

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5697002号  
(P5697002)

(45) 発行日 平成27年4月8日(2015.4.8)

(24) 登録日 平成27年2月20日(2015.2.20)

(51) Int.Cl. F 1  
**G O 2 B 5/20 (2006.01)** G O 2 B 5/20  
**G O 2 B 5/22 (2006.01)** G O 2 B 5/22  
**G O 2 F 1/37 (2006.01)** G O 2 F 1/37

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-50199 (P2014-50199)  
 (22) 出願日 平成26年3月13日(2014.3.13)  
 (62) 分割の表示 特願2009-225155 (P2009-225155)  
                   の分割  
                   原出願日 平成21年9月29日(2009.9.29)  
 (65) 公開番号 特開2014-149538 (P2014-149538A)  
 (43) 公開日 平成26年8月21日(2014.8.21)  
                   審査請求日 平成26年4月10日(2014.4.10)

(73) 特許権者 000004455  
                   日立化成株式会社  
                   東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 (73) 特許権者 301023238  
                   独立行政法人物質・材料研究機構  
                   茨城県つくば市千現一丁目2番地1  
 (74) 代理人 100088155  
                   弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100128381  
                   弁理士 清水 義憲  
 (74) 代理人 100160897  
                   弁理士 古下 智也  
 (72) 発明者 住谷 圭二  
                   茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立  
                   化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機光学フィルター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NdF<sub>3</sub>単結晶からなる無機光学フィルター。

【請求項2】

前記NdF<sub>3</sub>単結晶は、波長域400～900nmにおいて透過率が1%以下となる波長域、及び透過率が70%以上となる波長域を有する、請求項1に記載の無機光学フィルター。

【請求項3】

前記NdF<sub>3</sub>単結晶は、単結晶育成方向が結晶軸のa軸、b軸及びc軸のうちのいずれかの方向に一致する、又は、結晶軸のa軸、b軸及びc軸のうちのいずれかの方向から±30°以下の範囲である、請求項1又は2に記載の無機光学フィルター。

【請求項4】

前記NdF<sub>3</sub>単結晶は、c面に配向した板状結晶である、請求項1～3のいずれか一項に記載の無機光学フィルター。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学素子及び光源に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体リソグラフィ装置や視力矯正装置などには、KrFやArF等を用いたエキシマレーザーが光源として利用されている。しかし、これらの光源には、寿命が短い、有害である、得られるビームの品質が悪い等の欠点が指摘されている。

【0003】

そこで、固体レーザーと波長変換素子とを組み合わせた全固体レーザーの検討がなされている。波長変換素子としては、入射した光の2倍の振動数を有する光(第2高調波)を放射する第2高調波発生(SHG)という非線形光学効果を利用したのがあり、これまでも非線形光学結晶からなる波長変換素子が提案されている(例えば、非特許文献1を参照)。

【先行技術文献】

10

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】宮澤信太郎「分極反転デバイスの基礎と応用」オプトロニクス社、(2005年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

SHGを利用した波長変換素子からの出射光には、入射光である基本波と、SHGによる第2高調波の少なくとも2種類の異なる波長の光が混在する。半導体リソグラフィ装置や視力矯正装置などの所定の短波長の光が必要とされる用途においては、他の光による影響を避けるために第2高調波のみ活用できることが望ましい。

20

【0006】

特定の波長の光を選択的に取出す方法として、光学フィルターを用いることが知られている。光学フィルターとしては、偏光フィルターが挙げられ、例えば、Thorlabs製Dichroic Color Filterなどが知られている。しかし、可視域から近赤外域にある固体レーザー光を波長変換して紫外/真空紫外(UV/VUV)域から可視域にある第2高調波を出射する波長変換素子に上記の光学フィルターを組み合わせても、基本波が十分除去されない場合があった。なお、複数の光学フィルターを組み合わせる或いはフィルターの厚みを大きくするなどにより基本波を除去することが考えられるが、この方法では、第2高調波の出力が大きく低下してしまうなどの問題がある。

30

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、固体レーザー光から、基本波の混在が十分少ない第2高調波を高い変換効率で得ることができる光学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために本発明の光学素子は、1次整合又は3次整合を用いた擬似位相整合により、入射した光を2倍の周波数となるように波長変換して出射する波長変換素子と、該波長変換素子から出射される光の光路に配置された無機光学フィルターと、を備え、上記波長変換素子が、 $Ba_{1-y}(Mg_{1-x}Zn_x)_{1+y}F_4$ (但し、 $0 < x < 1$ であり且つ、 $0 < y < 0.2$ である。)で表される強誘電体フッ化物単結晶からなるものであり、且つ、上記無機光学フィルターが、NdF<sub>3</sub>単結晶からなるものであることを特徴とする。

40

【0009】

本発明の光学素子によれば、固体レーザー光から、基本波の混在が十分少ない第2高調波を高い変換効率で得ることができる。この理由を本発明者らは、上記特定の単結晶からなる波長変換素子が、可視域から近赤外域にある固体レーザー光を第2高調波に効率よく変換することができるものであり、なおかつ、上記特定の単結晶からなる無機光学フィルターが、光透過スペクトルにおいて高い遮蔽性を示す波長域と高い透過性を示す波長域とを複数有しているものであり、前者にレーザー光の波長が合い、後者に第2高調波の波長

50

が合うことによるものと考えている。

【0010】

本発明の光学素子において、酸化物系光学結晶よりも透過性、特に真空紫外領域の透過性に優れている点で、上記強誘電体フッ化物単結晶が  $BaMgF_4$  単結晶であることが好ましい。

【0011】

本発明はまた、本発明の光学素子と、該光学素子の波長変換素子にレーザー光を入射する固体レーザーと、を備える光源を提供する。本発明の光源によれば、固体レーザーに本発明の光学素子を組み合わせることにより、基本波の混在が十分少ない第2高調波を十分な出力で出射する全固体レーザーの実現が可能となる。

10

【0012】

上記レーザー光の波長は、上記無機光学フィルターの光透過スペクトルにおいて透過率が3%以下の波長域にあることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、固体レーザー光から、基本波の混在が十分少ない第2高調波を高い変換効率で得ることができる光学素子、及びそれを用いた光源を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明に係る光学素子を用いて波長変換及び基本波の除去を行う様子を示す模式図である。

20

【図2】本発明に係る結晶育成を行うために好適に用いられる結晶育成炉の構造を示す概略図である。

【図3】本発明に係る  $NdF_3$  単結晶の光透過スペクトルを示す図である。

【図4】  $CaF_2$  単結晶及び  $MgF_2$  単結晶の光透過スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

図1は、本発明に係る光学素子を用いて波長変換及び基本波の除去を行う様子を示す模式図である。図1に示す光学素子100は、1次整合又は3次整合を用いた擬似位相整合により、入射した光を2倍の周波数となるように波長変換して出射する波長変換素子12と、波長変換素子12から出射される光の光路に配置された無機光学フィルター15とから構成されている。波長変換素子12は、入射光11をSHGにより第2高調波13へと変換するものである。波長変換素子12からの出射光には、入射光である基本波14と、SHGによる第2高調波13の少なくとも2種類の異なる波長の光が混在するが、無機光学フィルター15によって、基本波の混在が十分少ない第2高調波が得られる。

30

【0016】

波長変換素子12は、 $Ba_{1-y}(Mg_{1-x}Zn_x)_{1+y}F_4$  (但し、 $0 < x < 1$  であり且つ  $0 < y < 0.2$  である。) で表される強誘電体フッ化物単結晶からなるものである。また、強誘電体フッ化物は、周波数1Hz以下における抗電界の値が10kV/cm以下である強誘電特性を有するものであるとより好ましい。

40

【0017】

波長変換素子12を構成する強誘電体フッ化物単結晶として、 $BaMgF_4$  を用いる場合について説明する。

【0018】

図2は、 $BaMgF_4$  の結晶育成を行う結晶成長炉の構造を示す図である。図2に示す気密化可能な結晶成長(育成)炉10はSUS製のチャンパー1により水冷2重構造となっている。SUS製のチャンパー1内に、結晶育成を行う容器6と、この容器6を挟んで対向するように設けられた一对のヒーター3とを備えている。容器6内には、 $BaMgF_4$  結晶の原料である種結晶5、及び、混合原料4が配置される。

【0019】

50

容器 6 は、チャンバー 1 の底部につながるシャフト 7 上に載置されることにより、チャンバー 1 内の所定の高さ位置に配置されている。ヒーター 3 は、チャンバー 1 の側壁に沿って形成されており、このヒーター 3 とチャンバー 1 の側壁との間には、ヒーター 3 の熱を遮断するための断熱材 2 がそれぞれ設けられている。また、チャンバー 1 の一方の側壁には、チャンバー 1 内の気体を排出するための排気口 8 が設けられている。なお、シャフト 7 は熱による変形を防ぐために水冷されている。

【 0 0 2 0 】

結晶成長炉 1 0 内で容器 6 はシャフト 7 によって上下に、すなわち図 2 に示される移動方向軸 D に沿って上下に移動可能である。容器 6 の外側にあるヒーター 3 を用いた加熱により、結晶成長炉 1 0 には移動方向軸 D に沿って温度勾配が生じる。この温度勾配により結晶成長炉 1 0 内は下部より上部の方が高温になる。かかる構造を有する結晶成長炉 1 0 を用いた、いわゆる垂直ブリッジマン法により強誘電体フッ化物単結晶を製造できる。

10

【 0 0 2 1 】

容器 6 としては、垂直ブリッジマン法に用いられるカーボン製又は金属製のるつぼを用いることができる。

【 0 0 2 2 】

このような結晶育成炉 1 0 を用いて  $BaMgF_4$  結晶の製造を行う場合、まず、 $BaMgF_4$  を形成するための純度 99.9% 以上の各原料を準備し、 $BaMgF_4$  の化学量論比が得られるようにスカベンジャーとともに混合して、混合原料 4 を得る。この混合原料 4 を容器 6 に入れた後、この容器 6 をシャフト 7 上に載せてチャンバー 1 内に配置する。なお、この際、容器 6 内には、 $BaMgF_4$  の種結晶 5 を混合原料 4 よりも底部に入れておく。

20

【 0 0 2 3 】

ここで、チャンバー 1 は、SUS から構成される水冷二重構造を有していると好ましい。また、シャフト 7 も、水冷されていると好ましい。これにより、後述する加熱の際の熱によるチャンバー 1 やシャフト 7 の変形を防ぐことができる。また、シャフト 7 を水冷しておくことで、容器 6 内で凝固した材料から潜熱を効率よく奪うことができる。

【 0 0 2 4 】

混合原料 4 が入った容器 6 をシャフト 7 上に配置した後、チャンバー 1 を閉じ、油回転ポンプや油拡散ポンプ等から構成される真空システムを用いてチャンバー 1 内を真空にする。次いで、ヒーター 3 を稼働させてチャンバー 1 内を昇温していく。結晶育成炉 1 0 では、ヒーター 3 は、低い位置から高い位置に向かって高い温度となるように設定されている。そして、加熱の際には、まず、容器 6 を低い位置に配置して比較的低い温度で加熱し始める。ここで所定の温度に達したら、容器 6 を上昇させ、より高い温度で加熱を行う。このようにして加熱温度を徐々に上昇させる。なお、容器 6 の移動は、シャフト 7 を上下させることにより行うことができる。

30

【 0 0 2 5 】

容器 6 の上昇とともに温度が高くなるにつれて、容器 6 内の混合原料 4 は、上部から徐々に溶融し始める。さらに容器 6 を上昇させていき、やがて容器 6 内の混合原料 4 と種結晶 5 との界面が固液界面となる位置に達したら、容器 6 の上昇を止めて容器内の材料が均一となるまで数時間放置する。所定時間が経過した後、容器 6 を徐々に降下させることで、これに伴って固液界面が徐々に上方に移動しながら結晶が成長することとなる。

40

【 0 0 2 6 】

このように種結晶を容器の底部に置いて結晶成長させることで、所望の方位の結晶を得ることができる。この際、高温域と低温域の間の温度勾配を維持し、容器の位置を、種結晶の最下部は溶融せずに最上部が溶融する位置にしておく。これにより、溶融せずに残った種結晶と同一の結晶軸方位で成長した単結晶を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

なお、上記とは別の方法として、容器 6 を一定の位置に固定し、容器 6 の周囲の温度を連続的に変化させることで種結晶 5 の位置から結晶育成を行うこともできる。

50

## 【0028】

結晶成長が完了したら徐冷し、室温に達したら、チャンバー1内に不活性ガスを導入する等により復圧し、容器を取り出して、これによりBaMgF<sub>4</sub>単結晶を得る。得られた単結晶は、容器6から取り出し、切断成形等を行うことによって、例えばc面に配向した板とすることができる。

## 【0029】

また、本実施形態において、強誘電体フッ化物単結晶は、単結晶育成方向が結晶軸のa軸、b軸及びc軸のうちのいずれかの方向から±20°以下の範囲であり、単結晶育成方向と、単結晶を育成する領域内の温度勾配方向とが、一致する、若しくは両者のなす角が±20°以下の範囲である環境で育成されたものであることが好ましい。

10

## 【0030】

このような単結晶は、容器6の底部に配置されるBaMgF<sub>4</sub>の種結晶5の混合原料4と接する側の断面を、種結晶のa面、b面及びc面のうちのいずれかの方位から±20°以下の範囲内とし、かかる断面の方位が単結晶育成方向と一致するように種結晶5を配置することにより、育成することができる。

## 【0031】

容器6に収容される混合原料4としては、フッ素系化合物としてBaF<sub>2</sub>粉体とMgF<sub>2</sub>粉体とを、BaMgF<sub>4</sub>の化学量論比となるように、1:1のモル比で混合し、さらにスカベンジャーを混合した混合粉体を用いることができる。フッ素系化合物としては、市販のものを用いることができるが、十分な透過率を有する強誘電体フッ化物単結晶を得る観点から、純度99.9質量%以上のものを用いることが好ましい。なお、スカベンジャーとは、フッ素系化合物の粉体中に含まれる微量の酸化物をフッ素化するために加える添加物質である。スカベンジャーを原料に含有させることによって、フッ化物単結晶の着色や内部透過率悪化の要因となる酸化物を除去することができる。しかし、スカベンジャー自身が強誘電体フッ化物単結晶中に残留すると、強誘電体フッ化物単結晶の着色や内部透過率の悪化が生じる。このため、スカベンジャーは、フッ素系化合物に対して0.001~10質量%の割合で配合することが好ましい。これによって、酸化物を十分に除去しつつ強誘電体フッ化物単結晶中のスカベンジャーの残留量を十分に低減することができる。

20

## 【0032】

スカベンジャーとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、SnF<sub>2</sub>、SbF<sub>3</sub>、GaF<sub>3</sub>、BiF<sub>3</sub>、TiF<sub>3</sub>、PbF<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub>、ZrF<sub>4</sub>及びHfF<sub>4</sub>からなる群より選ばれる少なくとも1種のフッ化物を用いることが好ましい。

30

## 【0033】

本実施形態では、結晶成長炉10内を真空としているが、真空に代えて、例えば、炉内の雰囲気へリウムガス、アルゴンガス、又は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気、水素ガスなどの還元性ガス雰囲気、あるいはCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Fなどのフッ素系ガス雰囲気としてもよい。

## 【0034】

波長変換素子12は、図1に示すように、上記で得られるc面に配向した強誘電体フッ化物単結晶からなる板状結晶に対し、例えば周期が20~80nmとなるように周期分極反転を行うことで形成される。そして、この波長変換素子12の一端から基本波11である光を入射すると、波長変換素子12内の強誘電ドメインが周期的に反転していることによって、この基本波11が擬似位相整合を受け、第2高調波13が発生して、波長変換素子12の他端から出射(出力)される。その結果、波長変換素子12によって、入射した光の周波数の2倍の周波数の光を発生させることができる。

40

## 【0035】

このような波長変換素子12は、用途等に応じて種々の波長の光を得る目的で用いることができる。例えば、波長変換素子12は、波長変換して出射される光のうち、少なくとも一つの光の波長が500nm以下であるもの、1500nm以上であるもの、テラヘルツ領域の周波数を有する光を発生するもの、として好適に用いることができる。

50

## 【0036】

無機光学フィルター15は、NdF<sub>3</sub>単結晶からなるものである。このNdF<sub>3</sub>単結晶も、上述したBaMgF<sub>4</sub>と同様に、図2に示す結晶成長炉10を用いて得ることができる。

## 【0037】

結晶育成炉10を用いてNdF<sub>3</sub>単結晶の製造を行う場合、まず、NdF<sub>3</sub>単結晶を形成するための純度99.9%以上の各原料を準備し、NdF<sub>3</sub>の化学量論比が得られるようにスカベンジャーとともに混合して、混合原料4を得る。この混合原料4を容器6に入れた後、この容器6をシャフト7上に載せてチャンバー1内に配置する。なお、この際、容器6内には、NdF<sub>3</sub>の種結晶5を混合原料4よりも底部に入れておく。

10

## 【0038】

混合原料4が入った容器6をシャフト7上に配置した後、チャンバー1を閉じ、油回転ポンプや油拡散ポンプ等から構成される真空システムを用いてチャンバー1内を真空にする。次いで、ヒーター3を稼働させてチャンバー1内を昇温していく。結晶育成炉10では、ヒーター3は、低い位置から高い位置に向かって高い温度となるように設定されている。そして、加熱の際には、まず、容器6を低い位置に配置して比較的低い温度で加熱し始める。ここで所定の温度に達したら、容器6を上昇させ、より高い温度で加熱を行う。このようにして加熱温度を徐々に上昇させる。なお、容器6の移動は、シャフト7を上下させることにより行うことができる。

## 【0039】

容器6の上昇とともに温度が高くなるにつれて、容器6内の混合原料4は、上部から徐々に溶融し始める。さらに容器6を上昇させていき、やがて容器6内の混合原料4と種結晶5との界面が固液界面となる位置に達したら、容器6の上昇を止めて容器内の材料が均一となるまで数時間放置する。所定時間が経過した後、容器6を徐々に降下させることで、これに伴って固液界面が徐々に上方に移動しながら結晶が成長することとなる。

20

## 【0040】

このように種結晶を容器の底部に置いて結晶成長させることで、所望の方位の結晶を得ることができる。この際、高温域と低温域の間の温度勾配を維持し、容器の位置を、種結晶の最下部は溶融せずに最上部が溶融する位置にしておく。これにより、溶融せずに残った種結晶と同一の結晶軸方位で成長した単結晶を得ることができる。

30

## 【0041】

なお、上記とは別の方法として、容器6を一定の位置に固定し、容器6の周囲の温度を連続的に変化させることで種結晶5の位置から結晶育成を行うこともできる。

## 【0042】

結晶成長が完了したら徐冷し、室温に達したら、チャンバー1内に不活性ガスを導入する等により復圧し、容器を取り出して、これによりNdF<sub>3</sub>単結晶を得る。得られた単結晶は、容器6から取り出し、切断成形等を行うことにより、例えばc面に配向した板とすることができる。

## 【0043】

また、本実施形態において、NdF<sub>3</sub>単結晶は、単結晶育成方向が結晶軸のa軸、b軸及びc軸のうちのいずれかの方向に一致する、又は、結晶軸のa軸、b軸及びc軸のうちのいずれかの方向から±30°以下の範囲であることが好ましい。また、NdF<sub>3</sub>単結晶は、単結晶育成方向と、単結晶を育成する領域内の温度勾配方向とが、一致する、若しくは両者のなす角が±30°以下の範囲である環境で育成されたものであることが好ましい。

40

## 【0044】

このような単結晶は、容器6の底部に配置されるNdF<sub>3</sub>の種結晶5の混合原料4と接する側の断面を、種結晶のa面、b面及びc面のうちのいずれかの方位から±30°以下の範囲内とし、かかる断面の方位が単結晶育成方向と一致するように種結晶5を配置することにより、育成することができる。

50

## 【0045】

容器6に收容される混合原料4としては、Ndを含むフッ素系化合物の1種以上からなる粉末、又は係る粉末を固化した単結晶体若しくは多結晶体を含むフッ化物原料と、スカベンジャーとを混合したものが挙げられる。Ndを含むフッ素系化合物としては、例えば、フッ化ネオジウム( $NdF_3$ )等が挙げられる。Ndを含むフッ素系化合物としては、市販のものを用いることができるが、十分な透過率を有する強誘電体フッ化物単結晶を得る観点から、純度99.9質量%以上のものを用いることが好ましい。

## 【0046】

スカベンジャーとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、 $SnF_2$ 、 $SbF_3$ 、 $GaF_3$ 、 $BiF_3$ 、 $TiF_3$ 、 $PbF_2$ 、 $ZnF_2$ 、 $ZrF_4$ 及び $HfF_4$ からなる群より選ばれる少なくとも1種のフッ化物を用いることが好ましい。スカベンジャーは、上記フッ素物原料に対して0.001~10質量%の割合で配合することが好ましい。これによって、酸化物を十分に除去しつつ $NdF_3$ 単結晶中のスカベンジャーの残留量を十分に低減することができる。

10

## 【0047】

本実施形態では、結晶成長炉10内を真空としているが、真空に代えて、例えば、炉内の雰囲気へリウムガス、アルゴンガス、又は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気、水素ガスなどの還元性ガス雰囲気、あるいは $CF_4$ 、 $C_2H_5F$ などのフッ素系ガス雰囲気としてもよい。

## 【0048】

こうして得られる $NdF_3$ 単結晶からなる無機光学フィルター15は、図1に示すように、波長変換素子12から出射される光の光路に配置される。そして、この無機光学フィルター15によって、波長変換素子12から出射される光に含まれる基本波14が除去され、第2高調波13を十分な出力で得ることができる。

20

## 【0049】

本発明に係る $NdF_3$ 単結晶からなる無機光学フィルターは、複数の波長の基本波に対して高い遮蔽性を有するとともに、それらの第2高調波に対しては高い透過性を有することができる。これに対して、従来の波長用光学フィルターは、目的の波長領域に対して一定領域のフィルター機能しか有していないため、ある意味で単機能であり、種々のレーザー光に対しては活用しにくいものであった。また、従来の可視域から近赤外域における波長用光学フィルターは、遮光能力が完全なもの、すなわち100%遮光できるものがなく、透過率が1%以下と表記された光学フィルターでも目視で光が確認できるほど、遮光能力が低い水準のものが少なくなかった。このため、従来の可視域から近赤外域における波長用光学フィルターで遮光能力を100%にするには同フィルター材料の厚さを増大させることが必要であった。しかし、このフィルター材料の厚さの増大は、透過率低下によってパスさせるべきSHG光の強度を著しく低下(減衰)させてしまう。

30

## 【0050】

本発明の光源は、上述した本実施形態の光学素子に、該光学素子の波長変換素子にレーザー光を入射する固体レーザーを組み合わせることで、構成することができる。

## 【0051】

本実施形態において、上記レーザー光の波長が、無機光学フィルターの光透過スペクトルにおいて透過率が3%以下の波長域にあることが好ましい。

40

## 【0052】

このようなレーザー光を発生する固体レーザーとしては、ルビーレーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー等が挙げられる。

## 【0053】

本実施形態の光源は、安価であり、比較的安定に第2高調波の真空紫外領域での発振が可能であるとの観点から、固体レーザーとしてチタンサファイアレーザーを備えることが好ましい。

## 【実施例】

50

## 【0054】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

## 【0055】

<波長変換素子の作製>

(波長変換素子1)

図2で示した装置を用い、上述したような方法にしたがってBaMgF<sub>4</sub>単結晶からなる光学材料を得た。具体的には、まずBaF<sub>2</sub>粉末原料(純度99.9%以上)368.91g及びMgF<sub>2</sub>粉末原料(純度99.9%以上)131.09gを秤量し(モル比1:1)、これらとスカベンジャーとして1.00gのBiF<sub>3</sub>とを混合して混合粉末を得た。カーボン製の容器6に混合粉末を入れ、図2に示す結晶成長炉10内の下方に容器6を配置した。結晶成長炉10内を10<sup>-3</sup>Pa以下まで減圧した後、ヒーター3を1000まで加熱し、容器6を徐々に高温域(500以上)へ上昇させて混合粉末を融解した。その後、低温域(500未満)まで容器6を徐々に降下させることで結晶を成長させ、次いで結晶成長炉10内を徐冷してBaMgF<sub>4</sub>単結晶からなる光学材料を得た。

10

## 【0056】

得られた光学材料からc面に配向した板状結晶からなる薄いサンプルを採取し、この板状結晶に対し、図1に示すように周期が20~80nmとなるように周期分極反転を行って、波長変換素子を形成した。

## 【0057】

この波長変換素子に対し、Nd:YAGレーザーを用いた波長1064nmの光を基本波11として一端から入射した。その結果、基本波が、波長変換素子内で強誘電ドメインが周期的に反転していることにより擬似位相整合を受けて、第2高調波を発生した。出力された光は、緑色をした波長532nmの光であった。このように、波長変換素子によれば、入射した光の周波数の2倍の周波数の光を発生することが確認された。

20

## 【0058】

また、基本波として、チタンサファイアレーザーを用い、同様に波長変換素子の一端から波長812nmの光を入射したところ、出力された光は紫色をした波長406nmの光であった。

## 【0059】

更に、基本波として、チタンサファイアレーザーを用い、同様に波長変換素子の一端から波長792nmの光を入射したところ、出力された光は緑色をした波長396nmの光であった。

30

## 【0060】

<無機光学フィルターの作製>

(フィルター1)

図2で示した装置を用い、上述したような方法にしたがってNdF<sub>3</sub>単結晶からなる光学材料を得た。具体的には、まず純度99.99%のNdF<sub>3</sub>粉末原料500gを、スカベンジャーとしてのBiF<sub>3</sub>の粉末1.0gと混合して混合粉末を得た。カーボン製の容器6に混合粉末を入れ、図2に示す結晶成長炉10内の下方に容器6を配置した。結晶成長炉10内を10<sup>-3</sup>Pa以下まで減圧した後、ヒーター3により結晶成長炉内を昇温し、炉内の低い位置では低温(約500以下)に、高い位置では高温(約1500)になるように設定した。炉内の高い位置が約1500の温度に達したら、高温域へ容器を1.0mm/hの速度で徐々に上昇させていき、容器最上部の原料を熔融させた。更に、容器を上昇させ、容器内の種結晶が固液界面となる位置に達したら、容器の上昇を止めて容器内が均一になるまで12時間静置した。その後、約500以下の低温域へ容器を0.5mm/hの速度で降下させていき、固液界面が上へと移動することで結晶を成長させた。次いで、結晶成長炉10内を徐冷し、室温に達したら不活性ガスなどで炉内を復圧した。その後、容器を取出してNdF<sub>3</sub>単結晶からなる光学材料を得た。

40

## 【0061】

50

得られた光学材料を切断成形して、c面に配向した厚み1mmの板状結晶からなるフィルターを作製した。

【0062】

図3に、上記で得られたNdF<sub>3</sub>単結晶からなるフィルターの光透過スペクトルを示す。図3の(a)は、200~450nmにおける光透過スペクトルを示し、図3の(b)は、400~900nmにおける光透過スペクトルを示す。図3の(b)に示す波長域400~900nmにおける光透過スペクトルには、透過率が1%以下となるA、B、C、Dの4つの領域が存在し、透過率が70%以上の箇所が複数あることが確認された。比較のため、図4にCaF<sub>2</sub>単結晶及びMgF<sub>2</sub>単結晶の光透過スペクトルを示す。図4中、aがMgF<sub>2</sub>単結晶のスペクトルを示し、bがCaF<sub>2</sub>単結晶のスペクトルを示す。これらの光透過スペクトルには、200~800nmにおいて透過率が1%以下となる領域が見られない。

10

【0063】

(フィルターC-1)

Thorlabs製、商品名「Dichronic Color Filters (Additive Filters: Red)」(厚み1mmの)を準備した。

【0064】

このフィルターの光透過スペクトルで透過率が1%以下となる領域は、380~550nmの1領域のみであった。

【0065】

20

(フィルターC-2)

HOYA Glass製、商品名「Camera Lens Color Filters B-440」(厚み1mmの)を準備した。

【0066】

(実施例1)

図1に示すように波長変換素子1とフィルター1とを配置して、光学素子を作製した。この光学素子の波長変換素子1に対し、Nd:YAGレーザーを用いた波長1064nmの光を基本波として一端から入射し、波長変換素子1の他端からの出力光及びフィルター1を透過した出力光について、真空紫外分光光度計(分光計器社製KV-201V)により透過率及び第2高調波透過率を測定した。フィルター1の基本波透過率及び第2高調波透過率は、真空紫外分光光度計によりそれぞれ算出した。結果を表1に示す。

30

【0067】

(実施例2)

レーザー光源としてチタンサファイアレーザーを用い、波長変換素子1の一端から波長812nmの光を入射したこと以外は実施例1と同様にして、基本波透過率及び第2高調波透過率を求めた。結果を表1に示す。

【0068】

(実施例3)

レーザー光源としてチタンサファイアレーザーを用い、波長変換素子1の一端から波長792nmの光を入射したこと以外は実施例1と同様にして、基本波透過率及び第2高調波透過率を求めた。結果を表1に示す。

40

【0069】

(比較例1)

フィルター1に代えて、フィルターC-1を用いたこと以外は実施例1と同様にして、基本波透過率及び第2高調波透過率を求めた。結果を表1に示す。

【0070】

(比較例2)

フィルター1に代えて、フィルターC-1を用いたこと以外は実施例2と同様にして、基本波透過率及び第2高調波透過率を求めた。結果を表1に示す。

【0071】

50

(比較例 3)

フィルター 1 に代えて、フィルター C - 1 を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして、基本波透過率及び第 2 高調波透過率を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

(比較例 4)

フィルター 1 に代えて、フィルター C - 2 を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして、基本波透過率及び第 2 高調波透過率を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

## 【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
レーザー光源	Nd:YAG レーザー	チタンサファイア レーザー	チタンサファイア レーザー	Nd:YAG レーザー	チタンサファイア レーザー	チタンサファイア レーザー	チタンサファイア レーザー
波長変換素子材料	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>	BaMgF <sub>4</sub>
フィルター	フィルター1	フィルター1	フィルター1	フィルターC-1	フィルターC-1	フィルターC-1	フィルターC-2
基本波長 (nm)	1064	812	792	1064	812	792	812
第2高調波長 (nm)	532	406	396	532	406	396	406
基本波透過率 (%)	0.5	0.5	0.5	5.2	5.2	5.2	3.5
第2高調波透過率 (%)	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	31.0

## 【 符号の説明 】

## 【 0074 】

1 ... チャンバー、 2 ... 断熱材、 3 ... ヒーター、 4 ... 混合原料、 5 ... 種結晶、 6 ... 容器、 7 ... シャフト、 8 ... 排気口、 10 ... 結晶成長炉、 11 ... 基本波、 12 ... 波長変換素子、 13 ... 第2高調波、 14 ... 基本波、 15 ... 無機フィルター、 100 ... 光学素子。

10

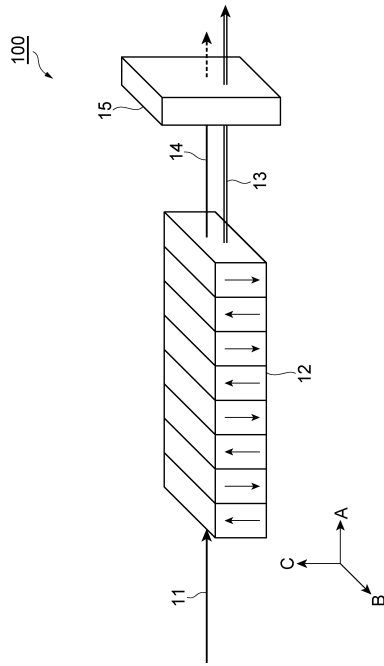
20

30

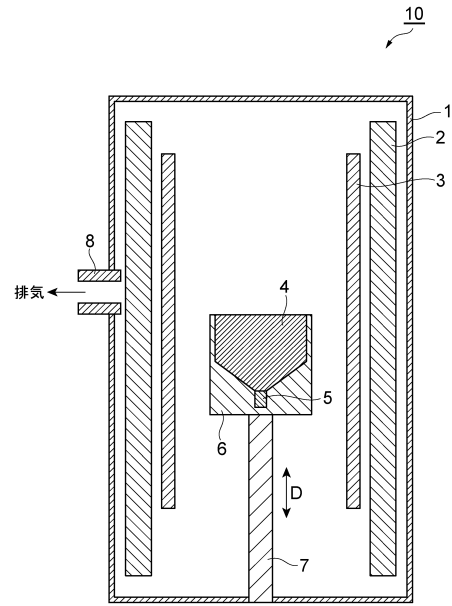
40

50

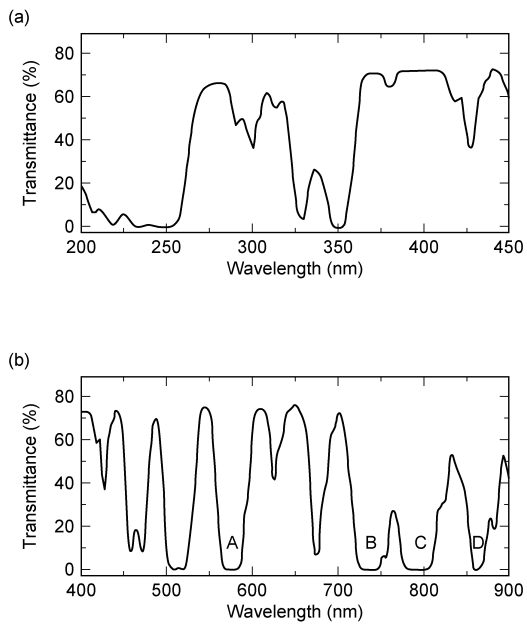
【 図 1 】



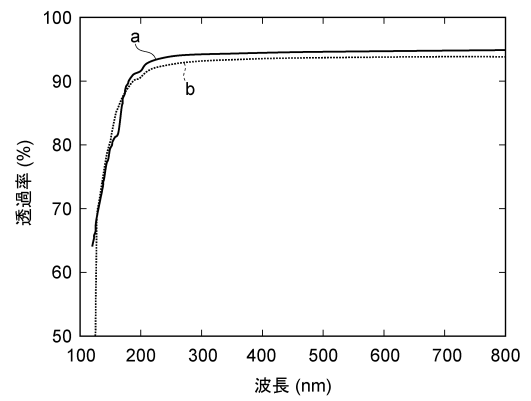
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 島村 清史  
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 ビジョラ ガルシア  
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 本田 博幸

- (56)参考文献 特開平03-045904(JP,A)  
米国特許第5646781(US,A)  
特開2005-119952(JP,A)  
特開2005-345492(JP,A)  
国際公開第2009/069706(WO,A1)  
国際公開第2009/139473(WO,A1)  
Caro P et. al., Interpretation of the optical absorption spectrum and of the paramagnetic susceptibility of neodymium, Journal of Chemical Physics, 1981年 3月 1日, Vol.74, No.5, 2698-2704

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20  
G02B 5/22  
G02F 1/37  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)