(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2011-75686
(P2011-75686A)
(43)公開日　平成23年4月14日(2011.4.14)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G02F	1/377	(2006.01)	G02F	1/377		2H048
G02B	1/02	(2006.01)	G02B	1/02		2K002
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20		4G077
C30B	29/12	(2006.01)	C30B	29/12		5F046
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	527	5F146

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 14 頁）

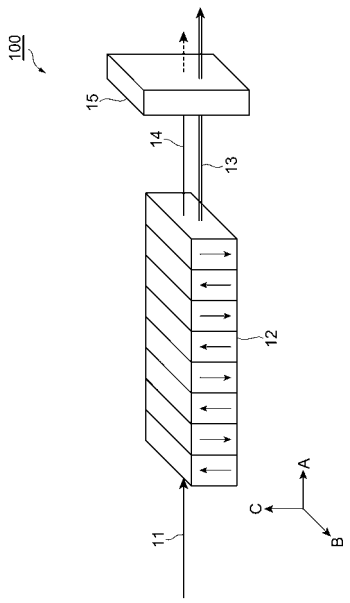
(21)出願番号　特願2009-225155 (P2009-225155)
(22)出願日　平成21年9月29日 (2009.9.29)

(71)出願人　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(71)出願人　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　100092657
弁理士　寺崎　史朗
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(72)発明者　住谷　圭二
茨城県つくば市和台４８　日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学素子及び光源

(57)【要約】
【課題】　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。
【解決手段】　上記課題を解決する光学素子は、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、波長変換素子が、$Ba_{1-y}(Mg_{1-x}Zn_x)_{1+y}F_4$（但し、$0 \leqq x \leqq 1$であり且つ$-0.2 \leqq y \leqq 0.2$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、無機光学フィルターが、NdF_3単結晶からなるものである。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
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、
前記波長変換素子が、$Ba_{1-y}(Mg_{1-x}Zn_x)_{1+y}F_4$（但し、０≦ｘ≦１であり且つ－０．２≦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、前記無機光学フィルターが、NdF_3単結晶からなるものである、光学素子。
【請求項２】
前記強誘電体フッ化物単結晶が$BaMgF_4$単結晶である、請求項１に記載の光学素子。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の光学素子と、該光学素子の前記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。
【請求項４】
前記レーザー光の波長が、前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、請求項３に記載の光源。

【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ものがあり、これまでに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】
【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。
【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Ｄｉｃｈｒｏｎｉｃ　Ｃｏｌｏｒ　Ｆｉｌｔｅ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。

【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、$0 \leqq x \leqq 1$であり且つ$-0.2 \leqq y \leqq 0.2$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_3単結晶からなるものであることを特徴とする。

【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。

【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。

【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。
【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－０．２≦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。
【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製のチャンバー１により水冷２重構造となっている。ＳＵＳ製のチャンバー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対のヒーター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】
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。
【００２０】
結晶成長炉１０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１０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１０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１０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。
【００２１】
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。
【００２２】
このような結晶育成炉１０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。
【００２３】
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。

【００２４】

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を稼動させてチャンバー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。

【００２５】

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。

【００２６】

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。

【００２７】

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。

【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$BaMgF_4$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。

【００３０】

このような単結晶は、容器６の底部に配置される$BaMgF_4$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_2粉体とMgF_2粉体とを、$BaMgF_4$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。

【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_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。

【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、炉内の雰囲気をヘリウムガス、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。

【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。

【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。

【００３６】

無機光学フィルター１５は、NdF_3単結晶からなるものである。このNdF_3単結晶も、上述した$BaMgF_4$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_3単結晶の製造を行う場合、まず、NdF_3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_3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_3の種結晶５を混合原料４よりも底部に入れておく。

【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を稼動させてチャンバー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。

【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。
【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_3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。
【００４３】
また、本実施形態において、NdF_3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_3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。
【００４４】
このような単結晶は、容器６の底部に配置されるNdF_3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。
【００４５】
容器６に収容される混合原料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。
【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、炉内の雰囲気をヘリウムガス、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。
【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、透過率で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。

【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により、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。

【００５２】

このようなレーザー光を発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】

【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$BaMgF_4$単結晶からなる光学材料を得た。具体的には、まずBaF_2粉末原料（純度９９．９％以上）３６８．９１ｇ及びMgF_2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_3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^{-3}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$BaMgF_4$単結晶からなる光学材料を得た。

【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。

【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。
【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_3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_3粉末原料５００ｇを、スカベンジャーとしてのBiF_3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^{-3}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溶融させた。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_3単結晶からなる光学材料を得た。
【００６１】
　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_3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_2単結晶及びMgF_2単結晶の光透過スペクトルを示す。図４中、ａがMgF_2単結晶のスペクトルを示し、ｂがCaF_2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。
【００６３】
（フィルターＣ－１）
　Ｔｈｏｒｌａｂｓ製、商品名「Ｄｉｃｈｒｏｎｉｃ　Ｃｏｌｏｒ　Ｆｉｌｔｅｒｓ（ＡｄｄｉｔｉｖｅＦｉｌｔｅｒｓ：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】
（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。

【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。

【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】

（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。

【００７２】

（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。

【００７３】

【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	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$	$BaMgF_4$
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

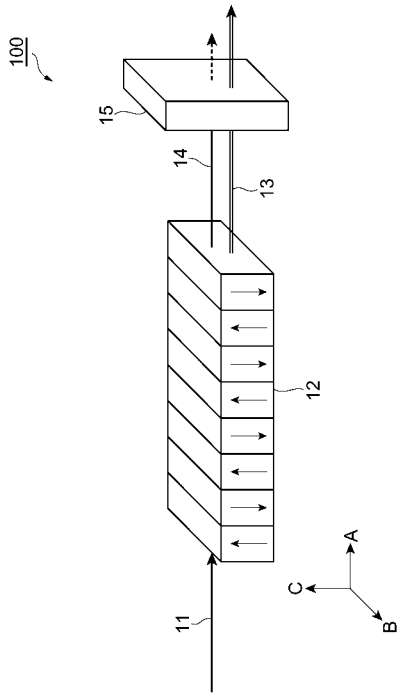
【符号の説明】

【００７４】

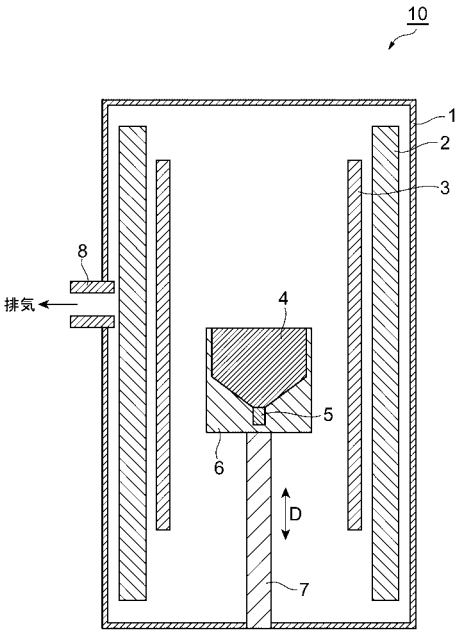
１…チャンバー、２…断熱材、３…ヒーター、４…混合原料、５…種結晶、６…容器、７

…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。

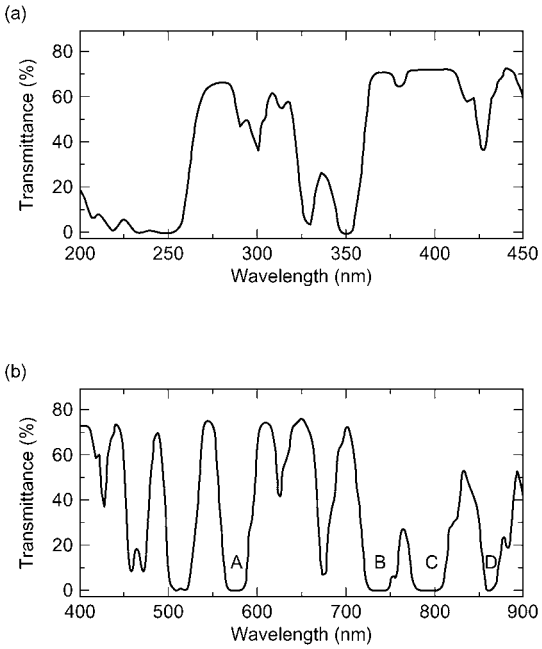
【図１】



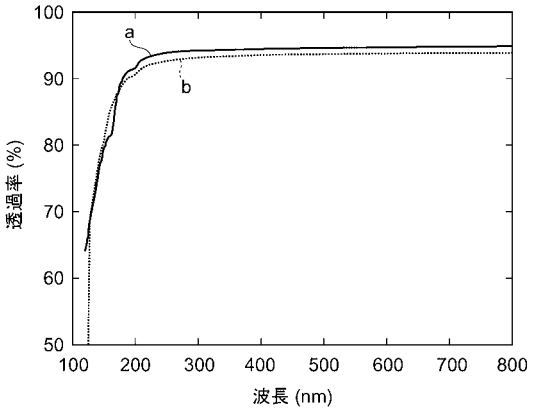
【図２】



【図３】


(a)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
(b)
Transmittance (%)
A
B
C
D
Wavelength (nm)

【図４】


a
b
透過率 (%)
波長 (nm)

フロントページの続き

(72)発明者　島村　清史
茨城県つくば市並木１－１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　ガルシア　ビジョラ
茨城県つくば市並木１－１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考) 2H048 AA07 AA12 AA19
2K002 AA04 AB12 BA01 CA02 DA01 EA30 FA27 HA20
4G077 AA02 BE02 CD02 HA01
5F046 CA03 CB08 CB22 CB27
5F146 CA03 CB08 CB42 CB47