

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4194565号  
(P4194565)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.Cl. F 1  
**C 3 O B 11/02 (2006.01)**  
**C 3 O B 11/00 (2006.01)**

C 3 O B 11/02  
 C 3 O B 11/00 Z

請求項の数 13 (全 14 頁)

|              |                               |           |                                |
|--------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2005-17804 (P2005-17804)    | (73) 特許権者 | 504299782                      |
| (22) 出願日     | 平成17年1月26日(2005.1.26)         |           | ショット アクチエンゲゼルシャフト              |
| (65) 公開番号    | 特開2005-213141 (P2005-213141A) |           | Schott AG                      |
| (43) 公開日     | 平成17年8月11日(2005.8.11)         |           | ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10 |
| 審査請求日        | 平成17年4月8日(2005.4.8)           |           | Hattenbergstr. 10, D-          |
| (31) 優先権主張番号 | 102004003829.5                |           | 55122 Mainz, Germany           |
| (32) 優先日     | 平成16年1月26日(2004.1.26)         | (74) 代理人  | 100073818                      |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)                       |           | 弁理士 浜本 忠                       |
|              |                               | (74) 代理人  | 100096448                      |
|              |                               |           | 弁理士 佐藤 嘉明                      |
|              |                               | (72) 発明者  | イェルク カンドラー                     |
|              |                               |           | ドイツ 07751 コスピーダ、ミューレンヴェーク 9    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶材料の精製方法及び装置、結晶材料からの結晶製造方法及び装置、及び結晶使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの貫通した開口が設けられた密閉可能な結晶原料溶融用溶融容器を備えた精製装置中で結晶原料を精製する結晶の製造方法であって、

a) 少なくとも20時間の乾燥時間間隔に亘って100°Cないし600°Cの範囲内の乾燥温度で吸収、吸着により及び/または化学的に結合した水分を除去することによって結晶原料を乾燥させる工程であって、その工程中前記少なくとも1つの貫通した開口は、開口の幾何学的コンダクタンス値  $L_g$  を粒子のスループット見込量 と開口面積  $A$  の積、即ち  $L_g = A \times$  で定義されるものとして、但しここで通路半径  $r$  及び通路長  $l$  をもつ円形の開口のスループット見込量 は、  $= 1 / \{ 1 + [ 3 / 8 ] \times l \times [ \quad / r ] \}$ 、 は 1.0 ないし 1.33 の数値の補正率、として  $2.00 \text{ mm}^2$  ないし  $30.00 \text{ mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値とされている工程と、

b) 前記結晶原料に含まれる不純物を少なくとも1種の掃去剤と600°Cないし1200°Cの範囲内の反応温度で少なくとも9時間の反応時間間隔の間反応させる工程であって、その工程中前記少なくとも1つの貫通した開口は  $0.0020 \text{ mm}^2$  ないし  $0.300 \text{ mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値をもつように設定されている工程と、

c) 前記結晶原料を溶融して溶融分を生成し、前記溶融分を1400より高い均質化温度で少なくとも6時間均質化させる工程であって、その工程中前記少なくとも1つの貫通した開口は  $0.25 \text{ mm}^2$  ないし  $1.1 \text{ mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値とされている工程、から構成される方法。

10

20

## 【請求項 2】

1 3 0 0 P a 以上の真空下において実施することを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

## 【請求項 3】

前記均質化工程に前記溶融分中に少なくとも  $0.25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  の比率で容器の縦方向の温度勾配を与えることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

## 【請求項 4】

前記掃去剤が、P b、Z n 及び S n から選択される金属の少なくとも 1 種を含む金属ハロゲン化物であることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

## 【請求項 5】

前記乾燥工程中の前記幾何学的コンダクタンス値が  $2.25\text{mm}^2$  ないし  $24.75\text{mm}^2$  の範囲内であることを特徴とする請求項 1 項記載の方法。

10

## 【請求項 6】

少なくとも 1 つの貫通した開口が設けられた密閉可能な結晶原料溶融用溶融容器を備えた精製装置中で結晶原料を精製する結晶の製造方法であって、

a) 少なくとも 20 時間の乾燥時間間隔に亘って  $100^{\circ}\text{C}$  ないし  $600^{\circ}\text{C}$  の範囲内の乾燥温度で吸収、吸着により及び/または化学的に結合した水分を除去することによって結晶原料を乾燥させる工程であって、その工程中前記少なくとも 1 つの貫通した開口は、開口の幾何学的コンダクタンス値  $L_g$  を粒子のスループット見込量 と開口面積  $A$  の積、即ち  $L_g = A \times$  で定義されるものとして、但しここで通路半径  $r$  及び通路長  $l$  をもつ円形の開口のスループット見込量 は、 $= 1 / \{ 1 + [ 3 / 8 ] \times l \times [ \quad / r ] \}$ 、 $\quad$  は  $1.0$  ないし  $1.33$  の数値の補正率、として  $0.25\text{mm}^2$  ないし  $1\text{mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値とされている工程と、

20

b) 前記結晶原料に含まれる不純物を少なくとも 1 種の掃去剤と  $600^{\circ}\text{C}$  ないし  $1200^{\circ}\text{C}$  の範囲内の反応温度で少なくとも 9 時間の反応時間間隔の間反応させる工程あって、その工程中前記少なくとも 1 つの貫通した開口は  $0.25\text{mm}^2$  ないし  $1\text{mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値とされている工程と、

c) 前記結晶原料を溶融して溶融分を生成し、前記溶融分を  $1400$  より高い均質化温度で少なくとも 6 時間均質化させる工程あって、その工程中前記少なくとも 1 つの貫通した開口は  $0.25\text{mm}^2$  ないし  $1\text{mm}^2$  の範囲内の幾何学的コンダクタンス値とされている工程、から構成され、

30

前記少なくとも 1 つの貫通した開口の前記幾何学的コンダクタンス値が前記乾燥工程、反応工程及び均質化工程中同一数値であることを特徴とする方法。

## 【請求項 7】

1 3 0 0 P a 以上の真空下において実施することを特徴とする請求項 6 項記載の方法。

## 【請求項 8】

前記均質化工程に、前記溶融分中に少なくとも  $0.25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  の比率で容器の縦方向の温度勾配を与えることを特徴とする請求項 6 項記載の方法。

## 【請求項 9】

前記掃去剤が、P b、Z n 及び S n から選択される金属の少なくとも 1 種を含む金属ハロゲン化物であることを特徴とする請求項 6 項記載の方法。

40

## 【請求項 10】

少なくとも 1 つの密閉可能な容器開口 ( 1 3 2 ) が設けられた結晶原料受け入れ用の容器内部空間 ( 1 2 2 ) を含む結晶原料溶融用の密閉可能な溶融容器 ( 1 2 0 ) と、

前記少なくとも 1 つの密閉可能な容器開口 ( 1 3 2 ) を介して前記溶融容器 ( 1 2 0 ) の前記容器内部空間 ( 1 2 2 ) と連絡している排気室 ( 1 6 2 ) と、

前記容器内部空間 ( 1 2 2 ) を加熱するための少なくとも 1 つの加熱素子 ( 1 8 0 ) とから構成され、

前記少なくとも 1 つの密閉可能な容器開口 ( 1 3 2 ) が、開口の幾何学的コンダクタンス値  $L_g$  を粒子のスループット見込量 と開口面積  $A$  の積、即ち  $L_g = A \times$  で定義されるものとして、但しここで通路半径  $r$  及び通路長  $l$  をもつ円形の開口のスループット見込

50

量 は、 $= 1 / \{ 1 + [ 3 / 8 ] \times I \times [ \quad / r ] \}$ 、 $\quad$  は 1 . 0 ないし 1 . 3 3 の数値の補正率、として  $2 . 2 \text{ mm}^2$  ないし  $25 . 00 \text{ mm}^2$  の範囲内の第一値、 $0 . 002 \text{ mm}^2$  ないし  $0 . 30 \text{ mm}^2$  の範囲内の第二値、及び  $0 . 25 \text{ mm}^2$  ないし  $1 . 1 \text{ mm}^2$  の範囲内の第三値を含む少なくとも 3 つの異なる幾何学的コンダクタンス値をもつことを特徴とする結晶の製造装置。

#### 【請求項 1 1】

前記異なる幾何学的コンダクタンス値の前記第一値、前記第二値、及び前記第三値それぞれに対応する複数の貫通した開口 ( 1 4 2 a、1 4 2 b、1 4 2 c ) が設けられた、前記溶融容器のためのスライド部材 ( 1 4 0 ) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 0 項記載の装置。

10

#### 【請求項 1 2】

前記異なる幾何学的コンダクタンス値のそれぞれを与えるように制御可能な弁を前記溶融容器中にさらに含むことを特徴とする請求項 1 0 項記載の装置。

#### 【請求項 1 3】

更に、断熱材 ( 1 5 0 ) 及び配熱素子 ( 1 7 0 ) を含むことを特徴とする請求項 1 0 項記載の装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0 0 0 1】

本発明は、特に結晶原料をさらに精製する多工程処理方法を用いて光の外部からの吸収性の低い結晶を生成するための、結晶材料、特に高純度結晶原料の純化あるいは精製方法に関する。本発明はさらに、少なくとも 1 個の密閉可能な開口が設けられた密閉可能な溶融容器を備える上記方法を実施するための装置、及び上記方法を用いて得られた結晶の使用方法にも関する。

20

#### 【背景技術】

#### 【0 0 0 2】

レンズ等の光学素子の製造のため結晶、特に単結晶の使用が増加している。これら結晶の多くは高エネルギーの特に短波長の放射線透過用に使用されるので、レーザ等の光学装置の製造に適している。これら結晶はさらにコンピュータチップ等の小形電子部品中の回路構成の製造に用いられるマイクロリソグラフィにおいても使用される。これまで以上にサイズあるいは外面的形態が大きなレンズ及び / または単結晶が要求されるだけでなく、さらなる小型化傾向によってこの種の回路構成のサイズが小さくなっているため、より高純度な、特に光学的により純度の高い結晶も益々要求されている。そのため、例えば短絡、その結果として益々小型化されるコンピュータチップ全体の機能不全へと導く可能性のある結晶転位及び特にフォトリソグラフィ結像回路におけるシュリーレン形成、あるいは他の焦点外れ構造によって、チップ製造中における損失が桁外れに増加している。また、不純物及び欠陥部位における吸収によって生じる熱のため、フォトリソグラフィ中に光学素子の熱膨張が引き起こされ、その結果として同じく像形成の劣悪化をひき起こす焦点変化が引き起こされる。

30

#### 【0 0 0 3】

40

定方位単結晶の大規模製造方法は既に存在する。これら方法のすべては、種結晶を結晶原料溶融物と接触させ、生成される結晶の方位を決定する種結晶からの冷却が始まるように、該溶融物を冷却する点で共通している。例えば米国特許出願 US - A 2 , 1 4 9 , 0 7 6 には所謂垂直ブリッジマン法が記載され、この方法において溶融容器はそれぞれ容器上へ取り付けられた環状の加熱ジャケットで取り囲まれている。この溶融容器は、これらの加熱ジャケット内の中心軸に沿って移動及び / または下降される。もし前記容器上へそれぞれ取り付けられた加熱ジャケット中の温度が、上部ジャケット中の温度は溶融温度より高く、また下部ジャケット中の温度は溶融温度より低くなるように設定されると共に、溶融容器が上部加熱ジャケットから下部加熱ジャケット中へとゆっくりと下降され、溶融容器中の溶融物は種結晶から成長を始めて固化することによって単結晶が生成される。

50

## 【 0 0 0 4 】

縦方向の結晶成長が生ずる他の方法においては、溶融容器へ数本の加熱素子が固定状態で設けられ、これら加熱素子の個々の温度が結晶成長期間中制御される。所謂垂直勾配凍結（VGF）法はこれら他の方法に属する。溶融物中に垂直な温度勾配が形成されるように加熱素子は個別に制御される。しかしブリッジマン法とは対照的に、溶融容器の下降によって結晶成長は得られないが、加熱素子へ供給する電力を低減することによって結晶成長を得ることができるので、溶融物は容器底部及び／または通常上方向にある種結晶ポケットから冷却され、そして溶融物と固体との間の境界面は結晶が成長するにつれて上昇する。フッ化マグネシウム、フッ化バリウム、フッ化ストロンチウム及びフッ化カルシウムについての、このような結晶成長方法は例えば国際公開WO - A 0 1 / 6 4 9 7 5に開示されている。

10

## 【 0 0 0 5 】

所望の純度の結晶を得るため、それら結晶は好ましくは合成的に製造された粉末状の結晶材料から製造される。結晶材料の嵩密度はその結晶成長後の結晶製品の嵩密度の約 1 / 3 しかない。このことは十分量の粉末、つまりは結晶製品の少なくとも 3 倍の高さの粉末を、溶融容器あるいは成長容器中へ送り込まねばならないことを意味している。結晶の溶融、生成及び成長には特に通常数ヶ月の期間が必要とされるため、特にサイズの大きい単結晶の場合、結晶原料の乾燥、精製及び溶融は独立の単純構造化された溶融装置中で行われなければならない。この方法によれば、高価で高感度な結晶成長装置に準備手順段階のための負担が掛からず、また該装置を実際の結晶成長方法のためにだけに使用することができ、生産性を上げることができる。

20

## 【 0 0 0 6 】

準備工程における個々の結晶ブランクあるいはインゴットの製造は、装置内で直接結晶成長が起こらない簡略かつ安価な溶融装置中で別個に行うことができる。多結晶質体ではなく所謂インゴットが製造される。この準備工程においては、従来の粉末原料が溶融・濃縮されて嵩張らない形態に形状化されると同時に、原料は好ましくは後に使用される成長用容器の寸法に相当する寸法をもつ容器中で精製される。結晶成長工程とは対照的に、この材料はこの溶融工程の終了段階で速やかに室温まで冷却される。これは、結晶化が必要とされず、多結晶質体を得られるからである。このような多結晶質体は通常インゴットと称される。次いでこの多結晶質体が実際の結晶成長工程のためのブランクあるいは出発材料として用いられる。個々のインゴット形成及びその後の結晶成長工程は 2 ステップあるいは 2 段階工程と称される。これに対し、粉末の溶融、精製、均質化、結晶の成長、調質及び冷却が行われる完全な製造方法は、1 ステップあるいは 1 段階工程と称される。

30

## 【 0 0 0 7 】

後に生成される結晶の質は乾燥、不純物除去及び均質化段階の方法パラメータに極めて強く依存し、これらの段階が 1 段階あるいは 2 段階インゴット法においてなされるかどうかとは全く無関係であることが明らかにされている。例えばドイツ特許出願 DE - A 1 0 2 0 8 1 5 7 にはフッ化物結晶の生成方法が記載され、該方法においてはフッ化物原料が真空下開放容器中で乾燥される。容器の密閉後、乾燥された原料と脱酸素手段と呼ばれる掃去剤との反応が行われる。脱酸素反応の終了後、掃去剤との反応生成物を取り出すため、また必要であれば未だ完全に溶融していない結晶原料の溶融を止めるため、容器の蓋が再度開放される。

40

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は単結晶、特に低外因性吸収特性をもつ光学材料としての使用に適する大容積単結晶の製造方法を提供することを目的とする。従って、得られた結晶の酸素含量は可能な限り少なく、また例えば結晶転位に際して生ずる結晶異常部位での拡散散乱性は小さくなければならない。

## 【 0 0 0 9 】

50

本発明は、本発明に従った方法及び装置によって製造された単結晶が組み込まれた改良光学電子部品を提供することをさらに目的とする。

【 0 0 1 0 】

これら目的及び以下の説明でより明らかにされる他の目的は、特許請求の範囲に従った方法及び装置によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

熔融物の乾燥、不純物掃去工程中、及び特に熔融物の均質化工程中に特定の方法パラメータ値が一定範囲内に維持される場合に、全く欠陥がないか欠陥の少ない単結晶が得られることが明らかになった。というのは驚くべきことに、インゴット及び／または結晶製品中の異物含量、特に酸素含量が、及び本発明に従った方法及び装置によって製造された結晶中における散乱及び吸収が、個々の方法段階における最適温度と持続期間との組合せ、及び溶融容器開口の適切な選択によって有意に減じられることが見出されたからである。さらに、耐放射線特性及びこれら結晶中に生ずるレーザ損傷をかなり改善することができるため、これまで知られていなかった新たな品質をもつ改善された大容積単結晶を再現可能に製造することが可能となった。

10

【 0 0 1 2 】

個々の方法段階に対する容器開口の外形が、対応段階に対して各個別範囲内にある場合、酸素等の不純物を特に十分に除去できることが本発明によって明らかにされた。この効果は、温度分布及び時間面での最適化を行うことによりさらなる改善を可能とするものである。

20

従って、本発明は、特に少なくとも1個の密閉可能な開口をもつ結晶原料溶融用の密閉可能容器を備えた装置中における、結晶精製及び単結晶の製造方法に関する。

【 0 0 1 3 】

本発明方法には結晶原料の乾燥工程が含まれている。この乾燥工程中に吸収され、また吸着された水、さらに必要な場合には結晶水が除去される。結晶原料の乾燥に用いられる温度は通常100°Cないし600°Cの範囲内である。しかしながら、この温度は好ましくは200°Cないし550°Cの範囲内、特に好ましくは300°Cないし500°Cの範囲内である。乾燥時間は通常少なくとも20時間、好ましくは60時間である。また特に好ましい乾燥時間は少なくとも150時間である。特に大量の結晶原料、特に高さのある、に対してはさらに長時間の乾燥を行うことが適当である。

30

【 0 0 1 4 】

続く精製工程において、特に酸化物等の不純物と所謂掃去剤との反応が行われ、この反応において結晶原料よりも低い気化点及び／または昇華点をもつ干渉性反応生成物が除去される。従来あるいは通常用いられる掃去剤としては、例えばフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム及びそれらの混合物であるハロゲン化アルカリ土類及びアルカリを備えた $PbF_2$ 、 $ZnF_2$ 及び／または $SnF$ を挙げることができる。掃去剤と $PbF_2$ との反応を行う温度は好ましくは600°Cないし1200°Cの範囲内である。しかしながら、好ましくは前記温度は700°Cないし1000°Cの範囲内であり、特に好ましくは750°Cないし900°Cの範囲内である。 $ZnF_2$ の場合、掃去剤との反応を行う温度は好ましくは800°Cないし1400°Cの範囲内である。しかしながら、前記温度の好ましい範囲は900°Cないし1300°Cであり、特に好ましくは1000°Cないし1300°Cの範囲内である。 $ZnF_2$ の使用量は結晶原料の品質によるが、好ましくは0.5ないし3重量%の範囲内である。特に好ましい実施態様では、前記掃去剤との反応はゆっくりと通常持続的に温度を上昇させながら行われる。この実施態様における温度の上昇速度は好ましくは1°C/hrないし35°C/hrの範囲内、特に好ましくは5°C/hrないし20°C/hrの範囲内である。掃去剤及び酸素含量によっては、前記温度は600°Cないし1000°C、好ましくは650°Cないし800°Cの水準に維持され、反応時間間隔は好ましくは少なくとも100時間、通常200ないし500時間とされる。低温の場合はこの維持時間を延長し、高温の場合は短縮す

40

50

る。

#### 【 0 0 1 5 】

前記掃去剤との反応終了後、溶融物は段階的に加熱することによって均質化される。この温度勾配は、例えば溶融容器を温度の異なる蓋部ヒーターと底部ヒーターを用いて加熱することによって得られる。溶融容器上へ取り付けられたヒーターの温度は $1410^{\circ}\text{C}$ 及び/または $1450^{\circ}\text{C}$ ないし $1800^{\circ}\text{C}$ の範囲内、好ましくは $1500^{\circ}\text{C}$ ないし $1750^{\circ}\text{C}$ の範囲内が適することが確認された。前記溶融容器の下部へ取り付けられたヒーターの温度は $1410^{\circ}\text{C}$ ないし $1850^{\circ}\text{C}$ の範囲内、好ましくは $1460^{\circ}\text{C}$ 及び/または $1500^{\circ}\text{C}$ ないし $1750^{\circ}$ の範囲内が適することが確認された。本発明による上記コンダクタンス値及び温度は、各プロセス段階において、 $\text{BaF}_2$ に対して有効であるが、この方法は、 $\text{BaF}_2$ の場合は融点が低いから、好ましくはいくらか低い温度でかつ、同一均一化時間でなされる。例えば溶融中、 $1350 \sim 1700$ 、好ましくは $1360 \sim 1600$ 、が上部ヒーター中に与えられ、 $1360 \sim 1750$ 、好ましくは $1400 \sim 1650$ が下部ヒーター中に与えられる。後者の場合には、 $0.10 \sim 0.50 \text{ mm}^2$ のコンダクタンス値が均一化のためには好ましい。前記温度勾配は好ましくは容器底部にある溶融物が該容器上端にある溶融物の温度より熱くなるように調節される。好ましくは、軸方向に沿って少なくとも $0.25^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、特に少なくとも $1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配ができるように調節される。均質化は必要な場合には機械的攪拌によって遂行される。この攪拌は溶融物中へ浸した従来の攪拌部材を用いるか、溶融容器を回転させて行われる。特に好ましいのは回転方向が反転される回転の場合である。この種の回転均質化を遂行する装置については、例えば本願と同一発明者による並行ドイツ特許出願DE-A10347430に記載がある。前記均質化に適する持続時間は少なくとも6時間である。しかしながら、前記持続時間は好ましくは少なくとも24時間、特に好ましくは少なくとも100時間である。

#### 【 0 0 1 6 】

湿分、掃去剤反応生成物及び他の不純物の除去は、それぞれ特別に寸法化された容器開口が溶融容器中にある場合に特に好結果となることが本発明によって明らかにされた。本発明によれば、乾燥中の容器開口の幾何学的コンダクタンス値は好ましくは $2.00$ ないし $30.00 \text{ mm}^2$ の範囲内、特に好ましくは $2.25$ ないし $24.75 \text{ mm}^2$ の範囲内である。本発明に従った掃去剤反応段階における幾何学的コンダクタンス値は好ましくは $0.0020$ ないし $0.300 \text{ mm}^2$ の範囲内、特に好ましくは $0.0025$ ないし $0.27 \text{ mm}^2$ の範囲内である。前記均質化中の幾何学的コンダクタンス値は好ましくは $0.25$ ないし $2.30 \text{ mm}^2$ の範囲内、特に好ましくは $0.80$ ないし $1.20 \text{ mm}^2$ の範囲内である。これらのコンダクタンス値を用いることにより、格段に純粋で、特に酸素を含まず、また低吸収特性及び低散乱特性で特徴付けられる結晶が得られることが見出されている。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の別の実施態様では、3つの方法段階、すなわち乾燥、掃去反応及び均質化のすべてを、 $0.20$ ないし $1.5 \text{ mm}^2$ の範囲内、好ましくは $0.25$ ないし $1 \text{ mm}^2$ の範囲内の幾何学的コンダクタンス値 $L_g$ をもつ単一の終始同一な開口サイズだけを用いて遂行することが可能である。

#### 【 0 0 1 8 】

開口の幾何学的コンダクタンス値 $L_g$ は粒子のスループット(通過)見込量と開口面積 $A$ の積であり、それゆえ粒子流速の尺度である。スループット見込量は長さも幅もない変数であるため、 $L_g$ の単位は面積である。そのため幾何学的コンダクタンス値は下記式(1)に従った有効断面積としても定義される。

$$L_g = A \times \quad (1)$$

通路半径 $r$ 及び通路長 $l$ をもつ円形の開口、すなわち円形通路についてのスループット見込量は下記式(2)から算出される。

$$= 1 / \{ 1 + [ 3 / 8 ] \times l \times [ \quad / r ] \} \quad (2)$$

10

20

30

40

50

式中、 $\alpha$  は 1.0 ないし 1.33 の範囲内の数値をもつ補正率を表す。補正率は例えば添付図面 1a を用いて決定される。前記コンダクタンス値の測定は当業者には既知であり、例えばハンドブック「真空技術、理論及び実施 (Vacuumtechnik, Theorie und Praxis)」、Wutz, Adam 及び Walcher 著、第 6 版、1997 年、Vieweger 出版、102 頁以降に記載されている。この文献には、四角形または長円形の断面をもつ開口に関する補正曲線も開示されている。

本発明による方法は、特にフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム及びそれらの混合物のようなフッ化アルカリ土類及びアルカリに適している。本発明による方法は、混晶にも適している。カルシウムとストロンチウムの混晶が特に好ましい。

10

#### 【0019】

本発明はまた、本発明方法を実施するための装置にも関する。この装置には結晶原料溶融用の密閉可能な溶融容器が含まれる。前記溶融容器自体には、原料を受け入れるための内部空間と密閉可能になるように作られた開口を有するカバーが設けられている。さらに、本発明に従った前記装置には、前記溶融容器中の容器内部空間と連結され及び/または連絡されている真空室が含まれている。さらに、本発明に従った前記装置には、前記容器内部空間を加熱するための加熱素子、必要な場合には断熱材、及び前記加熱素子によって発生された熱を均一に配熱するための構成要素が含まれている。本発明に従った前記装置においては、前記容器カバーにはクロージャ部材またはプレートが取り付けられた容器開口があり、この部材またはプレートを用いてこの容器開口、とりわけ容器開口の幾何学的コンダクタンス値を変化させることができる。上記操作は例えば、異なる幾何学的コンダクタンス値をもつサイズの異なる通路、あるいは貫通した開口を与えるスライド機構を用いて遂行することができる。

20

#### 【0020】

本発明に従った種々の実施態様では、機械作動弁あるいは磁気制御弁を用いて容器開口のサイズを変えることができる。例えば、前記弁の調整及び設定、すなわち適する開口程度あるいは角度を変えることにより、また形状の異なる弁を完全に開閉させることによって所望の幾何学的コンダクタンス値をそれぞれ設定することが可能である。例えば、機械作動弁を装置の外部から移動可能な機械的機構を用いて開閉させることができる。機械作動弁の機械的制御に用いる機械素子は機械分野の当業者には公知であり、例えば黒鉛中に埋め込まれた機械素子、及び/または公知の方法ですべて黒鉛から作製された機械素子等がある。

30

#### 【0021】

本発明に従った装置は、前記容器開口及び/またはカバー開口(単一または複数)を、上述した公知制御機構を用いて、乾燥工程中は 2 ないし 30 mm<sup>2</sup> の範囲内、とりわけ 2.2 ないし 25 mm<sup>2</sup> の範囲内、好ましくは 2.25 ないし 24.75 mm<sup>2</sup> の範囲内のコンダクタンス値、また反応工程中は 0.0020 ないし 0.30 mm<sup>2</sup> の範囲内、とりわけ 0.0025 ないし 0.27 mm<sup>2</sup> の範囲内のコンダクタンス値、さらに均質化工程中は 0.25 ないし 2.30 mm<sup>2</sup> の範囲内、とりわけ 0.30 ないし 1.0 mm<sup>2</sup> の範囲内のコンダクタンス値をそれぞれ与えるように制御できる点で従来技術と区別される。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

本発明の目的、特徴及び利点について以下に記載の好ましい実施態様を用いて添付図面を参照しながら説明する。

本発明に従った装置 100 にはカバー 130 を備えた溶融容器 120 が含まれている。前記カバー 130 にはクロージャ板 140 で被覆された密閉可能な開口 132 が設けられている。前記クロージャ板 140 は、側部ガイドまたは止め具 146 を用いてカバー 130 上へスライド可能に取り付けられている。前記スライド可能なクロージャ板 140 には、3 つの直径の異なる貫通した開口 142 a、142 b 及び 142 c が設けられている。前記貫通開口 142 a、142 b 及び 142 c のそれぞれは、本願特許請求の範囲

50

に記載された異なる幾何学的コンダクタンス値に対応する。前記クロージャー板 140 は、本発明装置の外部ハウジング 160 を通って延びる押し棒 144 を用いて密閉可能である。かかる構成により、開口 132 に、工程ごとに要求される異なる幾何学的コンダクタンス値を設定することが可能である。

#### 【0023】

前記容器 120 は、上部、下部、及び側部加熱素子 180 からの熱を配熱する板部材 170 で取り囲まれている。本発明装置には外部への熱の損失を防止するための断熱材 150 が設けられている。前記外部ハウジング 160 には、容器カバー 130 中の開口 132 によって容器内部 122 と連絡されている内部排気室 162 が含まれているので、容器内部 122 から出た揮発性成分は前記排気室 162 へ到達し、必要な場合には冷却するために冷却室に回収される（図示せず）。外部ハウジング 160 には真空源あるいは真空ポンプへ連結された真空配管 164 が設けられている。

10

#### 【0024】

本発明方法によって得られた大容積結晶、特にフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム及びそれらの混合物よりなる結晶は、DUVリソグラフィ用の光学部品の製造及びフォトリソグラフィーでコーティングされたウェーハの製造、従って電子部品の製造に特に適している。従って、本発明は本発明方法及び/または装置によって製造された単結晶の、レンズ、プリズム、光伝導ロッド、光学窓及び特にステップ及びエキシマレーザ等のDUVリソグラフィ用の光学装置の製造、さらに集積回路ならびにコンピュータチップを内蔵するコンピュータ及びチップ様の集積回路を内蔵する他の電子装置等の電子機器の製造のための使用方法にも関する。

20

#### 【実施例 1】

#### 【0025】

カチオン不純物が典型例として 1 ppm 未満である高純度の合成フッ化カルシウム粉末 60 kg を 1 重量%の  $PbF_2$ （典型的量は 0.5 ないし 3 重量%である）と熔融容器中で均質に混合した。熔融容器 120 を開口 132 が設けられた容器カバー 130 を用いて密閉した。前記容器カバー上へ前記開口を閉じる板状のスライド機構を取り付けた。前記機構には、幾何学的コンダクタンス値  $24.7461\text{ mm}^2$ 、 $0.0025\text{ mm}^2$  及び  $1.0195\text{ mm}^2$  に相当する半径がそれぞれ 4 mm、0.15 mm 及び 1.2 mm であり、長さがいずれも 10 mm である通路あるいは貫通孔 142 a、142 b 及び 142 c が設けられている。前記熔融容器を満たし密閉した後、容器外部を真空度  $0.9 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ （ $0.9 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ ）まで減圧し、前記貫通孔の一つが前記容器開口 132 と一致するように配置した。次いで温度を  $700^\circ\text{C}$  まで上昇させ、その温度から 1 時間当たり  $12^\circ\text{C}$  の加熱速度で  $1000^\circ\text{C}$  までさらに上昇させた。続いて均質化処理を、容器中の軸方向に  $1^\circ\text{C/cm}$  の温度勾配を形成するように上部加熱素子の温度を  $1500^\circ\text{C}$ 、下部加熱素子の温度を  $1600^\circ\text{C}$  に設定して 80 ないし 120 時間行った。均質化の終了後、熔融物を 1 時間当たり  $5^\circ\text{C}$  の速度で冷却して固化させ、固化生成物を 1 時間当たり  $15^\circ\text{C}$  の速度でさらに  $200^\circ\text{C}$  まで冷却した。国際公開 WO-A 01/64975 の記載と同様に、生成されたブランクから直径 385 mm、高さ 161 mm の定方位大容積単結晶が得られた。

30

40

#### 【0026】

次に前記方法を異なる容器開口を用いて実施した。この試験においては、容器からの材料の損失及び酸素含量の双方をブランク及び結晶製品について測定した。酸素含量は SIMS（二次イオン質量分析法）を用いて測定した。前記測定中、試験サンプル表面へ希ガスイオンを用いて衝撃を与えた。長時間の衝撃（スパッタリング）を与えた後には前記表面の数ミクロンの侵食が認められた。侵食の継続によって酸素濃度は安定した。従って、この安定した状態での結晶容積中に存在する酸素量を前記酸素含量とした。

#### 【0027】

同様に結晶製品中の拡散散乱についても測定した。散乱は、観察者が散乱の度合いあるいは程度を 4 段階に分ける定性的ないしは主観的方法によって測定した。測定値 0 は散乱

50



が視覚的に認められなかった場合、測定値 1 は弱い散乱が認められた場合、測定値 2 は中程度の散乱が認められた場合、そして測定値 3 は強い散乱が認められた場合を示す。

前記散乱の測定は観察者の眼によって視覚的に為された。投光ランプを備えた暗室内でサンプルを試験し標準サンプルと比較した。

#### 【 0 0 2 8 】

吸収性は  $k_0$  値を測定することによって評価した。 $k_0$  値はエネルギー密度 0 の放射線について計算された吸収係数である。この測定に際しては、フレネル式から計算される反射減衰量に近い表面減衰量を保持するため、長さ 10 cm の結晶サンプルの前面を研磨した。この測定のためレーザビームはビームスプリッタによって分離された。ビームスプリッタからの 1 ビームはサンプルを通して第一検出器へ導かれ、別のビームは基準ビームとして直接第二検出器へ導かれた。かかる方式により、レーザ強度の変動あるいはドリフトによって生じる測定誤差を避けることができる。透過度は通常異なる 3 つのエネルギー密度について測定された。典型的なエネルギー密度は  $1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  ないし  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の範囲内である。エネルギー密度  $I_0 = 0$  についての望ましい吸収係数の測定のため、それぞれの  $k$  値が  $I_0$  に対してプロットされ、 $k_0$  が試験的に得られたデータ点  $k_1$ 、 $k_2$  及び  $k_3$  の外挿及び直線的あてはめによって決定された。以下の表に挙げられた数値はこのような方法で得られたものである。これらの表から分かるように、本発明方法によって得られた結晶は、著しく向上された低吸収特性のみならず検出不能な拡散散乱特性によっても特徴付けられる。さらに、結晶及び結晶ブランク中の酸素含量はかなり減少されている。

#### 【 0 0 2 9 】

##### 【表 1】

乾燥、掃去及び均質化中に同一孔サイズを用いた場合の試験結果

| $\text{Lg}(\text{mm}^2)$                   | 0                    | 0.0025               | 0.0301               | 0.2719               | 1.0195               | 2.2477               | 24.7461              |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 容器当たりの $\text{CaF}_2$ 損失(g)                | 20                   | 32                   | 81                   | 152                  | 256                  | 360                  | 1280                 |
| インゴット中の酸素含量(ppm)                           | 22                   | 12                   | 8                    | 10                   | 5                    | 9                    | 20                   |
| 結晶中の酸素含量(ppm*)                             | 12                   | 10                   | 7                    | 8                    | 6                    | 6                    | 11                   |
| 結晶中の拡散散乱                                   | 強                    | 弱                    | 無                    | 無～弱                  | 無                    | 無～弱                  | 中程度                  |
| 157nm における吸収係数 $k_0(\text{cm}^{-1})$ (開始時) | $1.5 \times 10^{-3}$ | $1.1 \times 10^{-3}$ | $3.0 \times 10^{-4}$ | $4.4 \times 10^{-4}$ | $2.1 \times 10^{-4}$ | $5.4 \times 10^{-4}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ |
| 157nm における吸収係数 $k_0(\text{cm}^{-1})$ (終了時) | $2.1 \times 10^{-3}$ | $1.5 \times 10^{-3}$ | $6.8 \times 10^{-4}$ | $4.7 \times 10^{-4}$ | $3.6 \times 10^{-4}$ | $6.6 \times 10^{-4}$ | $2.5 \times 10^{-3}$ |

\* 結晶化の終了時及び開始時に採取したサンプルの平均値

#### 【 0 0 3 0 】

【表 2】

乾燥、掃去及び均質化中に異なる孔サイズを用いた場合の試験結果

| 試験 No.  | 1 (比較)               | 2 (比較)               | 3 (比較)               | 4 (比較)               | 5                    | 6 (比較)               | 7                    |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>乾燥工程                          | 0.0301               | 0.0301               | 0.0301               | 0.2719               | 1.0195               | 2.2477               | 2.2477               |
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>掃去工程                          | 0.0025               | 0.2719               | 2.2477               | 0.2719               | 1.0195               | 容器中                  | 0.0025               |
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>均質化工程                         | 1.0195               | 1.0195               | 1.0195               | 0.2719               | 1.0195               | 1.0195               | 1.0195               |
| 容器当たり<br>の CaF <sub>2</sub> 損<br>失(g)                 | 265                  | 240                  | 250                  | 152                  | 256                  | 268                  | 271                  |
| インゴット<br>中の酸素含<br>量(ppm)                              | 13                   | 8                    | 12                   | 10                   | 5                    | 15                   | 3                    |
| 結晶中の<br>酸素含 量<br>(ppm*)                               | 10                   | 5                    | 11                   | 8                    | 6                    | 13                   | 2                    |
| 結晶中の<br>拡散散乱  | 弱                    | 無                    | 無～弱                  | 無～弱                  | 無                    | 中程度                  | 無                    |
| 157nm にお<br>ける吸収係<br>数 $k_0(\text{cm}^{-1})$<br>(開始時) | $5.9 \times 10^{-4}$ | $4.5 \times 10^{-4}$ | $4.0 \times 10^{-4}$ | $4.4 \times 10^{-4}$ | $2.1 \times 10^{-4}$ | $5.8 \times 10^{-4}$ | $7.2 \times 10^{-5}$ |
| 157nm にお<br>ける吸収係<br>数 $k_0(\text{cm}^{-1})$<br>(終了時) | $8.1 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{-4}$ | $8.6 \times 10^{-4}$ | $4.7 \times 10^{-4}$ | $3.6 \times 10^{-4}$ | $7.2 \times 10^{-4}$ | $8.4 \times 10^{-5}$ |

\* 結晶化の終了時及び開始時に採取したサンプルの平均値

【 0 0 3 1 】

【表 3】

乾燥、掃去及び均質化中に異なる孔サイズを用いた場合の試験結果

| 試験 No.  | 8                    | 9 (比較)               | 1 0                  | 1 1                  | 1 2                  |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>乾燥工程                                      | 2.2477               | 2.2477               | 24.7461              | 24.7461              | 24.7461              |
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>掃去工程                                      | 0.2719               | 2.2477               | 0.0025               | 0.2719               | 2.2477               |
| Lg(mm <sup>2</sup> )<br>均質化工程                                     | 1.0195               | 2.2477               | 1.0195               | 1.0195               | 1.0195               |
| 容器当たりの<br>CaF <sub>2</sub> 損失(g)                                  | 242                  | 360                  | 254                  | 259                  | 248                  |
| インゴット中<br>の酸素含量<br>(ppm)  | 4                    | 9                    | 5                    | 3                    | 10                   |
| 結晶中の酸素<br>含量(ppm <sup>*</sup> )                                   | 3                    | 6                    | 2                    | 3                    | 8                    |
| 結晶中の<br>拡散散乱  | 無                    | 無～弱                  | 無                    | 無                    | 弱                    |
| 157nm におけ<br>る吸収係数<br>k <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )(開<br>始時) | 8.3*10 <sup>-5</sup> | 5.4*10 <sup>-4</sup> | 5.5*10 <sup>-5</sup> | 8.5*10 <sup>-5</sup> | 4.4*10 <sup>-4</sup> |
| 157nm におけ<br>る吸収係数<br>k <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )(終<br>了時) | 8.3*10 <sup>-5</sup> | 6.6*10 <sup>-4</sup> | 7.7*10 <sup>-5</sup> | 9.5*10 <sup>-5</sup> | 7.5*10 <sup>-4</sup> |

\* 結晶化の終了時及び開始時に採取したサンプルの平均値

## 【 0 0 3 2 】

上記において本発明は結晶材料の精製方法及び装置、結晶材料からの結晶製造方法及び装置、及びこれら方法及び装置によって得られた結晶の使用方法として具現化されて説明及び記載されているが、本発明の精神からいかなる意味においても逸脱することなく本発明へ種々の変更及び変形を加えることが可能であることから、本発明を上記の詳細へ限定する趣旨ではない。

## 【 0 0 3 3 】

本発明要旨は、さらなる分析を必要とせず、上記説明によって十分開示されているから、第三者は、最新の知識を適用することにより、先行技術の見地に立って本発明の全般的あるいは特定の態様の必須な特徴を明らかに構成している特徴を漏らすことなく本発明を種々用途へ容易に適合させることが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 4 】

【図 1】円形のカバー開口あるいは貫通孔のための補正率 の決定に関して説明するグラフである。

【図 2 ( a )】本発明に従った溶融を実施するための装置の略断面図である。

【図 2 ( b )】図 2 a に示した装置から分離して示した、カバーを備える溶融容器の略断面図である。

【図 2 ( c )】本発明に従った変化可能なカバー開口が設けられた溶融容器用カバーの平面図である。

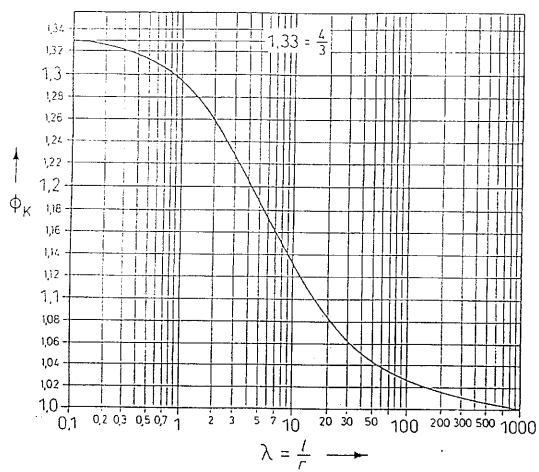
## 【符号の説明】

## 【 0 0 3 5 】

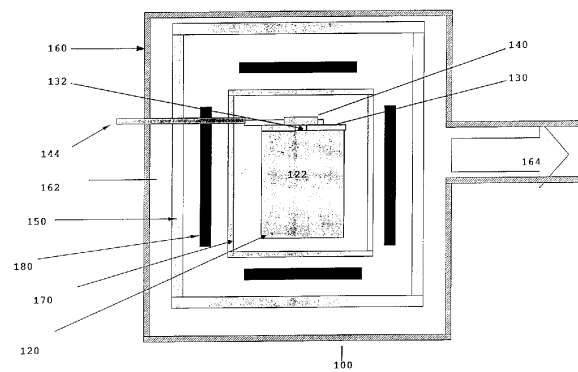
- 1 0 0            装置
- 1 2 0            溶融容器
- 1 2 2            容器内部空間
- 1 3 0            容器カバー
- 1 3 2            容器開口
- 1 4 0            スライド可能クロージャ板
- 1 4 2 a、b、c    貫通した開口
- 1 4 4            押し棒
- 1 4 6            側部ガイド及び板止め具
- 1 5 0            断熱材
- 1 6 0            外部ハウジング
- 1 6 2            排気室
- 1 6 4            真空配管
- 1 7 0            板部材
- 1 8 0            加熱素子

10

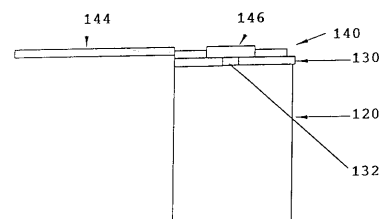
【 図 1 】



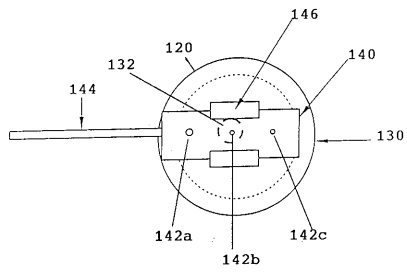
【 図 2 ( a ) 】



【 図 2 ( b ) 】



【図 2 ( c )】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ルッツ パルトヒヤ  
ドイツ 14532 クラインマッハナウ、マキシ - ワンダー - シュトラーセ 13
- (72)発明者 トーマス カウフホルド  
ドイツ 07616 ビュルゲル、ブルンネンガッセ 14
- (72)発明者 ギュンター ヴェルハン  
ドイツ 07749 イエナ、ツィーゲンハイナー シュトラーセ 43
- (72)発明者 クレメンス クニッシュ  
ドイツ 55288 アルムスハイム、アン デア カッペスリュッケ 6

審査官 小柳 健悟

- (56)参考文献 特開2000-191322(JP, A)  
特表2003-525196(JP, A)  
特開平10-330192(JP, A)  
特表2003-525197(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C30B 11/02  
C30B 11/00