(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年8 月19 日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/070091 A1

(51) 国際特許分類[7]: C30B 29/28, 19/12, G02F 1/09

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000760

(22) 国際出願日: 2004 年1 月28 日 (28.01.2004)

(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2003-027165 2003 年2 月4 日 (04.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＴＤＫ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 清志 (UCHIDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 坂下 幸雄 (SAKASHITA, Yukio) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 大井戸 敦 (OHIDO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 ＴＤＫ株式会社内 Tokyo (JP).

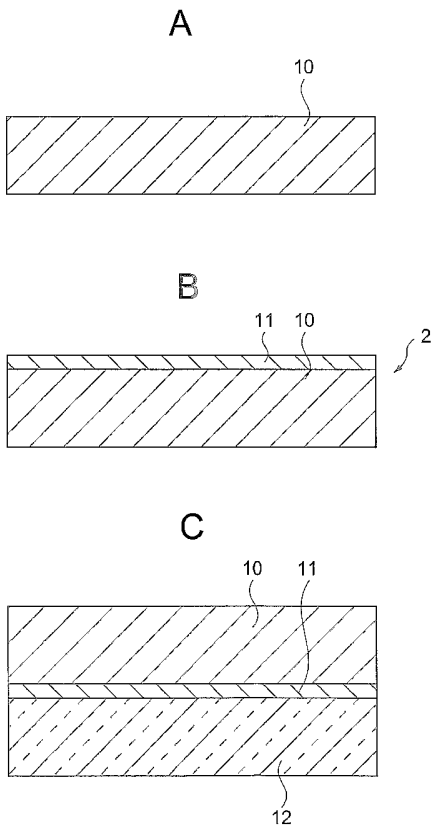
(74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿楽町２丁目１番１号 桐山ビル２階 前田･西出国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE FOR FORMING MAGNETIC GARNET SINGLE-CRYSTAL FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, OPTICAL DEVICE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 磁性ガーネット単結晶膜形成用基板、その製造方法、光学素子およびその製造方法



(57) Abstract: A process for producing substrate (2) for forming a magnetic garnet single-crystal film, which substrate is used to effect a liquid phase epitaxial growth of magnetic garnet single-crystal film. First, base substrate (10) constituted of a garnet single-crystal which is unstable to a flux for use in liquid phase epitaxial growth is formed. Subsequently, buffer layer (11) constituted of a thin film of garnet single-crystal which is stable to the flux is formed on at least a crystal growth surface of the base substrate (10). In the formation of the buffer layer (11) on the base substrate (10), the buffer layer (11) is provided on the base substrate (10) according to a thin film forming technique, such as sputtering, without positively heating the base substrate (10).

(57) 要約: 磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板２を製造するための方法である。まず、液相エピタキシャル成長させるために用いるフラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板１０を形成する。次に、ベース基板１０の少なくとも結晶育成面に、フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層１１を形成する。このベース基板１０にバッファ層１１を形成する際に、基板１０を積極的に加熱せずに、スパッタリングなどの薄膜形成法によりベース基板１０にバッファ層１１を形成する。

WO 2004/070091 A1

SG, SK, SL, 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, 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, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

明　細　書

磁性ガーネット単結晶膜形成用基板、その製造方法、光学素子およびその製造方法

技術分野

【０００１】

本発明は、たとえばビスマス置換希土類鉄ガーネット（Ｂｉ－ＲＩＧ）単結晶などの磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法と、この製造方法を用いて製造される基板と、この基板を用いて結晶成長を行う単結晶膜の製造方法と、この製造方法により製造される単結晶膜および光学素子に関する。

背景技術

【０００２】

光アイソレータ、光サーキュレータ、光磁界センサ等に用いられるファラデー回転子などの光学素子の材料としては、一般に、単結晶基板上に磁性ガーネット単結晶膜をエピタキシャル成長させたものが用いられる。基板上に成長させる磁性ガーネット単結晶膜としては、所要のファラデー効果が得られるように大きなファラデー回転係数が望まれる。また、エピタキシャル成長によって良質の単結晶膜を成膜するためには、成膜温度から室温までの温度域において、基板単結晶と、成長する単結晶膜との間の格子定数差が極力小さいことが要求される。

【０００３】

磁性ガーネット単結晶膜のファラデー回転係数は、希土類成分の一部をビスマスで置換することにより著しく増加することが知られている。ビスマス置換量の増加は、同時に磁性ガーネット単結晶膜の格子定数の増加をもたらすため、成膜に用いる基板材料にも、より大きな格子定数が要求され、たとえばＣａ、Ｚｒ、Ｍｇ等を添加して格子定数を大きくしたガドリニウム・ガリウムガーネット（ＧＧＧ）が単結晶基板材料として用いられている（特許文献１、特公昭６０－４５

８３号公報参照）。

【０００４】

しかしながら、このＣａ、Ｚｒ、Ｍｇ等を添加したＧＧＧ単結晶基板上にビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を厚膜状に（たとえば２００μｍ以上の膜厚）に成長させようとした場合、成膜中および成膜後の基板や単結晶膜に反りや割れなどを生じやすく、成膜時および加工時の製造歩留り低下の原因となっている。

【０００５】

この問題を解消すべく、本発明者等は、室温から８５０℃までの温度領域で、結晶方位＜１１１＞に直交する面内の熱膨張係数がビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶に極めて近い値を有する特定組成のガーネット単結晶基板を提案している（特許文献２、特開平１０－１３９５９６号公報参照）。この単結晶基板を用いることにより、結晶欠陥や反り、割れなどが発生しない厚膜状のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長により形成させることができる。

【０００６】

しかしながら、この特定組成のガーネット単結晶基板は、ビスマス置換希土類鉄ガーネット（Ｂｉ－ＲＩＧ）単結晶膜を液相エピタキシャル成長させる際に析出溶媒質として用いられる酸化鉛フラックスに対して不安定であり、良質なビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶を得る歩留まりが悪いということが本発明者等により見出された。特に、ＮｂまたはＴａを含む基板組成でこの傾向は大きいことが判明した。

【０００７】

そこで、本発明者等は、フラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板の基板育成面に、フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層を形成した基板を開発し、先に出願している（特許文献３、ＰＣＴ／ＪＰ０２／０６２２３参照）。

【０００８】

ベース基板の結晶育成面にバッファ層を形成する手段としては、スパッタリン

グ法などの種々の薄膜形成法を適用することができる。しかしながら、従来では、薄膜形成法によりバッファ層を形成する際には、バッファ層の結晶品質を良好にするために、成膜時の基板温度を６００℃以上の高温にする必要があると考えられていた。そのために、基板の加熱および冷却に長時間（数時間～十数時間）を必要とすると共に、基板加熱のためのヒータとして高性能のヒータを用いる必要があり、製造工程時間の増大および製造装置の高額化など、製造コストの増大が問題となる。

【０００９】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、結晶欠陥や反り、割れ、剥離などが発生しない厚膜状の磁性ガーネット単結晶膜を、高品質で歩留まり良く、液相エピタキシャル成長により安定して、低コストで形成することができる磁性ガーネット単結晶膜形成用基板、光学素子およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

【００１０】

上記目的を達成するために、本発明の第１の観点に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法は、

磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を製造するための方法であって、

液相エピタキシャル成長させるために用いるフラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板を形成する工程と、

前記ベース基板の少なくとも結晶育成面に、前記フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層を形成する工程とを有し、

前記ベース基板に前記バッファ層を形成する際に、前記基板を積極的に加熱せずに前記ベース基板に前記バッファ層を形成することを特徴とする。

【００１１】

本発明の第２の観点に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法は、

磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を製造するための方法であって、

液相エピタキシャル成長させるために用いるフラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板を形成する工程と、

前記ベース基板の少なくとも結晶育成面に、前記フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層を形成する工程とを有し、

前記ベース基板に前記バッファ層を形成する際に、前記基板の温度を室温から６００°Ｃ未満の温度に管理して、前記ベース基板に前記バッファ層を形成することを特徴とする。

【００１２】

前記フラックスとしては、特に限定されないが、たとえば酸化鉛および／または酸化ビスマスを含有しているフラックスである。なお、本発明において、「フラックスに対して不安定」とは、フラックス中の溶質成分が、対象物（ベース基板またはバッファ層）を核として結晶化を開始する、いわゆる過飽和状態において、対象物を構成する材質の少なくとも一部がフラックスに対して溶出すること、および／またはフラックス成分の少なくとも一部が対象物に拡散することで、単結晶膜の液相エピタキシャル成長を阻害することを意味する。また、「フラックスに対して安定」とは、「フラックスに対して不安定」の逆の現象を意味する。

【００１３】

本発明によれば、液相エピタキシャル成長により形成する対象となる磁性ガーネット単結晶、たとえばビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶、に極めて近い熱膨張係数を有する特定組成のガーネット単結晶基板を選択し、その基板がフラックスに対して不安定であるとしても、安定して液相エピタキシャル成長を行うことができる。なぜなら、ベース基板の上には、フラックスに対して安定なバッファ層が形成してあるからである。

【００１４】

このため、本発明では、ファラデー回転子などの光学素子に用いられるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を、結晶欠陥や反り、割れ、剥離などの発生を抑制して、高品質で高製造歩留まりで液相エピタキシャル成長させることができる。すなわち、本発明によれば、比較的に厚膜（たとえば２００μｍ以上）で、大面積（たとえば直径３インチ以上）の磁性ガーネット単結晶膜を、液相エピタ

キシャル成長により得ることができる。

【００１５】

特に本発明では、バッファ層を形成する際に、基板を積極的に加熱せずに、あるいは加熱したとしても室温から６００°Ｃ未満、好ましくは室温～３００°Ｃ、特に好ましくは室温～１００°Ｃの温度に管理して、ベース基板にバッファ層を形成する。このため、本発明では、基板の加熱および冷却に要する時間を大幅に低減することができる。また、高性能なヒータを用いる必要がないので、新たな製造設備投資による製造コストの増大を低減することができる。

【００１６】

なお、基板を積極的に加熱しなくとも、良質なバッファ層を形成することができることは、本発明者等により初めて見出されたものである。基板を積極的に加熱しなくとも、スパッタリングなどの薄膜形成方法では、基板の温度は上昇するが、本発明において、この場合、基板を積極的に加熱していることにはならない。

【００１７】

好ましくは、前記ベース基板にバッファ層を形成した後、前記バッファ層を、６００～９００°Ｃの温度でアニール処理する。アニール処理の温度が低すぎる場合には、バッファ層の結晶化が不十分になり、良質のバッファ層を得ることが困難になる傾向にあり、温度が高すぎると、バッファ層の結晶品質が悪くなる傾向にある。

【００１８】

好ましくは、前記バッファ層は、スパッタリング法などの薄膜形成法により形成する。本発明者等は、ベース基板に対して、スパッタリング法などの薄膜形成法によりバッファ層を形成する際に、基板を積極的に加熱しなくても、後工程においてバッファ層をアニール処理することで、良質のバッファ層を形成することができることを見出した。

【００１９】

好ましくは、前記バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の雰囲気ガス（Ａｒなどの不活性ガス）中に、酸素（O_2）を３５体積％以下、さらに好ましくは１０～３０体積％で含ませる。酸素を全く含まない雰

囲気ガスでは、バッファ層の結晶品質が悪くなる傾向にあり、酸素の量が多すぎると、異常放電などが発生し、良質なバッファ層を得ることが困難になる傾向にある。

【００２０】

好ましくは、前記バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の入力電力を２～１０Ｗ／ｃｍ^2、さらに好ましくは３～６Ｗ／ｃｍ^{2}に制御する。この範囲に入力電力を制御することで、良質なバッファ膜を形成することができる。入力電力が小さすぎると成膜速度が遅くなり生産性が低下する傾向にあり、大きすぎると、ベース基板にダメージを与えて結晶性が低下すると共に、ターゲットの割れなどが発生する傾向にある。

【００２１】

好ましくは、前記ベース基板が、前記磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数とほぼ等しい熱膨張係数を有している。たとえば、０°Ｃ～１０００°Ｃの温度範囲において、前記ベース基板の熱膨張係数が、前記磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数に対して、±２×１０$^{-6}$／°Ｃ以下の範囲にある。

【００２２】

ベース基板の熱膨張係数を磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数と略等しくすることで、エピタキシャル成長後の膜が基板に対して剥離することやクラックや欠けなど（以下、「クラックなど」とも称する）の品質低下を有効に防止することができる。なぜなら、磁性ガーネット単結晶膜をエピタキシャル成長により形成する際には、温度が１０００°Ｃ近くまで上昇し、その後に室温に戻されるため、熱膨張係数が相違すると、エピタキシャル成長膜にクラックなどが発生しやすくなるからである。

【００２３】

なお、バッファ層の熱膨張係数は、必ずしも、磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数と略等しくする必要はない。なぜなら、バッファ層の膜厚は、ベース基板の厚みに対して極端に薄く、エピタキシャル成長膜に対する熱膨張差による影響が小さいからである。

【００２４】

好ましくは、前記ベース基板が、前記磁性ガーネット単結晶膜の格子定数とほぼ等しい格子定数を有している。たとえば前記ベース基板の格子定数が、前記磁性ガーネット単結晶膜の格子定数に対して、±０．０２Å以下の範囲にある。

【００２５】

ベース基板の格子定数を、磁性ガーネット単結晶膜の格子定数とほぼ等しくすることで、バッファ層の上に、磁性ガーネット単結晶膜を、液相エピタキシャル成長させやすくなる。

【００２６】

好ましくは、前記ベース基板が、ＮｂまたはＴａを含む。前記ベース基板に、ＮｂまたはＴａを含ませることで、ベース基板の熱膨張係数および／または格子定数を、前記磁性ガーネット単結晶膜の格子定数とほぼ等しくさせることが容易になる。ただし、前記ベース基板にＮｂまたはＴａを含ませると、フラックスに対する安定性が劣化する傾向にある。

【００２７】

好ましくは、前記バッファ層が、ＮｂおよびＴａを実質的に含まないガーネット系単結晶薄膜である。ＮｂおよびＴａを実質的に含まないガーネット系単結晶薄膜は、フラックスに対して比較的に安定だからである。

【００２８】

好ましくは、前記バッファ層は、

一般式$R_3M_5O_{12}$（ただし、Ｒは希土類金属の少なくとも１種、ＭはＧａ，Ｆｅから選ばれた１種）で表されるものであり、

あるいは、

Ｘ置換ガドリニウム･ガリウムガーネット（ただし、Ｘは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｒの少なくとも１種）である。

【００２９】

このような材質から成るバッファ層は、フラックスに対して比較的に安定であり、しかも、磁性ガーネット単結晶膜の格子定数に近い格子定数を持つので好ましい。

【００３０】

好ましくは、前記バッファ層の厚みが１～１００００ｎｍ、さらに好ましくは５～５０ｎｍであり、前記ベース基板の厚みが０．１～５㎜、さらに好ましくは０．２～２．０㎜である。バッファ層の厚みが薄すぎると、本発明の効果が小さく、厚すぎると、コスト高になると共に、熱膨張係数の違いなどからエピタキシャル成長膜に対してクラックなどの悪影響を与える傾向にある。また、ベース基板の厚みが薄すぎると、機械的強度が不足して取扱い作業性が悪くなる傾向にあり、厚すぎると、クラックなどの発生が増加する傾向にある。

【００３１】

本発明に係る磁性ガーネット単結晶膜の製造方法は、

本発明の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を用いて、前記バッファ層の上に、液相エピタキシャル成長法によって磁性ガーネット単結晶膜を成長させる工程を有する。

【００３２】

本発明に係る光学素子の製造方法は、

本発明の磁性ガーネット単結晶膜の製造方法を用いて、前記磁性ガーネット単結晶膜を形成した後、

前記ベース基板およびバッファ層を除去し、前記磁性ガーネット単結晶膜から成る光学素子を形成する工程を有する。

【００３３】

好ましくは、前記ベース基板およびバッファ層を除去し、

前記ベース基板の結晶育成面に形成された磁性ガーネット単結晶膜のみを残し、

前記磁性ガーネット単結晶膜から成る光学素子を形成する。

【００３４】

本発明では、ベース基板の結晶育成面のみでなく、その結晶育成面と交差する側面にも、バッファ層を形成しても良い。その場合には、ベース基板の側面にも、磁性ガーネット膜が形成されることになる。本発明において、ベース基板の側面に形成される磁性ガーネット膜は、ベース基板の結晶育成面に形成された磁性ガーネット単結晶膜に比較して、品質が劣るので、この部分を除去して光学素子として使用することが好ましい。

【００３５】

本発明に係る光学素子は、本発明の光学素子の製造方法により得られる。

図面の簡単な説明

【００３６】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図１Ａおよび図１Ｂは本発明の一実施形態に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造過程を示す概略断面図、図１Ｃは磁性ガーネット単結晶膜形成用基板に単結晶膜を形成する過程を示す概略断面図、

図２はスパッタリング装置の概略図、

図３は結晶成長を行うための装置の概略図、

図４は本発明の一実施例に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を用いて結晶成長させた場合の表面光学顕微鏡写真、

図５は本発明の他の実施形態に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板と、これを用いて成長した単結晶膜を示す断面図、

図６は図５に示す磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を用いて結晶成長させた場合の表面光学顕微鏡写真、

図７は本発明の比較例に係る磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の表面に単結晶膜を成膜した状態の表面ＳＥＭ像である。

発明を実施するための最良の態様

【００３７】

第１実施形態

図１Ｂに示すように、本実施形態における磁性ガーネット単結晶膜形成用基板２は、ベース基板１０と、このベース基板１０の結晶育成面に形成されたバッファ層１１とを有する。ベース基板１０は、図１Ｃに示すビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶からなる磁性ガーネット単結晶膜１２に極めて近い値の格子定数および熱膨張係数を有するが、酸化鉛フラックスに対して不安定である。バッファ層１１は、酸化鉛フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜で構成してある。

【００３８】

この基板２におけるバッファ層１１上に、図１Ｃに示すように、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜１２が液相エピタキシャル成長される。ベース基板１０は、バッファ層１１を介して磁性ガーネット単結晶膜１２を成長させるために、単結晶膜１２との格子整合性が良く、かつ線熱膨張係数が単結晶膜１２のそれに近い特性を有している。

【００３９】

ベース基板１０は、たとえば一般式$M1_xM2_yM3_zO_{12}$で示される非磁性ガーネット系単結晶で構成してある。この一般式において、M1は、たとえばＣａ、Ｓｒ、ＣｄおよびＭｎの中から選ばれる金属である。M1は、価数２＋で安定に存在し、配位数８を取ることができ、この状態でのイオン半径が０．０９６～０．１２６ｎｍの範囲にあるものが好ましい。M2は、たとえばＮｂ、ＴａおよびＳｂの中から選ばれる金属である。Ｍ２は、価数５＋で安定に存在し、配位数６を取ることができ、この状態でのイオン半径が０．０６０～０．０６４ｎｍの範囲にあるものが好ましい。M3は、たとえばＧａ、Ａｌ、Ｆｅ、Ｇｅ、ＳｉおよびＶの中から選ばれる金属である。Ｍ３は、価数３＋、４＋または５＋で安定に存在し、配位数４を取ることができ、この状態でのイオン半径が０．０２６～０．０４９ｎｍの範囲にあるものが好ましい。なお、これらのイオン半径は、シャノン（Ｒ．Ｄ．Ｓｈａｎｎｏｎ）により定められた有効イオン半径の値である。これらのM1、M2およびM3は、それぞれ単独の金属であってもよいし、また２種以上の金属の組み合せであってもよい。

【００４０】

さらに、M1の金属は、価数および格子定数を調整するために、必要に応じ、５０アトミック％未満の範囲内でその一部を、その組成においてＣａまたはＳｒと置換可能な金属M4で置換しても良い。Ｍ４としては、たとえばＣｄ、Ｍｎ、Ｋ、Ｎａ、Ｌｉ、Ｐｂ、Ｂａ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｃｏ、希土類金属およびＢｉの中から選ばれた少なくとも１種、好ましくは配位数８を取り得るものであることが好ましい。

【００４１】

また、M2は、M1の場合と同じように、５０アトミック％未満の範囲で、その

一部を、その組成において、Ｎｂ、ＴａまたはＳｂと置換可能な金属M5で置換しても良い。Ｍ５としては、たとえばＺｎ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｃｒ、Ｃｏ、Ｇａ、Ｆｅ、Ａｌ、Ｖ、Ｓｃ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、ＳｉおよびＳｎの中から選ばれた少なくとも１種、好ましくは配位数６を取りうるものが例示される。

【００４２】

このような組成の単結晶基板は、熱膨張係数が、成長されるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶の熱膨張係数に近似し、また、この単結晶との格子整合性が良好である。特に、前記の一般式において、ｘが２．９８～３．０２、ｙが１．６７～１．７２およびｚが３．１５～３．２１の範囲の数であるものが好適である。

【００４３】

このような組成のベース基板１０の熱膨張係数は、室温～８５０℃において、１．０２×１０$^{-5}$／℃～１．０７×１０$^{-5}$／℃程度であり、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の同じ温度範囲の線熱膨張係数１．０９×１０$^{-5}$／℃～１．１６×１０$^{-5}$／℃に非常に近似している。

【００４４】

また、このベース基板１０の厚さについては特に制限はないが、膜厚が２００μｍ以上の厚膜のビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を成膜する場合には、成膜時における基板および単結晶膜の割れや反りなどの発生が抑制され、品質の良好な単結晶膜が得られる点で、厚さ１．５ｍｍ以下にするのが良い。ベース基板の厚さが１．５ｍｍを超えると、厚さの増加に伴い、基板と単結晶膜の界面近傍でクラックの発生が増加する傾向がみられる。また、単結晶基板１０の厚さがあまり薄すぎると機械的強度が小さくなり取扱い性が悪くなるので、厚さ０．１ｍｍ以上のものが好ましい。

【００４５】

単結晶基板１０上に形成されるバッファ層１１は、ガーネット系単結晶薄膜で構成してある。このガーネット系単結晶薄膜としては、

一般式$R_3M_5O_{12}$（ただし、Ｒは希土類金属の少なくとも１種、ＭはＧａ，Ｆｅから選ばれた１種）で表されるものであり、

あるいは、

X置換ガドリニウム・ガリウムガーネット（ただし、Xは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｒの少なくとも１種）などが例示される。

【００４６】

これらの中でも、ネオジウム・ガリウムガーネット、サマリウム・ガリウムガーネット、ガドリニウム・ガリウムガーネット、およびX置換ガドリニウム・ガリウムガーネット（ただし、Xは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｒの少なくとも１種）から選ばれた１種を用いることが好ましいが、酸化鉛フラックスに対して安定なガーネット系材料であれば、これに限定されることはない。

【００４７】

本発明の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板におけるベース基板１０の製造方法については特に制限はなく、従来のＧＧＧ単結晶基板などの製造において慣用されている方法を採用することができる。

【００４８】

たとえば、まず、前述の一般式におけるM1で示される金属、M2で示される金属、およびM3で示される金属の中から、それぞれ１種または２種以上選ばれた金属と、場合により用いられるM4で示される金属およびM5で示される金属の中から、それぞれ１種または２種以上選ばれた金属とを、それぞれ所定の割合で含有する均質な溶融混合物を調製する。次いで、この溶融混合物中に、たとえば長軸方向が＜１１１＞であるＧＧＧ種子結晶などを液面に対して垂直に浸漬し、ゆっくり回転させながら引き上げることにより、多結晶体を形成させる。

【００４９】

この多結晶体にはクラックが多数存在するので、その中からクラックのない単結晶部分を選択し、結晶方位を確認したのち、種子結晶として、再度、上記溶融混合物中に、結晶方位＜１１１＞が液面に対して垂直になるように浸漬し、ゆっくり回転させながら引き上げることにより、クラックの存在しない単結晶を形成させる。次に、この単結晶を成長方向と垂直に所定の厚さに切断し、両面を鏡面研磨したのち、たとえば熱リン酸などでエッチング処理し、図１Ａに示すベース基板１０が得られる。

【００５０】

このようにして得られたベース基板１０上に、本実施形態では、スパッタリング法、ＣＶＤ法、パルスレーザ蒸着法、またはその他の薄膜成膜技術により、図１Ｂに示すように、前述した組成のガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層１１を成膜する。なお、ベース基板１０の結晶育成面は、バッファ層１１の形成前に研磨処理などにより平坦化することが好ましい。

【００５１】

バッファ層１１をスパッタリング法により成膜する場合には、たとえば図２に示すスパッタリング装置３０が用いられる。このスパッタリング装置３０は、チャンバ３２と、チャンバ３２の内部に保持されるターゲット３４と、ターゲット３４に対向してチャンバ内に配置されるベース基板１０を保持する保持機構３５とを有する。ターゲット３４には、電源３６から高周波高電圧が印加されるようになっている。チャンバ３２内には、パイプ３８を通してスパッタガスが導入され、チャンバ３２の内部は、排気口４０に接続してある真空ポンプなどにより所定の真空度に保たれるようになっている。

【００５２】

本実施形態では、スパッタリング時には、チャンバ３２の内部は、０．１～１０Ｐａ、好ましくは０．５～３Ｐａに保たれ、ターゲット３４には、電源３６より、２～１０Ｗ／ｃｍ^2、さらに好ましくは３～６Ｗ／ｃｍ^{2}の入力電力が印加される。この範囲に入力電力を制御することで、良質なバッファ膜を形成することができる。

【００５３】

また、チャンバ３２の内部には、パイプ３８を通して、Ａｒなどの不活性ガス中に、酸素（O_2）を３５体積％以下、さらに好ましくは１０～３０体積％で含ませたスパッタガスが導入される。酸素を全く含まないスパッタガス（雰囲気ガス）では、バッファ層１１の結晶品質が悪くなる傾向にあり、酸素の量が多すぎると、異常放電などが発生し、良質なバッファ層１１を得ることが困難になる傾向にある。

【００５４】

本実施形態では、スパッタリングに際して、保持機構３５によりベース基板１０を積極的に加熱しない。なお、スパッタリング処理の影響で基板１０の温度が、時間と共に上昇するが、結果として、基板１０の温度は、室温から６００°Ｃ未満、好ましくは室温～３００°Ｃ、特に好ましくは室温～１００°Ｃの温度に管理される。

【００５５】

このようなスパッタリング処理によりベース基板１０の上に形成されるバッファ層１１の厚みは、好ましくは１～１００００ｎｍ、さらに好ましくは５～５０ｎｍの範囲にある。これらのバッファ層１１の厚みが薄すぎると、本発明の効果が小さく、厚すぎると、コスト高になると共に、熱膨張係数の違いなどからエピタキシャル成長膜に対してクラックなどの悪影響を与える傾向にある。

【００５６】

このように構成してある磁性ガーネット単結晶膜形成用基板２を用い、液相エピタキシャル成長法によって、図１Ｃに示すように、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜から成る磁性ガーネット単結晶膜１２が形成される。

【００５７】

この磁性ガーネット単結晶膜１２を構成するビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の組成は、たとえば、一般式$Bi_mR_{3-m}Fe_{5-n}MnO_{12}$（式中のＲは、希土類金属の少なくとも１種、ＭはＧａ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｔｉ、ＧｅおよびＭｇの中から選ばれた少なくとも１種の金属であり、ｍおよびｎは、０＜ｍ＜３．０、０≦ｎ≦１．５の範囲である）で表わされる。

【００５８】

この一般式において、Ｒで示される希土類金属としては、たとえばＹ、Ｌａ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕなどが挙げられ、これらは１種含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。

【００５９】

この単結晶においては、Ｒで示される希土類金属の一部はビスマスで置換されており、このビスマスによる置換の割合はｍで表わされ、このｍの値は、０＜ｍ

＜３．０の範囲であるが、特に０．５～１．５の範囲にある場合、単結晶の熱膨張係数と単結晶基板の線熱膨張係数とが極めて近似したものになるので、有利である。また、MはＦｅと置換可能な非磁性金属元素で、Ｇａ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｍｇであり、これらは１種含まれていてもよく、２種以上含まれていてもよい。この非磁性金属元素のＦｅとの置換の割合ｎは０～１．５の範囲で選ばれる。

【００６０】

液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させるには、たとえば、まず、（１）酸化ビスマスと、（２）少なくとも１種の希土類金属酸化物と、（３）酸化鉄と、（４）場合により用いられるＧａ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｓｉ、Ｔｉ、ＧｅおよびＭｇの中から選ばれた少なくとも１種の金属の酸化物とを、それぞれ所定の割合で含有する均質な溶融混合物を調製する。析出用溶質としては、通常、主要構成成分として酸化鉛が用いられるが、酸化ビスマスなどのその他の析出用媒質であっても良い。また、所望に応じ、結晶成長向上剤として、酸化ホウ素などを含有させてもよい。

【００６１】

次に、この溶融混合物（図３に示す坩堝２０内の溶質フラックス２２）中に、本発明の基板２を浸漬することにより、基板２におけるバッファ層１１の表面に、溶融混合物から単結晶をエピタキシャル成長させて、磁性ガーネット単結晶膜１２を成膜する。この際の溶融混合物の温度は、原料混合物の組成などにより異なるが、通常は６００～１０００℃の範囲で選ばれる。また、基板２は、溶融混合物中に静置してエピタキシャル成長させてもよいし、図２に示す回転軸２４により適当に回転させながらエピタキシャル成長させてもよい。基板２を回転させる場合、その回転数は１０～２００ｒｐｍ程度が有利である。また、成膜速度は、通常０．０８～０．８μｍ／分程度である。浸漬時間は、成膜速度および所望の膜厚などにより異なり、一概に定めることはできないが、通常は、１０～１００時間程度である。

【００６２】

エピタキシャル成長終了後、基板２を溶融混合物から引き上げ、付着している

溶融混合物を十分に振り切ったのち、室温まで冷却する。次いで、希硝酸などの鉱酸水溶液中に浸漬して、形成した単結晶膜表面に付着している溶融混合物の固化物を取り除いたのち、水洗、乾燥する。このようにして、基板２上に形成されるビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶から成る磁性ガーネット単結晶膜１２の厚さは、通常１００～１０００μｍの範囲である。また、その熱膨張係数は、室温～８５０℃において、１．０×１０$^{-5}$／℃～１．２×１０$^{-5}$／℃程度である。

【００６３】

このようにして、基板２上に形成されたビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜の結晶構造および組成は、それぞれＸ線回折および蛍光Ｘ線による組成分析などにより同定することができる。また、この単結晶膜１２の性能は、単結晶膜１２から基板２（ベース基板１０＋バッファ層１１）を研磨加工などで除去し、その後、単結晶膜１２の両面を研磨加工処理したのち、その両面に無反射膜を設け、ファラデー回転係数、透過損失および温度特性などを求めることにより、評価することができる。

【００６４】

第２実施形態

図５に示すように、本実施形態では、ベース基板１０の底面（結晶育成面）１０ａのみでなく、その側面１０ｂの全周にも、バッファ層１１を連続して形成する。その他の構成および作用は、第１実施形態と同様なので、その詳細な説明は省略する。

【００６５】

本実施形態では、バッファ層１１は、ベース基板１０の底面１０ａに形成される底面バッファ層１１ａと、ベース基板１０の側面１０ｂに形成される側面バッファ層（側面保護膜）１１ｂとから構成される。

【００６６】

本実施形態では、バッファ層１１は、ベース基板１０の底面１０ａのみでなく、ベース基板１０の側面１０ｂにも形成する。そのため、本実施形態では、ベース基板１０の底面１０ａのみならず、側面１０ｂも研磨し、側面１０ｂにもバッファ層１１が形成される条件で成膜を行う。たとえばスパッタリング法を採用する

場合には、成膜圧力を０．１～１０Ｐａ、好ましくは１～３Ｐａにすることで、ベース基板１０の底面１０ａのみならず、側面１０ｂにも側面保護膜１１ｂが形成される。あるいはＭＯＣＶＤ法を採用すれば、一般的な成膜条件で、ベース基板１０の底面１０ａのみならず、側面１０ｂにも側面バッファ層１１ｂが形成される。

【００６７】

本実施形態では、ベース基板１０の底面１０ａに形成される底面バッファ層１１ａの材質と、ベース基板１０の側面１０ｂに形成される側面バッファ層１１ｂの材質とは、異なっていても良いが、同じでも良い。ただし、これらのバッファ層１１ａおよび１１ｂは、同時に形成することが好ましい。その方が、バッファ層１１の形成工程を削減することができる。

【００６８】

なお、側面バッファ層１１ｂは、底面バッファ層１１ａに比較して、その膜質が悪くても良い。側面バッファ層１１ｂの表面に形成されることになる側面育成膜１２ｂは、後工程により除去されても良い部分だからである。たとえば、底面バッファ層１０ａのみは、第１実施形態に示すスパッタリング法により成膜し、側面バッファ層１１ｂは、ゾルゲル法などの化学溶液法を採用して形成しても良い。または、筆やスプレーなどを用いて、側面バッファ層（側面保護膜）１１ｂの形成のための溶液を塗布しても良い。

【００６９】

この実施形態では、底面バッファ層１１ａの厚みと、側面バッファ層１１ｂの厚みとは、同じでも異なっていても良い。ただし、これらのバッファ層１１ａおよび１１ｂの厚みは、好ましくは１～１００００ｎｍ、さらに好ましくは５～５０ｎｍの範囲にある。これらのバッファ層１１ａおよび１１ｂの厚みが薄すぎると、本発明の効果が小さく、厚すぎると、コスト高になると共に、熱膨張係数の違いなどからエピタキシャル成長膜に対してクラックなどの悪影響を与える傾向にある。

【００７０】

このように構成してある磁性ガーネット単結晶膜形成用基板２を用い、液相エ

ピタキシャル成長法によって、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜から成る磁性ガーネット単結晶膜１２が形成される。本実施形態では、磁性ガーネット単結晶膜形成用基板２の底面に単結晶膜が形成されるのみでなく、側面にも、側面育成膜（単結晶膜であるとは限らない）１２ｂが形成される。ただし、基板２の側面に形成される側面育成膜１２ｂは、底面に形成される底面単結晶膜１２ａよりも一般的に膜質が悪く、後で除去される。

【００７１】

本実施形態において、単結晶膜１２を光学素子として用いる場合には、基板２の側面に形成された側面育成膜１２ｂは研磨加工などにより除去し、基板２の底面に形成された単結晶膜１２ａのみで光学素子を形成することが好ましい。

【００７２】

特に本実施形態では、バッファ層１１が、ベース基板１０における結晶育成面の他に、結晶育成面と交差するベース基板の側面にも形成してあるので、ベース基板１０の側面がフラックスと反応せず、磁性ガーネット単結晶膜１２の品質が向上し、製造歩留まりも向上する。

【００７３】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されず、本発明の範囲内で種々に改変することができる。たとえば、図５に示す実施形態では、ベース基板１０の底面１０ａおよび側面１０ｂにのみバッファ層１１を形成したが、本発明では、ベース基板１０の上面１０ｃを含めて、ベース基板１０の全周面にバッファ層１１を形成しても良い。

【００７４】

【実施例】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【００７５】

実施例１

溶融液の組成が$Ca_3Nb_{1.7}Ga_{3.2}O_{12}$となるように、$CaCO_3$、$Nb_2O_5$および$Ga_2O_3$を秤量して、大気中１３５０°Ｃで焼成し、ガーネット単相を確

認した後、イリジウムルツボ中に仕込み、窒素ガス９８容量％と酸素ガス２容量％との混合ガス雰囲気中で、高周波誘導により約１４５０℃に加熱して溶融させた。その後、この溶融液に長軸方向が＜１１１＞である５ｍｍ角柱状の上記組成の種子結晶を液面に対し垂直に浸漬し、これを２０ｒｐｍの回転下に３ｍｍ／時の速度で引き上げたところ、全体にクラックの全く存在しない透明な単結晶が得られた。

【００７６】

次に、この結晶の上部と下部から各約１ｇの試料を切出し、蛍光Ｘ線分析装置で各成分金属元素について定量分析を行ったところ、結晶上部および結晶下部共に、$Ca_3Nb_{1.7}Ga_{3.2}O_{12}$（ＣＮＧＧ）の組成を有することが確認された。

【００７７】

得られた単結晶を、成長方向と垂直に所定の厚さに切断し、両面を鏡面研磨したのち、熱リン酸でエッチング処理して、ＣＮＧＧ単結晶基板（ベース基板１０）を作製した。この単結晶基板の室温～８５０℃における熱膨張係数（α）は１．０７×10^{-5}／℃であった。このＣＮＧＧ単結晶基板の厚みは、０．６㎜であった。

【００７８】

このＣＮＧＧ単結晶基板の結晶育成面に、スパッタリング法で、$Nd_3Ga_5O_{12}$（ＮＧＧ）薄膜（バッファ層１１）を形成した。具体的には、ＮＧＧ焼結体をターゲットとして用い、下記の成膜条件でスパッタリング成膜を行い、その後にアニール処理を行った。

【００７９】

（スパッタリング成膜条件）

基板温度：２０°Ｃ（加熱せずに室温）、

入力電力：３．７Ｗ／cm^2

雰囲気：$Ar+O_2$（１０容積%）、１Ｐａ、

成膜時間：３０分、

バッファ層１１の膜厚：５０ｎｍ。

【００８０】

（アニール処理）

雰囲気：O_2、１ａｔｍ、

温度：８００°Ｃ

時間：３０分。

【００８１】

このようにして得られたＮＧＧ膜の蛍光Ｘ線による組成分析を行ったところ、ほぼ化学量論組成の$Nd_3Ga_5O_{12}$（ＮＧＧ）薄膜が得られていることが確認できた。また、ＮＧＧ膜の結晶性を調べるために、Ｘ線逆格子空間マッピング法により、ＣＮＧＧ基板のピーク位置と、ＮＧＧ膜のピーク位置とを調べたところ、これらのピーク位置が近接しており、しかも、ＮＧＧ膜のピーク幅（ロッキングカーブ半価幅）も０．０３°と小さく、非常に良質な結晶品質であることが確認できた。

【００８２】

このようにして得られたＮＧＧ膜付きＣＮＧＧ基板（基板２）を用いて、液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成した。具体的には、白金製ルツボに、Ho_2O_3を５．７４７ｇ、Gd_2O_3を６．７２４ｇ、B_2O_3を４３．２１ｇ、Fe_2O_3を１２６．８４ｇ、ＰｂＯを９８９．６ｇ、Bi_2O_3を８２６．４ｇ入れ、約１０００℃で溶融し、かきまぜて均質化したのち、１２０℃／ｈｒの速度で降温して、８３２℃の過飽和状態を保持した。次いで、この溶融液中に、上述の方法で得られた基板２を浸漬し、１００ｒｐｍで基板を回転させながら、単結晶膜を４０時間液相エピタキシャル成長させ、基板２の底面（結晶育成面）に膜厚約４５０μｍのビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜１２を形成させた。

【００８３】

この基板２の底面に形成された単結晶膜１２の組成を、蛍光Ｘ線法により分析したところ、$Bi_{1.1}Gd_{1.1}Ho_{0.8}Fe_{5.0}O_{12}$（Ｂｉ－ＲＩＧ）であることが確認できた。この単結晶膜１２の表面を光学顕微鏡写真で撮影した結果を図４に示す。

【００８４】

これらの結果から、表面が平滑で緻密な良質の、ほぼ化学量論組成のＢｉ－ＲＩＧ単結晶膜を、クラックや剥離などを発生させることなくエピタキシャル成長させることができることが確認できた。また、図４に示す写真から、表面欠陥（エッチピット／図４に示す黒点）密度を、面積比で調べたところ、０．１６％であり、欠陥が少ないことが確認できた。

【００８５】

また、この単結晶膜の格子定数と、ベース基板であるＣＮＧＧ基板との格子定数の差異を測定したところ、０．００９Åであり、±０．０２Å以内であることが確認できた。なお、この単結晶膜の格子定数と、バッファ層であるＮＧＧ薄膜との格子定数の差異を測定したところ、０．００７Åであった。格子定数の測定は、Ｘ線回折法により行った。

【００８６】

また、この単結晶膜１２から、基板２（ベース基板１０とバッファ層１１）を研磨加工により除去し、単結晶膜１２の両面を研磨加工し、その両面にSiO_2またはTa_2O_5から成る無反射膜を付けて、波長１．５５μｍのファラデー回転角、ファラデー回転角４５ｄｅｇでの透過損失および温度特性を評価したところ、ファラデー回転係数は０．１２５ｄｅｇ／μｍ、透過損失は０．０５ｄＢ、温度特性は－０．０６５ｄｅｇ／℃であった。いずれも、光アイソレータの光学特性として満足できるレベルであった。

【００８７】

なお、ファラデー回転角は波長１．５５μｍの偏光したレーザー光を単結晶膜に入射させ、出射した光の偏光面の角度を測定し求めた。透過損失は単結晶膜を透過した波長１．５５μｍのレーザー光強度と単結晶膜のない状態の光強度の差より求めた。温度特性は試料の温度を－４０℃から８５℃まで変化させて回転角を測定し、その測定値より算出した。

【００８８】

さらに、この単結晶膜の室温～８５０℃における熱膨張係数（α）は、１．１０×10^{-5}／℃であった。ベース基板と単結晶膜との熱膨張係数の差異は、０．０３×10^{-5}／℃であった。また、得られた単結晶膜にはクラックの発生は認め

られなかった。

【００８９】

実施例２

ベース基板にバッファ層を形成した後、バッファ層を、６００°Ｃおよび９００°Ｃの温度でアニール処理した以外は、実施例１と同様にして、ベース基板としてのＣＮＧＧ基板の表面に、バッファ層としてのＮＧＧ膜を形成した。

【００９０】

実施例１と同様にしてＮＧＧ膜のピーク幅（ロッキングカーブ半価幅）を調べたところ、６００°Ｃのアニール条件では、ピークが検出できず、９００°Ｃのアニール条件では、０．１～０．２°となった。アニール処理の温度が低すぎる場合には、バッファ層の結晶化が不十分になり、良質のバッファ層を得ることが困難になる傾向にあり、温度が高すぎると、バッファ層の結晶品質が悪くなる傾向にあることが確認された。

【００９１】

実施例３

バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の雰囲気ガス（Ａｒなどの不活性ガス）中の酸素（O_2）の体積％を、０体積％、２０体積％、３０体積％、３５体積％と変化させた以外は、実施例１と同様にして、ベース基板としてのＣＮＧＧ基板の表面に、バッファ層としてのＮＧＧ膜を形成した。

【００９２】

実施例１と同様にしてＮＧＧ膜のピーク幅（ロッキングカーブ半価幅）を調べたところ、０体積％の条件では、０．２°となり、２０体積％の条件では、０．０３°となり、３０体積％の条件では、０．０３°となり、３５体積％の条件では、０．１°となった。

【００９３】

これらの結果から、酸素を全く含まない雰囲気ガスでは、バッファ層の結晶品質が悪くなる傾向にあり、酸素の量が多すぎると、異常放電などが発生し、良質なバッファ層を得ることが困難になる傾向にあることが確認できた。

【００９４】

実施例４

バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の入力電力を２、６、８、１０Ｗ／ｃｍ^{2}と変化させた以外は、実施例１と同様にして、ベース基板としてのＣＮＧＧ基板の表面に、バッファ層としてのＮＧＧ膜を形成した。

【００９５】

実施例１と同様にしてＮＧＧ膜のピーク幅（ロッキングカーブ半価幅）を調べたところ、２Ｗ／ｃｍ^{2}の条件では、０．０３°となり、６Ｗ／ｃｍ^{2}の条件では、０．１５°となり、８Ｗ／ｃｍ^{2}の条件では、０．３°となり、１０Ｗ／ｃｍ^{2}の条件では、０．４°となった。

【００９６】

これらの結果から、スパッタリング時の入力電力は、２～１０Ｗ／ｃｍ^2、さらに好ましくは３～６Ｗ／ｃｍ^{2}に制御することで、良質なバッファ膜を形成することができることが確認できた。入力電力が小さすぎると成膜速度が遅くなり生産性が低下する傾向にあり、大きすぎると、ベース基板にダメージを与えて結晶性が低下すると共に、ターゲットの割れなどが発生する傾向にあることも確認できた。

【００９７】

実施例５

前記実施例１と同様な手法で、ＣＮＧＧ単結晶基板を作製した。

このＣＮＧＧ単結晶基板（ベース基板１０）の底面に、パルスレーザ蒸着法で、$Gd_{2.65}Ca_{0.35}Ga_{4.05}Mg_{0.3}Zr_{0.65}O_{12}$（ＧＣＧＭＺＧ）薄膜（バッファ層１１）を形成した。具体的には、ＧＣＧＭＺＧ単結晶ターゲットにＫｒＦエキシマレーザを照射レーザ密度２．０Ｊ／ｃｍ^{2}で照射し、基板温度２０℃に保持されたＣＮＧＧ基板の底面に、酸素分圧１Ｐａ、照射時間５分の条件で、膜厚が約１０ｎｍのＧＣＧＭＺＧ薄膜を形成した。その後に、実施例１と同じ条件でアニール処理を行った。このＧＣＧＭＺＧ薄膜の蛍光Ｘ線分析を行ったところ、ターゲットと同組成のＧＣＧＭＺＧであることが確認された。

【００９８】

このようにして得られたＧＣＧＭＺＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を用い、実施例１と同様な液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成した。得られた単結晶膜にはクラックの発生は認められなかった。

【００９９】

実施例６

前記実施例１と同様な手法で、ＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を作製した。このＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を用いて、液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成した。

【０１００】

具体的には、白金製ルツボに、Tb_4O_7を１２．４３１ｇ、Yb_2O_3を１．４６４ｇ、B_2O_3を４３．２１ｇ、Fe_2O_3を１２１．５６ｇ、ＰｂＯを９８９．６ｇ、Bi_2O_3を８２６．４ｇ入れ、約１０００℃で溶解し、かきまぜて均質化したのち、１２０℃/ｈｒの速度で降温して、８４０℃の過飽和状態を保持した。次いで、この溶液中に、基板厚０．６ｍｍのＣＮＧＧ基板の底面に２５０ｎｍのＮＧＧ薄膜を形成してなる単結晶基板材料を浸漬し、１００ｒｐｍで基板を回転させながら、単結晶膜を４３時間液相エピタキシャル成長させ、基板の底面に膜厚５６０μｍのビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。

【０１０１】

得られた単結晶膜および単結晶基板の両方とも、クラックの発生は認められなかった。この単結晶膜の組成を蛍光Ｘ線法により分析したところ、$Bi_{1.0}Tb_{1.9}Yb_{0.1}Fe_{5.0}O_{12}$であることが確認できた。

【０１０２】

また、この単結晶膜の格子定数と、ベース基板であるＣＮＧＧ基板との格子定数の差異を測定したところ、０．００５Åであり、±０．０２Å以内であることが確認できた。なお、この単結晶膜の格子定数と、バッファ層であるＮＧＧ薄膜との格子定数の差異を測定したところ、０．００４Åであった。

【０１０３】

また、この単結晶膜について、実施例１と同様にして、波長１．５５μｍのファラデー回転角、ファラデー回転角４５度での透過損失および温度特性を評価したところ、ファラデー回転係数は０．０９０deg/μｍ、透過損失は０．１５ｄＢ、温度特性は－０．０４５ｄｅｇ/℃であった。さらに、この単結晶膜の熱膨張係数は１．０９×１０$^{-5}$/℃であった。ベース基板と単結晶膜との熱膨張係数の差異は、０．０２×１０$^{-5}$／℃であった。また、得られた単結晶膜にはクラックの発生は認められなかった。

【０１０４】

実施例７

前記実施例１と同様な手法で、ＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を作製した。このＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を用いて、液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成した。

【０１０５】

具体的には、白金製ルツボに、Gd_2O_3を７．６５３ｇ、Yb_2O_3を６．７７８ｇ、B_2O_3を４３．２１ｇ、Fe_2O_3を１１３．２ｇ、Ga_2O_3を１９．０２ｇ、Al_2O_3を３．３５ｇ、ＰｂＯを８６９．７ｇ、Bi_2O_3を９４６．３ｇ入れ、約１０００℃で溶解し、かきまぜて均質化したのち、１２０℃/ｈｒの速度で降温して、８２９℃の過飽和状態を保持した。次いで、この溶液中に、基板厚０．６ｍｍのＣＮＧＧ基板の底面に２５０ｎｍのＮＧＧ薄膜を形成してなる単結晶基板材料を浸漬し、１００ｒｐｍで基板を回転させながら、単結晶膜を４３時間液相エピタキシャル成長させ、基板の底面に膜厚５２０μｍのビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成させた。

【０１０６】

得られた単結晶膜および単結晶基板の両方とも、クラックの発生は認められなかった。この単結晶膜の組成を蛍光Ｘ線法により分析したところ、$Bi_{1.3}Gd_{1.2}Yb_{0.5}Fe_{4.2}Ga_{0.6}Al_{0.2}O_{12}$であった。

【０１０７】

また、この単結晶膜の格子定数と、ベース基板であるＣＮＧＧ基板との格子定数の差異を測定したところ、０．０１４Åであり、±０．０２Å以内であること

が確認できた。なお、この単結晶膜の格子定数と、バッファ層であるＮＧＧ薄膜との格子定数の差異を測定したところ、０．０１３Åであった。

【０１０８】

また、この単結晶膜を、実施例１と同様にして、波長１．５５μｍのファラデー回転角、ファラデー回転角４５度での透過損失および温度特性を評価したところ、ファラデー回転係数は０．１１３deg/μｍ、透過損失は０．０５dB、温度特性は－０．０９５ｄｅｇ/℃であった。さらにこの単結晶膜の熱膨張係数は１．０５×１０$^{-5}$/℃であった。ベース基板と単結晶膜との熱膨張係数の差異は、０．０２×１０$^{-5}$／℃であった。また、得られた単結晶膜にはクラックの発生は認められなかった。

【０１０９】

実施例８

ベース基板としてのＣＮＧＧ基板に対してバッファ層としてのＮＧＧ膜をスパッタリング法により形成する際に、チャンバ内の圧力を３Ｐａと変化させ、図５に示すように、ベース基板としてのＣＮＧＧ基板の側面にもバッファ層を形成した以外は、実施例１と同様にしてＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を作製した。このＮＧＧ薄膜付きＣＮＧＧ単結晶基板を用いて、実施例１と同様にして、液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜を形成した。

【０１１０】

その単結晶膜の表面を光学顕微鏡で撮影した結果を図６に示す。図６に示す結果から、表面欠陥（エッチピット／図６に示す黒点）密度を、面積比で調べたところ、０．０４％であった。図６に示す結果は、図４に示す結果より、欠陥密度が低下することが確認できた。

【０１１１】

比較例１

実施例１と同様な手法で、ＣＮＧＧ単結晶基板を作製し、その上に酸化鉛に対して安定な単結晶薄膜から成るバッファ層を全く形成することなく、実施例１と同様な液相エピタキシャル成長法により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結

晶膜を形成した。

【０１１２】

図７は、実験後の基板の表面ＳＥＭ画像であり、表面がかなりエッチングされていることが確認された。また、蛍光Ｘ線分析により、ビスマス置換希土類鉄ガーネット単結晶膜が形成されていないことが分かった。

【０１１３】

以上述べた実施形態および実施例は全て本発明を例示的に示すものであって限定的に示すものではなく、本発明は他の種々の変形態様および変更態様で実施することができる。

発明の効果

【０１１４】

以上説明してきたように、本発明によれば、結晶欠陥や反り、割れ、剥離などが発生しない厚膜状の磁性ガーネット単結晶膜を、高品質で歩留まり良く、液相エピタキシャル成長により安定して、低コストで形成することができる磁性ガーネット単結晶膜形成用基板、光学素子およびその製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1．磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を製造するための方法であって、

液相エピタキシャル成長させるために用いるフラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板を形成する工程と、

前記ベース基板の少なくとも結晶育成面に、前記フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層を形成する工程とを有し、

前記ベース基板に前記バッファ層を形成する際に、前記基板を積極的に加熱せずに前記ベース基板に前記バッファ層を形成することを特徴とする磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

2．磁性ガーネット単結晶膜を液相エピタキシャル成長させるための磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を製造するための方法であって、

液相エピタキシャル成長させるために用いるフラックスに対して不安定なガーネット系単結晶から成るベース基板を形成する工程と、

前記ベース基板の少なくとも結晶育成面に、前記フラックスに対して安定なガーネット系単結晶薄膜から成るバッファ層を形成する工程とを有し、

前記ベース基板に前記バッファ層を形成する際に、前記基板の温度を室温から６００°Ｃ未満の温度に管理して、前記ベース基板に前記バッファ層を形成することを特徴とする磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

3．前記ベース基板にバッファ層を形成した後、前記バッファ層を、６００～９００°Ｃの温度でアニール処理することを特徴とする請求項１または２に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

4． 前記バッファ層を薄膜形成法により形成することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

5． 前記バッファ層をスパッタリング法により形成することを特徴とする請

求項４に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

６．　前記バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の雰囲気ガス中に、酸素を３０体積%以下で含ませることを特徴とする請求項５に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

７．　前記バッファ層をスパッタリング法により形成する際に、スパッタリング時の入力電力を２～１０W／ｃｍ^{2}に制御することを特徴とする請求項５または６に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

８．　前記フラックスの主成分として酸化鉛および／または酸化ビスマスを含有しているフラックスを用いることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

９．　前記ベース基板が、前記磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数とほぼ等しい熱膨張係数を有していることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

10.　０°Ｃ～１０００°Ｃの温度範囲において、前記ベース基板の熱膨張係数が、前記磁性ガーネット単結晶膜の熱膨張係数に対して、±２×１０$^{-6}$／°Ｃ以下の範囲にあることを特徴とする請求項９に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

11.　前記ベース基板が、前記磁性ガーネット単結晶膜の格子定数とほぼ等しい格子定数を有していることを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

12.　前記ベース基板の格子定数が、前記磁性ガーネット単結晶膜の格子定数に対して、±０．０２Å以下の範囲にあることを特徴とする請求項１１に記載の磁

性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

13. 前記ベース基板が、ＮｂまたはＴａを含むことを特徴とする請求項１～１２のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

14. 前記バッファ層が、ＮｂおよびＴａを実質的に含まないガーネット系単結晶薄膜であることを特徴とする請求項１～１３のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

15. 前記バッファ層は、

一般式$R_3M_5O_{12}$（ただし、Ｒは希土類金属の少なくとも１種、ＭはＧａ，Ｆｅから選ばれた１種）で表されるものであり、

あるいは、

Ｘ置換ガドリニウム･ガリウムガーネット（ただし、Ｘは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｚｒの少なくとも１種）であることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

16. 前記バッファ層の厚みが１～１００００ｎｍであり、前記ベース基板の厚みが０．１～５㎜である請求項１～１５のいずれかに記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板の製造方法。

17. 請求項１～１６のいずれかに記載の製造方法を用いて製造される磁性ガーネット単結晶膜形成用基板。

18. 請求項１７に記載の磁性ガーネット単結晶膜形成用基板を用いて、前記バッファ層の上に、液相エピタキシャル成長法によって磁性ガーネット単結晶膜を成長させる工程を有する磁性ガーネット単結晶膜の製造方法。

19. 請求項１８に記載の磁性ガーネット単結晶膜の製造方法を用いて、前記磁

性ガーネット単結晶膜を形成した後、

前記ベース基板およびバッファ層を除去し、前記磁性ガーネット単結晶膜から成る光学素子を形成する工程を有する、

光学素子の製造方法。

20. 請求項１９に記載の光学素子の製造方法により得られた光学素子。

FIG. 1A

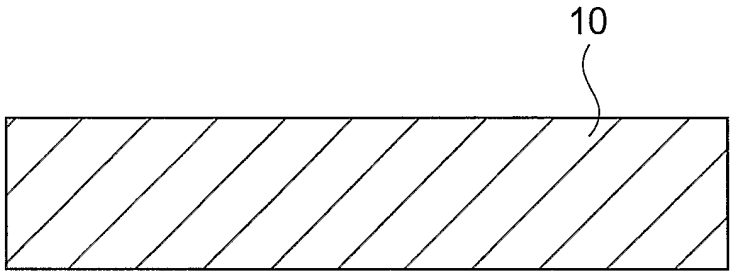


FIG. 1B

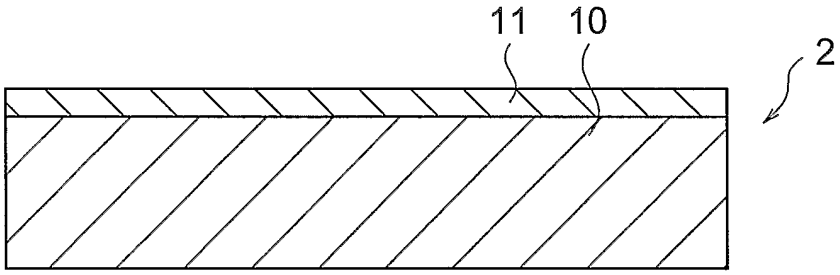


FIG. 1C

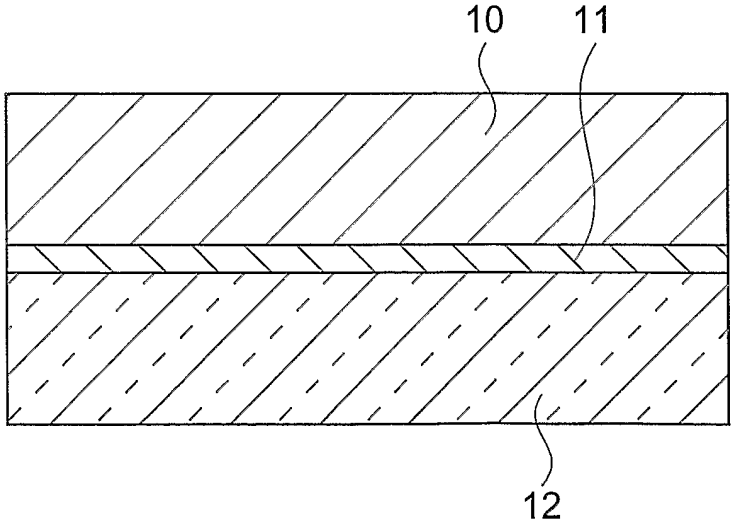


FIG. 2

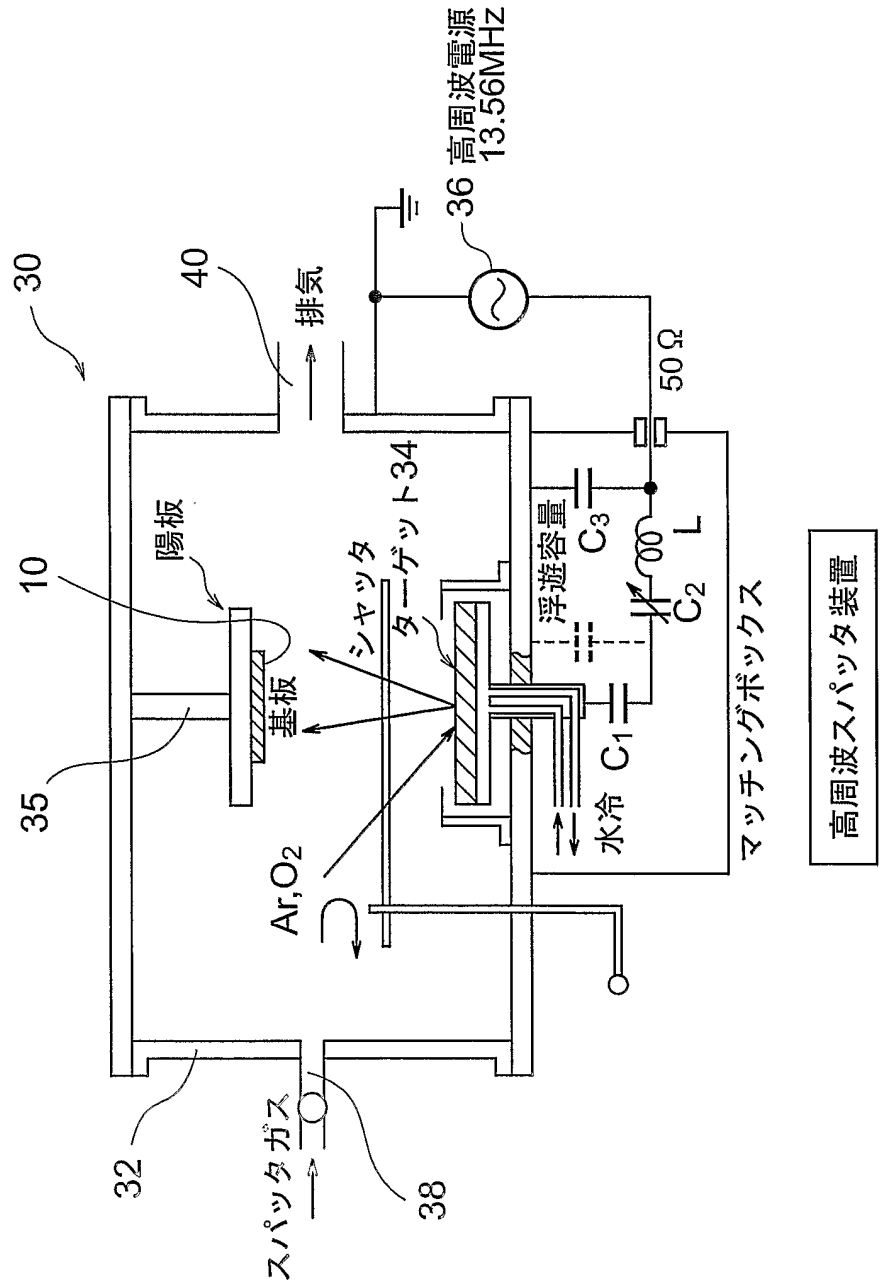

30
40
排気
36 高周波電源
13.56MHz
50Ω
10
陽板
シャッタ
ターゲット34
浮遊容量
C_3
C_2
L
基板
C_1
35
Ar, O_2
水冷
マッチングボックス
高周波スパッタ装置
32
スパッタガス
38

FIG. 3

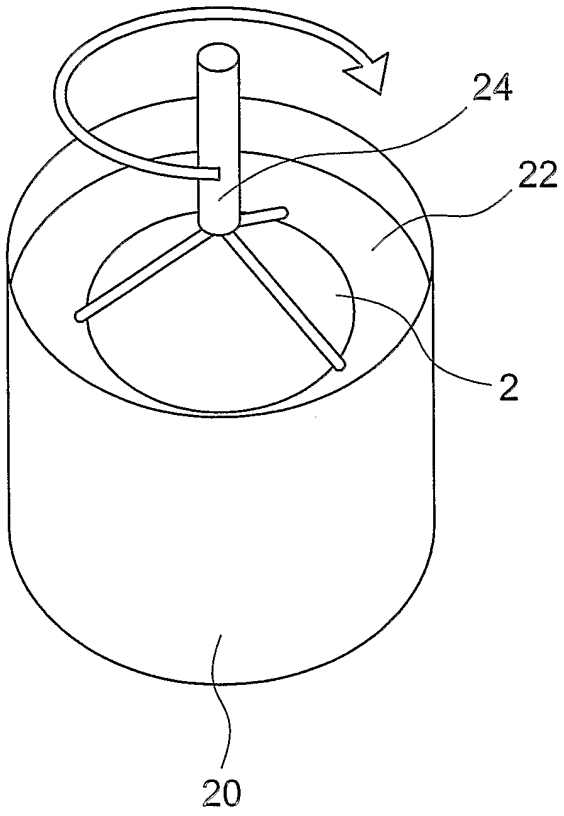


FIG. 4

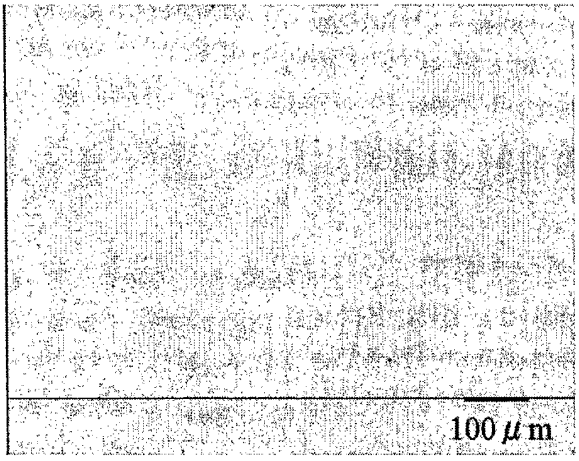


FIG. 5

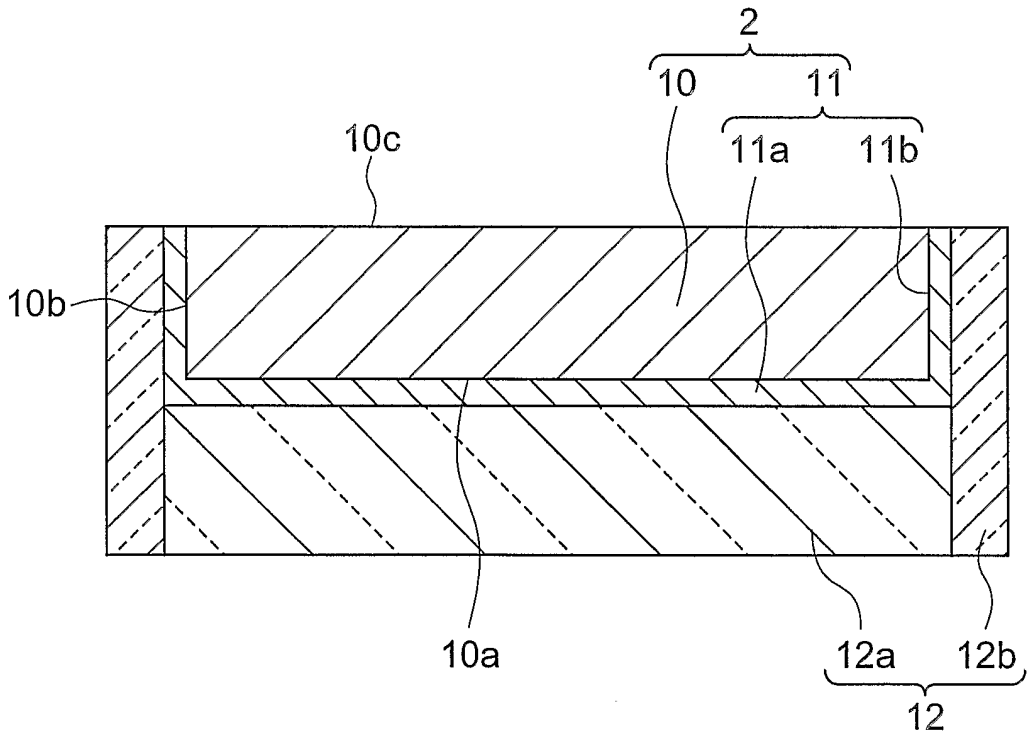


FIG. 6

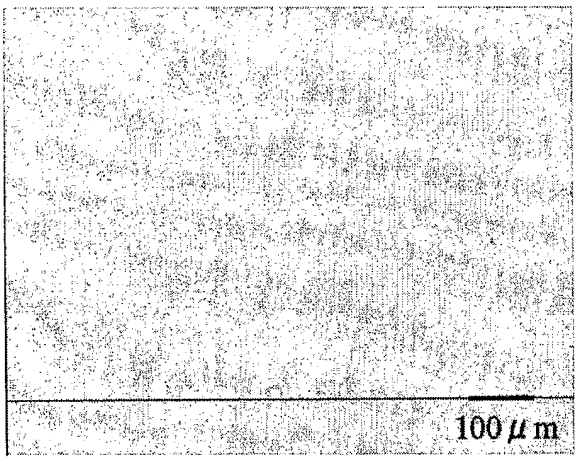
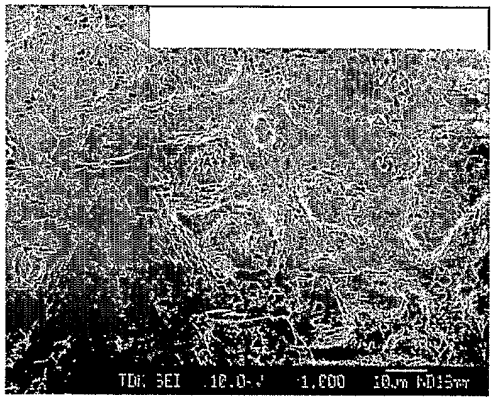


FIG. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/000760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C30B29/28, C30B19/12, G02F1/09

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.Cl[7] C30B29/28, C30B19/12, G02F1/09

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 03/000963 A1 (TDK Corp.), 03 January, 2003 (03.01.03), Claims 1 to 13; page 11, lines 12 to 25 & EP 1403403 A1	17-20 1-16
Y	JP 3-232798 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 16 October, 1991 (16.10.91), Claims 1, 2; page 2, upper right column, lines 1 to 7; page 3, lower left column, lines 4 to 12 (Family: none)	1-16
A	JP 7-176429 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), (Family: none)	1-20

☐ 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 20 April, 2004 (20.04.04)	Date of mailing of the international search report 11 May, 2004 (11.05.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／０００７６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．　Ｃｌ．⁷　Ｃ３０Ｂ２９／２８，Ｃ３０Ｂ１９／１２，Ｇ０２Ｆ１／０９

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　Ｃ３０Ｂ２９／２８，Ｃ３０Ｂ１９／１２，Ｇ０２Ｆ１／０９

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　１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００４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）
WPI

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	WO 03/000963 A1（ティーディーケイ株式会社）2003.01.03 請求項1-13，第11頁第12-25行 & EP 1403403 A1	17-20 1-16
Y	JP 3-232798 A（日本電信電話株式会社）1991.10.16 請求項1,2，第2頁右上欄第1-7行，第3頁左下欄第4-12行（ファミリーなし）	1-16
A	JP 7-176429 A（株式会社村田製作所）1995.07.14（ファミリーなし）	1-20

☐ 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	国際調査報告の発送日
２０．０４．２００４	11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	横山　敏志	４Ｇ	２９２７
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		