

SCHOTT GLAS : 受け継がれる Otto Schott の精神 ——Specialty Material と Expert Solution——

SCHOTT GLAS
R & D センター

Ulrich Fotheringham, Jürgen Steiner, Joseph Hayden, Konrad Knapp,
Martin Letz, Friedrich Siebers, Falk Gabel, Geoffry Price, Gerhard Kratzer

SCHOTT GLAS: Successors of Otto Schott ——Specialty Material and Expert Solution——

SCHOTT GLAS
R & D Center

1. はじめに

SCHOTT GLAS は約 120 年前に光学ガラスメーカーとしてガラス研究者の Otto Schott が中心となって設立されました。今日では、光学ガラス以外の分野にも広く活動の場を広げており、例えば、家庭用品・電化製品、オプトエレクトロニクス、医薬・理化学、IT、照明、自動車、太陽エネルギーなどに関連する市場で、技術に基礎を置きながらワールド・ワイドに展開しています。

当社は 1999 年に 10 年後のあるべき姿を“ビジョン 2010”として打ち出しました。そこで創業者の Otto Schott の精神を再確認し、“コンポーネンツおよびシステムを含めた特殊な材料 (Specialty Material)、の分野で専門性

の高いソリューション (Expert Solution) を提供することにより、人々の生活と社会活動を向上させること”，を活動理念として定義しております。

この定義には、二つ意味が含まれます。一つは、当社が取り組んでいるのは“材料”つまり、Specialty Material だけではなく、こうした材料が重要な役割を果たすコンポーネンツやシステムにも取り組むということです。もう一つは、当社の製品が Expert Solution、つまり、“知識集約型”の材料、コンポーネンツ、およびシステムであるということです。これらはお客様の要求に応じて特別に設計されるものですが、同時に世界の科学技術の発展に貢献するものであると考えます。

SCHOTT GLAS
Hattenbergstrasse 10, P.O. Box 2480, D-55014 Mainz,
Germany
TEL +49 6131 667267
E-mail: Ulrich.fotheringham@schott.com

2. 科学の進歩がもたらしたユニークな製品群：

Otto Schott の光学ガラスから今日の SCHOTT GLAS まで

ユニークな科学技術力をもってユニークな材料と製品を生み出すという基本的な考え方は、Ernst Abbe, Carl Zeiss, および Zeiss の子息 Roderich とともに 1884 年に当社を創設した Otto Schott の方針でありました。

当社創設の数年前、光学技術者 Zeiss と物理学者 Ernst Abbe は、共同で顕微鏡の改良に着手していました。Abbe は、“Optical Imaging”の理論的な研究を行ない、適切な光学ガラスが存在しないことが進歩の主要な妨げになっていることを明らかにしました。当時入手可能なガラスはすべて、単純な“クラウンガラス”か、もしくは単純な“鉛ガラス”のいずれかで、利用できる光学ガラスの屈折率特性と分散特性には限界があったのです。

こうした限界を打ち破る方法を見つけたのが Otto Schott でした。Otto Schott は、酸化バリウム、ホウ酸およびフッ化物が添加された全く新しい光学特性を持つ光学ガラスを開発して、“残存色収差”と呼ばれる色のにじみを視像から排除しました。このようにして、Otto Schott は近代ガラス科学・ガラス工学の創始者となったのです¹⁾。

それから 100 年以上を経過した今日、当社は、特に光学ガラス以外の分野でも、その事業ポートフォリオを大きく広げています。その一つ、耐熱性食器の“Jenaer Glas”も、実は Otto Schott 自身により開発されたものです。

この他にも Otto Schott の技術スタッフとその後継者達は、次々と発明や開発を成し遂げてきました。例えば、テレビ用ブラウン管 (1936 年)、ホウケイ酸ガラスとテレビ用部品の完全自動生産 (1955 年)、大型天体望遠鏡の反射鏡として利用される結晶化ガラス ZERODUR® (1968 年)、世界中のキッチンのクックトップ

に使われる結晶化ガラス CERAN® (1972 年)、フラット・ディスプレイ技術に進歩をもたらした僅か 0.03 mm 厚の極薄ガラスシート (1993 年)、マイクロ・フロート法を用いたホウケイ酸ガラスの製造 (1993 年)、薬品用バイアル瓶の内壁コーティングやランプ用リフレクタのコーティングに応用される PICVD (プラズマ・インパルス CVD, 1996 年)、半導体露光装置用のハイテック光学材料 (1998 年)、有機発光ダイオード (OLED) を用いた画期的な照明コンポーネンツ (2002 年)、およびフロート技術に応用したディスプレイ用ガラスの生産 (2003 年) などが挙げられます。

このような技術革新の結果、2002 年度 SCHOTT グループ全体での販売額は 19.6 億ユーロに達し、19,900 名の従業員が 38 カ国で働いています。又、Otto Schott 以来、アプリケーションに関連した研究開発が当社の発展の原動力になっておりますが、2002 年度には研究開発費として 1.14 億ユーロを投資しました。研究開発は、ドイツの Mainz にある中央研究所 Otto Schott Research Center を中心に世界各地の事業所で行われており、800 名を超える研究者が研究開発業務に携わっています。

当社の全従業員にとって、Otto Schott の精神—Specialty Material と Expert Solution を提供することにより人々の生活と社会活動を向上させること—は現在も変わっておらず、このことは、特殊な材料 (マイクロリソグラフィ用光学結晶) および特殊なコンポーネント (デジタル・プロジェクタ用の結晶化ガラスリフレクタ) の研究開発に明白に表れていると言えます。

3. Specialty Material と Expert Solution (I)

3-1 情報化社会のニーズに応える光学材料： マイクロリソグラフィ用光学結晶

光通信の発展に比べれば、光コンピューティングは、まだ“遠い将来のもの”ですが、光学

技術は、現在、既にコンピューティングに対して重要な役割を果たしています。多くの人々は気付いていませんが、半導体素子の飛躍的な進歩には、シリコンウエハ上にトランジスタやメモリを形成する光マイクロソグラフィの発展が大きく寄与しています。

半導体集積回路の性能を向上させるには、更なる微細化が可能な光学系が求められます。これは光学系の空間分解能に左右されるので、より短い波長を使用する必要があります。

実際に、最新世代のマイクロソグラフィでは、波長 193 nm のエキシマレーザを採用しており、ハーフピッチ 90 nm の半導体素子の露光が可能です。157 nm のマイクロソグラフィが実現すると、ハーフピッチ 45 nm の露光が可能となり、11 nm～13 nm の範囲の波長を使用する EUV マイクロソグラフィに一步近づくことになります。

波長 193 nm と 157 nm、いずれの光学系においても、きわめて純度が高く欠陥の少ないフッ化カルシウム (CaF_2) の単結晶が必要です。特に 157 nm の場合、石英ガラスでは透過率が不十分なため、 CaF_2 は必須の材料です。また 193 nm の光学系の場合にも、 CaF_2 は石英ガラスと比較して照射耐性が優れているので、高強度レーザ光が照射される部品に適した材料です (図 1)。

CaF_2 を光マイクロソグラフィの光学系に採用するにあたり当初直面した課題は、従来の CaF_2 単結晶では“均質性が高く、応力複屈折が小さく、透過率が高い”というレンズに必要な条件が満たされなかったことです。このような光学上の諸条件を満たす CaF_2 の単結晶を製造するために SCHOTT では高純度原料の不純物制御に始まり、結晶成長、アニールといった各工程で徹底した技術開発を行いました。その結果、世界最大級の高品質 CaF_2 の製造を可能にしています (図 2)²⁾。

単結晶の製造に用いられる熔融成長法の基本原理は、20 世紀の前半に確立されました。現



図 1 フッ化カルシウム単結晶 (正八面体及び正四面体のファセット)。

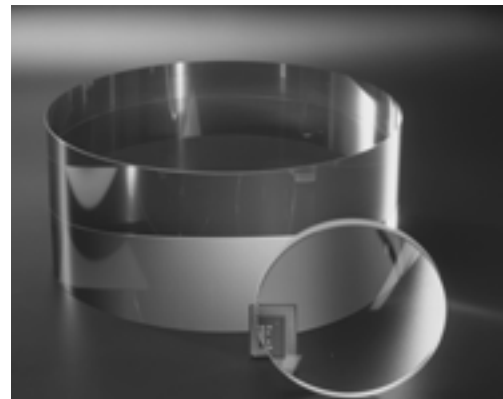


図 2 SCHOTT Lithotec では直径 350 mm、厚さ 100 mm 以上の CaF_2 レンズブランクを製造している。

在使用されている半導体と結晶酸化物の製造にとって最も重要な技術は、Czochralski 法として知られている方法で、シリコン結晶の製造に広く利用されていますが、 CaF_2 の製造に関しては Czochralski 法は必ずしも必須の選択ではありません。

従来からの熔融成長法で CaF_2 結晶成長を行う場合、まず原料を熔融し、種結晶を導入します。その後、種結晶周辺の温度を制御しながら、熔融した原料を原子オーダーで種結晶表面に折出・成長させます。この方法が Czochralski 法よりも有利な点は、成長過程の温度条件が制御し易いことです。その結果、単結晶中の欠陥密度を低減することができ、高品質の CaF_2 の製造が可能になります。

CaF_2 メーカーに課せられた課題は、大口径のレンズ材料として求められる諸要求を満たして、短波長化と開口数の増大に寄与することで

す。このゴールに向けて、更なる技術開発が進められています。

3-2 CaF₂における空間分散の謎の解明

SCHOTT が製造する CaF₂ 単結晶は、それ自体、高度に Specialty Material と言えます。しかし、これはまだ当社の言う Expert Solution ではありません。Expert Solution にはもっと深い意味があります。それは、必要な全ての情報を光学設計者に提供するために、材料のあらゆる関連物理現象が徹底的に解明されているということです。

最近、特に注目すべき報告がありました。それは、結晶内での光の伝播は極わずかであるが入射光の方向や偏光に依存するというものです。立方対称の結晶は一般に光伝播特性が等方的と考えられるので、これは意外なことです。この“謎”の解明に、当社の研究者が大きく貢献しました。結晶の光学的等位性は、光の波長が結晶の単位格子の長さよりもはるかに長い場合のみ正しいのです。光の波長と単位格子の長さが等しければ、光の伝播は等方性媒質の場合と異なり、X 線回折（X 線は結晶の単位格子と同等あるいは更に短い波長を有する）と同様に入射方向に大きく依存するのです。

こうした考察の出発点となるのは、マクスウェルの電磁方程式です。移動可能な電荷も電流も存在しない絶縁体、誘電体、非磁性体媒質では、これらを下記の電界 $\mathbf{E}$ に関する波動方程式に変換できます³⁾。

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \varepsilon \cdot \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

ε は 2 階の誘電テンソル（対角テンソル）で、 c は真空中の光速です。

$\mathbf{E}$ に関する一般解は、次のような平面波です。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega \cdot t)} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{E}_0$ は電界の振幅ベクトル、 $\mathbf{r}$ は位置ベクトル、 $\mathbf{k}$ は波動ベクトル ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, λ : 波長)、 ω は角振動数で、 $\mathbf{k}$ と ω の間には次式の関係があります。

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{n^2}{c^2} \cdot \omega^2 \quad (3)$$

ここで n は屈折率です。 $\mathbf{E}$ に関する一般解を $\mathbf{E}$ の波動方程式に代入すると、次式が得られます。

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) + \varepsilon(\omega, \mathbf{k}) \cdot \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0 \quad (4)$$

一般的に、誘電テンソルは、式(4)に示したように角周波数と波動ベクトルの両方に依存するものと考えする必要があります。これは、 ε が $\mathbf{k}$ に依存しない均質媒質においてのみ成り立つ式で、式(4)の解は $\mathbf{k}$ のすべての方向に対して同じ屈折率で記述されます。結晶では、普通そうではありません。

しかし、単位格子の一般的な長さ a よりもはるかに長い波長の場合、 ε は次式のように $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}$ について展開できます (a の倍数は、係数 γ と α に組み入れられます)⁴⁾。

$$\varepsilon_{i,j}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{i,j}(\omega) + i \cdot \gamma_{i,j,l}(\omega) \cdot k_l + \alpha_{i,j,l,m}(\omega) \cdot k_l \cdot k_m \quad (5)$$

中心対称性がある場合（CaF₂ のように立方晶の場合）、一次の項の係数 $\gamma_{i,j,l}$ が消えます。しかし、二次の項は $\mathbf{k}$ の方向に依存する屈折率の要因として残ります。

ゼロ次以外のすべての項が無視できる程度に $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}|$ が小さい場合のみ、 ε は $\mathbf{k}$ に依存しなくなります。さらに、このテンソルの 3 つの固有値すべてが等しければ、屈折率は $\mathbf{k}$ の方向に関係なくなります。これらは、十分長い波長に対する立方対称の結晶について言えることです。すなわち、結晶が等方性媒質と同等であるための前提条件が 2 つあります。1 つは、ゼロ次以外のすべての項が無視できる程度に $|\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}|$ が小さくなければならないことで、もう 1 つは、結晶が立方対称でなければならないことです。（立方晶では、テンソル $\varepsilon_{i,j}(\omega)$ が等方性媒質に適用されるテンソルと同じ形式になります。つまり、これは単位テンソルの倍数です。これに対して、テンソル $\alpha_{i,j,l,m}(\omega)$ は等方性媒質に適用されるテンソルと異なります。）

立方対称でないために3つの対角線要素すべてが等しくない場合、結晶は複屈折を起こします。この場合、結晶配列に関する k の方向と偏光とに依存して様々な伝播が起こることが分かります。

最近観察された波長に依存する僅かな CaF_2 の光学異方性⁷⁾は立方対称の結晶では起こらないはずの“複屈折タイプ”でなく、“空間分散タイプ”であることを示した⁶⁾のは当社の研究者でした。実測値によると $[110]$ 方向に伝播する光の場合、2つの偏光方向 $[001]$ と $[1-10]$ における屈折率の差は波長157 nmにおいて 10^{-6} 程度ですが、112 nmでの励起子束縛状態の近傍を考慮に入れ⁸⁾誘電テンソルに関する前記テーラー展開の範囲を超えた高度な解析を行うと、実験データを正確に再現することができました⁹⁾(図3)。

立方晶 CaF_2 の微細な異方性は無視できませんが、差し当たりレンズの設計でその影響を1桁抑制する方法が分かっています。 $[111]$ と $[100]$ の方向の結晶を使用すると、構造寸法が45 nm～60 nm程度のリソグラフィ・プロセスに適應する仕様が満たされることが確認されています¹⁰⁾。

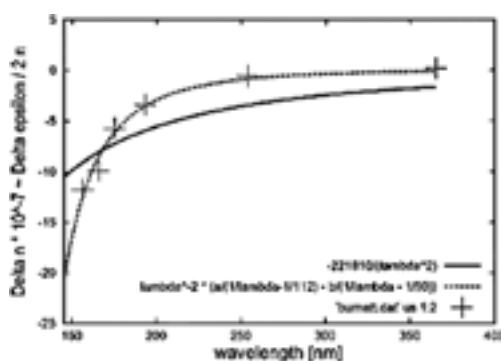


図3 CaF_2 $[110]$ 方向に伝播する光の偏光方向 ($[001]$ 及び $[1-10]$) による屈折率の差の波長依存性。実測値 (+), $1/\lambda^2$ モデル (実線) およびエキシトンモデル (破線) との比較。

4. Specialty Material と Expert Solution (II)

4-1 情報・通信システム用コンポーネント： デジタル・プロジェクタに用いる結晶化 ガラス製リフレクタ

デジタル・プロジェクタは、業務上のプレゼンテーション用として普及しています。これらは、図や映画、カラー写真のプレゼンテーションに向いており、複雑な過程を可視化し、言語の壁を打ち破り、話し言葉を補強することに役立ちます。これまで大型であった装置が小型・軽量化される一方で、投影光出力は着実に増大し、現在では4,000 ANSI ルーメンを超えています(図5)。

ホームプロジェクタには、現在、1,000 ANSI ルーメンを優に超える光出力を発生する、きわめて強力な光源がリフレクタと組み合わせて使われています。この光源の電球は1,100℃の温度に達し、リフレクタは600℃になる場合があります。そのため従来の照明装置に使用されているガラス製のリフレクタを使用することはできません。又、ランプの点灯、消灯で生じる350～400℃の温度差は、リフレクタにとって特に過酷で、この温度差によりガラスに最大40 MPaの機械的応力と歪みが生じてしまい破損の原因になります。



図4 高輝度、大画面化のため家庭用プロジェクターでは1,000 ANSI ルーメンを超える出力が求められている。



図5 ハイテクリフレクタの製造工程。左から、プレス成形されたグリーン・ガラス、結晶化ガラス、PICVDによる成膜後、および後加工した完成品。

ランプの高出力化に対応するため、当社は高温と熱衝撃の両方に耐え得る特殊な結晶化ガラスを開発しました。当社の結晶化ガラスは、その熱膨張が極めてゼロに近いという特徴を有しているため、温度差により発生する機械的応力を5 MPa未満に低減することができました。SCHOTTはこのような低熱膨張の結晶化ガラスに関しては、超大型天体望遠鏡などの分野で数十年にわたる実績を有しています。大事なことを言い忘れましたが、結晶化ガラス製の“CERAN®”は世界中のキッチンで25年以上にわたり、5,000万セット以上が使用されています。日本でも家庭用ガステーブルのトッププレートとして好評をいただいています。ここでも、温度変化に対する材料の耐久性が重要な役割を果たしているのです。

熱膨張が極めてゼロに近いことに加え、発生した多量な熱を放散することも高出力に対応するリフレクタを実現する上で重要な点です。光源となるランプでは、電気エネルギーの87%以上は可視光に変換されずに熱として放射されています。この熱を光学系に放射してしまうと投影モジュールや照明装置に過大な不可を与えてしまうため、リフレクタには、可視光だけを前方に放射して、熱を伝える赤外線はミラーの後部に逃してやる工夫が施されています。当社では後述する薄膜成膜技術PICVD法を用い

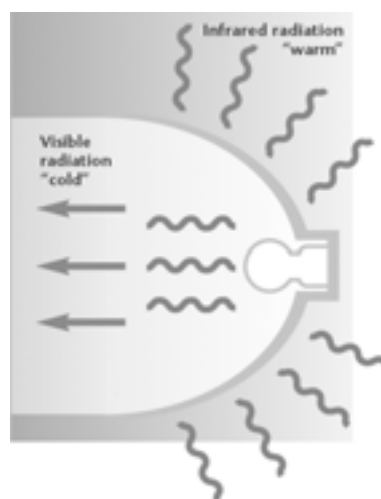


図6 最大100層の二酸化チタン、二酸化ケイ素のコーティングにより、赤外光は系外に逃し可視光のみを光学系に放出。

て、赤外線だけを透過する特殊コーティングをリフレクタに施し、この問題を解決しています。(図6)

当社が開発したPICVD法(Plasma Impulse Chemical Vapor Deposition)は、3次元の形状を有する基板のコーティングに特に適しています。この方法は、当初光ガイド用のガラス・ファイバのために開発されましたが、眼鏡、ハロゲンランプの省エネ化、リフレクタ等のコーティングに応用されています。リフレクタの

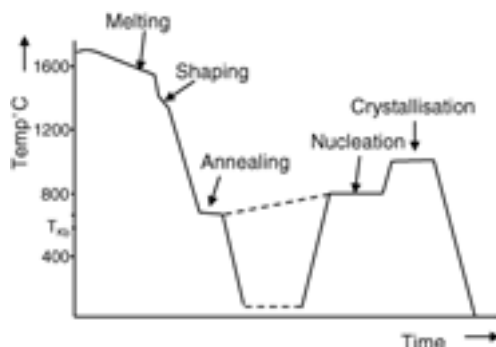


図7 結晶化ガラスの結晶化工程における熱処理スケジュールの模式図.

コーティングにおいては、厚さ 20 nm～300 nm の最大 100 層からなる二酸化チタンと二酸化ケイ素の薄膜を形成して所望の反射特性を実現しています。

薄膜層の構造は、ランプメーカーとの緊密な協力の下、ランプの仕様と用途に応じて設計する必要があります。そのため、リフレクタ製造拠点である SCHOTT Auer にある光工学ラボと当社の R & D センターが協力して、迅速な対応に当たっています。長年に亘り設計・製造技術を開発した結果、今日では少量のバッチにも対応でき、品質と信頼性の高い製品を供給することが可能となりました。(図 7)

ランプから光を効率よく取り出すためには、リフレクタに正確な放物面を形成する必要があります。プレス加工で形成されたグリーン・ガラスの放物面は、約 800°C で加熱される結晶化の工程を含む全ての工程において、正確な放物面が保たれていなければなりません。又、PICVD による特殊コーティングはマイクロスケールの粗さに敏感なので、結晶化ガラスの表面に微細な気泡、結晶、析出物があってはなりません。これらの要件を制御する技術的裏付けがあって始めて、熱膨張ゼロという特性を備えた“リフレクタ”になるのです。

4-2 核形成のモニタリングによる結晶化ガラスの特性制御

結晶化ガラスの結晶化工程を管理するには、核形成と結晶化の 2 つの段階を十分に把握する必要があります。当社が支援した一連の博士論文^{11～13)}で適切な核形成を簡便にモニタする方法が開発されました。

通常のガラスは、同組成の結晶過冷却液の状態にあります。このとき結晶は析出しません。これは、温度の低下に伴って粘度が急速に増加する結果、成分の拡散により律速される結晶成長がきわめて遅いか、もしくは結晶子（結晶として識別できる最小粒子）形成の源となる核が存在しないからです。これに対し結晶化ガラスでは、ガラスの中で結晶成長が緩やかに進行するので、結晶化をコントロールすることにより特別な特性の材料を得ることができます。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスは、熱膨張がゼロに近く ($< \pm 1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) で透明度が高いので、前記のリフレクタなど様々な応用が可能です。結晶化のための核形成物質としては、酸化チタンと酸化ジルコニウムが使用されており、 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{O}_4$ 結晶の生成が核形成過程に重要な役割を果たしていると考えられています。

非晶質初期段階からの核形成過程を調べるためには、結晶に特有な並進対称性に依存しない評価法を適用する必要があります。ラマン分光法はこれに適した方法で、結晶構造と同様に非晶質構造の特性を記述することができます。特に結晶化ガラスでは、各構成相の寄与が重ね合されたラマンスペクトルからそれぞれの構成相の寄与を定量的に決定できることが分かりました。

重ね合されたラマンスペクトルを各構成相の寄与に分離するためには、関与している構成相の各スペクトルを個別の実験によって決定しておく必要があります。結晶化ガラス中に生成する結晶相に固有のラマンスペクトルは、対応する純品の高温型石英固溶体を調整してラマンス

ペクトルを測定することにより決定できます。

これに対し、ガラスマトリックス中に特定の結晶相を構成することなく存在する酸化チタンや酸化ジルコニウムの固有のラマンスペクトルを決定するには、少し工夫が必要です。まず、ベースになる $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに所定量の TiO_2 および/または ZrO_2 を添加した試料を調整して、これらの試料について各構成相の固有のスペクトルが重ね合わされたラマンスペクトルを測定します。第一原理の量子化学計算によると、 Ti^{4+} と Zr^{4+} はともに四面体配位 ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{O}_2$) でガラスマトリックスに組み入れられます¹⁵⁾。この計算に基づいて、例えば四面体配位の酸化チタン ($\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{T}$, $\text{T} \in [\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}]$) では非対称伸縮振動に起因して 910 cm^{-1} と 1110 cm^{-1} に特性吸収帯が生じることが分かります。このように、理論的に導かれる四面体配位の酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの吸収バンドを手掛かりに、調整したガラス試料のラマンスペクトルを解析し、実際のガラスマトリックス中の酸化チタンおよび酸化ジルコニウムの固有のラマンスペクトルを、実験的に特定するのです。

これらの知見に基づいて、核形成物質として TiO_2 と ZrO_2 を添加した $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラス核形成の初期段階を評価することが可能となりました (図8)。すなわち、ラマン分光法は酸化チタンと酸化ジルコニウムを核形成物質とするリチウムアルミケイ酸塩系結晶化ガラスの核形成過程を調べるための有力な非破壊手段であることが実証され、その結果の組成と熱処理の両方を最適化することが可能となったのです。

7. おわりに

SCHOTT GLAS は Otto Schott のスピリットを受け継ぎ、現在も様々な分野で Specialty Material と Expert Solution の提供に取り組んでいます。

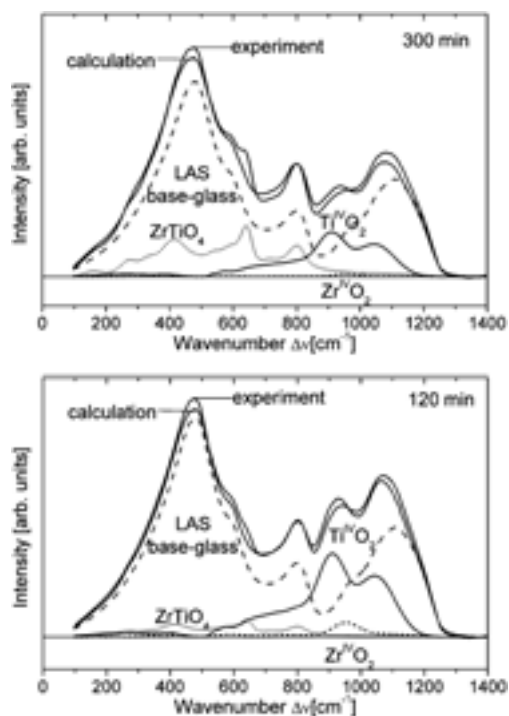


図8 780℃で120分及び300分核形成した0.8 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 1.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 2\text{ mol \% TiO}_2 + 1\text{ mol \% ZrO}_2$ 系結晶化ガラスのラマンスペクトルとスペクトル分離。

参考文献

- 1) J. Steiner: Otto Schott (1851 to 1935) — Founder of modern glass science and glass technology. *Glastech. Ber. Glass Sci Technol.* 74 (2001) No. 10, p. 292–302.
- 2) SCHOTT INFO 100/2002, p. 12–14.
- 3) Rudolf Groß: *Optik und Quantenphänomene*. Vorlesung WS 2002/03, Technische Universität München, p. 20.
- 4) V. M. Agranovich, V. L. Ginzburg; *Crystal Optics with Spatial Dispersion, Excitons*, 2nd edition, Springer Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984, S. 108–135.
- 5) M. Letz, W. Mannstadt, M. Brinkmann, E. Moersen: Spatial dispersion in CaF_2 caused by the vicinity of an excitonic bound state. *Optical Microlithography XV*, Anthony Yen, Editor, *Proceedings of SPIE Vol. 4691* (2002), p. 1761–

- 1767.
- 6) M. Letz, L. Parthier, A. Gottwald, M. Richter, "Spatial anisotropy of the exciton level in CaF_2 at 11.1 eV and its relation to the weak optical anisotropy at 157 nm." *Phys. Rev. B* 67, 233101 (2003).
 - 7) J. H. Burnett, Z. H. Levine and E. L. Shirley, "Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride", *Phys. Rev. B* 64, 241102 (R)-1-4 (2001).
 - 8) T. Tomiki and T. Miyata, "Optical studies of alkali fluorides and alkaline earth fluorides in the VUV region," *J. Phys. Soc. Jpn.* 27, 658-678 (1969).
 - 9) M. Letz, W. Mannstadt, M. Brinkmann, L. Parthier, G. Wehrhan, E. Mörsen: "Short wavelength optical anisotropy in CaF_2 caused by exciton dispersion", *J. Microlith., Microfab., Microsyst.*, Vol. 2 No. 2, April 2003, p. 112-118.
 - 10) M. Letz, A. Gottwaldt, M. Richter, M. Brinkmann, G. Wehrhan, L. Parthier, E. Moers: Spatial anisotropy of exciton dispersion and its relation to the weak optical anisotropy in CaF_2 . *Optical Microlithography XVI*, Proceedings of SPIE 5040, 2003, to be published.
 - 11) D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, P. Gülich, Discrete Bond Model (DBM) of Sodium Silicate Glasses Derived from XPS, Raman and NMR Measurements. *J. Non-Crystalline Solids* 1993, 159, p. 187.
 - 12) R. Sprengard, K. Binder, U. Fotheringham, W. Pannhorst, Proc. Sixth Int. Otto Schott Colloq., Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., 1998, C71, p. 117.
 - 13) F. Gabel, G. Müller, F. Raether, W. Kiefer, W. Pannhorst, O. Sohr, R. Sprengard: "Quantitative characterisation of nuclei formation by Raman spectroscopy of lithium aluminosilicate glass ceramics doped with titania and zirconia" Proc. XIX Int. Congr. Glass, Edinburgh, 1-6 July 2001, *Phys. Chem. Glasses*, 2002, 43C, p. 306-10.
 - 14) de Man, A. J. M., J. Sauer: Coordination, structure and vibrational spectra of titanium in silicates and zeolites in comparison with related molecules. An *ab initio* study. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 5025.