

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5659999号
(P5659999)

(45) 発行日 平成27年1月28日 (2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月12日 (2014. 12. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C 3 0 B 29/28 (2006. 01)	C 3 0 B 29/28
C 3 0 B 19/12 (2006. 01)	C 3 0 B 19/12
G 0 2 F 1/09 (2006. 01)	G 0 2 F 1/09 5 0 1

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-228673 (P2011-228673)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成23年10月18日 (2011. 10. 18)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2013-87015 (P2013-87015A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成25年5月13日 (2013. 5. 13)	(74) 代理人	100095223
審査請求日	平成25年12月25日 (2013. 12. 25)		弁理士 上田 章三
		(72) 発明者	畑中 浩
			東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
			金属鉱山株式会社 機能性材料事業部青梅
			事業所内
		(72) 発明者	大住 修司
			東京都青梅市末広町1丁目6番1号 住友
			金属鉱山株式会社 機能性材料事業部青梅
			事業所内
		審査官	村岡 一磨
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマス置換希土類-鉄ガーネット成分を溶かしたフラックス液面に、ガーネット基板を接触させてビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜を成長させるビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法において、

上記フラックスが酸化系フラックスで構成され、ガーネット基板が化学式 $Gd_3(SrGa)_5O_{12}$ で示される GSGG 基板で構成されると共に、ビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜が化学式 $Bi_{1-16}Gd_{0.54}Nd_{1.30}Fe_5O_{12}$ で示されるビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜であり、かつ、上記ガーネット基板の板厚を $T(\mu m)$ 、ビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜の膜厚を $t(\mu m)$ としたとき、

膜厚 $t = 100 \mu m$ のビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $300 \mu m \sim 350 \mu m$ であり、

膜厚 $t = 300 \mu m$ のビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $200 \mu m \sim 250 \mu m$ であることを特徴とするビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法。

【請求項2】

膜厚 $t = 100 \mu m$ のビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $300 \mu m$ または $350 \mu m$ であり、

膜厚 $t = 300 \mu m$ のビスマス置換希土類-鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $200 \mu m$ または $250 \mu m$ であることを特徴とする請求項1に記載の

10

20

ビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加工用高出力レーザ装置の戻り光対策に用いられる光アイソレータのファラデー回転子用薄膜材料として有用されるビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜に係り、特に、ビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット薄膜表面に発生する放射状、直線状のクラックを抑制したビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法の改良に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

磁性ガーネット単結晶はファラデー効果を有しており、光アイソレータの中心材料である。近年、この種の磁性ガーネット単結晶としては、液相エピタキシャル成長方法（以下、LPE法と称する）により非磁性ガーネット基板上に育成するビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜が主になってきている。このビスマス置換希土類 - 鉄ガーネットは、希土類 - 鉄ガーネット単結晶中の希土類元素の一部をビスマスで置換したもので、膜厚が数百 μm の厚膜である。そして、LPE法を採用する理由は、LPE法が量産性に優れ、高品質の膜を低価格で製造できるからである。

【0003】

ところで、特許文献1では、ガーネット基板に希土類 - 鉄ガーネット膜（以下、RIG膜またはエピ膜と称する）を育成する場合、RIG膜の表面に同心円状のクラックが発生し易いことを問題とし、その解決方法を示している。

20

【0004】

しかし、特許文献1が対象とするガーネット基板やRIG膜は、現代要求されているガーネット基板やRIG膜に比べ、その板厚や膜厚が大きいものである。因みに、特許文献1の実施例では、板厚 $500\mu\text{m} \sim 650\mu\text{m}$ のガーネット基板を用いて、膜厚が $450\mu\text{m}$ のRIG膜を成長させる方法が示されている。現在は、板厚のより薄い基板に膜厚のより薄いRIG膜が選択され、その結果、特許文献1で問題とした同心円状のクラックは発生しないが、放射状、直線状のクラックが発生するという新たな問題が生じている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-246296号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はこのような問題に着目してなされたもので、その課題とするところは、板厚の薄い基板に膜厚の薄いRIG膜が選択された場合、得られるRIG膜表面に発生する放射状、直線状のクラックを抑制したビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法を提供し、合わせて短波長向けのビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、請求項1に係る発明は、

ビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット成分を溶かしたフラックス液面に、ガーネット基板を接触させてビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を成長させるビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法において、

上記フラックスが酸化系フラックスで構成され、ガーネット基板が化学式 $\text{Gd}_3(\text{ScGa})_5\text{O}_{12}$ で示されるGSGG基板で構成されると共に、ビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜が化学式 $\text{Bi}_{1-16}\text{Gd}_{0.54}\text{Nd}_{1.30}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示されるビスマス置換希土類 -

50

鉄ガーネット膜であり、かつ、上記ガーネット基板の板厚を T (μm)、ビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の膜厚を t (μm)としたとき、

膜厚 $t = 100\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $300\mu\text{m} \sim 350\mu\text{m}$ であり、

膜厚 $t = 300\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $200\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0008】

次に、請求項2に係る発明は、

請求項1に記載のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法において、

膜厚 $t = 100\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $300\mu\text{m}$ または $350\mu\text{m}$ であり、

膜厚 $t = 300\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $200\mu\text{m}$ または $250\mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明に係るビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法によれば、膜厚 $t = 100\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $300\mu\text{m} \sim 350\mu\text{m}$ 、膜厚 $t = 300\mu\text{m}$ のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜を育成するときのガーネット基板の板厚 T が $200\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ であるため、従来法と較べて板厚のより薄い基板に膜厚のより薄いRIG膜が選択されているにも拘わらず、育成するビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜表面に発生し易い放射状、直線状のクラックを抑制することが可能となる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】板厚 T (μm)のガーネット(GSGG)基板1に育成された膜厚 t (μm)のビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット(RIG)膜2を示す概略断面図。

【図2】参考例1、2、7、実施例3～6と比較例1～4から求められた「基板の板厚 T (μm)」と「ガーネット膜の膜厚 t (μm)」との関係を示すグラフ図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】

従来、RIG膜としての磁性ガーネット単結晶をLPE法により育成する場合、取り扱いの容易さ等の観点から、上述したように板厚 $500\mu\text{m}$ 以上の厚いガーネット基板が使用されてきた。育成するRIG膜のLPE法を説明すると、はじめにRIG膜の原料を完全に溶融し、その後、その液相温度から過冷却状態に融液の温度を降下させ、その過冷却状態において温度一定若しくは育成中の温度を変えてビスマス置換量を変えするという手法でRIG膜を育成している。

【0013】

このようなLPE法による単結晶の育成においては、度々クラック等の発生により育成が困難となる現象が生じる。これは、基板と単結晶の格子定数の不一致(ミスマッチ)によると言われており、単結晶を育成する時には基板との間で格子定数が一致するような単結晶および基板の組成を選択するのが一般的である。

【0014】

しかし、基板と単結晶の格子定数を整合させてもクラックが発生する不具合が多くなり、その対策を検討した。その結果、本発明に至ったもので、概して薄いエピ膜(RIG膜)を育成する場合、基板の板厚を従来と較べてより薄くする必要があることが判明した。

【0015】

但し、以下に示す実施例の結果から判るように、許容されるRIG膜の膜厚と基板の板

10

20

30

40

50

厚の組み合わせの範囲内では、クラック発生に関する最適な関係は、膜厚と板厚が逆比例の関係（すなわち、R I G 膜の膜厚が薄い場合には基板の板厚は大きい方がクラック発生率は低くなり、R I G 膜の膜厚が厚い場合には基板の板厚は小さい方がクラック発生率は低くなる）にあることが判った。

【 0 0 1 6 】

以下の参考例 1、2、7、実施例 3～6 はそれぞれ 1 0 0 回繰り返しを行ったが、基板の板厚が 2 0 0 μm 未満は行っていない。この理由は、基板の板厚が 2 0 0 μm 未満になると、ガーネットのインゴットから基板を切り出すときに割れ易く、基板を製作する歩留りが極端に悪くなるからである。

【 0 0 1 7 】

参考例 1、2、7、実施例 3～6 と比較例 1～4 の結果を示す以下の表 1 および図 2 のグラフ図から、基板の板厚 T は「2 0 0 μm T 3 5 0 μm 」の範囲とする必要があり、中でも「冷却時のクラック発生率が 0～2 %」である実施例 3～6 が望ましいことが確認される。一般に基板が厚くなる方が取り扱いに容易なため、基板の厚みは 3 0 0 μm 程度が最も好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、参考例 1、2、7、実施例 3～6 と比較例 1～4 の結果を示す以下の表 1 および図 2 のグラフ図から、R I G 膜の膜厚 t は「1 0 0 μm t 3 0 0 μm 」の範囲とする必要がある。

【 0 0 1 9 】

更に、図 2 のグラフ図に示された「冷却時のクラック発生率が 1 0 % 未満」である実施例 3～6 と参考例 7 から、基板の板厚 T が「2 0 0 μm T 3 5 0 μm 」、および、R I G 膜の膜厚 t が「1 0 0 μm t 3 0 0 μm 」の範囲にあることを前提として、下式（数 1）の条件を満たすことが望ましい。

【 0 0 2 0 】

$$-2T + 700 (\mu\text{m}) \leq t \leq -4T + 1500 (\mu\text{m}) \quad (\text{数 1})$$

尚、参考例 1、2、7、実施例 3～6 と比較例 1～4 では、フラックスが酸化系フラックスで構成され、ガーネット基板が化学式 $\text{Gd}_3(\text{ScGa})_5\text{O}_{12}$ で示される「G S G G 基板」により構成され、かつ、R I G 膜が化学式 $\text{Bi}_{1.16}\text{Gd}_{0.54}\text{Nd}_{1.30}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示されるビスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜で構成されている。

【実施例】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明の実施例について比較例を挙げて具体的に説明する。

[R I G 膜の育成]

白金坩堝中に、P b O、B i₂O₃、B₂O₃ をフラックスとし、R I G 成分を溶かし込んだ融液を、電気炉内で 8 2 0℃ に加熱しながら、その融液表面に 1 インチ径の G S G G 基板を接触させ、この G S G G 基板を 1 0 0 r p m で回転させて、化学式 $\text{Bi}_{1.16}\text{Gd}_{0.54}\text{Nd}_{1.30}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ で示される R I G 膜を育成する。

【 0 0 2 2 】

G S G G 基板 1 と R I G 膜 2 を図 1 に示す。

[評価方法]

育成した R I G 膜の評価方法は、実体顕微鏡（4 0～5 0 倍）で放射状、直線状のクラック発生の有無を確認する。

【 0 0 2 3 】

クラックが一箇所でも見つければその基板は不良とし、育成方法の合否判定は、全基板に対する不良基板の枚数比で 2 % 以下の場合を合格とし、1 0 % を越えた場合に不合格とした。

【 0 0 2 4 】

[参考例 1]

ガーネット基板が G S G G、基板の板厚が 2 0 0 μm として上記育成方法により R I G

10

20

30

40

50

膜を100枚育成した。

【0025】

すなわち、板厚が200 μ mのGSGG基板上に、膜厚が100 μ mのRIG膜を育成した参考例1では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は10枚であり、参考例1の育成方法は、上記合格の条件については満たさないが略良好であった。

【0026】

[参考例2]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が250 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0027】

10

すなわち、板厚が250 μ mのGSGG基板上に、膜厚が100 μ mのRIG膜を育成した参考例2では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は10枚であり、参考例2の育成方法は、上記合格の条件については満たさないが略良好であった。

【0028】

[実施例3]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が300 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0029】

すなわち、板厚が300 μ mのGSGG基板上に、膜厚が100 μ mのRIG膜を育成した実施例3では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は1枚であり、実施例3の育成方法は合格であり、参考例1、2に較べて著しく良好であった。

20

【0030】

[実施例4]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が350 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0031】

すなわち、板厚が350 μ mのGSGG基板上に、膜厚が100 μ mのRIG膜を育成した実施例4では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は0枚であり、実施例4の育成方法は合格であり、参考例1、2に較べて著しく良好であった。

【0032】

30

[実施例5]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が200 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0033】

すなわち、板厚が200 μ mのGSGG基板上に、膜厚が300 μ mのRIG膜を育成した実施例5では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は1枚であり、実施例5の育成方法は合格であり、参考例1、2に較べて著しく良好であった。

【0034】

[実施例6]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が250 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

40

【0035】

すなわち、板厚が250 μ mのGSGG基板上に、膜厚が300 μ mのRIG膜を育成した実施例6では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は2枚であり、実施例6の育成方法は合格であり、参考例1、2に較べて著しく良好であった。

【0036】

[参考例7]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が300 μ mとして上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0037】

50

すなわち、板厚が $300\mu\text{m}$ のGSGG基板上に、膜厚が $300\mu\text{m}$ のRIG膜を育成した参考例7では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は10枚であり、参考例7の育成方法は、上記合格の条件については満たさないが略良好であった。

【0038】

[参考例8]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が $350\mu\text{m}$ として上記育成方法によりRIG膜を100枚育成した。

【0039】

すなわち、板厚が $350\mu\text{m}$ のGSGG基板上に、膜厚が $300\mu\text{m}$ のRIG膜を育成した参考例8では、RIG膜100枚中、放射状、直線状クラック発生の枚数は10枚であり、参考例8の育成方法は、上記合格の条件については満たさないが略良好であった。

10

【0040】

[比較例1]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が $180\mu\text{m}$ として上記育成方法を試みたところ、基板の板厚が $180\mu\text{m}$ の場合、ガーネットインゴットから切り出すときに割れ易く(加工時のクラック発生有り)、基板を製作する歩留りが極端に悪くなった。

【0041】

このため、膜厚 $80\mu\text{m}$ のRIG膜の育成を行なわなかったことから、比較例1に係る育成方法の評価はできなかった。

【0042】

20

[比較例2]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が $370\mu\text{m}$ として上記育成方法によりRIG膜の育成を試みた。

【0043】

すなわち、板厚が $370\mu\text{m}$ のGSGG基板上に、膜厚が $80\mu\text{m}$ のRIG膜を育成した比較例2では、RIG膜を10枚育成した段階で、放射状、直線状クラック発生の枚数が8枚となり、極端に歩留まりが悪いため途中でRIG膜の育成を中止した。

【0044】

[比較例3]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が $180\mu\text{m}$ として上記育成方法を試みたところ、基板の板厚が $180\mu\text{m}$ では、ガーネットインゴットから切り出すときに割れ易く(加工時のクラック発生有り)、基板を製作する歩留りが極端に悪くなった。

30

【0045】

このため、膜厚 $320\mu\text{m}$ のRIG膜の育成を行なわなかったことから、比較例3に係る育成方法の評価はできなかった。

【0046】

[比較例4]

ガーネット基板がGSGG、基板の板厚が $370\mu\text{m}$ として上記育成方法によりRIG膜の育成を試みた。

【0047】

40

すなわち、板厚が $370\mu\text{m}$ のGSGG基板上に、膜厚が $320\mu\text{m}$ のRIG膜を育成した比較例4では、RIG膜を10枚育成した段階で、放射状、直線状クラック発生の枚数が6枚となり、極端に歩留まりが悪いため途中でRIG膜の育成を中止した。

【0048】

[評価]

(1) 全ての参考例と実施例では、基板の板厚が $200\mu\text{m}$ 以上 $350\mu\text{m}$ 以下の範囲内で、RIG膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、全基板に対する不良基板の発生率が10%以下と略良好である。

【0049】

これに対し、全ての比較例では、基板の板厚が「 $200\mu\text{m}$ 以上 $350\mu\text{m}$ 以下」の範

50

圏外である「 $180\mu\text{m}$ 、 $370\mu\text{m}$ 」で、かつ、RIG膜の膜厚も「 $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下」の範囲外である「 $80\mu\text{m}$ 、 $320\mu\text{m}$ 」であり、全基板に対する不良基板の発生率が60%以上と劣っている。

【0050】

(2) また、RIG膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ である参考例1、2と実施例3、4の育成方法と対比すると、基板の板厚が「 $300\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 」である実施例3と4が「1%、0%」であるのに対し、基板の板厚が「 $200\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 」である参考例1と2がそれぞれ「10%」と劣っている。

【0051】

他方、RIG膜の膜厚が $300\mu\text{m}$ である実施例5、6と参考例7、8の育成方法と対比すると、基板の板厚が「 $300\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 」である参考例7と8が「8%、10%」であるのに対し、基板の板厚が「 $200\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 」である実施例5と6が「1%、2%」と優れている。

【0052】

このことから、許容されるRIG膜の膜厚と基板の板厚の組み合わせの範囲内では、クラック発生に関する最適な関係は、膜厚と板厚が逆比例の関係にあることが確認できる。

【0053】

(3) 更に、図2のグラフ図に示された「冷却時のクラック発生率が10%未満」である実施例3～6と参考例7から、基板の板厚 T が「 $200\mu\text{m}$ T $350\mu\text{m}$ 」、および、RIG膜の膜厚 t が「 $100\mu\text{m}$ t $300\mu\text{m}$ 」の範囲にあることを前提として、下式(数1)の条件を満たすことが望ましいことも確認できる。

【0054】

$$-2T + 700 (\mu\text{m}) \leq t \leq -4T + 1500 (\mu\text{m}) \quad (\text{数1})$$

【0055】

【表1】

	基板材質	膜 厚 (μm)	基板厚み (μm)	加 工 時 クラック発生	冷却時クラック 発生率 (%)
比較例1	GSGG	80	180	有	評価できず
比較例2	GSGG	80	370		80
<u>参考例1</u>	GSGG	100	200		10
<u>参考例2</u>	GSGG	100	250		10
実施例3	GSGG	100	300		1
実施例4	GSGG	100	350		0
実施例5	GSGG	300	200		1
実施例6	GSGG	300	250		2
<u>参考例7</u>	GSGG	300	300		8
<u>参考例8</u>	GSGG	300	350		10
比較例3	GSGG	320	180	有	評価できず
比較例4	GSGG	320	370		60

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明に係るピスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜の液相エピタキシャル成長方法によれば、従来法と較べて板厚のより薄い基板に膜厚のより薄いRIG膜が選択されているにも拘わらず、育成するピスマス置換希土類 - 鉄ガーネット膜表面に発生し易い放射状、直線状のクラックを抑制することができるため、量産性に優れ、例えば、光アイソレータのファラデー回転子用薄膜材料として適用される産業上の利用可能性を有している。

【符号の説明】

【 0 0 5 7 】

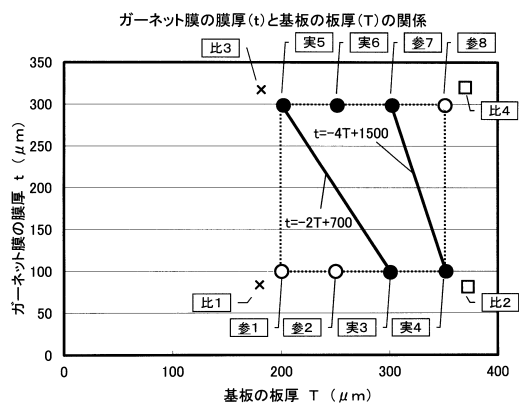
1 G S G G 基板

2 R I G 膜

【図 1】



【図 2】



(注) 実: 実施例
 比: 比較例
 参: 参考例
 ●: 冷却時クラック10%未満
 ○: 冷却時クラック10%
 □: 冷却時クラック60%以上
 ×: 加工時クラック発生

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 5 9 0 9 3 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 3 2 6 9 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 8 1 9 0 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 3 0 B	1 / 0 0 - 3 5 / 0 0
G 0 2 F	1 / 0 9