



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102465331 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201110365130. 1

(22) 申请日 2011. 11. 17

(30) 优先权数据

102010044017. 5 2010. 11. 17 DE

(71) 申请人 卡尔蔡司 SMT 有限责任公司

地址 德国上科亨

(72) 发明人 U. 帕尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 邱军

(51) Int. Cl.

C30B 11/00 (2006. 01)

C30B 29/12 (2006. 01)

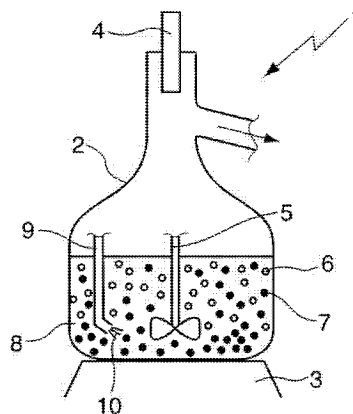
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

抗辐射性的氟化物晶体的生产工艺

(57) 摘要

本发明涉及对于紫外辐射具有高抗辐射性的氟化物晶体,特别是钙氟化物晶体的生产工艺,该工艺包括:提供包含碱金属氟化物或碱土金属氟化物的晶体粉末(6)以形成原料晶体块(14);在晶体生长单元(11)中熔融原料晶体块(14);以及通过冷却而固化熔融的原料晶体块(14),其中复合氟代酸的铵盐(7)和脂族醇(8)被加入晶体粉末(6)或原料晶体块(14)以减少氧化物杂质。本发明还涉及通过该工艺制造的氟化物晶体以及由这样的氟化物晶体形成的光学部件。



1. 一种对于紫外辐射具有高抗辐射性的氟化物晶体,特别是氟化钙晶体的生产工艺,该工艺包括:

提供包含碱金属氟化物或碱土金属氟化物的晶体粉末(6)以形成原料晶体块(14);
在晶体生长单元(11)中熔融所述原料晶体块(14);以及
通过冷却而固化所述熔融的原料晶体块(14),

其中复合氟代酸的铵盐(7)和脂族醇(8)被加入所述晶体粉末(6)或原料晶体块(14)以减少氧化物杂质。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述复合氟代酸选自四氟硼酸(HBF_4)、六氟磷酸(HPF_6)、六氟硅酸(H_2SiF_6)和六氟钛酸(H_2TiPF_6)构成的组。

3. 根据权利要求1或2所述的工艺,其中所述脂族醇(8)选自甲醇(CH_3OH)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、丙醇($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)和丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)构成的组。

4. 根据前述权利要求的任一项所述的工艺,其中过量的脂族醇(8)被加入所述晶体粉末(6)中以形成脂族醇悬浮液。

5. 根据前述权利要求的任一项所述的工艺,其中所述复合氟代酸的所述铵盐以按重量计0.01-7%的量,优选地是按重量计0.02-5%的量加入到所述晶体粉末(6)或所述原料晶体块(14)。

6. 根据前述权利要求的任一项所述的工艺,其中所述熔融的步骤至少在低于200mbar的压力下,优选地在低于100mbar的压力下执行。

7. 根据前述权利要求的任一项所述的工艺,其中所述熔融的步骤至少在500°C到1400°C范围的温度执行。

8. 根据前述权利要求的任一项所述的工艺,其中氨(10)被附加地引入到所述晶体粉末(6)或所述原料晶体块(14)中。

9. 一种氟化物晶体,特别是氟化钙晶体(20),通过前述权利要求任一项所述的工艺生产。

10. 一种从权利要求9所述的氟化物晶体,特别是氟化钙晶体(20),制成的光学部件(21),其中所述光学部件具有小于 $10 \times 10^{-4} \text{1/cm}$,优选地小于 $5 \times 10^{-4} \text{1/cm}$ 的吸收系数饱和值。

抗辐射性的氟化物晶体的生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及产生对于紫外辐射具有高抗辐射性的氟化物晶体（特别是氟化钙晶体）的工艺，该工艺包括：提供包含碱金属氟化物或碱土金属氟化物的晶体粉末以形成原料晶体块（raw crystal mass），在晶体生长单元中熔融该原料晶体块以及通过冷却固化熔融的原料晶体块。本发明还涉及通过该工艺产生的氟化物晶体以及还涉及由这样的氟化物晶体产生的光学部件。

背景技术

[0002] 碱金属氟化物或碱土金属氟化物的大块、高均匀度且理想地无散射的单晶（或铸锭），特别是 CaF_2 ，典型地在生长熔炉中自原料晶体块在一阶段或多阶段工艺中产生。这样的晶体，特别是氟化钙晶体，在（近）UV 范围，例如在 193nm 的波长具有高透射率。因此，这些能用作投射或照明单元中的透射光学元件，例如用作透镜、棱镜等，或者用作作用于微光刻的激光系统中的光束成形元件。不言而喻，除了单晶之外，还可能使用由用于产生光学部件的多个相构成的晶体氟化物材料，例如在 GB 1 104 182 中说明的。

[0003] 特别地，当晶体材料用于处于具有高辐射曝光（例如在大于 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度）的位置的透镜、照明和激光系统中时，如果晶体材料具有结构性晶体缺陷（瑕疵），则存在晶体材料被所使用的硬 UV 辐射损坏的问题，该硬 UV 辐射例如通过准分子激光器产生。这样的结构性晶体缺陷是可以尤其通过在结晶期间掺入外来原子或外来颗粒引起的晶体结构中的缺陷。在强 UV 辐射下，色心（color center）形成在瑕疵中，色心随着增加辐射剂量而不可逆地减少晶体透射率。在高纯度晶体的情形下，吸收系数随着增加辐射剂量而趋向于饱和值；该饱和值可以用作氟石材料的抗激光性的特征量度，如在申请人的 DE 10 2009 030 203 A1 中说明的。

[0004] 基本上认为，结构性晶体缺陷会由于适当控制的生长和热处理工艺而受到影响。因而，例如，EP 0 939 147 A2 公开了一种工艺，在该工艺中具有改善的光学性质的单晶氟化钙通过在其上执行具有一特定温度分布的热处理工艺产生。

[0005] 特别地，还认为即使很少量的氧（ppm 范围内）由于所述技术而被引入到生长装置中的原料晶体块中，其在晶体原材料或原料晶体块的熔融物中也引起不期望的化学副反应。这样的副反应通过掺入外来原子或离子到晶体点阵中而导致晶体缺陷的形成，并且还导致微观小颗粒的金属氧化物（例如 CaO 、 PbO 或 MgO ）的沉淀，并因而由于吸收或散射导致晶体光学性质恶化。

[0006] 这样的氧缺陷位的形成会由于适当的保护气体气氛的使用以及净化剂的使用而受到影响。净化剂是纯化剂，即用于从原质晶体材料移除杂质的物质。在含氟化物的晶体的情形下，除氧剂诸如 PbF_2 通常用于该目的。已经发现添加 PbF_2 使发生导致氧化物、氢氧化物或水的大量去除的化学反应。这里，例如，甚至在低于氟化钙的熔点的几百摄氏度为易挥发的物质，例如 PbO 等，在 600°C 到 900°C 的温度范围内形成。

[0007] 这里，杂质蒸发或升华到晶体周围的气氛中并且可以在那里被从设备（plant）

(生长炉) 移除。这样的步骤例如在 K. Th. Wilke, Kristallzüchtung, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1988, 第 630 页中进行了说明。在例如沿小角度晶粒边界沉积的晶体中的杂质也可以通过这样的纯化工艺最少化。

[0008] 然而, 从例如 DE 101 42 651 A1 已知使用 PbF_2 形式的晶体净化剂可以导致 (就抗激光性而言) 晶体中外来金属氧化物 (PbO) 或氟化物 (PbF_2) 的不可忽略的残留物, 这些不能通过蒸馏 / 升华完全去除。

[0009] 为了解决该问题, 已经在例如在文章 “Czochralski growth of VV-grade CaF_2 single crystals using ZnF_2 additive as a scavenger”, J. Cryst. Growth 222, (2001), 第 243-248 页中提出了使用另一种金属氟化物 (即 ZnF_2) 替代 PbF_2 作为净化剂。EP 0 869 203 A2 也描述了氟化物晶体的产生, 其中 ZnF_2 形式的净化剂用于多个工艺步骤中。然而, ZnF_2 以及由其形成的 ZnO 在比 PbF_2 和 PbO 高的温度蒸发。此外, Zn 残留还引起从 150nm 到约 170nm 的 UV 波长范围中的吸收并影响在 193nm 的抗激光性。

[0010] EP 0 919 646 A1 描述了利用净化剂例如特氟纶 (Teflon) 和 / 或金属氟化物 (例如 PbF_2 、 CoF_2 和 MnF_2) 生产氟化钙晶体, 但是上述问题也会存在于这些净化剂材料的情形中。WO 01/025001A1 还描述了用于产生氟化物晶体的工艺, 在该工艺中使用固体形式 (例如 PbF_2 、 NH_4F 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 或聚四氟乙烯 (Teflon)) 或者气体形式 (例如以 HF 、 F_2 或 NF_3) 提供的氟化材料。

[0011] DE 101 42 651 A1 提出为了避免由于净化剂残留引起的问题, 除了晶体净化剂之外, 使用包括包含反应性氟的至少一种物质的反应性气体。这据说能最小化晶体中的净化剂的残留 (例如 PbO) 比例。因而, 例如, 提出根据方程式 $2\text{PbO} + \text{CF}_4 \rightarrow 2\text{PbF}_2 + \text{CO}_2$ 反应的 CF_4 用作反应性气体。在该反应中再形成的 PbF_2 能与含氧的化合物再次反应, 或者作为反应物不应再存在, PbF_2 具有比 PbO 稍微低的沸点并因此更易于去除的事实能被利用。所形成的副化合物 (即 CO_2) 是气态的并可以在降低的压力下被容易地去除。

[0012] 然而, 在 DE 101 42 651 A1 中描述的工艺还具有许多缺点: 因为 PbF_2 在大气压下具有在 PbO 的沸点以下的仅大约 200°C 的沸点, 所以 PbF_2 可以保留因而减小抗激光性。虽然 PbO 的蒸气压 (在 1500°C -53.3mbar (40torr) 的蒸气压) 低于 PbF_2 的蒸气压 (在 1500°C 的蒸气压 -600mbar (450torr)) 的大约十分之一, 但是不能假设所有的铅 (Pb) 都能从设备去除, 这是因为铅化合物可以沉积在例如石墨衬里中或沉积在生长炉中难以达到的位置上。此外, $\text{PbO} + \text{CF}_4 \rightarrow \text{PbF}_4 + \text{CO}$ (氧化还原反应) 形式的副反应可以出现以及碳由于 Boudouard 平衡 ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$) 被以石墨的形式掺入晶体中 (作为黑色内含物), 这同样地减小了晶体的透射率并损伤了晶体的其它光学性质。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种工艺, 通过该工艺可以产生具有高抗辐射性的氟化物晶体。本发明的另一目的是提供一种通过该工艺产生的氟化物晶体以及由这样的晶体制成的光学部件。

[0014] 该目的通过具有在介绍中提到的类型的工艺实现, 其中复合氟代酸的铵盐和脂族醇 (aliphatic alcohol) 加入晶体粉末或者原料晶体块以减少氧缺陷位或者减少氧化杂质。

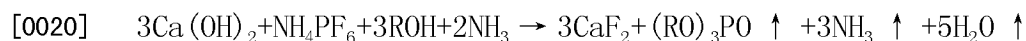
[0015] 根据本发明,提出完全不使用作为净化剂的 PbF_2 或其它有机金属氟化物(例如 ZnF_2 、 CdF_2 、 CoF_2 、 SnF_2 、...)。替代这样的净化剂,使用复合氟代酸的铵盐以及脂族醇形式的酯化剂,从而将不期望的氧化物物质转化成氟化物物质(例如,将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转化成 CaF_2)。在协同工艺中,利用铵盐和脂族醇的酯化反应(其中形成醇和相应氟代酸的酯以及作为中间物的 HF)从而产生氧化物(例如, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)。所形成的酯能在适当的工艺条件(低真空、提高的温度)下被容易地去除。其它反应产物(NH_3 、 H_2O)是气态或气相形式,即,在适当的工艺条件(低真空、提高的温度)下是挥发的。凝结的水能通过蒸馏被共沸地去除。因而,在晶体块或晶体粉末中的降低抗激光性的氧缺陷以及 Pb、Zn 等化合物的含量能减少,因而晶体材料的抗激光性能在本发明的工艺中提高。铵盐和脂族醇在这里能被添加到晶体粉末中,从而提纯脂族醇悬浮液中的晶体粉末或者流体固体反应能在引入晶体生长炉中的原料晶体块上执行。在以下描述中,实质上描述在脂族醇悬浮液中执行的第一工艺变量。然而,不言而喻,在其中执行流体固体反应的第二工艺变量同样有可能存在。

[0016] 在该工艺的一个变型中,复合氟代酸选自四氟硼酸、六氟磷酸、六氟硅酸和六氟钛酸构成的组。不言而喻,除了以上提到之外的复合氟代酸的铵盐也能用于该本发明的工艺中。铵盐典型地在传送到晶体生长炉之前被混合在悬浮液中的晶体粉末或原料晶体块中。上述氟代酸与悬浮液中的脂族醇(被称为 ROH)的可能的反应方程式在以下示出:

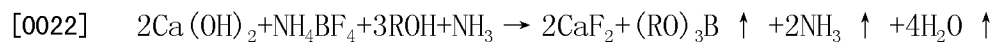
[0017] 对于六氟硅酸 (H_2SiF_6):



[0019] 对于六氟磷酸 (HPF_6):



[0021] 对于四氟硼酸 (HBF_4):



[0023] 对于六氟钛酸 (H_2TiF_6):



[0025] 如上所述,除了该反应中形成的 CaF_2 之外的物质是气态的或挥发性的,因而能通过蒸馏或排出 (evacuation) 从化学设备或晶体生长单元去除。作为上述反应中的原材料参与的干氨 (NH_3) 被经由例如进气管加入反应混合物中。

[0026] 在另一变型中,脂族醇选自以下材料构成的组:甲醇 (CH_3OH)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) 和丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)。在本发明的工艺中使用的这些醇具有化学通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ (其中 $n = 1$ 至 4)。不言而喻,也能使用其它脂族醇并且所使用的醇必须是无水的。

[0027] 在一个变型中,过量的脂族醇被加入晶体粉末中以形成脂族醇悬浮液。在该变型中,在悬浮液中执行该工艺,氟化钙粉末和复合氟代酸的铵盐能在适当的无水脂族醇中利用搅拌被调成浆料,干氨能经由进气管被引入。悬浮液用作与氢氧化物/氟化物转化的协同酯化反应的反应介质。形成为中间物的氢氟酸 (HF) 与碱金属氟化物或碱土金属氟化物的氧化物成分反应。反应混合物可能必须被冷却。为了形成原料晶体块,悬浮液被加热至沸腾,导致水/醇共沸混合物蒸馏。所形成的原酸酯 (ortho ester) (例如,原磷酸三乙酯,沸点 215°C ,或硼酸三乙酯,沸点 118°C ,或原硅酸四乙酯,沸点 168°C) 在降低的压力下被随后去除。不言而喻,多种不同醇的混合物以及不同铵盐的混合物能可选地用于该工艺中。

[0028] 使用的铵盐的复合氟代酸以能够保证与原材料中的氧化物、氢氧化物和氧原子完

全反应的量被添加到晶体原始材料（即晶体粉末或原料晶体块）中。该数量能根据原材料的纯度而在宽范围内波动。已经发现按重量计算的 0.01-7% 的量，特别地，0.05-5% 的量对本发明的工艺是有利的。

[0029] 优选在降低的压力条件下进行熔融原始晶体块的步骤，特别地，已经发现在具有不大于 200mbar 的压力，尤其不大于 100mbar 的压力的低真空下是有利的。

[0030] 在另一变型中，熔融的步骤至少在从 200℃ 到 1450℃ 范围的温度下，优选在从 500℃ 至 1400℃ 范围的温度下进行。具体地，在晶体粉末与加入的物质在悬浮液中很好地反应的条件或者在原料晶体块以固态反应很好地反应的条件下进行该工艺或酯化反应。形成为中间产物的 $\text{HF}(\text{NH}_4\text{F})$ 与氧化的碱土金属物质（例如， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）反应并形成碱土金属氟化物和水（或铵和水），水从反应混合物中共沸地去除。这里所用的温度范围对应于共沸的沸点。

[0031] 原料晶体块或晶体粉末典型地包含碱金属氟化物或碱土金属氟化物，例如， CaF_2 ，但是 MgF_2 、 LiF 或掺杂的氟化物晶体也可以使用。

[0032] 在另一变型中，铵被附加地引入到晶体粉末或原料晶体块中。铵的引入能以有目标的方式，例如，经由气体引入管或另一方式来进行。

[0033] 本发明还涉及氟化物晶体，具体地，氟化钙晶体，其已经通过上述工艺产生并且包含 0.01ppm 至 1ppm 酯的复合氟代酸。晶体通过首先如上所述将熔融的原料晶体块或晶体粉末纯化并接着通过冷却将纯化的原料晶体块固化，为了由原料晶体块生长出取向的单晶，能够使用籽晶。不言而喻，所有的常规晶体生长工艺，例如，Stockberger-Bridgman 工艺、Czochralski 工艺或垂直梯度冷冻工艺（the vertical gradient freeze process）能够用于生长大的氟化物单晶。

[0034] 通过上述工艺获得的氟化物晶体实质上不含在冷凝（condensation）反应中形成的（原酸）酯或者仅具有例如在从 0.01ppm 到 10ppm 范围内或仅具有对由该氟化物晶体制造的光学部件的光学性能没有不良影响的可以忽略的少量反应产物（例如，范围从 0.01ppm 至 10ppm）。因而，获得具有尤其高的抗激光辐射性的（实质上）无残留的氟化物晶体。

[0035] 这样的氟化物晶体，特别是氟化钙晶体，能用于获得吸收系数的饱和值小于 $10 \times 10^{-4} 1/\text{em}$ ，特别是小于 $5 \times 10^{-4} 1/\text{em}$ 的光学部件。在长时间辐射下的吸收系数饱和值能通过申请人的 DE 10 2009 030 203 A1 中描述的方法确定，该 DE 10 2009 030 203 A1 通过引用结合如本申请中。

[0036] 本发明的其它特征和优点可以借助附图特征从本发明的示例的以下描述和权利要求得出，其中附图示出对于本发明来说重要的细节。在本发明的变型中，单独的特征可以在每种情形下被单独地实施或者其多个结合地实施。

附图说明

[0037] 示例在附图中示出且在以下说明书中说明。在图中：

[0038] 图 1 示意性地示出用于预处理包含碱金属氟化物或碱土金属氟化物的晶体粉末的化学设备；

[0039] 图 2 示意性地示出用于产生氟化物单晶的晶体生长单元；以及

[0040] 图 3 示意性地显示一种氟化钙坯体 (blank), 由该坯体可以生产光学部件。

具体实施方式

[0041] 图 1 示出设计用于化学反应的设备 1, 该设备 1 具有反应容器 2、加热 / 冷却装置 3 (用于依照需要冷却和加热)、由箭头表示的出口以及温度测量装置 4 (温度计)。容器 2 设置有搅拌器 5, 该搅拌器 5 利用搅拌在无水的脂族醇 8 中将晶体粉末 6 (其在本示例中包含氟化钙和氧化杂质) 和复合氟代酸 (complex fluoro acid) 的铵盐 7 调成浆料。

[0042] 干氨 10 经由进气管 9 引入容器 2。当发生放热反应时, 存在于容器 2 中的反应混合物通过加热 / 冷却装置 3 冷却。在铵盐 7 与悬浮液中的氧化杂质例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应中, 这些转化成氟化物, 例如转化成 CaF_2 , 气态物质或在所使用的压力和温度下易挥发的物质, 特别是氨和水, 形成为能经由出口排出或蒸馏出的进一步反应产物。这里, 利用了水与乙醇形成共沸混合物 (azeotropes) 的事实。这是有利的, 因为在该反应中形成的水能通过蒸馏被共沸地去除, 即, 其经由出口传输到水分离器 (未示出)。

[0043] 在下文中, 水分离器功能被多功能设备 1 中的蒸馏功能 (未示出) 替代, 悬浮液 6、7、8 通过加热 / 冷却装置 3 保持在沸点, 以及在搅拌和分离水多个小时之后, 乙醇成分 8 仍存在; 另外的挥发组分, 特别是在该反应中形成的原酸酯 (ortho ester) (例如, 原磷酸三乙酯, 沸点 215°C , 或硼酸三乙酯, 沸点 118°C , 或原硅酸四乙酯, 沸点 168°C) 可选地借助于低于大气压的压力或真空, 朝向蒸馏装置的端部选择性地蒸馏出。如果想要再使用脂族醇, 则必须适当地净化和脱水。保留的晶体残留物形成原料晶体块 14 并被传送到在图 2 中示出且以下将更详细地描述的晶体生长单元 11。

[0044] 在上述反应中, 选择添加的铵盐 7 的量, 使得其与晶体粉末 6 中存在的氧化物、氢氧化物和氧原子理想地完全反应。根据晶体粉末 6 的纯度, 该目的所需要的量能大大波动, 但是其典型地在从约 0.01 到 7% 的重量百分比范围内, 特别是在从约 0.05 到 5% 的重量百分比范围内。

[0045] 不言而喻, 为了形成其它碱金属氟化物或碱土金属氟化物的氟化物晶体, 晶体粉末 6 中的氟化钙必须被适当的碱金属氟化物或碱土金属氟化物替代。添加的复合氟代酸的铵盐可以是, 特别地是四氟硼酸、六氟磷酸、六氟硅酸或六氟钛酸。

[0046] 在图 2 中示意性示出的晶体生长单元 11 包括熔融坩埚 12, 熔融坩埚 12 能经由加热元件 13 被加热且原料晶体块 14 被引入熔融坩埚 12 中。在当前情形下, 原料晶体块 14 包括在前述工艺步骤中在脂族乙醇悬浮液中已被净化的高纯氟化钙 (熔体形式)。

[0047] 晶体生长单元 11 封闭且具有用于排出剩余的挥发性反应产物的出口 16, 该挥发性反应产物可以在熔融原料晶体块 14 期间形成。

[0048] 在以下所述的工艺中, 低真空 (典型地小于 200mbar, 可选地小于 100mbar) 被应用于晶体生长单元 11, 以及原料晶体块 14 被加热至其处于熔融状态的温度, 使得存在于原料晶体块 14 中的挥发性组分可以被去除。这样的温度典型地在从 200°C 到 1450°C 的范围内, 其中已经发现 500°C 到 1400°C 范围内的温度特别有利。不言而喻, 所使用的温度超过氟化物材料的熔点。

[0049] 由于在熔融之前且关于图 1 被描述的步骤中的纯化, 原料晶体块 14 事实上没有氧缺陷且没有剩余量的净化剂, 并因此特别适合于需要非常高抗辐射性的晶体材料的应用。

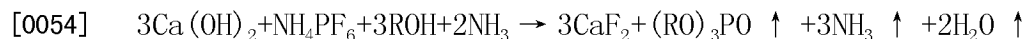
随后,单晶例如通过使晶核(未示出)与原料晶体块 14 接触并缓慢冷却熔体以形成单晶(铸锭)而在晶体生长单元 11 中从原料晶体块 14 生长。

[0050] 以上述方式获得的氟化钙晶体具有在所述反应中形成的、从 0.01ppm(按重量计)至 10ppm(按重量计)的范围内的比例的酯。该比例足够低,使得剩余的酯残留对氟化物晶体的抗辐射性没有不良影响,从而该吸收系数的饱和值例如可以在申请人的 DE 10 2009 030 203 A1 中描述的方式确定,吸收系数的饱和值小于 $10 \times 10^{-4} 1/\text{cm}$,特别是小于 $5 \times 10^{-4} 1/\text{cm}$ 。

[0051] 本发明将在以下示例中被简要地示出:

[0052] 示例:

[0053] 根据以下方程式 ($R = C_2H_5$) 的化学计量关系确定协同酯化反应所需的脂族醇的最低量(在本示例中使用六氟磷酸铵):



[0055] 因为该反应发生在脂族乙醇悬浮液中,所以乙醇成分过量地存在。在以上方程式中示出的反应产物(除 CaF_2 之外)蒸馏出,其中特别地,所形成的水能作为共沸混合物(乙醇/水混合物,沸点大约 78°C) 被蒸馏出。(磷酸的)原酸酯的形成以及所形成的共沸混合物可以通过经由出口(参见图 1 中的箭头)获得的馏出物的温度被监控。

[0056] 在本示例中,作为铵盐的 43g NH_4PF_6 (0.064mol) 以及 312.32g 氟化钙 (CaF_2) 晶体粉末 (4mol), 其中两者被精细地研磨,在图 1 的反应容器 2 中被悬浮在 1200ml 干乙醇中,其中图 1 的反应容器 2 设置有内部温度测量装置(温度传感器 4)、机械搅拌器 5、水分离器(未示出)以及进气管 9。随后,2.2g (0.128mol) 干氨通过进气管引入,在放热反应的情形下,反应混合物被冷却使得其仅被轻微地煮沸以及接着执行两个小时共沸蒸馏。然后,水分离器被蒸馏附加装置(distillation attachment) 替代以及剩余的溶剂和所形成的原酸酯被蒸馏出(借助于减小的压力而朝向端部)。剩余的残留物被传送到生长炉,从而由其拉出 CaF_2 单晶。

[0057] 以上述方式获得的氟化钙晶体使得例如在该反应中形成仅大约 5ppm 比例的原磷酸酯(orthophosphoric ester)。其它的挥发性反应产物事实上也被从晶体完全移除,使得以该方式获得的氟化钙晶体具有特别高的抗辐射性。

[0058] 这通过以大于 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量密度照射从上述工艺获得的 CaF_2 坯体 20 或者适当的样品 22(参照图 3) 来检查,其中在每种情形下在 1.5 千兆脉冲 (10^9 个单脉冲) 之后确定样品的吸收系数(K 值)(参照 DE 10 2009 030 102A1)。相对于脉冲数(例如:0, 1.5, 3, 4.5, 6 千兆脉冲) 绘制所获得的 k 值显示出饱和现象,其中吸收系数的饱和值 $k_\infty \leq 10^{-4} 1/\text{cm}$, 大多数情况下 $\leq 5 \times 10^{-4} 1/\text{cm}$ 。光学部件,例如图 3 中示出的透镜 21 的形式,其具有可以由 CaF_2 坯体的 20 产生的高抗辐射性。透镜 21 可以例如形成投射透镜组件的或在(浸没式)光刻的照明系统中经受高程度辐射的透镜的末级透镜。

[0059] 作为乙醇悬浮液中晶体粉末 6 的上述提纯的替代者,还可能仅在图 2 的晶体生长单元 11 中(即,在流体固体反应)的原料晶体块 14 中执行提纯。在这样的多相反应中,反应物必须在相边界处聚集或者从一个相转变为另一个相,从而能相互反应。进气管 15 设置于晶体生长单元 11 中,用于在这样的反应中引入氨。如果选择这样的程序,脂族醇也能在此被引入。在原料晶体块 14 中氧化杂质以固态存在,例如作为 CaO , 但是该反应以上述方式

之外的方式进行 ($3\text{CaO} + \text{NH}_4\text{PF}_6 + 3\text{ROH} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{CaF}_2 + (\text{RO})_3\text{PO} \uparrow + 3\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$, 必须使用超过化学计量数量的过量的脂族醇)。如果在加热时选择适当的温度分布, 则在流体固体反应中形成的挥发性反应产物可以经由出口 16 被从晶体生长单元 11 去除。

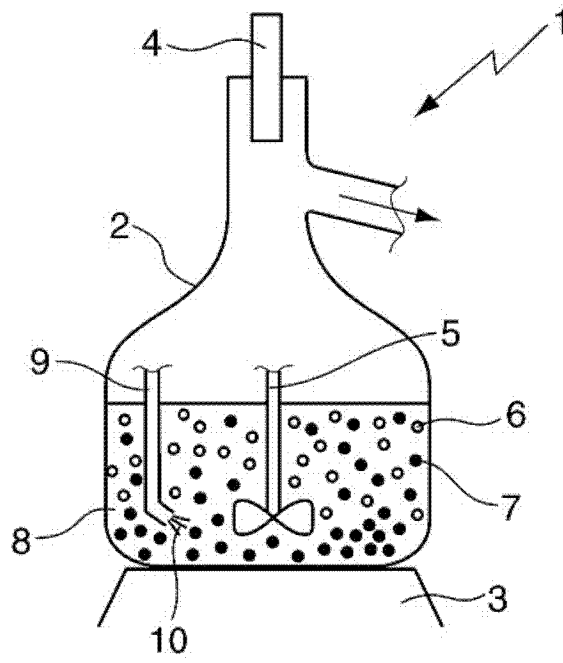


图 1

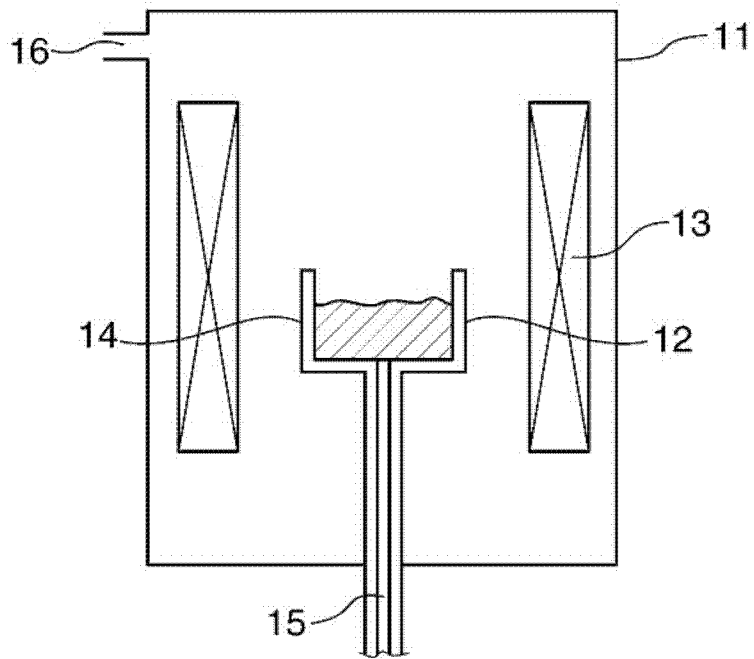


图 2

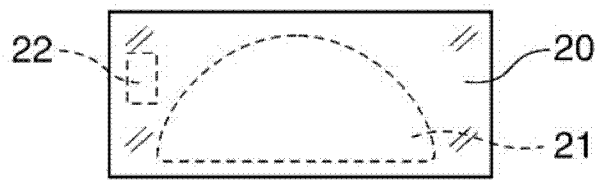


图 3