埚具有与生长用坩埚同样的带有角度的锥体形状。

但是，在升温至熔化的过程中，生长坩埚内的前处理品发生热膨胀，有可能造成生长坩埚破损，考虑到这一点，前处理用的坩埚的内容积比应比生长坩埚小，最好是 90% 左右。

前处理用坩埚的材质与生长坩埚同样，只要不与氟化钙反应并且润湿性低即可，不限于石墨，也可以由氮化硼制成，坩埚的叠置数目可以根据需要选择。

如上所述，采用本发明的多级坩埚制造前处理品时，可以不是一次性大量地将氟化钙粉末与清除剂混合，而是一点一点地充分进行混合，因此在每一级中不会发生反应的局部化，可以得到高品质、高均匀性的前处理品。另外，所得到的一片一片的前处理品轻、便于操作，将其填充到生长用坩埚中，可以大大提高原料的填充率，能制造口径和高度较大的氟化钙单晶。

下面说明晶体生长工序。

30 将经过脱气处理工序和前处理工序的原料装填到生长用坩埚中。将坩埚放入

生长装置内，使生长装置保持 $10^{-3} - 10^{-5}$ Pa 的真空。然后使生长装置温度缓慢升温，使原料与清除剂反应，接着缓慢升温至氟化钙的熔点或以上（ $1370 - 1450^{\circ}\text{C}$ ），使过剩的清除剂和反应生成物挥发，同时将原料熔化。在晶体生长阶段，使生长用坩埚以 $0.1 - 5\text{ mm/小时}$ 的速度下降，从坩埚的下部慢慢结晶，得到氟化钙单晶。

下面通过实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限制。

【脱气处理工序一实施例】

用多孔质石墨制的盖 2 从上面盖住石墨制的坩埚 1。考虑到原料填充操作时的操作性和前处理品的制造，坩埚 1 的内径设定为 $\phi 300\text{ mm}$ 。将高纯度氟化钙粉末和清除剂（ PbF_2 ）粉末 1.0% （摩尔）的混合原料填充到脱气处理用的坩埚中，每个坩埚内填充 $8 - 10\text{ kg}$ ，盖上盖子 2，将其装入脱气炉内。考虑到坩埚的大小和前处理品制造所需要的量以及搁板承受的重量，炉内的搁板数量最多为 3 个。

首先，为了使炉内形成脱氧气氛，抽真空至 $10^{-3} - 10^{-5}$ Pa。然后一面保持 10^{-3} Pa 或以上的真空，一面缓慢降低装置内的温度，在 800°C 的保持温度下保持 10 小时，脱除原料粉末粒子表面的吸附气体。脱气结束后，缓慢降低炉内温度，得到粒子表面的吸附气体已被脱除的粉末。整个过程所需要的天数，在每一批处理 1 个装料量 10 kg 的坩埚的场合是 1.5 日，在每一批处理 3 个坩埚的场合是 3 日。

使用 TG - MS（热重量质量分析仪）、将所得到的原料粉末在高达 1500°C 的惰性气体气氛中加热，分析检测气体，未检测到以碳化物为主的含杂质的气体。

【脱气处理工序一比较例】

与实施例 1 同样使用 TG - MS 分析从制造条件（合成工艺、干燥温度等）不同的 2 种高纯度氟化钙粉末粒子脱离的气体，检测到表 1 所示的杂质气体。

【表 1】 从原料粉末中检测到的杂质气体

杂质气体种类	实施例 (脱气处理)	比较例 1 (未脱气处理)	比较例 2 (未脱气处理)
H_2O	未检测到	检测到	未检测到
O_2	未检测到	检测到	检测到
CO	未检测到	检测到	检测到
CO_2	未检测到	检测到	检测到

【前处理工序一实施例】

图2示出前处理工序中使用的石墨制的多级坩埚的实施例。如图所示,本发明中的前处理用坩埚21是多级坩埚,由多个上部开口的石墨制坩埚22沿着轴向叠放而构成。各坩埚22的底部设有凸部22a,将该凸部旋入各坩埚22的上部开口端部22b,使它们重叠起来,多级坩埚由总共6个坩埚构成。然后,在最上一级的坩埚上旋入下侧设有凸部23a的盖23。另外,在最下一级坩埚24的内底部预先加工成与生长用坩埚底部的锥形相同的角度。考虑到向生长用坩埚中填充时的操作性和前处理品的热膨胀,各坩埚22的内径比生长用坩埚的内径小20mm,口径为 $\phi 280\text{mm}$ 。

随后,将实施例1得到的经过脱气处理的原料装入多级坩埚中,制造前处理品。

将高纯度氟化钙粉末和清除剂(PbF_2)、1.0%(摩尔)的混合原料装入各坩埚内,每个坩埚装8—10kg,顺序叠放,在最上一级坩埚上盖上盖子。将上述多级坩埚放置在坩埚支持台上,送入电炉装置内。为了使各坩埚达到相同的温度,该电炉装置内设置石墨制的发热体。在轴向上分多级设置若干个石墨制的发热体,使装置内部能均匀加热。

前处理按以下所述进行,即将电炉装置内抽真空至 10^{-3} — 10^{-5}Pa ,然后使装置缓慢升温,在原料与清除剂的反应温度 800 — 900°C 保持8小时,再缓慢升温至原料的熔点或以上, 1370 — 1450°C ,使过剩的清除剂和反应生成物挥发掉,同时将原料熔化8小时。但是,如果熔化温度过高,不仅原料的挥发十分激烈,而者氟选择性地挥发,因此必须十分小心,一面用热电偶监测、一面控制石墨制的发热体,使最上一级与最下一级的温差在 80°C 或以下,将其熔化。然后缓慢降温,使熔融物凝固,得到氟化钙单晶生长用的前处理品。

所得到的前处理品是无色透明的,没有气泡等异物,也未发现偏析,是高度均质的,用ICP-AES分析残留铅浓度,结果全都在检测极限20ppm或以下,品质很高。此外,也不存在因坩埚位置不同而产生的品质差异。

由以上所述可知,通过使用经过脱气处理的粉末原料来制造前处理品,可以防止前处理炉内的污染。

【前处理工序一比较例】

将未进行脱气处理的高纯度氟化钙粉末和清除剂(PbF_2)粉末1.0%(摩

尔)的混合原料填充到前处理坩埚中,在前处理品制造炉内进行前处理品制造,仅仅制造初期阶段的加热工序,在10kg的场合就花费了3日,在30kg的场合则花费了6日,与经过脱气处理工序的场合相比,生产率明显恶化。

【晶体生长工序—实施例】

5 使用在上述前处理工序的实施例中得到的前处理品,进行氟化钙晶体生长。

将所得到的6片前处理品直接填充在生长用坩埚中,将其放入生长装置内,使生长装置内部保持 $10^{-3}-10^{-5}$ Pa的真空氛围。缓慢升温至氟化钙多晶体的熔点或以上,1370—1450℃,使前处理品熔化。随后,使生长用坩埚以0.1—5mm/小时的速度下降,从坩埚的下部缓慢结晶,得到氟化钙晶体。

10 所得到的氟化钙单晶体,杂质少而且体积变化小,因此可以制成其大小相当于填充的前处理品的高纯度氟化钙单晶。

另外,由于熔化时不产生反应生成物,防止了生长装置内的污染,调温机构也能正常工作,延长了消耗品的寿命。

按照本发明,作为单晶制造或前处理品制造的前处理工序,进行原料粉末表面吸附气体的脱离处理,可以得到高纯度的粉末。另外,脱气处理时,使用多孔质体的盖子,提高了排气效率,从而缩短处理时间。再有,采用专用的处理装置进行原料粉末的脱气处理,可以防止单晶制造炉或前处理炉内的污染,另外,由于与单晶制造炉或前处理炉分开操作,可以提高生产效率。

附图的简要说明

20 【图1】是脱气处理炉的示意图。

【图2】是前处理工序中使用的多级坩埚的示意图。

【符号说明】

- 1 脱气处理用的坩埚
- 2 盖子
- 25 3 搁板
- 4 加热器
- 5 坩埚支持台
- 6 绝热材料
- 21 前处理用多级坩埚
- 30 22 各坩埚
- 23 盖子

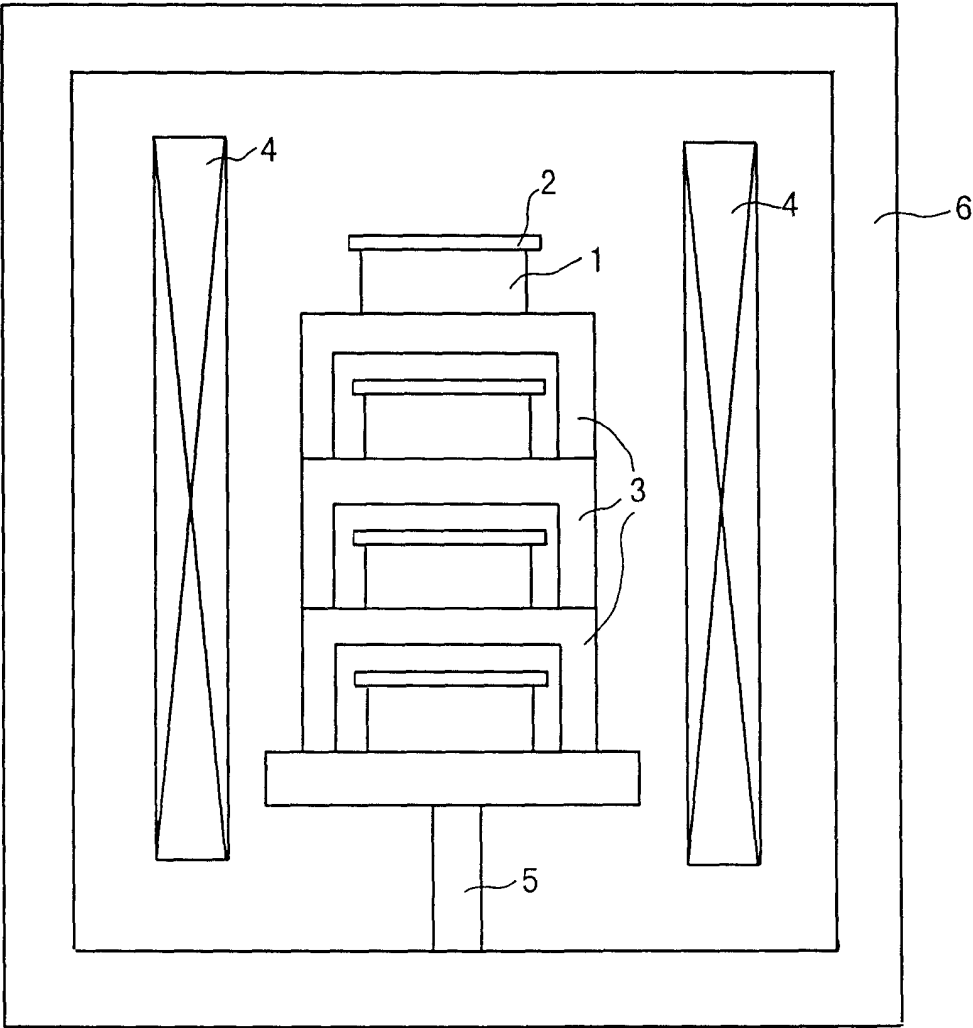


图 1

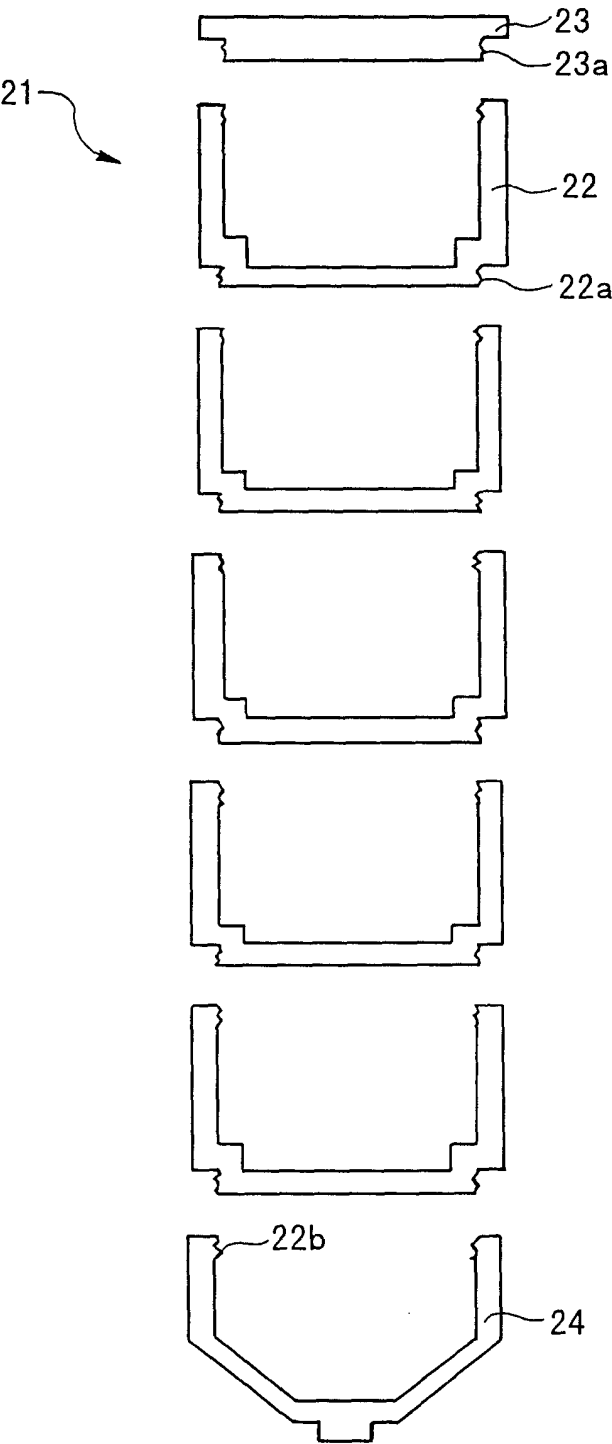


图 2