

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 22 日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064882 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/22 (2006.01) G02F 1/355 (2006.01)
C30B 33/02 (2006.01)

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023072

(22) 国際出願日: 2005 年 12 月 15 日 (15.12.2005)

(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 2004-363380
2004 年 12 月 15 日 (15.12.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

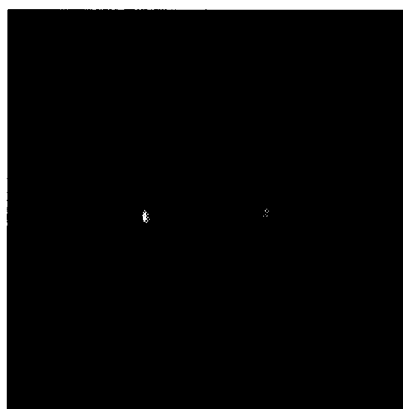
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森勇介 (MORI, Yusuke). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo). 吉村政志 (YOSHIMURA, Masashi). 佐治隆司 (SAJI, Takashi). 久湊直人 (HISAMINATO, Naoto).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BORIC ACID COMPOUND CRYSTAL AND BORIC ACID COMPOUND CRYSTAL PRODUCED BY SAID PROCESS

(54) 発明の名称: ホウ酸化合物結晶の製造方法及びそれにより得られたホウ酸化合物結晶



(57) Abstract: This invention provides a process for producing a boric acid compound crystal that can easily remove a light scattering source. A starting crystal for a boric acid compound is heated from the melting point -140°C of the starting crystal to the melting point, or the decomposition point -140°C to the decomposition point, and the temperature is held for a given period of time and is then cooled to remove the light scattering source. Preferably, the heating is carried out, for example, in such a manner that the temperature is raised at a temperature rise rate, which does not cause cracking in the starting crystal, and this heated state is held for 2 hr or longer. The cooling is preferably carried out in such a manner that a temperature zone of at least 650 to 300°C is rapidly cooled at a cooling rate of 60°C/min. An example of the crystal obtained by the production process is shown in Fig. 1. As can be seen from the drawing, in the crystal, light scattering is removed, and high quality is realized.

(57) 要約: 容易に光散乱源の除去が可能なホウ酸化合物結晶の製造方法を提供する。ホウ酸化合物原料結晶に対し、前記原料結晶の融点 -140°C から融点又は分解点 -140°C から

分解点の範囲の温度まで加熱して一定時間保持し、その後、冷却することで光散乱源を除去する。前記加熱は、例えば、前記原料結晶にクラックが入らない程度で昇温させ、この加熱状態で 2 時間以上保持することが好ましい。また、前記冷却は、例えば、少なくとも 650 ~ 300°C の温度帯を、冷却速度 60°C/分 で急速に冷却することが好ましい。本発明の製造方法により得られた結晶の一例を、図 1 に示す。同図に示すように、本発明の製造方法により得られる結晶は、光散乱が除去され高品質である。

WO 2006/064882 A1



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。

明 細 書

ホウ酸化合物結晶の製造方法及びそれにより得られたホウ酸化合物結晶
技術分野

[0001] 本発明は、ホウ酸化合物結晶の製造方法及びそれにより得られたホウ酸化合物結晶に関する。

背景技術

[0002] ホウ酸化合物結晶の中で、 CsB_3O_5 結晶(以下、「CBO結晶」ともいう)は、1993年に非線形光学特性が報告された材料であり、紫外領域への波長変換応用に優れていることが分かっている(非特許文献1)。特に、Nd:YAGレーザーなどの波長1064 nm光の第3高調波発生(Third-harmonic generation: THG)素子(基本波と第2高調波との和周波混合により発生)としては、既存の LiB_3O_5 結晶(LBO)を大きく上回る性能を有している(非特許文献2、3)。しかしながら、CBO結晶は、結晶成長が困難であるため実用化に至らず、結晶育成に関する報告例も数件程度にとどまっている。CBO結晶の代表的な結晶育成方法としては、セルフフラックスを用いたtop-seeded solution growth (TSSG)法があげられる。この方法は、高温で溶解した $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 溶液面に種子結晶を浸して回転させた状態で、溶液の温度を降下させながら液中において結晶を育成する方法である。この方法において、 B_2O_3 濃度が73.3mol%の育成溶液を用いて種子結晶を高速回転させることで、比較的大きな結晶が得られることが、影林等により報告されている(非特許文献4)。しかし、この方法により得られた結晶は、外見上良質な単結晶に見えるものの、内部には微小な光散乱源が全体にわたって分布しているため、紫外光発生時に損傷が生じるなど実用面で大きな問題を抱えている(非特許文献3)。一方、本発明者等は、前記TSSG法において、育成溶液の B_2O_3 濃度を70mol%にすると、内部に光散乱源の無い結晶が得られることを見いだしている(非特許文献5)。また、本発明者等は、この条件では、育成溶液の蒸発の影響によって結晶育成が極めて困難であることも同時に突き止めている。そして、本発明者等は、育成溶液の B_2O_3 濃度をCBO結晶の結晶組成である化学量論比(75mol%)近くの組成74mol%から育成した場合には、影林等の結果

と同様に大きな単結晶が得られることも確認している。ただし、この74mol%の条件で育成した結晶は、その内部に光散乱源が一様に分布している。このように、本発明者等は、CBO結晶において、結晶成長の観点(難易度)からみて適した育成条件と、結晶の品質(光散乱源の有無)についての最適育成条件とが異なることを見出している。このような、育成条件と光散乱源の問題は、CBO結晶に限らず、他のホウ酸化合物結晶においても問題になっている場合がある。

非特許文献1:Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, and C. Chen, Appl. Phys. Lett. 62, 2614 (1993).

非特許文献2:Y. Wu, P. Fu, J. Wang, Z. Xu, L. Zhang, Y. Kong, and C. Chen, Op. Lett. 22, 1840 (1997).

非特許文献3:H. Kitano, T. Matsui, K. Sato, N. Ushiyama, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, Opt. Lett. 28, 263 (2003).

非特許文献4:Y. Kagebayashi, Y. Mori, and T. Sasaki, Bull. Mater. Sci. 22, 971 (1999).

非特許文献5:T. Saji, N. Hisaminato, M. Nishioka, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki, J. Crystal Growth, in press.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] そこで、本発明は、結晶の育成が容易であり、かつ光散乱源が生成しても、それを除去可能なホウ酸化合物結晶の製造方法の提供を、その目的とする。

課題を解決するための手段

- [0004] 前記目的を達成するために、本発明の製造方法は、ホウ酸化合物結晶の製造方法であって、内部に光散乱源を有するホウ酸化合物原料結晶を、前記原料結晶の融点 -140°C から融点又は分解点 -140°C から分解点の範囲の温度で加熱する加熱処理工程と、前記加熱した前記原料結晶を 300°C 以下に冷却する冷却処理工程とを有する製造方法である。

発明の効果

[0005] このように、本発明の製造方法は、内部に光散乱源を有する原料結晶に対し、前記加熱処理工程と冷却処理工程とを施すことにより、前記光散乱源を除去し、光散乱源を含まないホウ酸化合物結晶を得る方法である。本発明の製造方法は、加熱と冷却という簡単な処理により、光散乱源を除去することができ、実用的な方法である。また、本発明の製造方法は、光散乱源を有する原料結晶に対し、その光散乱源を除去する方法であり、前記原料結晶は、前述のように育成が容易な条件で製造できる。したがって、本発明の製造方法によれば、光散乱源の除去された高品質のホウ酸化合物結晶が容易に製造可能となり、特に、CBO結晶の製造に有効な方法である。なお、本発明の製造方法により、光散乱源が除去できる理由は不明であるが、前記加熱処理工程で光散乱源が固溶し、光散乱体として振る舞わなくなると、本発明者等は推定している。なお、この推定は、本発明を制限するものではない。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、本発明の製造方法の一実施例により得られた結晶の光散乱の状態を示す写真である。

[図2]図2は、本発明の製造方法のその他の実施例における冷却条件を示すグラフである。

[図3]図3は、TSSG法により得られた原料結晶の一例を示す写真である。

[図4]図4は、前記例の原料結晶の光散乱を示す写真である。

[図5]図5は、本発明の製造方法のさらにその他の実施例により得られた結晶の光散乱の状態を示す写真である。

[図6]図6は、前記例の原料結晶の光散乱を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0007] つぎに、本発明の製造方法について、CBO結晶の製造方法を例に挙げ、説明する。なお、その他のホウ酸化合物結晶、例えば、 LiB_3O_5 結晶(分解点約834℃)、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶(融点約917℃)、 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 結晶(融点約850℃)などについても、CBO結晶と同様にして実施できる。

[0008] 本発明において、前記加熱処理工程および前記冷却処理工程の温度は、加熱雰

囲気および冷却雰囲気温度を意味し、例えば、容器(例えば、坩堝)に前記原料結晶を入れて加熱処理および冷却処理する場合は、その容器内部の温度である。その雰囲気温度の測定は、特に制限されず、例えば、雰囲気中に配置された温度計や温度センサ等で測定できる。例えば、前記加熱処理工程および冷却処理工程において、CBO結晶の近傍の温度を測定すればよい。この測定には、例えば、熱電対などが利用できる。加熱処理工程には、例えば、抵抗加熱式のヒーターを使用することができる。

[0009] また、本発明において、前記光散乱源とは、結晶内部に可視光レーザーを照射した際に、前記光が散乱し、目視により点光源が確認できる個所をいう。本発明で取り扱う、光散乱源を有する結晶というのは、特に結晶内部の全域にわたって微小な点光源が分布する傾向を示す結晶を指すものである。この光散乱源の生成メカニズムは不明であるが、例えば、 CsB_3O_5 結晶の場合、育成直後の冷却過程において、Cs成分が、 CsB_3O_5 結晶内部から拡散、表面から蒸散し、その結果、結晶内部に生じたCsが不足した領域が、光散乱源の生成に関与しているのではないかと、本発明者等は推定している。なお、この推定は、本発明を制限しない。また、本発明において、前記加熱処理工程および前記冷却処理工程における前記ホウ酸化合物原料結晶の光散乱源の除去は、全部除去してもよいし、その一部の除去であってもよい。光散乱源を一部除去した場合であっても、実用上問題なく使用できる場合もあるし、また、光散乱源が一部除去された結晶をカットして、光散乱源がない素子とすることも可能だからである。

[0010] 前記原料結晶は、その内部に光散乱源を有するものである。育成直後の結晶は、例えばa軸×b軸×c軸方向で $30 \times 40 \times 40 \text{mm}^3$ といったサイズを有するが、加熱処理工程を施すには、熱歪みによる割れが生じないように、波長変換素子用の小さなサイズに、前もって切り出しておくことが望ましい。素子の形状は、四角柱形状が一般的であり、応用面で求められるサイズは、用いるレーザーやその用途により異なるが、例えば、 $(3 \sim 5) \times (3 \sim 5) \text{mm}^2$ の正方形断面を有し、長さ8～18mmを有する素子がある。例えば、Nd:YAGレーザーから355nm光を発生させる場合では、断面 $4 \times 4 \text{mm}^2$ 、長さ8mmの素子を利用して高出力な波長変換を実施している。加熱処理に

より割れない大きなサイズの例としては、 $6 \times 10 \times 12 \text{mm}^3$ の四角柱状のものがあげられる。なお、本発明において、原料結晶およびこれから得られる結晶のサイズは、特に制限されない。

[0011] 前記原料結晶は、例えば、溶液成長法により製造することができる。前記溶液成長法としては、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ を含むセルフフラックスを用いた方法であり、前記セルフフラックスにおける B_2O_3 の割合(mol%)が、71mol%以上75mol%以下である方法が好ましい。この方法によれば、CBO結晶の育成が容易になるからである。また、前記溶液成長法において、その溶液には、例えば、NaFやCsFなどの少量の添加剤を含ませてもよい。また、前記溶液成長法としては、例えば、top-seeded solution growth (TSSG)法、submerged-seeded solution growth法、Czochralski法等があげられ、このなかでも、TSSG法が好ましい。大きな結晶が得られるという観点から、前記TSSG方法において、 $\text{CsO}-\text{B}_2\text{O}_3$ における B_2O_3 の割合(mol%)は、例えば、71mol%以上75mol%以下であることが好ましく、より好ましくは73.5～74.5mol%の範囲である。以下に、TSSG法による原料結晶の製造の一例を示す。なお、前記原料結晶は、自家製造したものを使用してもよいし、第三者が製造したもの(例えば、市販品)を使用してもよい。

[0012] この例では、 B_2O_3 濃度が74mol%の場合のセルフフラックスによるTSSG法を使った結晶製造方法を示す。育成の温度プログラムは、用いる組成比によって適宜決定できる。まず、炭酸セシウム及び酸化ホウ素を素原料とし、所定の原料比で混合したものを、白金坩堝に充填する。なお、 CsB_3O_5 を作製する素原料化合物は、これ以外のものを用いてもよい。ここで、原料はあらかじめ、水などの液体を用いて効果的に混合しておいても良い。また、混合しておいた原料をあらかじめ700℃に加熱し、固相反応を利用して結晶性の粉体としておく場合もある。この白金坩堝を、一般に用いられる抵抗加熱型の結晶育成炉(抵抗加熱式ヒーター)にセットし、850℃に加熱し、12時間程度、白金製プロペラで攪拌しながら混合する。溶液の攪拌が終了した後、結晶成長温度である830℃まで冷却し、温度が安定した後に、溶液の上空から種子結晶を溶液に浸し、その後約0.1℃/日の温度降下速度で溶液を冷却する。種子結晶は、CBO結晶を四角柱状に切り出したもので、大きさは、例えば、 $3 \times 3 \times 5 \text{mm}^3$

である。育成炉への種子結晶のセットは、例えば、結晶のa軸が、鉛直方向となるようにセットしてもよい。種子結晶は、溶液を攪拌させるために、約60rpmなどの高速で回転させておくことが好ましい。この状態で、約7日間結晶育成を実施した場合、例えば、図3の写真に示すような大きさの結晶が成長する。その後、結晶を溶液から引き上げ、冷却速度約17℃／時間で室温付近まで冷却し、結晶を取り出す。その後、加熱処理工程に適した大きさ、波長変換応用に適した方位に結晶を切り出し、原料結晶とする。

[0013] 続いて、本発明の製造方法における加熱処理工程及び冷却処理工程を、以下の二つの形態を例に挙げて説明する。なお、本発明の製造方法は、これらの形態により限定されない。

[0014] (第1の形態)

前記原料結晶に対し、まず、加熱処理を施す。この加熱処理工程は、前記原料結晶の融点(又は分解点、以下同様)付近の温度まで加熱し、この状態で一定時間保持することが好ましい。前記融点付近の温度は、前記融点－140℃から前記融点の範囲であり、好ましくは、融点－120℃から前記融点の範囲であり、より好ましくは、前記融点－40℃から前記融点の範囲であり、さらに好ましくは、前記融点－20℃から前記融点の範囲である。CBO結晶の融点は、約835℃であるので、前記加熱処理の温度は、具体的には、例えば、785～835℃の範囲であり、好ましくは、795～835℃の範囲であり、より好ましくは、815～835℃の範囲である。また、別の観点からの前記加熱処理温度は、好ましくは、790℃以上であり、より好ましくは、815～830℃の範囲であり、さらに好ましくは、815～825℃の範囲である。前記加熱状態で保持する時間は、例えば、2時間以上であり、好ましくは3時間である。3時間加熱状態で保持すれば、より一層効果的に光散乱源を除去できる。また、光散乱源の除去および結晶溶解防止等の観点から、より好ましい加熱状態保持時間は、2～5時間であり、特に好ましくは3～5時間である。前記一定の加熱温度までの昇温速度は、特に制限されず、前記原料結晶にクラックが入らないような昇温速度が好ましく、例えば、0を超え60℃／分以下である。この昇温の仕方は、特に制限されず、連続的な昇温でも段階的な昇温でもよく、途中で昇温速度を変化させてもよい。加熱処理工程は、例

えば、前述の原料結晶の製造(育成)に使用した抵抗加熱式ヒーターを使用することができる。このヒーターは、電流のオンオフによって加熱速度および冷却速度を制御するものである。また、この加熱処理工程は、原料結晶の結晶育成溶液が、結晶下方で同様に加熱されている状況で行うことが好ましい。この状態で、下方にある結晶育成溶液からは、Csを含む蒸発成分が雰囲気中に充満する。その結果、結晶の表面の溶解が生じにくくなり、より融点に近い温度での加熱処理ができるようになる。その結果として、光散乱源のより効果的な除去ができるからである。なお、このメカニズムは不明であるが、Csが雰囲気中に存在することで結晶内部、及び表面からのCsの拡散が抑制され、Cs不足のセルフフラックス溶液として表面が溶解することを抑制でき、かつ内部光散乱源と考えられる微小結晶の溶解が十分に促進できると推察しているが、この推察は本発明を制限しない。Csを含む蒸発成分の発生方法として、原料結晶の育成溶液、あるいは異なる組成の溶液をそのまま加熱する以外にも、様々な方法が想定できるが、その手段は特に制限しない。

- [0015] 前記加熱処理工程につづき、300℃以下まで冷却する前記冷却処理工程を実施する。この冷却処理工程は、例えば、少なくとも600℃から300℃までの間の温度帯を急速冷却することが好ましく、より好ましくは650℃から300℃までの間の温度帯を急速冷却することである。前記急速冷却の速度は、特に制限されないが、例えば、50℃/分以上であり、好ましくは、60℃/分以上である。前記急速冷却速度の上限は、特に制限されないが、結晶におけるクラック発生防止等の観点から、例えば、200℃/分以下であり、好ましくは、100℃/分以下である。したがって、前記急速冷却速度の具体的条件は、例えば、50～200℃/分の範囲であり、好ましくは、60～200℃/分の範囲であり、より好ましくは、50～100℃の範囲であり、特に好ましくは60～100℃の範囲である。なお、600℃若しくは650℃までの温度降下(冷却)の方法は、特に制限されず、前述と同様に急速冷却して一気に300℃以下まで冷却してもよいし、600℃若しくは650℃までは、徐々に温度を降下させ、600℃若しくは650℃から前述のように急速冷却してもよい。また、300℃以下から室温まで、冷却することが好ましく、その冷却条件は、特に制限されず、例えば、600℃若しくは650℃から室温まで、前述の条件で一気に急速冷却してもよい。前記冷却処理工程は、例えば

、前述の抵抗加熱式ヒーターで行うことができる。また、急速冷却を実施するために、前述の電流のオンオフに加え、若しくは代えて、結晶を炉内から外に出して外気と接触させる冷却方法や、水や空気などの冷媒を用いた冷却方法等を適用してもよい。前記加熱処理工程と同様に、この冷却処理工程も、Csガス雰囲気で実施することが好ましく、その方法は、前述と同様である。

[0016] (第2の形態)

第2の形態は、前記原料結晶の育成溶液を配置した容器を準備し、前記容器内において、前記溶液中の前記原料結晶成分のうち少なくとも一つの成分を蒸発させて、前記成分雰囲気で行う前記加熱処理工程を行う方法である。なお、蒸発させるのは、前記溶液中の前記原料結晶成分の全成分であってもよい。また、前記冷却処理工程も同様に、前記原料結晶の育成溶液を配置した容器を準備し、前記容器内において、前記溶液中の前記原料結晶成分のうち少なくとも一つの成分を蒸発させた前記成分雰囲気で行うことが好ましく、特に好ましくは、前記加熱処理工程および前記冷却処理工程の両工程を連続して前記雰囲気下で実施することである。また、前記成分雰囲気は、CBO結晶の場合、Csガス雰囲気が好ましい。

[0017] 前記育成溶液は、ホウ素化合物原料結晶を育成させるために使用可能な溶液であれば特に制限されず、例えば、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ を含む溶液等があげられる。この場合、前記溶液における B_2O_3 の割合(mol%)は、例えば、60mol%以上、好ましくは66～81mol%の範囲、より好ましくは67～75mol%の範囲である。また、前記溶液における Cs_2O の割合(mol%)は、例えば、40mol%以下であり、19～34mol%の範囲が好ましく、より好ましくは25～33mol%の範囲である。

[0018] 前記成分雰囲気での加熱処理工程(任意的に冷却処理工程も)は、例えば、前記容器を密閉状態にして前記処理を行うことが好ましく、具体例としては、開閉可能な密閉容器を使用したり、容器の開口部を白金箔等で覆うことによって、前記容器内部を密閉状態にすることができる。なお、前記密閉状態とは、完全密閉でなくてもよい。

[0019] 前記加熱処理工程において、前記加熱温度は、前記融点－140℃から前記融点の範囲であり、好ましくは前記融点－125℃から前記融点の範囲であり、より好ましくは前記融点－115℃から融点の範囲であり、さらに好ましくは前記融点－115℃から

融点－85℃の範囲である。例えば、CBO結晶の場合、前記加熱温度は、695℃以上融点以下の範囲であり、好ましくは720℃以上融点以下の範囲であり、より好ましくは720℃から750℃の範囲である。また、前記第1の形態と同様、前記範囲の温度に加熱した状態で一定時間保持することが好ましく、前記加熱保持時間は、特に制限されず、ホウ酸化合物結晶原料の大きさや種類などにより適宜決定され、例えば、36時間以上である。その他、昇温速度及び加熱方法等は、例えば、前記第1の形態と同様に実施できる。

[0020] 前記加熱処理工程につづき、300℃以下まで冷却する前記冷却処理工程を実施する。前記冷却処理工程の条件は、特に制限されず、例えば、徐々に冷却させてもよいし、前記第1の形態と同様にして冷却させてもよい。例えば、2～48時間かけて加熱温度から室温まで冷却する。また、冷却速度も、特に制限されず、例えば、0.1～10℃／分である。

[0021] これらの第1の形態および第2の形態で示す加熱処理工程および冷却処理工程を経ることにより、前記原料結晶中の光散乱源が除去でき、目的とするCsB₃O₅非線形光学結晶が得られる。この結晶は、紫外線レーザーに使用しても、散乱がないためレーザー出力が向上し、素子の劣化特性が大幅に改善される。その結果、高効率に長時間使用できることが期待される。なお、本発明の製造方法は、前記第1の形態および第2の形態に限定されず、その他の形態で実施してもよい。

[0022] つぎに、本発明の光散乱源除去方法は、光散乱源を有するホウ酸化合物結晶の前記光散乱源の除去方法であって、前記原料結晶の融点－140℃から融点又は分解点－140℃から分解点までの範囲の温度で加熱する加熱処理工程と、前記加熱した前記原料結晶を300℃以下に冷却する冷却処理工程とを含む処理方法である。この方法において、前記加熱処理工程および前記冷却工程は、本発明の前記製造方法と同様にして実施可能である。

[0023] つぎに、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は、下記の実施例に制限されない。

実施例 1

[0024] (原料結晶の製造)

Cs_2CO_3 および B_2O_3 を素原料として、純水中で混合した後、水を蒸発させ、乾燥させた粉体を作製した。これを 700°C に加熱し、固相反応により CBO 結晶相を有する焼結体を作製した。この原料を白金製の育成坩堝に充填した。ここでの育成原料における B_2O_3 濃度は、 $74\text{mol}\%$ とした。結晶育成は、前述の TSSG 法の育成炉を用い、同方法により行った。種子結晶の方位は結晶の a 軸方向、溶液を攪拌するための種子結晶回転速度は 60rpm とした。結晶成長が始まる飽和点 (約 830°C) に保ち、その後、炉全体の温度を $0.1^\circ\text{C}/\text{日}$ の速度で降下させた。その結果、7 日間で $31 \times 41 \times 41\text{mm}^3$ の CsB_3O_5 単結晶が得られた。この原料結晶を図 3 の写真に示す。この原料結晶から (011) 自然面を有する断片を切り出し、素子を得た。この素子に対し、前記自然面に垂直に赤色の He-Ne レーザー (4mW 、入射方向 $\perp$ (011) 面、偏光方向 $\langle 100 \rangle$ 、観察方向は入射方向に対して垂直な、もう 1 つの (011) 面) を照射して光散乱を観察した。この結果を、図 4 の写真に示す。図示のように、この原料結晶の素子において、光路に沿って光散乱源が入っている様子が確認できた。ここで述べた照射、観察方位は、実験により光散乱の観察が容易にできる条件を選んだ結果である。なお、前記素子の切り出しは、as-grown のファセット面を利用して切り出しているが、本発明はこれに限定せず。その他に、位相整合方向に切り出すことも可能である。

[0025] (加熱処理工程および冷却処理工程)

つぎに、前記原料結晶素子に対し、前記加熱処理および前記冷却処理を施し、光散乱源の除去を行った。すなわち、まず、育成後、白金坩堝に残留している原料をそのまま前記育成炉に入れ、炉内の温度を加熱温度に上昇させた。この状態で炉内部の空間には Cs を含む蒸気が満たされていた。熱処理を施す原料結晶を支持棒に固定して前記育成炉の上蓋に開いた穴から導入し、結晶を昇温した。この時、結晶の近傍に温度を計測する熱電対を取り付け、室温から 825°C まで 15 分かけて上昇させた。この温度で 3 時間保持し (加熱処理工程)、その後 10 分以内で、室温まで急速冷却し (冷却処理工程)、目的とする CsB_3O_5 結晶を得た。この結晶について、前述と同様にして、赤色の He-Ne レーザー光を照射し、光散乱の有無を確認した。この結果を、図 1 の写真に示す。図示のように、この結晶では、光散乱は生じておらず、光散

乱源が除去できたことが分かる。

実施例 2

- [0026] 実施例1と同様にして、原料結晶を製造し、実施例1と同様にして素子を得た。この素子について、結晶にクラックが入らない程度の昇温速度で825℃まで加熱し、この温度で3時間保持した以外は、実施例1と同様にして加熱処理を行った。その後、後述の種々条件で、冷却処理し、目的とする CsB_3O_5 結晶を得た。前記冷却条件は、825℃から、17℃/時間若しくは69℃/時間の2種類の冷却速度で、ある一定温度まで冷却し、その後、60℃/分の条件で急速冷却した。そして、得られた結晶について、実施例1と同様にして、光散乱を調べて光散乱源の有無を確認した。この結果を、図2のグラフに示す。同図において、実線が、17℃/時間の冷却速度により一定温度まで冷却したグラフであり、点線が、69℃/時間の冷却速度により一定温度まで冷却したグラフである。このグラフにおいて、いずれの冷却パターンであっても、光散乱源の消失が認められた。その中で、600℃から300℃までの温度帯を60℃/分の速度で急速冷却すれば、光散乱源は、ほぼ消滅し、650℃から300℃までの温度帯を60℃/分の速度で急速冷却すれば、前述のHe-Neレーザーの照射での光散乱がまったく確認できなかった。

実施例 3

- [0027] 実施例1と同様にして、CBO原料結晶を製造し、実施例1と同様にして素子を得た。この素子に対し、前記自然面に垂直に赤色のHe-Neレーザー(4mW、入射方向 $\perp$ (011)面、偏光方向 $\langle 100 \rangle$ 、観察方向は入射方向に対して垂直な、もう1つの(011)面)を照射して光散乱を観察した。この結果を、図6の写真に示す。図示のように、この原料結晶の素子において、光路に沿って光散乱源が入っている様子が確認できた。
- [0028] つぎに、白金坩堝内(直径:20mm、高さ:20mm)に $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 溶液($\text{Cs}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=30:70$ (モル比))を5g配置し、前記溶液の表面から2~3mmの位置となるように、前記坩堝内の上部に前記素子を配置した後、前記坩堝の開口部を白金箔で覆い、密閉した。ついで、室温から730℃まで2時間かけて加熱し、730℃で36時間保持し(加熱処理工程)、その後、4時間かけて室温まで冷却した(冷却処理工程)。こ

の結果、得られたCBO結晶の光散乱源は消失していた。得られた結晶に、前述と同様に赤色のHe-Neレーザー光を照射し、光散乱の有無を確認した。この結果を、図5の写真に示す。図示のように、この結晶では、光散乱は生じておらず、光散乱源が除去できたことが分かる。

産業上の利用可能性

[0029] 以上のように、本発明の製造方法によれば、容易な育成条件で、光散乱源が除去されたホウ酸化合物結晶が製造できる。ホウ酸化合物結晶としては、例えば、CBO結晶があり、この結晶は、例えば、紫外線レーザーへの波長変換素子として有用である。

請求の範囲

- [1] ホウ酸化合物結晶の製造方法であって、内部に光散乱源を有するホウ酸化合物原料結晶を、前記原料結晶の融点－140℃から融点又は分解点－140℃から分解点までの範囲の温度で加熱する加熱処理工程と、前記加熱した前記原料結晶を300℃以下に冷却する冷却処理工程とを含む製造方法。
- [2] 前記ホウ酸化合物結晶が、 CsB_3O_5 結晶又は $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 結晶である請求の範囲1記載の製造方法。
- [3] 前記冷却処理工程が、少なくとも600℃から300℃までの範囲を、50℃／分以上の冷却速度で冷却する工程を含む請求の範囲1記載の製造方法。
- [4] 前記冷却処理工程が、少なくとも650℃から300℃までの範囲を、60℃／分以上の冷却速度で冷却する工程を含む請求の範囲1記載の製造方法。
- [5] 前記加熱処理工程が、790℃以上融点以下の範囲の温度で加熱する工程である請求の範囲2記載の製造方法。
- [6] 前記加熱処理工程が、815～825℃の範囲の温度で3時間以上加熱する工程である請求の範囲2記載の製造方法。
- [7] 前記ホウ酸化合物原料結晶の育成溶液を配置した容器を準備し、前記容器内において、前記溶液中の前記原料結晶成分のうち少なくとも一つの成分を蒸発させた前記成分雰囲気で行う前記加熱処理工程を行う請求の範囲1記載の製造方法。
- [8] 前記容器が、密閉容器である請求の範囲7記載の製造方法。
- [9] 前記成分雰囲気が、Csガス雰囲気である請求の範囲7記載の製造方法。
- [10] 前記加熱処理工程が、720℃以上融点又は分解点以下の範囲の温度で加熱する工程である請求の範囲7記載の製造方法。
- [11] 前記 CsB_3O_5 原料結晶が、溶液成長法により製造された結晶である請求の範囲2記載の製造方法。
- [12] 前記溶液成長法が、 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ を含むセルフフラックスを用いた方法であり、前記セルフフラックスにおける B_2O_3 の割合 (mol%) が、71mol%以上である請求の範囲11記載の製造方法。
- [13] 前記溶液成長法が、top-seeded solution growth (TSSG) 法である請求の

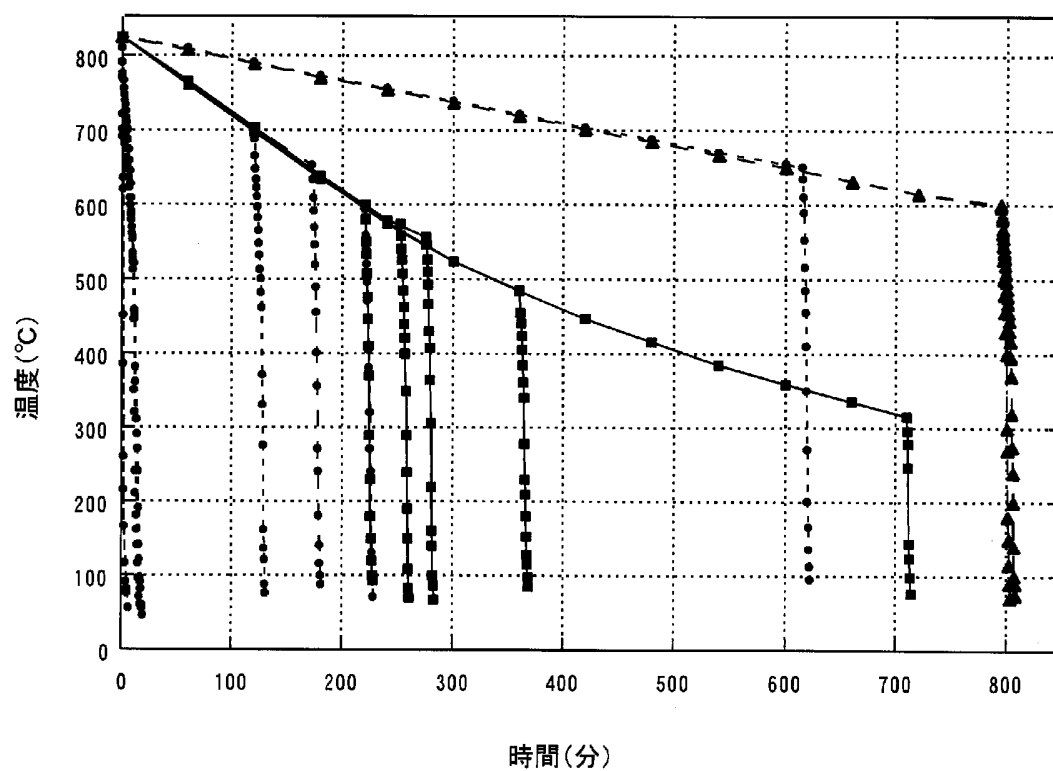
範囲11記載の製造方法。

- [14] ホウ酸化合物結晶であって、請求の範囲1記載の製造方法により得られたホウ酸化合物結晶。

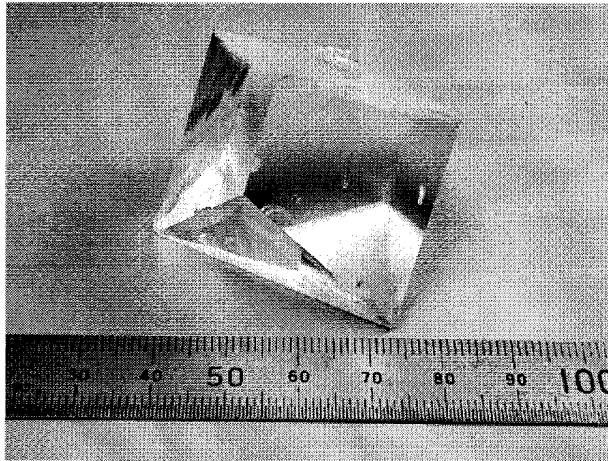
[図1]



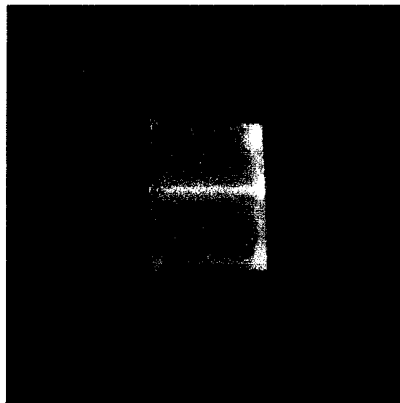
[図2]



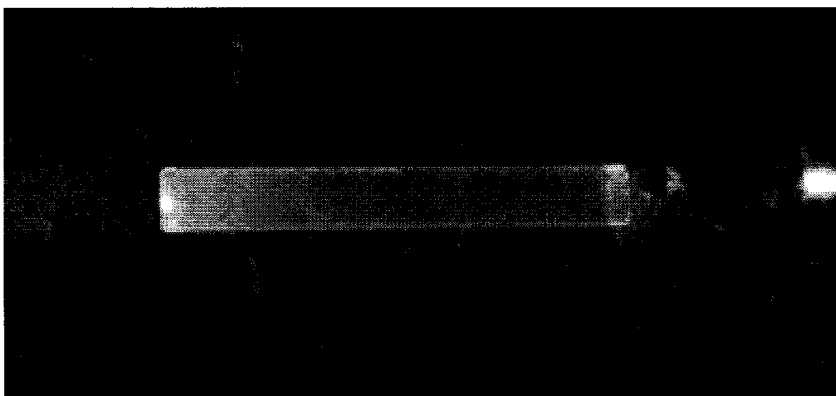
[図3]



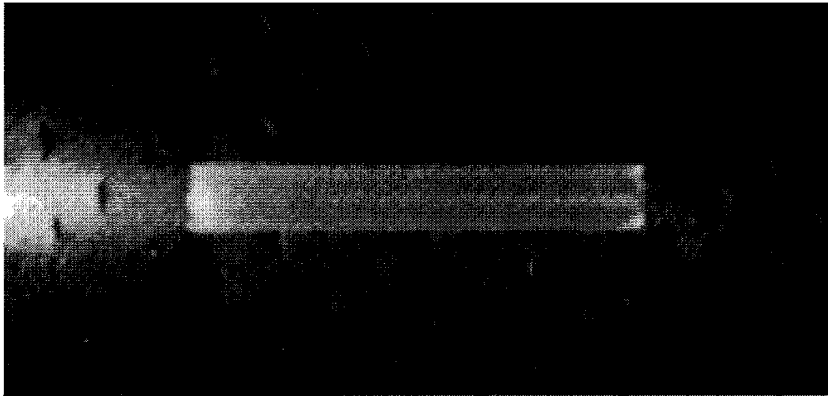
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/22(2006.01), **C30B33/02**(2006.01), **G02F1/355**(2006.01)

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)

C30B29/22, C30B33/02, G02F1/355

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Science direct

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 2001-166346 A (Kabushiki Kaisha Ushio Sogo Gijutsu Kenkyusho), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims (Family: none)	1-6, 14 11-13 7-10
Y	T. Saji et al., Growth of nonlinear optical crystal CsB ₃ O ₅ from self-flux Solution, JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 2005, Vol.274, pages 183 to 190, [online], 26 November, 2004 (26.11.04), [retrieval date 01 March, 2006 (01.03.06)], Science direct(Elsevire), Retrieval of JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, 2005, Vol.274, pages 183 to 190 on the site of <URL:http://www.sciencedirect.com>	11-13

☐ 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 application or patent 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
02 March, 2006 (02.03.06)

Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B29/22(2006.01), C30B33/02(2006.01), G02F1/355(2006.01)

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. C30B29/22, C30B33/02, G02F1/355

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

Science direct

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 2001-166346 A(株式会社ウシオ総合技術研究所), 2001.06.22, 【特許請求の範囲】(ファミリーなし)	1-6,14 11-13 7-10
Y	T.Saji et al.,Growth of nonlinear optical crystal CsB ₃ O ₅ from self-flux Solution,JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH,2005,vol 274,p.183-190, [online],2004年11月26日,[検索日 2006年3月1日], Science direct(Elsevire),<URL:http://www.sciencedirect.com>において JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH,2005,vol 274,p.183-190を検索	11-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

02.03.2006

国際調査報告の発送日

14.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

新居田 知生

電話番号 03-3581-1101 内線

4G

3551

3416