

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 11 月 30 日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/71786 A1

(51) 国際特許分類⁷: C30B 15/00, 17/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03264

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 22 日 (22.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/178815 1999 年 5 月 22 日 (22.05.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本
町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 佐々木孝友

(SASAKI, Takatomo) [JP/JP]; 〒565-0824 大阪府吹田
市山田西2-8 Osaka (JP). 森 勇介 (MORI, Yusuke)
[JP/JP]; 〒576-0033 大阪府交野市私市8-16-9 Osaka
(JP). 吉村政志 (YOSHIMURA, Masashi) [JP/JP]; 〒
720-0064 広島県福山市延広町2-10 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 弁理士 西澤利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒
150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IL, IN, KR, RU, US.

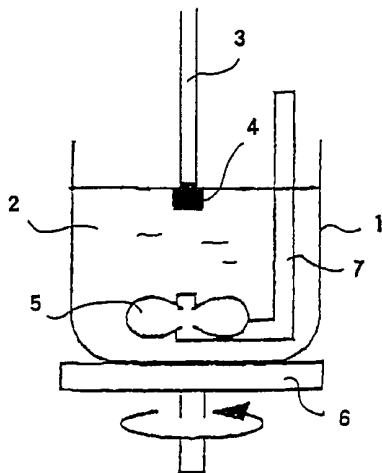
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR GROWING HIGH QUALITY SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: 高品質単結晶の育成方法とその装置



(57) Abstract: A method for growing a single crystal which comprises contacting a seed crystal (4) to a raw material melt (2) in a crucible (1), characterized in that a blade (5) or a baffle plate is provided in the raw material (2) melt in the crucible (1) and the growing of a single crystal is performed by pulling up the seed crystal with rotating the crucible (1). The method can be used for growing various single crystals including CLBO from a highly viscous melt of a raw material (2) as a high quality and high performance crystal.

WO 00/71786 A1

[続葉有]



(57) 要約:

るつぼ（１）内で加熱融解した原料溶液（２）に種子結晶（４）を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ（１）内の原料溶液（２）中に羽根体（５）もしくはじゃま板体を配置し、るつぼ（１）を回転させながら引上げ育成することにより、ＣＬＢＯをはじめとする各種の単結晶を、高粘性の原料溶液（２）から、高品質、高性能な結晶として育成する。

明 細 書

高品質単結晶の育成方法とその装置

技術分野

この出願の発明は、高品質単結晶の育成方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高粘性の溶液原料であっても高品質な単結晶を育成することのできる新しい結晶育成方法とそのための装置に関するものである。

背景技術

従来より、酸化物等の単結晶の育成方法として、原料をるつぼ内で加熱融解した後に、種子結晶を原料溶液に接触させ、この種子結晶を回転させながら丸棒状単結晶を引上げて育成する方法が知られている。この引上げ法は、大口径結晶を効率良く育成することができる方法として様々な単結晶の育成のために用いられてもいる。

また、原料をるつぼ内で加熱融解した後に、種子結晶を原料溶液に接触させ、液面下で温度を徐冷して結晶を析出させて育成する方法（カイロポーラス法）等も知られている。

しかしながら、従来の種結晶との接触による単結晶の育成方法には、所要温度での育成時の原料溶液の粘性が高い場合には、るつぼ内の原料溶液の流れが悪くなるため、温度や過飽和度等の不均一性が生じ、結晶の品質が低下しや

9 いという問題があった。

たとえば、非線形光学結晶としての $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) 等は高出力紫外レーザー光発生用のものとして注目がされているものであって、極高レーザー損傷耐力、極低光学損失、高均一性等の優れた性能と品質を持つものとするのが望まれているが、ボレート系結晶であることからその融解溶液の粘性が高く、このことが高品質、高性能な単結晶を育成することを難しくしていた。実際の測定でも、たとえばセルフフラックス組成の CLBO 溶液の粘性は、育成温度の 840°C 近傍において約 1000 cS (センチストークス) の高い粘度にあることが確認されている。

そして、たとえば CLBO 冷却法でのシード棒回転による単結晶の育成では、図 7 に示したように原料溶液の温度分布が良好でなく、しかも結晶成長が速いため、どうしても高品質、高性能結晶を育成することが制約されていた。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することのできる、改善された新しい方法と、そのための装置を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原

料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板体は回転させることなくるつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法を提供する。また、この出願の発明は、第2には、原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げることにより育成する方法を、第3には、種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を折出させて育成する方法を、第4には、るつぼを回転させるとともに、種子結晶も回転させる方法を、第5には、酸化物単結晶を育成する前記方法を、第6には、酸化物単結晶がボレート系酸化物の単結晶である方法を、第7には、ボレート系酸化物が、 CsLiBO_3 、またはこのもののCsおよびLiの少なくとも一方を他のアルカリ金属元素並びにアルカリ土類金属元素の少なくとも一種により部分的に置換した酸化物である方法を、第8には、AlおよびGaの元素の少なくとも一方がドーピングされている酸化物である方法を提供する。そして、この出願の発明は、第9には、ボレート系酸化物が、 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($0 < x < 1$) で表わされ、引き上げ法により育成される方法を、第10には、酸化物単結晶が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、酸化物高温超伝導物質または酸化物熱電変換物質である方法を提供する。

さらにこの出願の発明は、第11には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転さ

せる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置を提供し、第１２には、原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げる引上げ機構が具備されている育成装置を、第１３には、種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷する冷却機構が具備されている育成装置を、第１４には、種子結晶を回転させる機構が具備されている育成装置を、第１５には、上記いずれかの育成装置よりなる酸化物単結晶育成装置を、第１６には、ボレート系酸化物単結晶を育成するための上記育成装置をも提供する。

図面の簡単な説明

図１は、この発明の方法、装置の概要を示した構成図である。

図２は、実施例としての育成装置を示した断面図である。

図３は、羽根体を例示した平面図である。

図４は、羽根体の側面図である。

図５は、結晶成長の履歴を示した図である。

図６は、原料溶液の温度分布を示した図である。

図７は、従来法の場合の溶液の温度分布を示した図である。

なお、図中の符号は以下のものを示している。

- １　　るつぼ
- ２　　原料溶液
- ３　　シード棒
- ４　　種子結晶

- 5 羽根体
- 6 回転体
- 7 支持棒

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明の単結晶の育成方法においては、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成することを基本としている。そしてこの発明の育成方法においては、従来より知られている引上げ法、あるいは徐冷による冷却法（カイロポラス法）等の各種の態様が適宜に採用される。いずれの場合でも原料物質の融解により生成させた溶液（融液である場合を含む）に、種結晶を接触させて単結晶育成する点において共通している。

この発明の方法の実施においては、育成装置は、るつぼと、このるつぼ内に入れた原料を加熱融解するための加熱手段と、加熱温度の検出・制御手段、そして加熱融解された原料溶液（融液を含む）に種子結晶を接触させる結晶支持手段とを基本的に備えている。そして、この出願の発明においては、たとえばその概要図を示した図１のように、るつぼ（１）内で加熱融解した原料溶液（２）に、シード棒（３）等の結晶支持手段により支持した種子結晶（４）を接触させて単結晶を育成するに際し、るつぼ（１）内の原料溶液（２）中には、羽根体（５）もしくはじゃま板体

を配置し、るつぼ（１）を回転させながら育成することを特徴としている。このるつぼ（１）の回転のために、育成装置には、たとえばるつぼ（１）を載置した状態で回転する回転体（６）を備えてもいる。

引上げ法による場合には、シード棒（３）を回転しながら、もしくは回転しない静止した状態でシード棒（３）を上方へ引上げることになる。一方、冷却法による場合には、中空のシード棒（３）を用いて中空部に冷却ガスを供給し、液面下を徐冷して種子結晶（４）の表面に単結晶を析出させて育成する方法や、液面下の徐冷のために炉のヒーター全体の温度を徐々に下げる方法等が採用される。前者の方法は、種結晶を溶かさないようにするために用いられる。これらの場合もシード棒（３）等の支持手段は回転させてもよいし、あるいは回転しない静止状態にあってもよい。ただ、この出願の発明は、基本的思想として、以上のようなシード棒（３）、そしてこれに支持した種子結晶（４）の回転を必須とすることなしに、るつぼ（１）を回転させることを特徴としている。シード棒（３）と種子結晶（４）の回転は、このるつぼ（１）の回転に対しての相対運動として適宜に必要なに応じて選択されることになる。

そして、この出願の発明では羽根体（５）もしくはじゃま板体は、原料溶液（２）内においてはそれ自身は静止状態にあってもよく、一方、るつぼ（１）は、たとえば図１のように、回転体（６）によって回転するようにしている。

このような特徴のある羽根体（５）もしくはじゃま板の

存在と、るつぼ（１）の回転によって、原料溶液の攪拌効果が高まり、育成の場合に問題となる拡散境界層（diffusion boundary layer）を薄くでき、原料物質の成長表面への供給量を増加させ、かつ過飽和度を均一にすることができる。このことによって、育成温度において高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することが可能となる。

羽根体（５）もしくはじゃま板体については各種の形状のものとして、育成の対象となる単結晶や原料物質の組成、種類、そして原料溶液の組成や粘性、さらには、原料溶液（２）中への挿入深さや、るつぼ（１）の回転中心からの距離、原料溶液（２）の流れ方向と流れ速度等を考慮して配置することができる。好適なものとしては、たとえば複数枚の羽根を放射状に配設してそれらの中心部において固定した。いわゆるスクリュウ形状のものとすることや、複数枚のじゃま板小片を配設したもの等が例示される。

これらの羽根体（５）やじゃま板体は、回転しない静止状態に置いているが、所望によっては、振動や、上下方向並びに水平方向の少なくともいずれかの往復運動等の動きを与えるようにしてもよい。また、羽根体（５）やじゃま板体は、図１のように、支持棒（７）により上方よりるつぼ（１）内に挿入し、かつ引上げできるようにし、原料溶液（２）中への配置深さ等を調整できるようにしてもよいし、るつぼ（１）の底部等に取り付け固定できるようにしてもよい。より好ましくは前者のようにすることが考慮され

る。

回転体（６）によるるつぼ（１）の回転については、種子結晶（４）の回転方向に対して、正回転、あるいは正逆切替え回転できるようにすることが考慮される。また、このるつぼ（１）の回転については、育成の過程において回転速度を変更制御できるようにすることも考慮される。回転方向や回転速度の変更制御は、たとえばるつぼ（１）中の溶液の流れ、温度や単結晶の育成の大きさ等の光学的検知や、あるいは溶液の流れ、温度等の羽根体（５）ないしは支持棒（７）での感圧、感熱検知等と連係したものとすることも考慮される。

そして、この発明が対象とする単結晶は、各種のものであってよく、育成温度における原料溶液が高粘性のものに対してこの発明はより効果的である。単結晶としては、たとえば各種の酸化物がある。特に、この発明は、高品質、高性能な単結晶が望まれている $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ （ CLBO ）、あるいはその組成における Cs 、 Li の他のアルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属原子による部分的置換組成さらには、 Al 、 Ga 等の原子のドーピングされたもの等の粘性の高いボレート系結晶の育成に好適である。後述の実施例においては前記 CLBO の冷却法による育成を例として説明しているが、これに限られることはない。

引き上げ法（チョクラルスキー法： Cz 法）による GdYCOB 、すなわち $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ の結晶育成においても、この発明の方法によって高品質な結晶が得られている。特に引き上げ法においてはじゃま板体

の配置が有効でもある。

また、育成される酸化物としては、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、そして、酸化物高温超伝導材料、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ （ x は約1）等の酸化物熱電変換材料も例示される。

そこで以下に実施列を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。

実施例

（育成装置）

育成装置として、全体が図2の構成となるようにした。白金るつぼを用い、このるつぼをモーターにより回転できるようにしている。また、この装置では、シード棒（3）として中空のものをを用い、その下端には種子結晶（4）を支持し、中空のシード棒（3）内へのシード冷却用ガスの供給により、種子結晶（4）を冷却できるようにしている。これによって、種子結晶（4）が溶け落ちるのを防止している。この装置によれば、従来では種子結晶が融解して困難であったメルト組成での育成も可能となる。

白金るつぼ内には、図3および図4に示した白金製のスクリー型羽根体（5）を支持棒（7）に取り付けて配置した。羽根体（5）は、6枚の羽根を有し、羽根角度 40° として配置している。羽根体（5）は、その羽根中心

（A）が、るつぼの回転中心に相当する平面位置に配置され、るつぼの内底面からの羽根中心（A）の距離（H）が調整できるようにしている。なお、距離（H）についてはできるだけるつぼの内底面近傍に位置するようにした。

なお、図 4 に示しているアルシント管および F K S パイプは、いずれも株式会社フルヤ金属（F U R U Y A M E T A L C O . , L T D . ）から購入したものであって、アルシント管は、アルミナ（ $A l_2 O_3$ ）が主原料とされているものであり、また F K S パイプは、白金（P t）に $Z r O_2$ を含有したものにより構成されている。

（単結晶育成）

上記の育成装置を用いて、るつぼを回転させて冷却法により C L B O 単結晶の育成を行った。

シード棒は回転させず、同様に羽根体も回転しない静止状態において育成を行った。原料溶液は C L B O セルフフラックス組成としている。このセルフフラックスの成分組成は、 $C s : L i : B : O = 1 : 1 : 5 . 5 : 9 . 2$ とした。また、この組成は化学量論組成（メルト組成）とすることも良好であることが確認されている。

原料溶液の最高加熱温度は $900^{\circ}C$ とした。

温度降下とるつぼ回転の条件は次のとおりとした。

温度降下

$0 . 1^{\circ}C / d a y$

るつぼ回転

$30 r p m$

温度降下の側定点は、最初の基準は溶液の液面とし、その後、その液面の温度に対して $0 . 1^{\circ}C / d a y$ が降下させている。その際の温度測定は、図 2 に示した制御用センサにより行い、溶液全体に一樣に $0 . 1^{\circ}C / d a y$ で降下させるようにしている。

図 5 は、従来の通常法と比較した場合の結晶履歴を示したものであり、図 6 は、原料溶液の温度分布を示したものである。図 6 から、るつぼ内の溶液の温度分布が従来法に比べて液面からの高さ方向でより均一化され、結晶成長が均一となっていることがわかる。

この図 6 の原料溶液の温度分布の結果についてさらに検討したところ、液面からの高さ（深さ）が約 10 cm の位置までの間の温度差（ Δt ）が -0.5°C までの範囲にあること、つまり $-0.5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ であることが良質な単結晶の育成のために望ましいことが確認された。

また、図 5 に示されているように、従来の育成法では、最初の立ち上がりの成長は遅いが、途中で成長速度が上がり、最終的な成長速度はかなり速くなる。これは、結晶が小さい時はシード棒が回転しても攪拌効果があまりなく、結晶が大きくなると結晶自身が溶液を攪拌し、急に成長が速くなることを示している。

これに対し、この発明の方法による羽根体を挿入してのるつぼ回転による育成では、最初の立ち上がりの成長は、従来のシード棒回転による育成の場合よりも速い。なぜならるつぼの回転によって溶液の攪拌が十分行われているため、拡散境界層と呼ばれる育成速度を決定する層が薄くなるからである。さらに過飽和度が均一になるからである。

（結晶の評価）

育成された結晶の品質を評価するため、結晶を厚さ 1.5 cm でウェハー状にカットし 3 面研磨を施したサンプルについて He-Ne レーザーにより結晶の内部散乱を観察

した。品質の良い結晶では内部に散乱が起こり、内部が赤く光り散乱点に分かる。悪い場所については、パスが見える。

観察の結果、この発明の方法によって羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶は品質に優れていることが確認され、わずかに種子結晶の下部においてパスが見られた。

一方、従来法により育成された結晶では、全体的にパスが見られ、結晶の品質において問題があった。

また、耐レーザー特性評価用試料として、上記と同じものの、および従来の方法で育成した結晶の $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ のサイズのものを用いた。損傷閾値の測定は (001) 面について行った。レーザーの光源は縦、横シングルモードの Q スイッチ Nd : YAG レーザーを用いた。評価は、Nd : YAG レーザーの第 4 高調波である発振波長 266 nm に対して行った。パルス幅は 0.75 ns である。

直径 8 mm の光を焦点距離 100 mm のレンズにより集光させた。ここでは、焦点部が入射表面から 5 mm になるように結晶の位置を調整し、1 ショットごとに結晶を移動させた。この場合の集光条件では入射表面に損傷が生じてないことを確認している。Nd : YAG レーザーの同軸状に連続光の He-Ne レーザーを通し、移動ごとにレーザー照射部に散乱点があるかどうかを確認するとともに、ショット後に新しく散乱点が発生するかどうかを目視によって調べ、損傷の有無を判断した。入射エネルギーが損傷閾

値に比べて高い場合、集光部ではプラズマが観察される。閾値付近では散乱点の発生が確認されるだけである。レーザーパルスの強度は $\lambda/2$ 板（偏光回転子）とポラロイザの組み合わせにより変化させた。入射エネルギーはカロリメーターで校正を行ったバイプラナフォトチューブとオシロスコープによりモニタしている。参照試料として熔融石英（ 10.4 GW/cm^2 ）を用いた。

このような手順でNd:YGAレーザーの第4高調波（ 266 nm ）により内部レーザー損傷閾値を測定した。この発明の方法によって羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値と、従来法で育成した結晶並びに熔融石英の内部レーザー損傷閾値を表1に示した。

表 1

方 法	ダメージ閾値 (GW/cm^2)
熔融石英	10.4
従 来 法	8.8—8.9
本 発 明	10.4—20.8

表1で示されるように、従来の育成法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値は熔融石英に比べ低かったのに対し、羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成したこの

発明の方法による結晶の内部レーザー損傷閾値は、低いところでも熔融石英より高い値をもち、最も高いところでは熔融石英の２倍程度にもなることが確認された。

以上のように、従来の方法で育成した結晶とこの発明の方法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値を比較すると、この発明の結晶の方が従来のものよりかなり高くなることがわかる。これは結晶性がかなり良くなったことを意味している。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、ＣＬＢＯをはじめとする各種の単結晶が、高粘性の原料溶液から、高品質、高性能な結晶として育成されることになる。

請求の範囲

1. るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、該羽根体もしくはじゃま板体は回転させることなくるつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法。
2. 原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引き上げることでより育成する請求項1の方法。
3. 種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷して種子結晶の表面に単結晶を析出させて育成する請求項1の方法。
4. るつぼを回転させるとともに、種子結晶も回転させる請求項1ないし3のいずれかの方法。
5. 酸化物単結晶を育成する請求項1ないし4のいずれかの方法。
6. 酸化物単結晶がボレート系酸化物の単結晶である請求項5の方法。
7. ボレート系酸化物が、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 、またはこのもののCsおよびLiの少なくとも一方を他のアルカリ金属元素並びにアルカリ土類金属元素の少なくとも一種により部分的に置換した酸化物である請求項6の方法。
8. AlおよびGaの元素の少なくとも一方がドーピングされている酸化物である請求項7の方法。
9. ボレート系酸化物が $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($0 < x < 1$) で表わされ、引き上げ法により育成

される請求項 6 の方法。

10. 酸化物単結晶が、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、酸化物高温超伝導物質または酸化物熱電変換物質である請求項 5 の方法。

11. るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転させる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置。

12. 原料溶液に接触させた種子結晶を徐々に引上げる引上げ機構が具備されている請求項 11 の育成装置。

13. 種子結晶が接触する原料溶液の液面下を徐冷する例却機構が具備されている請求項 11 の育成装置。

14. 種子結晶を回転させる機構が具備されている請求項 11 ないし 13 のいずれかの育成装置。

15. 請求項 11 ないし 14 のいずれかの育成装置よりなる酸化物単結晶育成装置。

16. ボレート系酸化物単結晶を育成するための請求項 15 の育成装置。

図 1

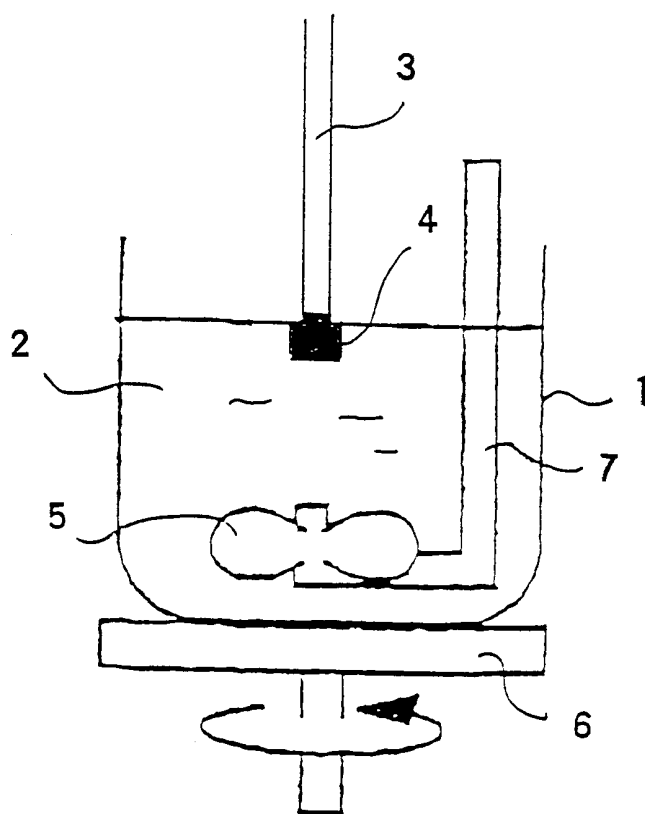


図 2

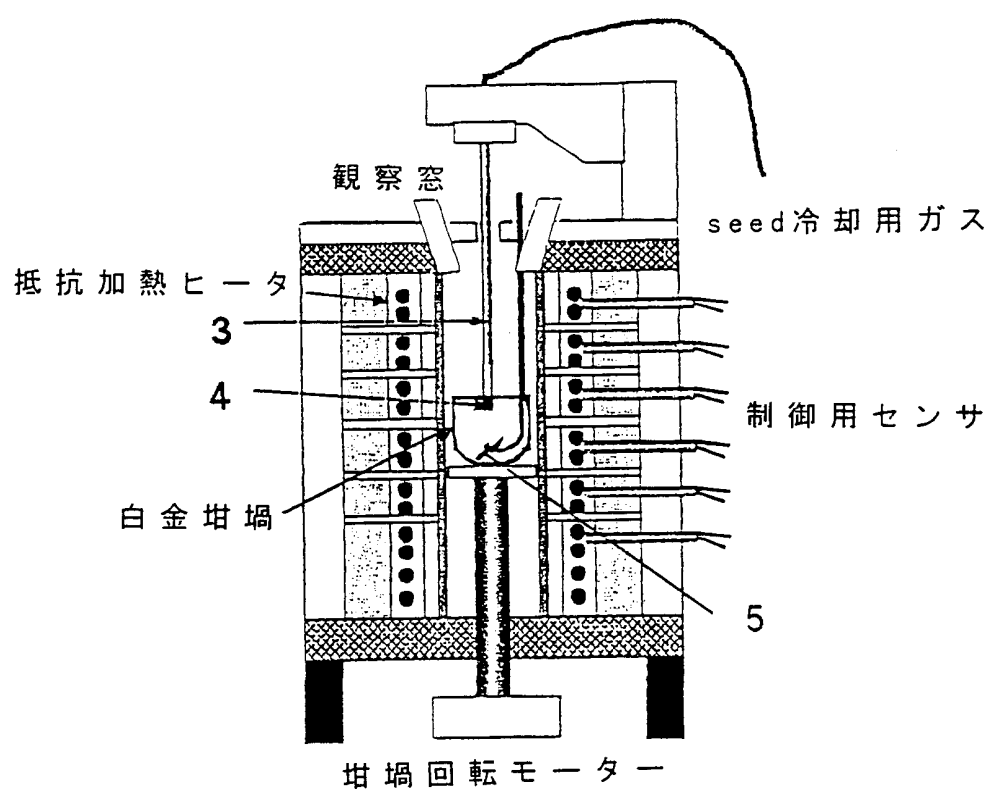


図 4

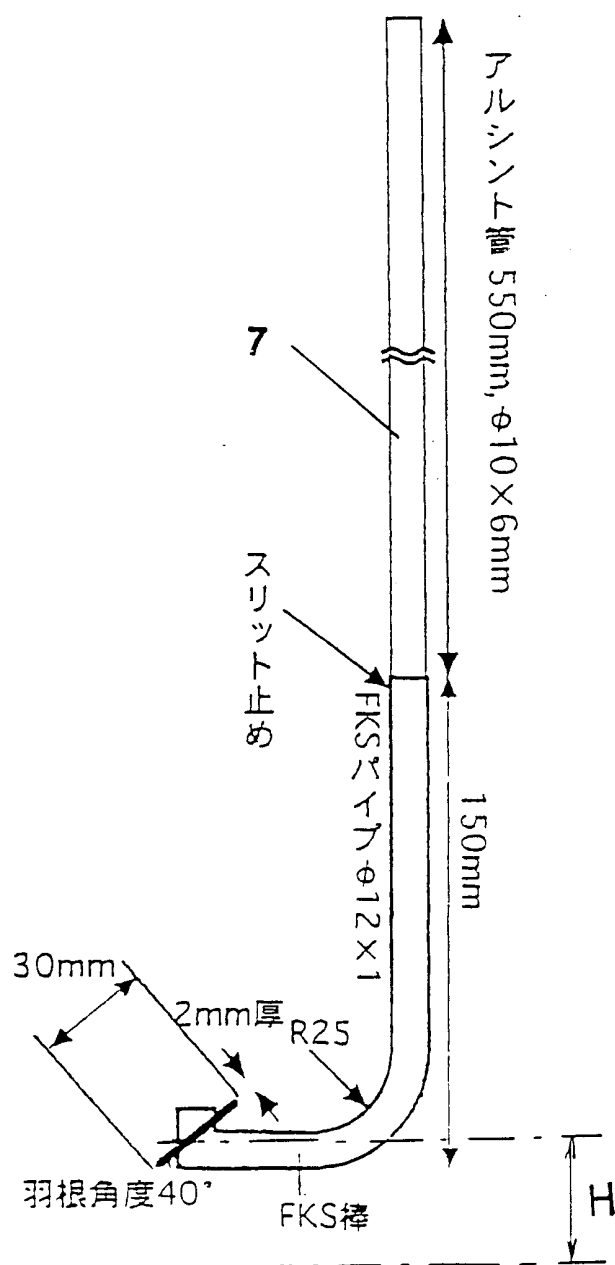


図 5

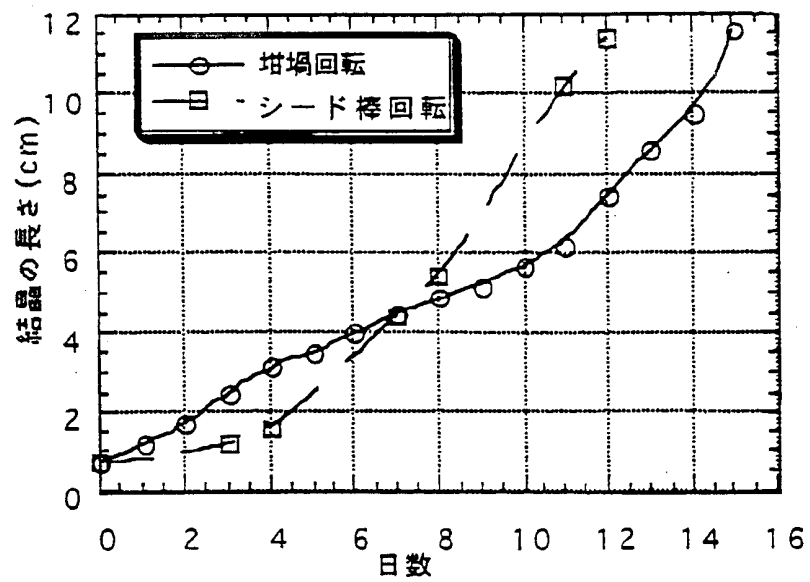


図 6

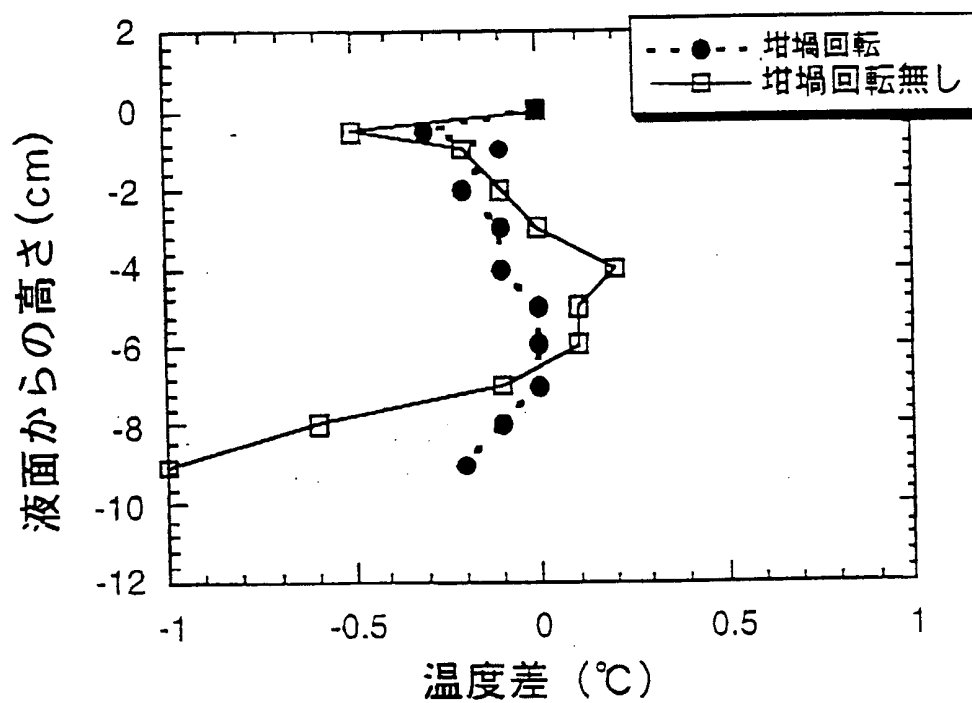
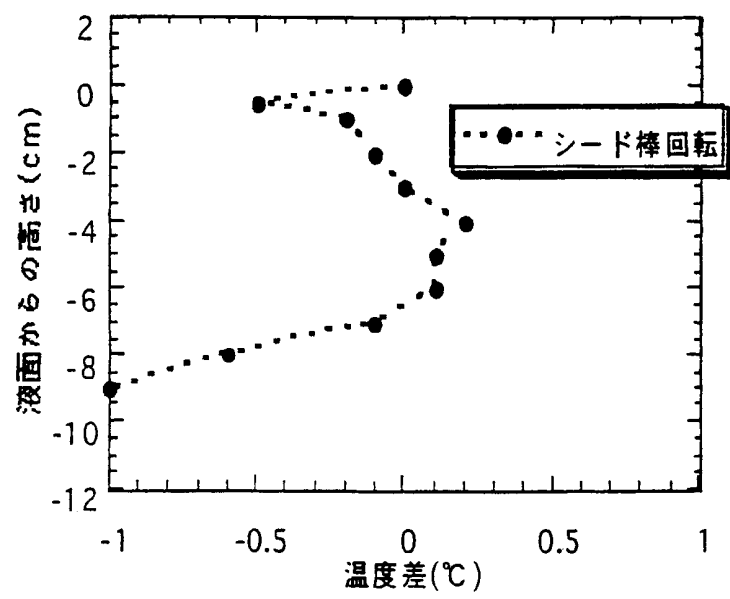


図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B15/00, 17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE
JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 63-159284, A (Mitsubishi Electric Corporation), 02 July, 1988 (02.07.88), page 1, right column, lines 1 to 3; page 2, lower right column, lines 12 to 14; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 5, 11, 12, 15 6-10, 16 3, 4, 13, 14
X	JP, 58-208193, A (Hitachi, Ltd.), 03 December, 1983 (03.12.83), page 2, upper left column, lines 5 to 8; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 4, 11, 12, 14
Y	JP, 08-295507, A (Hoya Corporation), 12 November, 1996 (12.11.96), Claim 1; page 3, left column, lines 24 to 25 (Family: none)	6-8, 16
Y	EP, 786542, A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.), 30 July, 1997 (30.07.97), Claims 1, 2, 5 & JP, 09-208390, A Claims 2, 3, 5 & US, 5998313, A	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2000 (14.06.00)Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Furuya H. et al., "Development of New Nonlinear Optical Crystal GdYCOB with Tunable Birefringence", Nippon Kessho Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199, See the abstracts at page 193	6, 9, 16
Y	JP, 55-015938, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 04 February, 1980 (04.02.80), Claims 1, 2; Figs. (Family: none)	10
A	JP, 07-277880, A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Claim 2; Fig. 2 (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03264

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ C30B15/00, 17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 63-159284, A(三菱電機株式会社), 2.7月. 1988(02.07.88), 第1頁右欄第1-3行, 第2頁右下欄第12-14行, 第1図(ファミリーなし)	1, 2, 5, 11, 12, 15 6-10, 16 3, 4, 13, 14
X	JP, 58-208193, A(株式会社日立製作所), 3.12月. 1983(03.12.83), 第2頁左上欄第5-8行, 第2図(ファミリーなし)	1, 2, 4, 11, 12, 14
Y	JP, 08-295507, A(ホヤ株式会社), 12.11月. 1996(12.11.96), 請求項1, 第3頁左欄第24-25行(ファミリーなし)	6-8, 16

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十棲 毅

4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 786542, A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORP.), 30. 7月. 1997 (30. 07. 97), 請求項1, 請求項2, 請求項5 & JP, 09-208390, A, 請求項2, 請求項3, 請求項5 & US, 5998313, A	8
Y	Furuya H. et al., "Development of New Nonlinear Optical Crystal GdYCOB with Tunable Birefringence", Nippon Kessho Seicho Gakkaishi, Vol. 25, No. 5, 1998, pp. 193-199, See the abstracts at page 193	6, 9, 16
Y	JP, 55-015938, A (東京芝浦電気株式会社), 4. 2月. 1980 (04. 02. 80), 請求項1, 請求項2, 図 (ファミリーなし)	10
A	JP, 07-277880, A (日立金属株式会社), 24. 10月. 1995 (24. 10. 95), 請求項2, 図2 (ファミリーなし)	1-16