

# 公告本

申請日期： 93.8.25	IPC分類
申請案號： 93/111005	C07 F 5/00 (2006.01)

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	氟化物結晶之製造裝置
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 福田承生 2. 菊山裕久
	姓名 (英文)	1. 2.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國宮城縣仙台市青葉區南吉成六丁目6番地之3 福田結晶技術研究所股份有限公司內 2. 日本國大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 史鐵勒傑米華股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. 2.
三、 申請人 (共2人)	名稱或姓名 (中文)	1. 史鐵勒傑米華股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國大阪府大阪府中央區淡路町3丁目6番3號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 深田純子
代表人 (英文)	1.	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	3. 里永知彥
	姓名 (英文)	3.
	國籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中文)	3. 日本國大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 史鐵勒傑米華股份有限公司內
	住居所 (英文)	3.
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓名 (中文)	2. 福田結晶技術研究所股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	2.
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	2. 日本國宮城縣仙台市青葉區南吉成六丁目6番地之3 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	2.
	代表人 (中文)	2. 福田承生
	代表人 (英文)	2.



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2003/04/23	2003-119000	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

## 五、發明說明 (2)

別在用CZ法育成氟化物結晶時，由於使種結晶與融液的上表面接觸，在融液的上表面有雜質浮游時必須將雜質除去，會對育成日數及結晶品質產生不良影響。

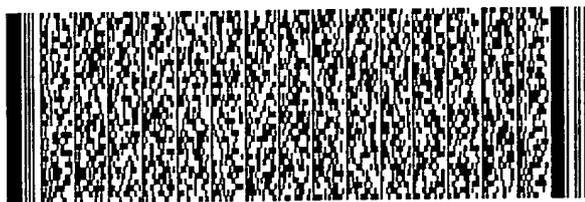
一方面，關於氧化物單結晶及共晶體、矽的製造，微型下拉法係眾所週知的(專利文獻2、專利文獻3、非專利文獻1)。例如專利文獻2中，其段落符號(0025)或第1圖中，記載著具體的裝置。

專利文獻2、3或非專利文獻1中記載的技術，與其他的融液成長法相比，可能以高出1位數或2位數的速度來使結晶成長。因此，結晶之製造所需要的時間短，用少量的原料能夠得到更大、更高品質的單結晶。且從坩堝的底部細孔拉引結晶之故，不用除去融液上面浮游著的雜質，就可以完成育成。

但是，專利文獻2記載的技術中，成長的單結晶係由 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、KLN這樣的強介電體化合物構成的單結晶。且專利文獻3中記載的單結晶係以KLN、 $\text{KLTN}[\text{K}_3\text{Li}_{2-2x}(\text{TaNb}_{1-y})_{5+x}\text{O}_{15+x}]$ 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 為中心的鎢酸鹼金屬鹽之構造或Mn-Zn鐵酸鹽、 $\text{LiNbO}_3$ 、被Nb、Er、Yb置換的YAG、被Nd、Er、Yb置換的 $\text{YVO}_4$ ，也未談到氟化物。

本發明係以提供能夠用極短的時間製造出高品質的氟化物結晶之氟化物結晶裝置及製造方法，以及可能適用於該製造方法的坩堝為目的。

## 【發明內容】



## 五、發明說明 (3)

本發明的氟化物之製造裝置，係在底部備有細孔，藉由從儲存著氟化物原料融液的坩堝下拉單結晶，來製造氟化物單結晶，其特徵在於，該孔的長度係0~3mm。

前述孔的長度為0~2mm。且0~1mm則更理想。

前述坩堝係由碳、鉑或鈱構成。碳、鉑或鈱之情形，與氟化物的融液之間的潤濕性並不良好，但本發明中，該材質也能對種結晶提供足夠的融液。即是，該材質的坩堝，本發明的效果能夠更顯著地顯現出來。

本發明可能適用於全部的氟化物。其中，氟化鈣、氟化鋇、氟化鎂的任何一種之情形，雜質的影響使結晶性的控制困難，藉由將本發明適用於該氟化物之製造，更增加了本發明的有意義性。

前述孔之直徑係0.1~5mm。未滿0.1則難以拉出結晶，而超過5mm則融液會落下。

本發明的坩堝係底部備有長度0~3mm之孔的坩堝。

前述孔係0~2mm。

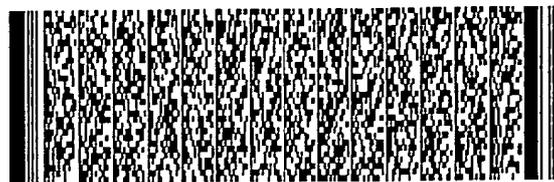
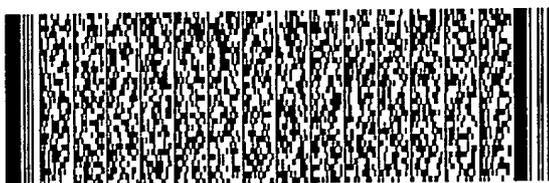
前述坩堝係用下拉法製造單結晶用的坩堝。

前述坩堝係氟化物單結晶製造用的坩堝。

前述坩堝係由碳、鉑或鈱構成。

本發明的氟化物結晶之製造方法係使用該裝置製造單結晶之製造方法。

下拉速度為0.03~5mm/min。未滿0.03 mm/min，無特別的問題，但若超過5 mm/min，融液會與結晶分離，無法形成固液交界面。



## 五、發明說明 (4)

使融液溫度為氟化物的熔點之 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 進行下拉。若溫度在這以上，單結晶中會產生雜質。且與固化時的溫度差會變大，可能會造成因熱彎曲而引起的結晶缺陷(例如轉位)。

## (作用)

以下，與達成本發明時所得到的知識一起，說明本發明的作用。

本發明者嘗試了用微型下拉法(與其他的融液成長法相比，可能以高出1位數或2位數的速度結晶成長)來育成氟化物結晶。即是，嘗試了將專利文獻2中記載的微型下拉法適用於專利文獻1所記載的氟化物結晶。

但是，實際嘗試後，只得到結晶性並不良好的結晶。即是，得到的結晶之品質並不一定良好。特別，在使用碳製或鉑製的坩堝時比較明顯。

本發明者認真探討了其中原因，推測為坩堝內的熔融原料與種結晶或成長結晶之接觸不充分之故。且，與上拉法不同，下拉法的情形，由於種結晶的下拉速度快，導致融液供給來不及有關。且其根本原因，與矽或氧化物時不同，氟化物的情形，坩堝與其融液之潤濕性不良有關。

與潤濕性有關的因素很多。例如，若提高融液的溫度，融液的黏性會降低，潤濕性會提高。但是，若提高融液的溫度，種結晶會溶解，無法形成固液交界面，或者融液變得易揮發，無法得到目的組成之結晶。且若降低下拉速度，可以使融液與種結晶接觸良好，但有損了微型下拉

## 五、發明說明 (5)

法的優點之一(速度)。

本發明者，仔細考慮這些多數的因素，想到通過調整形成於坩堝的底部之孔的長度，也許能夠解決上述問題。

因此，再確認了習知坩堝的構成，發現習知的坩堝均未考慮其孔之長度。

本發明者將孔的長度規定為0~3mm，即使碳製、鉑製或鈱製的坩堝，且不需減慢下拉之速度，從孔流出的融液與種結晶之接觸變得良好，確認可以得到具有優良結晶性的單結晶，而達成了本發明。

即是，本發明中使孔的長度為0~3mm。藉由這樣，可能用高速製造出不含雜質、結晶性良好的氟化物單結晶。且若使孔的長度在2mm以下，則更能提高這樣的效果。

結果，本發明與其他的融液成長法相比，可能以高出1位數或2位數的速度使結晶成長之故，製造結晶所需要的時間短，用少量的原料能夠得到更大、更高品質的單結晶。

**【實施方式】**

第1圖及第2圖顯示著本發明之實施形態的氟化物結晶之製造裝置。

該裝置，於底部備有孔13，藉由從儲存著氟化物原料融液10的坩堝7，下拉單結晶4，來製造氟化物單結晶，其中，該孔13的長度係0~3mm。

以下對該裝置進行詳細的說明。



## 五、發明說明 (6)

該裝置係將習知的微型下拉法所使用的裝置適用於氟化物而得的裝置。

該裝置備有反應室1。反應室1由不銹鋼(SUS316)構成。

反應室1與排氣裝置9連接著。本實施例中，為了能夠達成氟化物結晶育成中最重要的高真空排氣，排氣裝置9在例如旋轉泵浦上附加擴散泵浦(圖中未顯示出)。這樣可能使反應室1內的真空度達到 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa以下。且反應室1內安裝著用於導入氫氣等的氣體之氣體導入口(未顯示於圖中)。且最好使用雜質濃度在10ppb以下的氣體。

且，於反應室1的內部裝有觀察用的窗戶。通過該窗戶，可以用CCD等觀察種結晶2與從孔流出的融液之固液交界面。且窗戶材料最好係由 $\text{CaF}_2$ 構成。

反應室1的內部安裝有反應平台3。反應平台3上放置著坩堝7及後加熱器5。

坩堝7的外部設有2層的斷熱材料8，並於斷熱材料8之外部裝有工作線圈6。通過工作線圈將坩堝7中的氟化物原料熔融，使之成為融液。

坩堝7的底部，面對著孔放置著種結晶2。種結晶2係通過下拉棒等往下拉。種結晶2上，成長的育成結晶之外周設有後加熱器5，用於防止育成結晶因急速冷卻而發生熱彎曲等。

坩堝7的底部，如第2圖所示，使孔13的長度為0~3mm。坩堝的下方成圓錐形使融液容易流出。於其頂點



## 五、發明說明 (7)

上挖洞形成孔。坩堝需要有一定強度之故，具有一定的厚度。其厚度超過3mm之情形，藉由橫切圓錐的頂點(圖面上沿水平方向橫切)，就可以形成0~3mm的孔。

## (實施例)

## (實施例1)

使用如第1圖所示的裝置來製造氟化鈣結晶。

對高純度碳製坩堝7(使裝於坩堝底部的細孔( $\phi 1\text{mm}$ )部之長度為0mm)，填充氟化鈣粉末，如第1圖所示，分別安裝種結晶2、反應平台3、後加熱器5、斷熱材料8，使種結晶與融液互相接觸，用油旋轉泵浦及油擴散泵浦排氣至高真空。

確認真空度為 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下，用氬氣置換反應室1內。其後用高頻率線圈6加熱，使氟化鈣粉末熔融。融液溫度為 $1450^\circ\text{C}$ 。

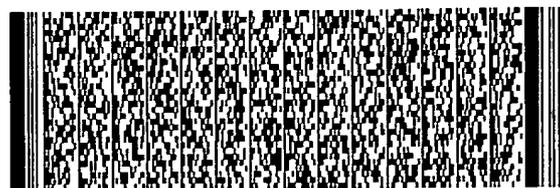
用CCD相機對坩堝7的底部監控，對從坩堝7的底部細孔流出的融液附著種結晶，邊下拉邊使之固化。

用CCD相機監控固液交界面，最終調節下拉速度至 $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。其結果，得到 $\phi 1\text{mm}$ 、長度 $100\text{mm}$ 的無色透明 $\text{CaF}_2$ 結晶。

## (實施例2)

本例中，使孔的長度在0~5mm之間變化。

5mm、4mm時，融液10未能供給至種結晶2，因此未達



## 五、發明說明 (8)

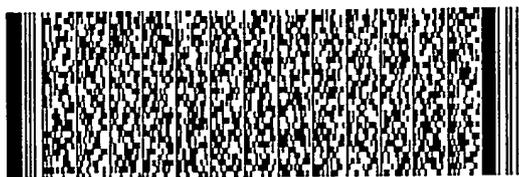
成結晶育成。

3.5mm的情形，融液10與種結晶2接觸了。但融液的接觸不是固定的，無法得到結晶性良好的單結晶。

3mm、2mm、1mm的情形，融液10與種結晶2接觸了。對育成的各單結晶之結晶性調查格子彎曲之量，2mm以下的情形，幾乎未觀察到格子彎曲。3mm的情形，僅觀察到少量的格子彎曲。

## 產業上的可利性

根據本發明，可能快速地育成高品質的氟化物單結晶。



## 圖式簡單說明

第1圖係周圍氣體控制的、高頻率加熱型微型下拉裝置之模式圖。

第2圖係將裝於坩堝底部的細孔部長度方向之長度控制於0~3mm的坩堝之模式圖。

## 符號說明

- 1~ 反應室；
- 2~ 種結晶；
- 3~ 反應平台；
- 4~ 育成結晶；
- 5~ 後加熱器；
- 6~ 工作線圈；
- 7~ 坩堝；
- 8~ 斷熱材料；
- 9~ 排氣裝置；
- 10~ 融液；
- 13~ 孔。



四、中文發明摘要 (發明名稱：氟化物結晶之製造裝置)

提供可能用極短的時間來製造出氟化物結晶之製造裝置及製造方法。

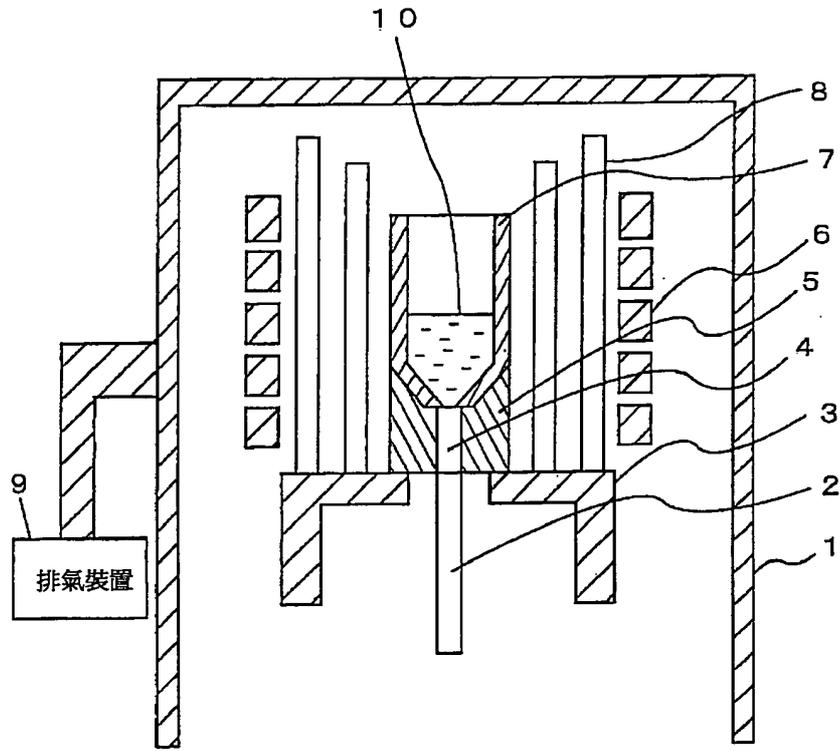
對裝置實施改造，使之備有能對應氟化物的反應室、窗戶材等，可能進行高真空排氣，且使種結晶與融液容易接觸，藉由使用坩堝底部之毛細部經過控制的坩堝，能夠用短時間安定地得到高品質的氟化物單結晶。

本案若有化學式，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

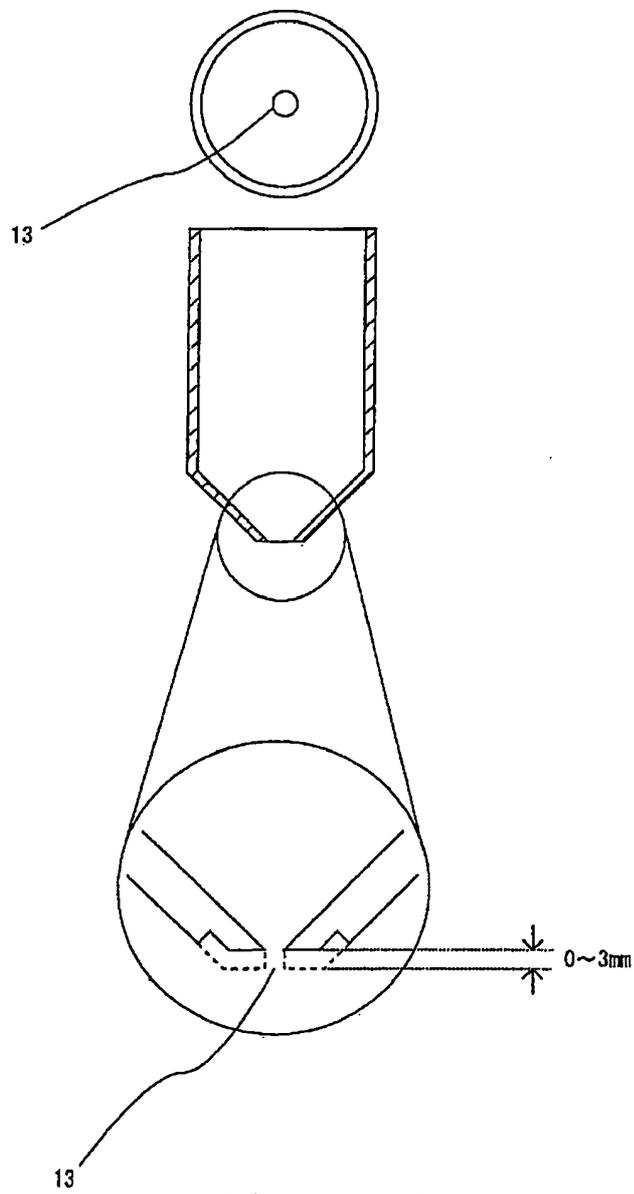
五、英文發明摘要 (發明名稱：)



本 告 公



第 1 圖



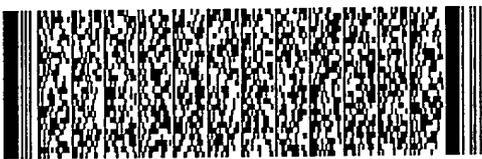
第 2 圖

## 六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：第\_\_\_1\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

- |         |         |
|---------|---------|
| 1~反應室；  | 2~種結晶；  |
| 3~反應平台； | 4~育成結晶； |
| 5~後加熱器； | 6~工作線圈； |
| 7~坩堝；   | 8~斷熱材料； |
| 9~排器裝置； | 10~融液。  |



## 五、發明說明 (1)

## 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於氟化物結晶之製造裝置及製造方法。

## 【先前技術】

(專利文獻1)

特開平11-130594號公報

(專利文獻2)

特開平10-265293號公報

(專利文獻3)

特開平8-259375號公報

(非專利文獻1)

應用物理手冊第2版、丸善、p427

伴隨著半導體元件的高集成化，各種光源也越來越短波長化，該需求涉及到真空紫外領域。作為該波長領域的光學材料，使用著具有優良透過性的氟化物結晶，例如用於ArF準分子雷射(193nm)、F<sub>2</sub>準分子雷射(157nm)的光微影用光學材料，使用著氟化鈣、氟化鋇、氟化鎂等的氟化物單結晶。其他的，期待著全固體紫外、紅外雷射用結晶、紫外領域窗戶材、醫療用光學材料等嶄新的氟化物結晶之開發。

這些氟化物結晶，主要通過Bridgeman法或CZ法等作為大塊單結晶育成，其後經過切斷加工，使用於各種用途及測量(例如專利文獻1)。該方法中為了得到單結晶，需要很大的費用、很多日數，妨礙了新材料的開發速度。特



## 六、申請專利範圍

1. 一種氟化物結晶之製造裝置，具有底部有孔的儲存氟化物原料融液的坩堝，使該坩堝中的氟化物原料加熱熔融的步驟，及使面對該孔設置的種結晶下拉的步驟，藉由下拉該種結晶來製造氟化物單結晶之氟化物結晶之製造裝置，其特徵在於，該孔的長度係0~3mm，直徑係0.1~5mm。

2. 如申請專利範圍第1項所述的氟化物結晶之製造裝置，其中，前述孔的長度係0~2mm。

3. 如申請專利範圍第1或2項所述的氟化物結晶之製造裝置，其中，前述坩堝係由碳、鉑或鈱構成。

4. 如申請專利範圍第1或2項所述的氟化物結晶之製造裝置，其中，前述氟化物係氟化鈣、氟化鋇、氟化鎂的任何一種。

5. 一種以下拉法製造氟化物單結晶用的坩堝，其特徵在於，底部具有長度0~3mm之孔，該孔直徑為0.1~5mm。

6. 如申請專利範圍第5項所述的坩堝，其中，前述孔之長度係0~2mm。

7. 如申請專利範圍第5或6項所述的坩堝，其中，前述坩堝係由碳、鉑或鈱構成。

8. 一種氟化物單結晶之製造方法，其特徵在於，於底部具有長度0~3mm、直徑0.1~5mm之孔的坩堝中，儲存氟化物原料，使該氟化物原料加熱熔融，面對該孔設置種結晶，藉由下拉該種結晶來製造氟化物單結晶。

9. 如申請專利範圍第8項所述的氟化物單結晶之製造方法，其中，下拉的速度係0.03~5mm/min。



## 六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第8或9項所述的氟化物單結晶之製造方法，其中，使融液溫度為氟化物的熔點之0~100℃來進行下拉。

