

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5532435号  
(P5532435)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

|                             |      |       |   |
|-----------------------------|------|-------|---|
| (51) Int.Cl.                | F I  |       |   |
| <b>CO1B</b> 9/08 (2006.01)  | CO1B | 9/08  |   |
| <b>CO1F</b> 17/00 (2006.01) | CO1F | 17/00 | D |
| <b>C3OB</b> 29/12 (2006.01) | C3OB | 29/12 |   |
| <b>C3OB</b> 15/08 (2006.01) | C3OB | 15/08 |   |
| <b>C3OB</b> 15/00 (2006.01) | C3OB | 15/00 | Z |

請求項の数 6 (全 18 頁)

|               |                              |           |   |
|---------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2010-512036 (P2010-512036) | (73) 特許権者 | 000003182<br>株式会社トクヤマ<br>山口県周南市御影町1番1号          |
| (86) (22) 出願日 | 平成21年5月15日(2009.5.15)        | (73) 特許権者 | 301021533<br>独立行政法人産業技術総合研究所<br>東京都千代田区霞が関1-3-1 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2009/059091            | (74) 代理人  | 100075177<br>弁理士 小野 尚純                          |
| (87) 国際公開番号   | W02009/139473                | (74) 代理人  | 100113217<br>弁理士 奥貫 佐知子                         |
| (87) 国際公開日    | 平成21年11月19日(2009.11.19)      | (72) 発明者  | 石津 澄人<br>山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内                |
| 審査請求日         | 平成23年11月11日(2011.11.11)      |           |   |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2008-129974 (P2008-129974) |           |   |
| (32) 優先日      | 平成20年5月16日(2008.5.16)        |           |   |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 前処理金属フッ化物およびフッ化物結晶の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化カルボニルの存在下に、金属フッ化物を加熱溶融して融液とし次いで該融液から結晶を育成することを特徴とするフッ化物結晶の製造方法。

【請求項2】

金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下に加熱して前処理金属フッ化物を得る工程と、当該前処理金属フッ化物より結晶を育成する結晶育成工程とを含むことを特徴とするフッ化物結晶の製造方法。

【請求項3】

前処理金属フッ化物を得る工程において、加熱温度が330ケルビン以上1780ケルビン以下であることを特徴とする請求項2に記載のフッ化物結晶の製造方法。

10

【請求項4】

前処理金属フッ化物を得る工程において、共存せしめるフッ化カルボニルの量が、金属フッ化物1モルに対して1/100モル以上であることを特徴とする請求項2に記載のフッ化物結晶の製造方法。

【請求項5】

結晶育成工程における育成が、前処理金属フッ化物の融液上端に種結晶を接触させ引き上げることにより育成する溶融引き上げ法、または前処理金属フッ化物の融液下端に育成軸を接触させ引き下げることにより育成する溶融引き下げ法である請求項2に記載のフッ化物結晶の製造方法。

20

## 【請求項 6】

結晶育成工程において、気体スカベンジャーの共存下に融液から結晶を育成することを特徴とする請求項 5 に記載のフッ化物結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、前処理金属フッ化物の製造方法及びフッ化物結晶の製造方法に関する。より詳しくは、酸素不純物の含有量が低減され、光学材料として有用な前処理金属フッ化物及び高純度なフッ化物結晶に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

フッ化バリウムイットリウムやフッ化リチウムイットリウム等のフッ化物結晶は広範囲の波長帯域にわたって高い透過率を有し、化学的安定性にも優れることから、発光素子、レーザーを用いた各種機器、カメラ、レンズ、窓材等の光学材料として需要が広がってきている。

## 【0003】

従来、こうしたフッ化物結晶は、原料となる金属フッ化物を一旦高温で熔融して融液とし、当該融液から結晶成長させて単結晶を得る方法で製造されてきた。しかしながら、かかるフッ化物結晶は容易に酸素、水分等の不純物と反応するため、該不純物を原因として透明性等の特性が著しく劣化する傾向がある。

20

## 【0004】

このような酸素、水分等の不純物に由来する悪影響を防ぐため、フッ化鉛（非特許文献 1 参照）やフッ化カドミウム（非特許文献 2 参照）等の固体スカベンジャーを添加して、酸素、水分等の不純物を除去する方法が知られている。しかしながら、該固体スカベンジャーを用いると、スカベンジャー自身が結晶に残留し、該固体スカベンジャーの影響により結晶の光学特性が劣化する場合があった。

## 【0005】

このような固体スカベンジャーの結晶中への残留による影響を防ぐため、四フッ化メタン等の気体スカベンジャーを用いる方法が提案されている（特許文献 1 参照）。気体スカベンジャーを用いる場合には結晶中への残留は抑制されるものの、金属フッ化物の融液から結晶成長させて単結晶を得る際の高温雰囲気において気体スカベンジャーが熱分解し、煤状の異物を生成して結晶成長を困難にする問題があった。

30

## 【0006】

一方、熱分解する温度以下で気体スカベンジャーを使用した場合には、気体スカベンジャーの反応性が充分でなく、金属フッ化物から効果的に酸素、水分等の不純物を除去することが困難であった。また、四フッ化メタンは大気中で非常に安定であり長期にわたり二酸化炭素よりも強く地球温暖化を招く温室効果ガスであるため、多大なエネルギーを必要とするガス分解用の設備を導入する等の方策を採らねばならず、管理コストが高くなるという問題点も存在する。

## 【先行技術文献】

40

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2005 - 200256 号公報

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献 1】Stockbarger, J. Opt. Am. 39, 1949

【非特許文献 2】Radzhabov and Figura, Phys. Stat. Sol. (b) 136, 1986

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明は、酸素不純物の含有量が低減された前処理金属フッ化物の製造方法、ならびに酸素不純物の含有量が低減され、優れた光学特性を有するフッ化物結晶の製造方法を提供することを目的とする

## 【 0 0 1 0 】

上記問題に鑑みて、本発明者等は、金属フッ化物中への残留がなく、且つ、分解温度以下で十分な酸素除去効果を有するスカベンジャーについて鋭意検討を行った。その結果、常温で気体であるフッ化カルボニルが、分解温度以下においても特に優れた酸素除去効果を有することを見出した。

## 【 0 0 1 1 】

また、当該フッ化カルボニルをスカベンジャーとして用い、金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下に加熱することによって、酸素不純物の含有量が低減された前処理金属フッ化物が得られることを見出した。

## 【 0 0 1 2 】

さらに、上記前処理金属フッ化物を溶融原料として、必要に応じて気体スカベンジャー或いはフッ化カルボニルを共存させて結晶育成することにより、酸素不純物の含有量が低減され優れた光学特性を有するフッ化物結晶が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 3 】

本発明によれば、  
フッ化カルボニルの存在下に、金属フッ化物を加熱溶融して融液とし次いで該融液から結晶を育成することを特徴とするフッ化物結晶の製造方法が提供される。

本発明によれば、また、  
金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下に加熱して前処理金属フッ化物を得る工程と、当該前処理金属フッ化物より結晶を育成する結晶育成工程とを含むことを特徴とするフッ化物結晶の製造方法が提供される

上記フッ化物結晶の製造方法において、

( 1 ) 前処理金属フッ化物を得る工程において、加熱温度が 3 0 0 ケルビン以上 1 7 8 0 ケルビン以下であること

( 2 ) 前処理金属フッ化物を得る工程において、共存せしめるフッ化カルボニルの量が、金属フッ化物 1 モルに対して 1 / 1 0 0 モル以上であること

( 3 ) 結晶育成工程における育成が、前処理金属フッ化物の融液上端に種結晶を接触させ引き上げることにより育成する溶融引き上げ法、または前処理金属フッ化物の融液下端に育成軸を接触させ引き下げることにより育成する溶融引き下げ法であること

( 4 ) 結晶育成工程において、気体スカベンジャーの共存下に融液から結晶を育成すること

が好適である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、酸素不純物の含有量が低減された前処理金属フッ化物の製造方法、ならびに酸素不純物の含有量が低減され、透明性などの優れた光学特性を有するフッ化物結晶の製造方法が提供される。

本発明の製造方法によって得られた前処理金属フッ化物は、フッ化物結晶育成用の溶融原料として好適な材料となる。そして、得られたフッ化物結晶は、発光素子、レーザーを用いた各種機器、カメラ、レンズ、窓材等の分野において好適に使用できる高品質の光学材料となる。

更に、本発明において使用するフッ化カルボニルは容易に除去することが可能であり、製造したフッ化物結晶や前処理金属フッ化物中にフッ化カルボニルが不純物として残留する恐れがなく、高品質のフッ化物結晶を製造することができる。

10

20

30

40

50

更にまた、本発明に用いるフッ化カルボニルは、水との接触によって容易に加水分解を起こすために簡単に無害化することができる。そのため、使用後に大掛かりなガス分解装置を必要とせず製造および管理コストの面で工業的に有利な材料である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本図は、溶融引下げ法による結晶製造装置の概略図である。

【図 2】本図は、透過スペクトル測定装置の概略図である。

【図 3】本図は、加熱温度を変更した場合のフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 1～6、比較例 1、2）。

【図 4】本図は、加熱時間を変更した場合のフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 1、7～10、比較例 1、2）。

【図 5】本図は、金属フッ化物に対するフッ化カルボニルのモル比を変更した場合のフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 8、11～14）。

【図 6】本図は、前処理金属フッ化物を大気下に開放せずアルゴンガス置換し気体スカベンジャー不存在下に育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶と、前処理金属フッ化物を大気下に開放しその後四フッ化メタンの存在下に育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 8、15）。

【図 7】本図は、前処理金属フッ化物を大気下に開放せずアルゴンガスに置換し気体スカベンジャー不存在下に育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶と、前処理金属フッ化物を大気下に開放せず気体スカベンジャーとして四フッ化メタンを含有するアルゴンガスで置換し、四フッ化メタンの存在下に育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 8、16）。

【図 8】本図は、前処理金属フッ化物を大気下に開放せずアルゴンガスに置換し気体スカベンジャー不存在下に育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶と、前処理雰囲気のまま、ガス置換せずに引き続き気体スカベンジャーとしてフッ化カルボニルの存在下で育成を行ったフッ化バリウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 8、17）。

【図 9】本図は、セリウムをドーブしたフッ化リチウムイットリウム結晶の透過スペクトルである（実施例 18、比較例 3）。

【図 10】本図は、実施例 1 により得られたフッ化バリウムイットリウム結晶の研磨後の写真である。

【図 11】本図は、実施例 1 により得られたフッ化バリウムイットリウム結晶の SEM 写真及び EDS 観察結果である。

【図 12】本図は、比較例 2 により得られたフッ化バリウムイットリウム結晶の研磨後の写真である。

【図 13】本図は、比較例 2 により得られたフッ化バリウムイットリウム結晶の研磨後の SEM 写真及び EDS 観察結果である。

【符号の説明】

【 0 0 1 6 】

- 1 アフターヒーター
- 2 ヒーター
- 3 断熱材
- 4 ステージ
- 5 坩堝
- 6 チャンバー
- 7 高周波コイル
- 8 引下げロッド
- 9 スペクトル測定用試料
- 10 重水素ランプ
- 11 透過光用分光器

10

20

30

40

50

## 1 2 光電子増倍管

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

本発明の前処理金属フッ化物の製造方法において、対象となる金属フッ化物は特に制限はなく如何なる金属フッ化物にも適用できる。

## 【0018】

当該金属フッ化物を具体的に例示すると、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化ルビジウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化イットリウム、フッ化ジルコニウム、フッ化ハフニウム、フッ化タンタル、フッ化クロム、フッ化鉄、フッ化コバルト、フッ化ニッケル、フッ化銅、フッ化銀、フッ化水銀、フッ化錫、フッ化セシウム、フッ化インジウム、フッ化ビスマス、フッ化鉛、フッ化タリウム、フッ化バリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユウロピウム、フッ化ガドリニウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ホルミウム、フッ化エルビウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化ルテチウム等、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

## 【0019】

上記金属フッ化物には市販の金属フッ化物を制限なく使用することができるが、市販されている金属フッ化物には水を多量に吸着しているものがあるので、本発明のフッ化カルボニルで前処理を実施する前に、高真空下で加熱乾燥処理することが望ましい。

20

## 【0020】

本発明に必須のフッ化カルボニルは、下記反応式に示す反応に従って、水と反応して二酸化炭素とフッ化水素を、或いは酸素と反応して二酸化炭素とフッ素ガスに分解する性質を持つ。この性質を利用して、金属フッ化物に含まれる酸素や水分を除去することが可能である。さらに、金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下で加熱処理する際に使用する装置内に残留した酸素や水分を除去することも可能である。



## 【0021】

また、上記フッ化カルボニルは水との接触によって容易に加水分解を起こすために、スクラバーなどで処理することにより簡単に無害化することができる。

30

## 【0022】

更に、フッ化カルボニルは、フッ化鉛、フッ化ガドリニウムといったスカベンジャーと違い常温で気体であるため、金属フッ化物を加熱処理する装置内或いは結晶育成装置内を真空排気することによって、フッ化物結晶や前処理金属フッ化物からフッ化カルボニルを容易に除去することが可能である。このため、製造したフッ化物結晶や前処理金属フッ化物中にフッ化カルボニルが不純物として残留する恐れがなく、高品質のフッ化物結晶を製造することができる。

## 【0023】

フッ化カルボニルは、ホスゲンをフッ素化する方法、あるいは一酸化炭素をフッ素化する方法等公知の製造方法で得ることができる。かかる製造方法で製造されたフッ化カルボニルは広く市販されており、容易に入手することができる。

40

該フッ化カルボニルは、不純物としてフッ化カルボニル以外のフッ素系炭化水素を含んでいる場合がある。かかる不純物は加熱下で熱分解して煤状の異物を生じる場合があるため、あらかじめ蒸留等の操作によって不純物を除去することが望ましい。当該フッ化カルボニルガスの純度は、特に制限されないが、90 vol.%以上であることが好ましく、99 vol.%以上であることが特に好ましい。

## 【0024】

金属フッ化物をフッ化カルボニルと共存せしめる方法としては、金属フッ化物とフッ化カルボニルを同一装置内で密封する方法、或いは金属フッ化物を含む装置内に一定の流量

50

でフッ化カルボニルを流して接触させる方法が好適に採用できる。

【0025】

金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下に加熱する方法としては、抵抗加熱、誘導加熱、赤外線加熱、アーク加熱、電子ビーム加熱、レーザー加熱等既存の加熱方法を制限なく採用することができる。中でも、抵抗加熱、誘導加熱は装置の導入に特殊な条件を必要とせず、かつ比較的安価に装置を取り付けることができ、汎用性、経済性の観点から好ましい。

【0026】

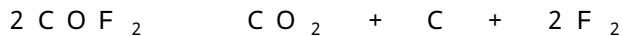
金属フッ化物をフッ化カルボニルの共存下に加熱処理する装置は、密閉式のチャンバーを備え装置内部の雰囲気を外部に漏らさない構造を持ち、且つ、真空排気装置や気体導入用のラインを持つことが好ましい。具体的には、坩堝降下法、熔融引上げ法、熔融引下げ法、及びアニール操作で使用される装置等を使用することができるが、これらに限定されるわけではない。

10

【0027】

加熱温度は特に制限されないが、本発明者らの検討によれば、加熱温度が高いほどフッ化カルボニルの反応性は上昇し、短時間で金属フッ化物より酸素および水分等の不純物を除去することができる。一方、あまりに加熱温度が高い場合、フッ化カルボニルが、例えば下式に従って熱分解して煤状の異物を生じ、工程の制御が困難になる場合がある。また、フッ化カルボニルは腐食性を持つガスであるため、無間に温度を上げることは、装置の維持管理の観点から望ましくない。

20



以上の理由により、前記加熱温度は、300～1780ケルビンとすることが好ましく、400～900ケルビンとすることが特に望ましい。

【0028】

加熱時間は特に制限されず上記加熱温度や下記フッ化カルボニル濃度を勘案して決定すれば良いが、フッ化カルボニルと酸素および水分等の不純物との反応が十分に進行するように、好ましくは10分以上、さらに1時間以上であることが望ましい。また、生産性の観点から、加熱時間は24時間以内、好ましくは6時間以内であることが望ましい。

【0029】

本発明において、フッ化カルボニルの濃度が高いほど短時間で前処理を行うことができるため、共存せしめるフッ化カルボニルの量は、使用する金属フッ化物1モルに対して1/100モル以上であることが好ましく、1モル以上であることが特に好ましい。一方、フッ化カルボニルの量に特に上限はないが、フッ化カルボニルは高価なガスであるためコストがかかる点、腐食性の高いガスでもあり装置の維持が難しいという観点から、共存せしめるフッ化カルボニルの量は、使用する金属フッ化物1モルに対して50モル以下であることが好ましい。

30

なお、複合フッ化物結晶を製造するための原料を製造する目的で、複数の金属フッ化物を同時に前処理する場合は、各金属フッ化物のモル数の総和を基準にして、上記フッ化カルボニルの量(濃度)が決定される。また、前処理されて製造された金属フッ化物は、前処理の加熱温度が低い場合は各原料金属フッ化物が単に混合した状態で存在しているが、加熱温度が目的の複合フッ化物結晶の融点を上回る高温である場合は、熔融してその一部または全部が複合フッ化物結晶と同じ組成を有する前処理複合金属フッ化物となる。

40

【0030】

前処理時のフッ化カルボニルの濃度を調整するために、フッ化カルボニルとともに、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスを併用することができる。使用するガスはあらかじめフッ化カルボニルと混合して使用してもよいし、金属フッ化物を加熱処理する装置内に別々に導入して内部で混合しても良い。

【0031】

当該フッ化カルボニルは、結晶育成時に共存させて育成用スカベンジャーとしても有用である。

50

## 【0032】

前記金属フッ化物をフッ化カルボニル共存下に加熱して得られた前処理金属フッ化物を結晶育成原料とすることにより高品位のフッ化物結晶を得ることができる。

## 【0033】

金属フッ化物よりフッ化物結晶を育成する方法は特に限定されず、後述する金属フッ化物の融液からの結晶育成のほかに、貧溶媒添加晶析等の溶液から育成する方法、あるいは化学気相成長法等の気相から育成する方法など公知の育成方法を制限なく使用することができる。中でも、融液からの結晶育成方法は他の方法に比べて容易に大型の結晶を得ることができる点、および製造コストの観点から好ましい。

## 【0034】

金属フッ化物を加熱溶融して融液とした後、該融液から結晶を育成する方法としては、既知の結晶育成方法を制限なく適用することができる。

## 【0035】

具体的な方法を例示すれば、坩堝中の単結晶製造原料の融液を坩堝ごと徐々に下降させながら冷却することにより坩堝内に単結晶を育成させる坩堝降下法、坩堝中の単結晶製造原料の融液界面に目的とする単結晶からなる種結晶を接触させ、次いでその種結晶を坩堝の加熱領域から徐々に引上げて冷却することにより該種結晶の下方に単結晶を育成する溶融引上げ法、あるいは坩堝底部に設けた孔から融液を滲出させ、この滲出した融液を引下げて単結晶を育成するマイクロ溶融引下げ法（溶融引下げ法）等の方法が挙げられる。

## 【0036】

中でも、溶融引下げ法は、坩堝降下法、溶融引上げ法と比べて短時間で結晶を育成できることに加えて、ドーピングを行う場合には、より高濃度な添加剤をドーピングできるという利点を有し、本発明に好適に使用できる。

## 【0037】

溶融引下げ法における育成軸としては、目的とする単結晶からなる種結晶を用いることができる。また、タングステン - レニウム（以下、W - Reとする）、白金など既知の金属も用いることができ、中でも、W - Reは高温時における耐腐食性が高い、適度な剛性を持つといった利点を有し、汎用性が高いという観点から好ましい。

## 【0038】

本発明において、製造の対象とするフッ化物結晶は特に制限されないが、具体的なフッ化物結晶を例示すると、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化ルビジウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化アルミニウム、フッ化亜鉛、フッ化イットリウム、フッ化鉛、フッ化タリウム、フッ化バリウム、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化バリウムリチウム、フッ化マグネシウムカリウム、フッ化アルミニウムリチウム、フッ化カルシウムストロンチウム、フッ化セシウムカルシウム、フッ化リチウムカルシウムアルミニウム、フッ化リチウムストロンチウムアルミニウム、フッ化リチウムイットリウム、フッ化バリウムイットリウム、フッ化カリウムイットリウム、フッ化リチウムルテチウム、フッ化バリウムエルビウム、フッ化バリウムツリウム、フッ化バリウムルテチウム等が挙げられる。

## 【0039】

原料である前処理金属フッ化物を融かして得られる融液の組成と、実際に得られる結晶の組成が一致しているとき、融液がコングルーエントな組成であるという。中には原料を融かして得られる融液の組成と、実際に得られる結晶の組成が一致していない場合があり、この場合、融液がインコングルーエントな組成であるという。本発明は、融液の組成がコングルーエントな場合、或いはインコングルーエントな場合に関わらず、適用することができる。

## 【0040】

目的とするフッ化物結晶が複合フッ化物結晶で、コングルーエントな組成の融液から育成する場合は、融液がその量論組成になるように複数の前処理金属フッ化物を予め定量して仕込めば良い。例えば、フッ化バリウムイットリウムの結晶を育成する場合は、フッ化

10

20

30

40

50

バリウム 1 モルとフッ化イットリウム 2 モルを仕込んで溶融する。或いは、前述の通り、前処理金属フッ化物の製造時に、目的の複合フッ化物結晶の融点以上の温度で前処理して目的結晶と同じ組成の前処理複合金属フッ化物としてもよい。

インコングルーエントな組成の場合は、そのフッ化物結晶の相図に従い、適切な組成になるよう前処理金属フッ化物を定量して仕込んで溶融する。この融液からコングルーエントな組成の融液と同様にして育成すれば目的の組成のフッ化物結晶が得られる。

#### 【 0 0 4 1 】

本発明において、対象とするフッ化物結晶を発光させることや、対象となるフッ化物結晶の結晶性を改良すること等を目的として、添加剤を加えても良い。対象となる添加剤は、フッ化セリウム、フッ化プラセオジウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化ユウロピウム、フッ化ガドリニウム、フッ化テルビウム、フッ化ジスプロシウム、フッ化ホルミウム、フッ化エルビウム、フッ化ツリウム、フッ化イッテルビウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化鉛等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【 0 0 4 2 】

フッ化物結晶の原料（前処理金属フッ化物）は、あらかじめ既定量を坩堝に投入し融解して融液とし結晶育成に使用するのが一般的である。しかしながら、インコングルーエントな融液から結晶を育成する場合や、添加剤を加えて結晶育成を行う場合、結晶の育成が進むにつれて融液の組成が変化する場合がある。このような組成の変化を抑えることや、大型サイズの結晶育成を行うこと等を目的として、融液に原料を添加しながら結晶育成を行っても良い。

#### 【 0 0 4 3 】

結晶育成工程において、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガス雰囲気下において結晶育成を行うことが可能である。また、これらの不活性ガスに、四フッ化メタン、六フッ化エタン、八フッ化プロパン等のパーフルオロコンパウンド（PFC）；三フッ化メタン（HFC23）や1,1,1,2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）等のヒドロフルオロカーボン；ヘキサフルオロプロピレンや2,3,3,3-テトラフルオロプロピレン（HFO-1234yf）等の含フッ素オレフィンなどの既知の気体スカベンジャーを加えて使用することは好適な態様である。さらに気体スカベンジャーとしてフッ化カルボニルを使用することもできる。

#### 【 0 0 4 4 】

本発明によるフッ化物結晶の製造においては、熱歪に起因する結晶の結晶欠陥を除去する目的で、結晶の製造後にアニール操作を行っても良い。アニール操作時に使用する装置は、温度を制御する機能を持ち、装置内の雰囲気を制御できることが好ましい。アニール時の雰囲気としては、フッ化カルボニルを含む雰囲気を使用しても良い。

#### 【 0 0 4 5 】

以下、本発明のフッ化カルボニルを使用した前処理金属フッ化物の製造方法およびフッ化物結晶の製造方法について、溶融引下げ法の場合を例にとって説明する。

#### 【 0 0 4 6 】

溶融引下げ法とは、図 1 に示すような装置を用いて、坩堝 5 の底部に設けた孔より原料融液を引き出して結晶を製造する方法である。使用するアフターヒーター 1、ヒーター 2、断熱材 3、ステージ 4、坩堝 5 の材質は、通常、黒鉛、硝子状黒鉛、炭化珪素蒸着黒鉛等が使用されるが、これ以外の材質でも問題なく使用することができる。

#### 【 0 0 4 7 】

まず、所定量の原料を、底部に孔を設けた坩堝 5 に充填する。坩堝底部に設ける孔の形状は、特に限定されないが、直径が 0.5 ~ 4 mm、長さが 0.1 ~ 2 mm の円柱状とすることが好ましい。原料の純度は特に限定されないが、純度がそれぞれ 99.99 vol.% 以上の金属フッ化物を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

次いで、上記金属フッ化物を充填した坩堝 5、アフターヒーター 1、ヒーター 2、断熱材 3、及びステージ 4 を図 1 に示すようにセットする。真空排気装置を用いて、チャンバー 6 内の真空排気を行う。同時に高周波コイル 7 を用いて、坩堝内部の温度が 350 ~ 1

10

20

30

40

50

000 Kになるまで加熱を行うことが好ましい。これは、炉、カーボン部材、金属フッ化物に付着している水分を除去するためである。また、到達圧力が、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa以下に達するまで真空排気を行うことが好ましい。

【0049】

フッ化カルボニル単体、もしくは高純度アルゴン等の不活性ガスと混合してチャンバー6に導入する。導入後は高周波コイル7を用いて、坩堝内部の温度が400 K ~ 900 Kになるまで加熱を行うことが好ましい。この工程で、金属フッ化物に含まれる酸素および水分を除去することができる。さらに、金属フッ化物を加熱処理する装置内に残留した酸素、水分も除去することもできる。

【0050】

真空排気装置を用いて、炉内導入ガスの排気を行い、フッ化カルボニルを炉内から排気する。到達圧力が、 $1.0 \times 10^{-3}$  Pa以下に達するまで真空排気を行うことが好ましい。その後、高純度アルゴン等の不活性ガスを炉内に導入し、ガス置換する。上記ガス置換操作を計2回行う。

【0051】

以上の操作により、前処理金属フッ化物を製造することができる。この前処理金属フッ化物を原料として用いて結晶の育成を行う。

【0052】

ガス置換操作を行った後、高周波コイル7で原料を加熱して溶融せしめ、溶融した原料融液を坩堝底部の孔から引き出して結晶の育成を開始する。結晶育成時の炉内雰囲気としては、高純度アルゴン等の不活性ガスに加えて、フッ化カルボニル、四フッ化メタン等の気体スカベンジャーを単独で、もしくはこれらを任意の割合で混合して用いることができる。ここで、金属フッ化物は一般的にカーボンに対する接触角が非常に大きく、坩堝底部の孔から融液が滲出しなため、特別の手段を講じる必要がある。本発明者らは、W - Re合金製のワイヤーを引下げロッドの先端に取り付け、該W - Re合金製のワイヤーを坩堝底部の孔から坩堝内部に挿入し、該W - Re合金製のワイヤーに原料融液を付着せしめた後、原料融液を該W - Re合金製のワイヤーと共に引き下げることによって結晶の育成を可能とした。

【0053】

上記W - Re合金製ワイヤーによる原料融液の引き出しを行った後、一定の引下げ速度で連続的に引下げることにより、目的のフッ化物結晶を得ることができる。該引下げ速度は、特に限定されないが、 $0.5 \sim 10$  mm / hr の範囲とすることが好ましい。

【0054】

得られたフッ化物結晶は基本的に単結晶である。この結晶は良好な加工性を有しており、所望の形状に加工して用いることが容易である。加工に際しては、公知のブレードソー、ワイヤーソー、等の切断機、研削機、或いは研磨盤を何ら制限なく用いることができる。

【0055】

得られたフッ化物結晶は、所望の形状に加工して、真空紫外発光素子、レーザー等、任意の用途に用いることができる。

【実施例】

【0056】

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例の中で説明されている特徴の組み合わせすべてが本発明の解決手段に必須のものとは限らない。

【0057】

実施例1

(育成準備)

図1に示す結晶製造装置を用いて、フッ化バリウムイットリウムの結晶を製造した。原料としては、純度が99.99 vol.%のフッ化バリウム、及びフッ化イットリウムを用い

10

20

30

40

50

た。アフターヒーター 1、ヒーター 2、断熱材 3、ステージ 4、及び坩堝 5 は、高純度カーボン製のものを使用し、坩堝底部に設けた孔の形状は直径 2.0 mm、長さ 0.5 mm の円柱状とした。

まず、フッ化バリウム 0.42 g、及びフッ化イットリウム 0.69 g をそれぞれ秤量し、よく混合した後に坩堝 5 に充填した。原料を充填した坩堝 5 を、アフターヒーター 1 の上部にセットし、その周囲にヒーター 2、及び断熱材 3 を順次セットした。

#### 【0058】

(装置内部の加熱乾燥処理)

次いで、油回転ポンプ及び油拡散ポンプからなる真空排気装置を用いて、チャンパー 6 内を 5.0 × 10<sup>-4</sup> Pa まで真空排気を行った。同時に、真空排気時の坩堝内部の温度は 570 K となるよう、高周波コイル 7 を用いて加熱を行った。

#### 【0059】

(金属フッ化物物をフッ化カルボニル共存下で加熱する工程)

アルゴン 95 vol.% - フッ化カルボニル 5 vol.% 混合ガスをチャンパー 6 内に導入し、高周波コイル 7 を用いて、坩堝底部の温度を計測しながら、加熱温度が 790 K となるよう高周波加熱コイルの出力を調整した。混合ガス置換後のチャンパー 6 内の圧力は大気圧とし、この状態で 30 分加熱を継続した。

#### 【0060】

(フッ化カルボニルの排気と結晶育成雰囲気ガスの導入)

次に、高周波加熱コイルによる過熱を継続したまま、真空排気を行い、さらにチャンパー 6 内にアルゴンガスを導入してガス置換を行った。アルゴンガス置換後のチャンパー 6 内の圧力は大気圧とした。同様の操作を 2 回行った。

#### 【0061】

(結晶育成工程)

高周波加熱コイル 7 を用いて、原料をフッ化バリウムイットリウムの融点まで加熱して溶融せしめたが、原料融液の坩堝 5 底部の孔からの滲出は認められなかった。そこで、高周波の出力を調整して原料融液の温度を徐々に上げながら、引下げロッド 8 の先端に設けた W-Re ワイヤを、上記孔に挿入し、引下げる操作を繰り返したところ、原料融液を上記孔より引き出すことができた。この時点の温度が保たれるように高周波の出力を固定し、原料の融液を引き下げ、結晶化を開始した。3 mm/h r の速度で連続的に 14 時間引き下げ、最終的に直径 2.1 mm、長さ 40 mm の結晶を得た。この結晶は、粉末 X 線回折分析によりフッ化バリウムイットリウムの結晶であることを確認した。以下の例も同様にして確認した。

#### 【0062】

(透過スペクトル測定)

得られた結晶を、ダイヤモンド切断砥石を備えたブレードソーによって約 15 mm の長さに切断し、側面を研削して長さ 15 mm、幅 2 mm、厚さ 1 mm の形状に加工し、これをスペクトル測定用試料とした。図 2 に示す測定装置を用いて、以下に記す手順で室温で測定を行った。図 10 にスペクトル測定用試料の写真を示す。

#### 【0063】

測定装置内の所定の位置にスペクトル測定用試料 9 をセットし、装置内部全体を窒素ガスで置換した。透過光用光源である重水素ランプ 10 から透過光を、透過分光器 11 (分光計器製、KV201 型極紫外分光器) で分光し、スペクトル測定用試料 9 に照射し、該試料からの透過光を光電子増倍管 13 で記録し、透過スペクトルを得た。結果を表 1 と図 3 に示す。さらに、HITACHI 製 SEM-3400N を用いて、得られた試料の観察を行った。結果を図 11 に示す。

#### 【0064】

実施例 2

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 95 vol.% - フッ化カルボニル 5 vol.% 混合ガス導入後の坩堝底部の温度を 620 K とした以外は実施例 1 と同様にし

10

20

30

40

50

て結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

実施例 3

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の坩堝底部の温度を 4 4 0 K とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 3 に示す。

【 0 0 6 6 】

実施例 4

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の坩堝底部の温度を 3 5 0 K とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 3 に示す。

【 0 0 6 7 】

実施例 5

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の坩堝底部の温度を 3 0 0 K とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 3 に示す。

【 0 0 6 8 】

実施例 6

実施例 1 と同様にして真空排気を行った後、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガスを導入して坩堝底部の温度が 1 2 6 0 K となるまで加熱を行い原料を溶融した。その後、実施例 1 と同様にして融液の引下げを行って結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 3 に示す。

【 0 0 6 9 】

実施例 7

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の加熱時間を 4 時間とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

実施例 8

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の加熱時間を 2 時間とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 4 に示す。

【 0 0 7 1 】

実施例 9

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の加熱時間を 1 0 分とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 4 に示す。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 0

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガス導入後の加熱時間を 1 分とした以外は実施例 1 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 4 に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 3 】

## 実施例 1 1

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガスの代わりにアルゴン 9 0 vol. % - フッ化カルボニル 1 0 vol. % 混合ガスを導入した以外は実施例 8 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 5 に示す。

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例 1 2

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガスの代わりにアルゴン 9 9 vol. % - フッ化カルボニル 1 vol. % 混合ガスを導入した以外は実施例 8 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 5 に示す。

10

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 1 3

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガスの代わりにアルゴン 9 9 . 9 9 vol. % - フッ化カルボニル 0 . 0 1 vol. % 混合ガスを導入した以外は実施例 8 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表と図 5 に示す。

## 【 0 0 7 6 】

## 実施例 1 4

育成準備の工程においてフッ化バリウム 2 3 . 1 8 g、及びフッ化イットリウム 3 8 . 5 7 g をそれぞれ秤量して原料とした以外は実施例 1 3 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 5 に示す。

20

## 【 0 0 7 7 】

## 実施例 1 5

本実施例は、前処理金属フッ化物原料を作製した後大気下に開放し、次いでこれを原料として気体スカベンジャーの存在下に結晶の育成を行った例である。

実施例 8 と同様にして金属フッ化物をフッ化カルボニル共存下で加熱する工程まで行った後、一旦室温まで冷却を行い前処理金属フッ化物原料を得た。得られた前処理金属フッ化物原料を再び、坩堝 5 に充填した。原料を充填した坩堝 5 を、アフターヒーター 1 の上部にセットし、その周囲にヒーター 2、及び断熱材 3 を順次セットした。次いで、油回転ポンプ及び油拡散ポンプからなる真空排気装置を用いて、チャンパー 6 内を 5 . 0 × 1 0 - 4 Pa まで真空排気を行った。同時に、真空排気時の坩堝内部の温度は 5 7 0 K となるよう、高周波コイル 7 を用いて加熱を行った。次いで、アルゴン 9 5 vol. % - 四フッ化メタン 5 vol. % 混合ガスをチャンパー 6 内の圧力が大気圧に等しくなるまで導入した。その後、実施例 1 の結晶育成工程と同様にして融液の引下げを行い、結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 6 に示す。

30

## 【 0 0 7 8 】

## 実施例 1 6

フッ化カルボニルの排気と結晶育成雰囲気ガスの導入工程において、アルゴンガスの代わりに、アルゴン 9 5 vol. % - 四フッ化メタン 5 vol. % 混合ガスを導入した以外は実施例 8 と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表 1 と図 7 に示す。

40

## 【 0 0 7 9 】

## 実施例 1 7

本実施例は、フッ化カルボニルの存在下に、金属フッ化物を加熱溶解し且つ該融液から結晶を育成した例である。

装置内部の加熱乾燥処理の工程まで実施例 1 と同様に行った後、アルゴン 9 5 vol. % - フッ化カルボニル 5 vol. % 混合ガスをチャンパー 6 内に導入し、高周波コイル 7 を用いて、坩堝底部の温度を計測しながら、加熱温度が 1 2 6 0 K となるよう高周波加熱コイルの

50

出力を調整し、金属フッ化物の溶融を行った。この状態で2時間加熱を継続した。2時間加熱後、高周波の出力を調整して原料融液の温度を徐々に上げながら、引下げロッド8の先端に設けたW - R eワイヤーを、上記孔に挿入し、引下げる操作を繰り返したところ、原料融液を上記孔より引き出すことができた。この時点の温度が保たれるように高周波の出力を固定し、原料の融液を引き下げ、結晶化を開始した。3 mm / h r の速度で連続的に14時間引き下げ、最終的に直径2.1 mm、長さ40 mmの結晶を得た。得られた結晶から、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表1と図8に示す。

#### 【0080】

##### 実施例18

育成準備の工程において、フッ化セリウム0.006 g、フッ化リチウム0.17 g、及びフッ化イットリウム0.94 gをそれぞれ秤量して用いた以外は実施例8と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表1と図9に示す。

#### 【0081】

##### 比較例1

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン95 vol.% - フッ化カルボニル5 vol.%混合ガスの代わりにアルゴンを導入した以外は実施例8と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表1と図3、4に示す。

#### 【0082】

##### 比較例2

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン95 vol.% - フッ化カルボニル5 vol.%混合ガスの代わりにアルゴン95 vol.% - 四フッ化メタン5 vol.%混合ガスを導入した以外は実施例8と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表1と図3、4に示す。また、図12にスペクトル測定用試料の写真を示す。図10との比較から、結晶が白濁している様子が分かる。加えて、H I T A C H I 製 S E M - 3 4 0 0 N を用いてスペクトル測定用試料の観察を行った。結果を図13に示す。結晶の白濁は酸素の混入が原因であることが分かる。

#### 【0083】

##### 比較例3

フッ化カルボニル共存下での加熱工程において、アルゴン95 vol.% - フッ化カルボニル5 vol.%混合ガスの代わりにアルゴン95 vol.% - 四フッ化メタン5 vol.%混合ガスを導入した以外は実施例18と同様にして結晶育成を行い、スペクトル測定用試料を作成し、真空紫外透過率を測定した。結果を表1と図9に示す。

#### 【0084】

10

20

30

【表 1】

|       | 母結晶    | COF2濃度<br>(原材料比) | COF2<br>使用時間 | COF2<br>使用温度 | 透過率<br>(140nm) | 透過率<br>(220nm) |
|-------|--------|------------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| 実施例1  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 790K         | 31%            | 73%            |
| 実施例2  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 620K         | 15%            | 52%            |
| 実施例3  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 440K         | 15%            | 46%            |
| 実施例4  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 350K         | 5%             | 39%            |
| 実施例5  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 300K         | 5%             | 31%            |
| 実施例6  | BaY2F8 | 93               | 30min        | 1260K        | 32%            | 77%            |
| 実施例7  | BaY2F8 | 93               | 4hr          | 790K         | 41%            | 85%            |
| 実施例8  | BaY2F8 | 93               | 2hr          | 790K         | 38%            | 84%            |
| 実施例9  | BaY2F8 | 93               | 10min        | 790K         | 16%            | 51%            |
| 実施例10 | BaY2F8 | 93               | 1min         | 790K         | 10%            | 36%            |
| 実施例11 | BaY2F8 | 190              | 2hr          | 790K         | 41%            | 85%            |
| 実施例12 | BaY2F8 | 19               | 2hr          | 790K         | 40%            | 85%            |
| 実施例13 | BaY2F8 | 0.19             | 2hr          | 790K         | 38%            | 84%            |
| 実施例14 | BaY2F8 | 0.003            | 2hr          | 790K         | 29%            | 73%            |
| 実施例15 | BaY2F8 | 93               | 2hr          | 790K         | 39%            | 84%            |
| 実施例16 | BaY2F8 | 93               | 2hr          | 790K         | 39%            | 84%            |
| 実施例17 | BaY2F8 | 93               | 2hr          | 1260K        | 41%            | 85%            |
| 実施例18 | YLiF4  | 140              | 2hr          | 790K         | 48%            | 83%            |
| 比較例1  | BaY2F8 |                  |              |              | 3%             | 20%            |
| 比較例2  | BaY2F8 |                  |              |              | 1%             | 29%            |
| 比較例3  | YLiF4  |                  |              |              | 4%             | 80%            |

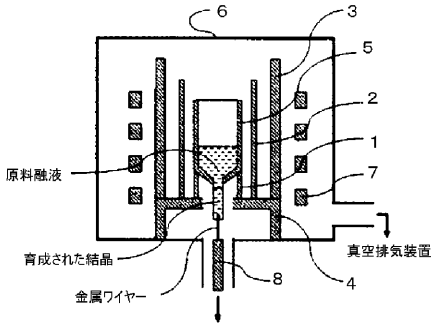
※COF2 濃度 (原材料比) = COF2 (モル) / 全金属フッ化物 (モル)

10

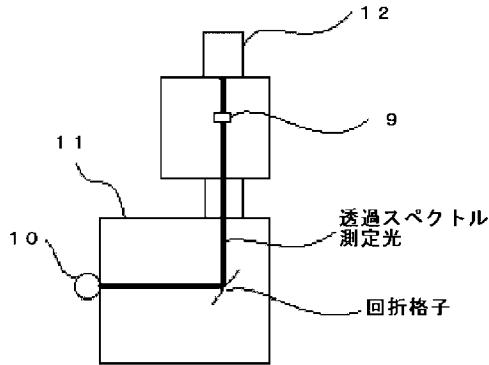
20

30

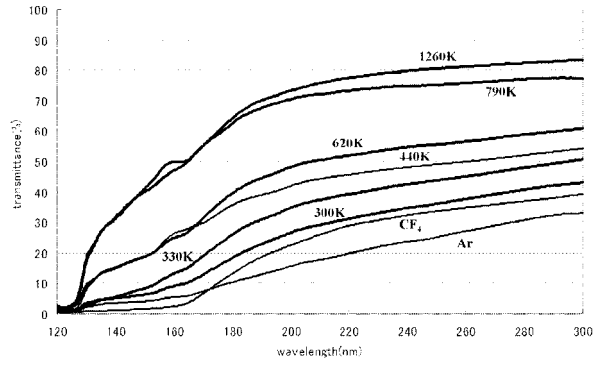
【図1】



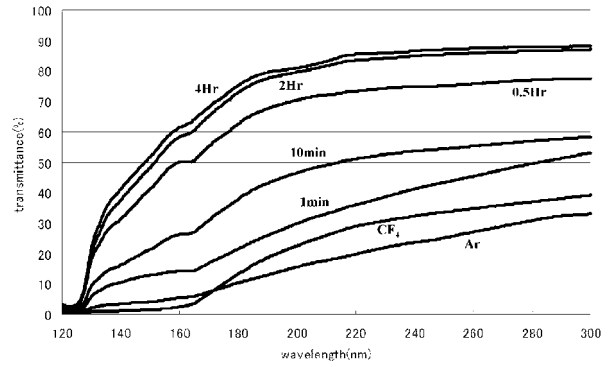
【図2】



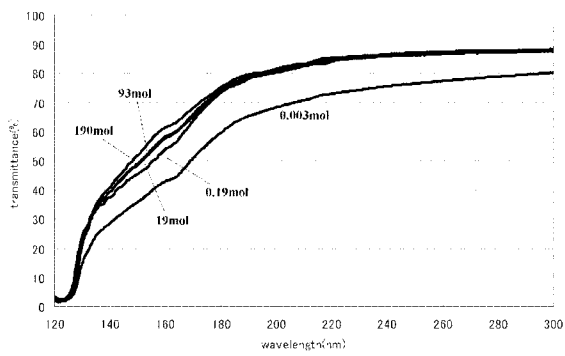
【図3】



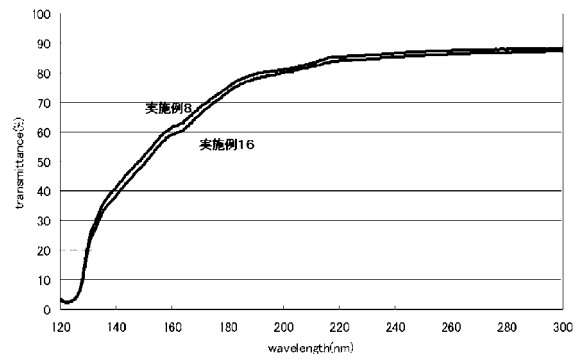
【図4】



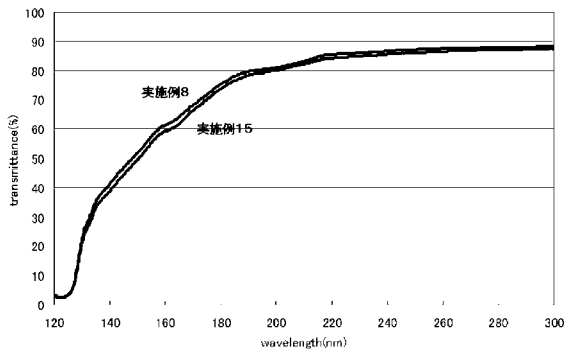
【図5】



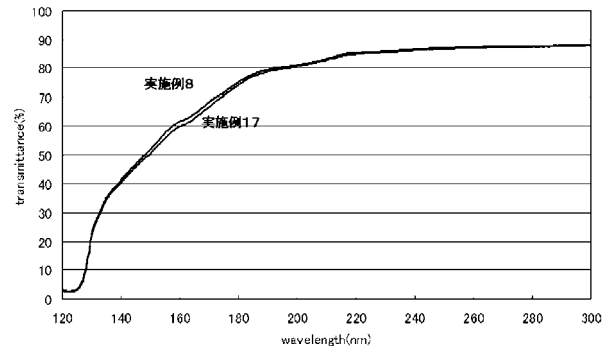
【図7】



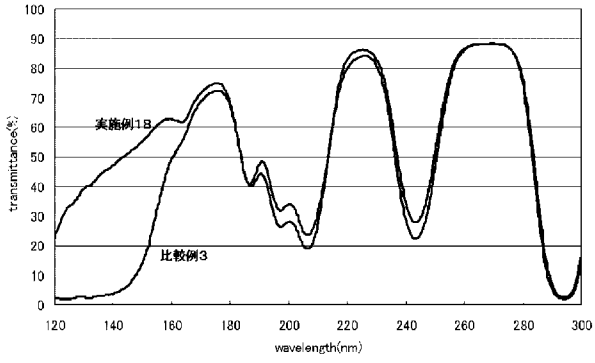
【図6】



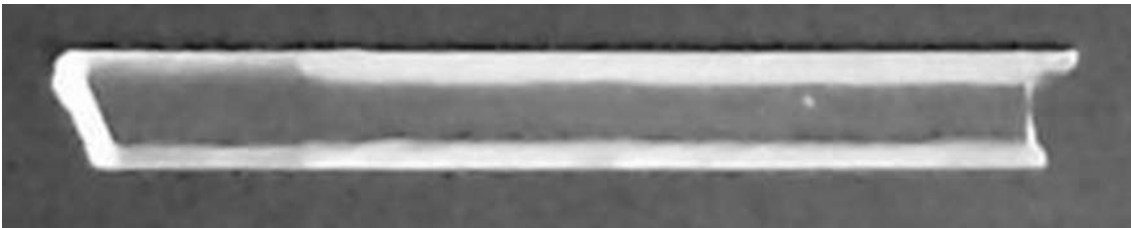
【図8】



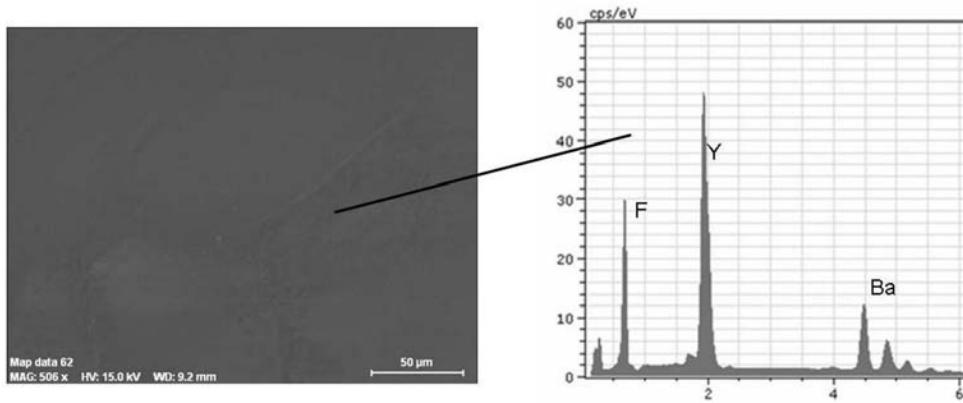
【 図 9 】



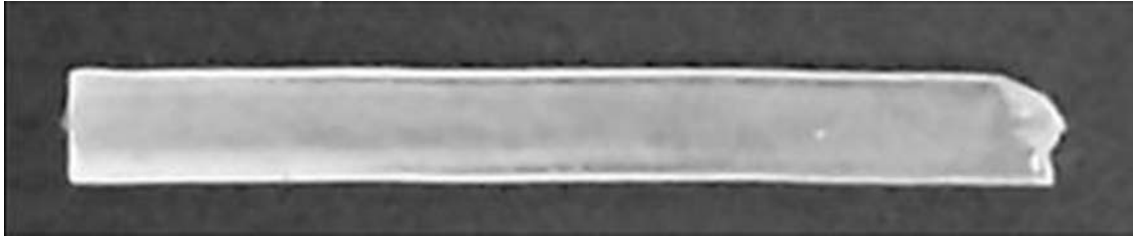
【 図 10 】



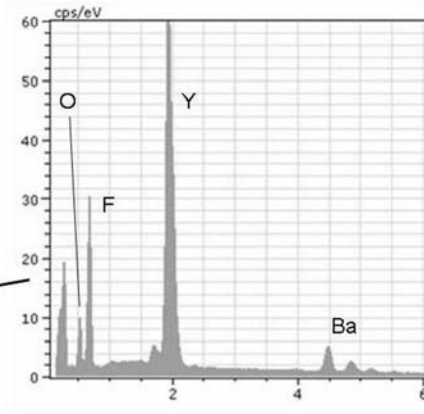
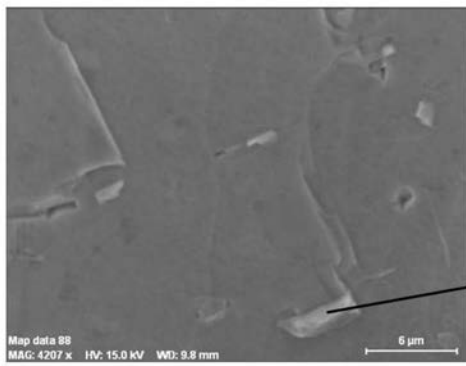
【 図 11 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 関屋 章  
茨城県つくば市東1-1-1中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内
- (72)発明者 福田 健太郎  
山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
- (72)発明者 須山 敏尚  
山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2009-057248(JP,A)  
特表2003-525197(JP,A)  
特開2002-241196(JP,A)  
特開平11-228292(JP,A)  
特表昭62-501286(JP,A)  
特開昭58-140306(JP,A)  
特表昭62-501284(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B7/00-11/24  
C30B1/00-35/00  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)