

## 火炎溶融法にて育成したサファイアについて

川南修一<sup>\*,\*\*</sup>・安達信泰<sup>\*</sup>・太田敏孝<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>名古屋工業大学先進セラミックス研究センター  
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

<sup>\*\*</sup>株式会社信光社  
〒 247-0007 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷 2-4-1

## Sapphire Grown by Flame-Fusion Method

Shuichi Kawaminami<sup>\*,\*\*</sup>, Nobuyasu Adachi<sup>\*</sup>, Toshitaka Ota<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu, 507-0071 JAPAN

<sup>\*\*</sup>Shinkosha Co., Ltd.  
2-4-1, Kosugaya, Sakae-ku, Yokohama, Kanagawa, 247-0007 JAPAN

### Abstract

Flame-fusion method was invented by Verneuil in 1902 and has been used as useful method for growing Sapphire. By the simplicity of the method, it has many advantages as high purity, high growing rate, and low cost. Even today it is commercially used to growing Sapphire for watch windows, jewels, and many equipment parts. Here we describe the Sapphire products grown by this method.

### Key-words

Sapphire, Flame-Fusion Method, Ruby, Star-Sapphire, Single crystal

### 1. 緒言

火炎溶融法 (Flame-Fusion Method; 以下「FFM」と略す。) は、1902年フランスのベルヌーイ (A. Verneuil) により発明され、ベルヌーイ法 (Verneuil Method) とも呼ばれている。発明されたのは百年以上も前であるが、今なお有力な結晶育成方法の一つとして工業的に利用されている。

FFMによる人工宝石の育成はルビー ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ) が最初で、当時は宝飾用途が主であった。日本でも昭和10年頃から東京電気 (現: 東芝) などで製造されていたようであるが、本格的に生産されるようになったのは戦後である。宝飾用のみならず、電力メーターや時計などの軸受け石としてルビー、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) が工業的に利用されるようになって生産が本格化した。

現在日本国内において FFM でサファイアを量産しているのは信光社のみで、1947年に設立されてから今日まで継続して生産している。軸受け石の製造で基盤を築き、1960年代にはスターサファイアやスタールビーを製造販売していた<sup>1),2)</sup>。その後1970年頃から腕時計用の窓材料として FFM でサファイアを育成している。

サファイアは宝石としてよく知られているが、成分は酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) で、鉱物名はコランダム

(Corundum) である。高純度のサファイアは無色透明であるが、不純物元素が少量含まれていると様々な色を呈する。ブルーサファイアには Fe と Ti が含まれており、Cr を含有した赤い結晶はルビーである。不純物を意図的にドーピングすると、見た目の美しさだけでなく品質や物性を制御することが可能となる。

本稿では、FFMの原理および FFMにて育成した単結晶アルミナ製品についてデータも交えて説明する。

### 2. 火炎溶融法について

単結晶の育成方法は数々の方法が提案されているが、FFMは古くから工業的に利用されている方法で回転引上げ法 (Czochralski Method: 「Cz法」) などのようになるつぼを必要とせず、装置がシンプルである<sup>3)</sup>。

FFMの概略図を図1に示す。原料粉末を入れたタンクが上部にあり、スクリーンメッシュによって保持されている。このスクリーンをハンマーでたたくなどして振動させることにより、少量ずつ原料粉末を落下させる。そして酸素および水素を混合した燃焼炎中を通過させることにより溶融し、種結晶上に堆積させる育成方法である。結晶成長が進行している部分はバーナーの炎で熱せられているので融液が表面張力で保たれている。そのた

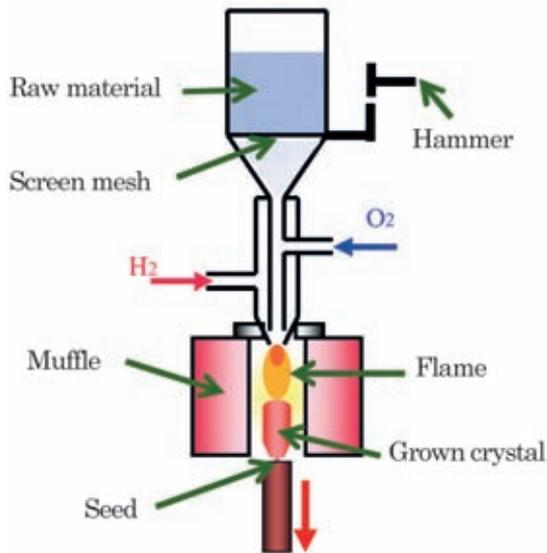


Fig. 1. Schematic view of Flame-Fusion Method

め育成方法としては融液法に分類することができる。

FFMでは原料粉末の粉体特性をどう制御するかが重要なポイントである。結晶中の泡、インクルージョンを防止する観点から  $Al_2O_3$  原料は比表面積が  $100m^2/g$  以上の微粉末が使用される。これまではアンモニウムミョウバンの熱分解による高純度アルミナ粉末が中心であったが、アルコキソド法による原料も使用されるようになってきている。落下量の経時変化を少なくするためには粉末の圧縮度が小さい方が望ましく、スプレードライヤーで造粒することも行われている。

装置構成上、マッフルの材質、形状、内径、ガスノズルの径とその組み合わせ、結晶成長界面の位置などを最適化する必要がある。結晶育成のパラメーターは、 $H_2$  ガス量、 $O_2$  ガス量、原料落下量、結晶降下速度であり、これらをプログラム制御で最適化することが行われている。

FFMは装置が単純でつぼを使用しないため、つぼからのコンタミネーションがない、育成速度が速いなどの優れた特徴を有している。さらに、ドーピングが容易であるため実験的に結晶を試作評価するにも適している。

一方、結晶サイズは直径数十mm、長さ100mm程度で大型化は困難である。さらに成長速度が速いために結晶品質を向上させるには限界があり、用途が限られている。また育成中の温度勾配が大きいいため、結晶には歪みが残っている。これを  $1600^{\circ}C$  以上の高温でアニールしなければならない点がデメリットである。

### 3. FFMで育成したサファイア製品

FFMで育成したサファイア、ルビーは宝飾用(図2)以外にも様々な分野で工業的に使用されている。その内のいくつかについて説明する。



Fig. 2. Brilliant-cut Ruby

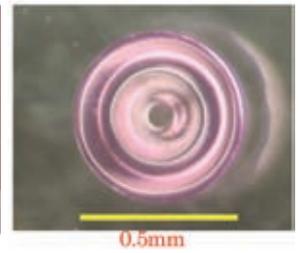


Fig. 3. Ruby bearing for watch

#### 3.1 軸受け石

今ではセラミックスが多用されているが、電力メーターや時計用の軸受け石(図3)にサファイアやルビーが使用されてきた。大きい軸受けはホワイトサファイアが使用されることもあるが、高級腕時計にはルビーが使用されていた。これは作業をするとき色が付いていた方が作業性がよいことによるが、当時時計は「ジュエル何個入り」という表示があり、裏蓋を開けたときに、赤いルビーが散りばめられ輝いていると高級感があつたからといわれている。

#### 3.2 ルビーレーザー

Crをドーピングすると図4に示すような吸収が見られ、赤色に着色する。また図5に示すように励起光によって  $694nm$  に強い発光がある。これを利用して1960年にメ

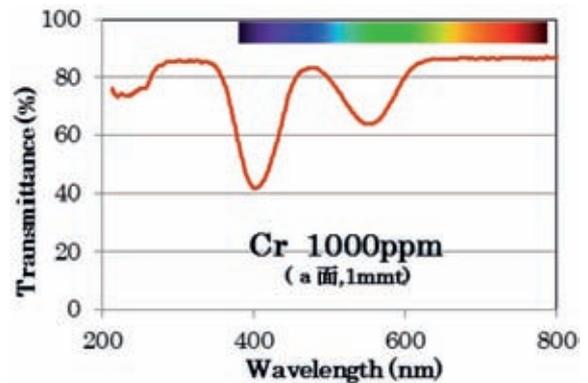


Fig. 4. Transmittance of Ruby

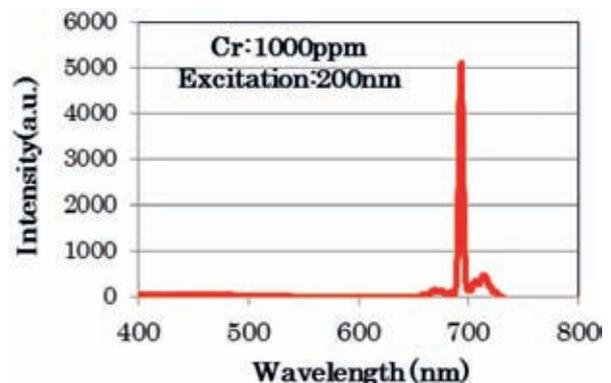


Fig. 5. Photoluminescence spectrum of Ruby

イマンが初めてレーザー発振に成功した。ルビーレーザー用のロッド (図 6) は FFM で育成したものも使われていて、Cz 法で育成したロッドと遜色のない品質であった。しかしルビーレーザーは 3 準位レーザーであり効率が悪いことから、今では美容用途に使用されている程度で他のレーザーに取って代わられた。

### 3.3 カラーサファイア

図 7 に様々な元素をドーピングした場合のブール (FFM で育成したインゴット) の写真を示す。また図 8 に Co, Ni をドーピングしたサファイア結晶の透過率を示す。コランダム結晶中の Al サイトにドーピングした遷移金属イオンが入ることによって、Co の場合は 450nm 付近 (青) と 680nm 付近 (黄～赤) に吸収が存在し、その補色であるグリー

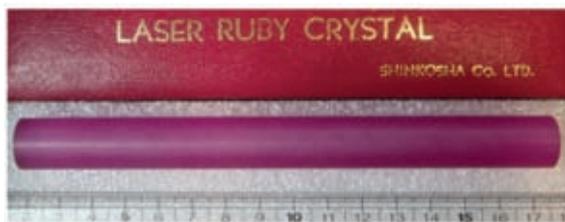


Fig. 6. Ruby rod for LASER



Fig. 7. Various colored Sapphire boules and jewels

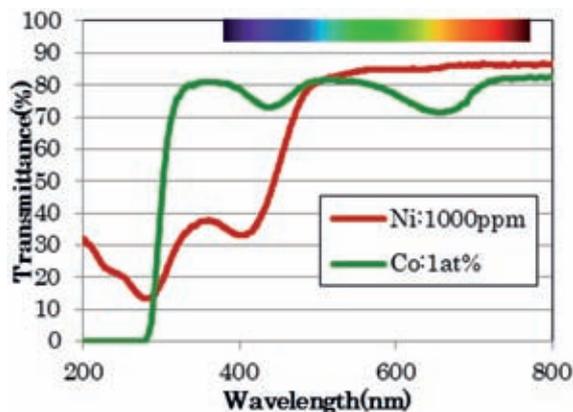


Fig. 8. Transmittance of Ni and Co doped Sapphire

ンに着色する。また Ni は 420nm 付近 (青) に顕著な吸収があり、補色である黄色に着色する。

### 3.4 スターサファイア

宝石の中でもアステリズムが見られるものはスターサファイアと呼ばれ珍重されている (図 9)。光を当てると 6 方向に白くアステリズムが発現する。サファイア (コランダム) は三方晶に属し<sup>4),5)</sup>、 $\text{TiO}_2$  が a 軸に沿って析出し、散乱源になっているため、c 軸方向からカボションに研磨すると 6 方向にアステリズムが観察される。図 10 にレーザー顕微鏡でカボションの頂点付近を観察した写真を示すが、a 軸に沿ってすじ状に結晶の析出が見られる。

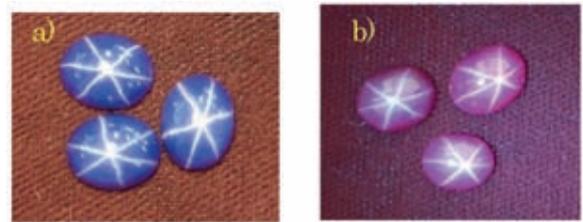


Fig. 9. a) Star Sapphire (blue) b) Star Ruby

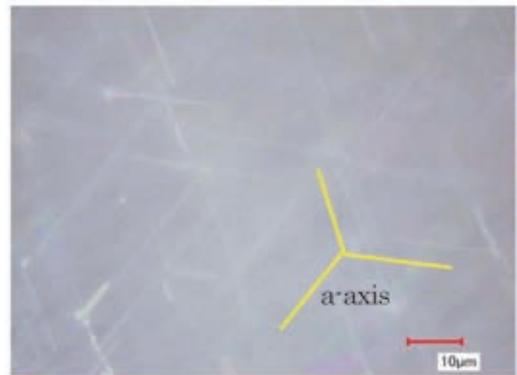


Fig. 10. Laser microscope photograph of Star-Ruby

スターサファイアを科学的に再現するには、発色源である元素 (青: Fe、赤: Cr) と Ti を同時にドーピングする。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末に Ti が約 1000ppm となるよう  $\text{TiO}_2$  粉末を混合し、FFM で育成する。育成した結晶は 1600°C 以上の温度でアニールして歪みを除去した後、1200~1300°C で熱処理すれば  $\text{TiO}_2$  が析出する。Ti イオンの固溶量は 1300°C 付近では数百 ppm 程度であることから、Ti を約 1000ppm ドープすると、固溶しきれない  $\text{TiO}_2$  が析出する。結晶成長方向を a 軸方向にした場合、c 面に平行に半切後、カボションカットすればスターサファイアが得られる。

$\text{TiO}_2$  を 1000ppm 近くドーピングすると、 $\text{Ti}^{3+}$  として結晶中に存在する場合に 500nm 付近を中心とするブロードな光の吸収があり、ピンク色に着色する。そのため色の薄いカラーサファイアでアステリズムを出そうとしても



Fig. 11. Big Star Ruby manufactured by diffusion method

目的とする色合いを得るのは困難である。またブルーサファイアやルビーの場合でアステリズムを明瞭にしようとする、結晶内部まで散乱源となる  $\text{TiO}_2$  を析出させる必要があるため透明度に劣る結晶となる。これらを解決する方法として、結晶育成後に Ti を表面から拡散でドーピングする方法（拡散法）も開発されている（図 11）。

### 3.5 腕時計用サファイア窓

メカ式の腕時計からクォーツ式に流れが代わると軸受け石の需要は減少した。時計の窓（風防）は薄くてキズがつかないものが必要とされていたが、これに適合したのがガラスよりも強度が高く（ガラスの約 10 倍：900MPa）、硬い（Hv：1800）サファイアであった。しかもサファイアは宝石として的高级感を併せ持っており風防として適していた。腕時計用の窓は直径が

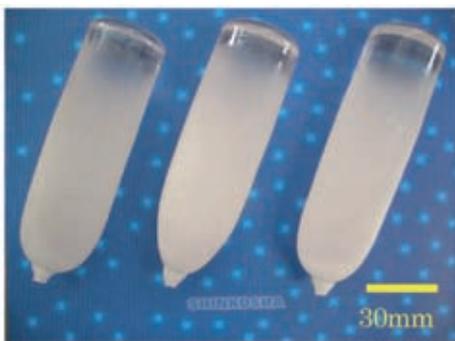


Fig. 12. Sapphire crystals for watch windows

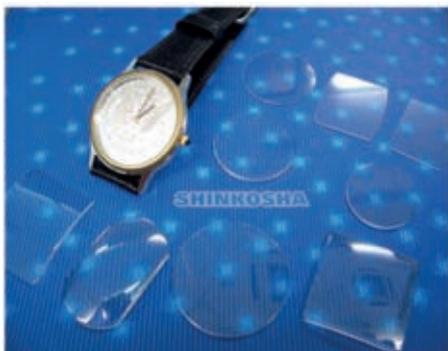


Fig. 13. Sapphire watch windows

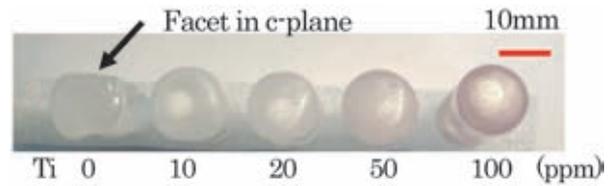


Fig. 14. Top view of Ti-doped Sapphire boules

15~40mm であるが、FFM で育成したブルーはちょうどこのサイズである（図 12）。また 1 日で 1 本の結晶が得られるため生産性に優れた有利な育成方法である。1970 年頃から採用が始まり、今日では高級腕時計のほとんどにサファイアが装着されている（図 13）。

FFM で時計用のサファイアを育成する場合、a 軸方向に結晶を成長させると泡などの欠陥が少なく成長が容易である。しかし、c 面 (0001) がファセット面として出現するので、円柱状に成長させるため Ti を 10 ~ 30ppm ドープすることが行われている（図 14）。

結晶成長は  $\text{H}_2\text{-O}_2$  燃焼炎中で進むため弱還元雰囲気下であり、アニールも高温を必要とするため還元雰囲気中で行われる。そのため Ti は  $\text{Ti}^{3+}$  として結晶中に存在し、 $\text{Ti}^{3+}$  の遷移吸収により薄いピンク色を呈する。実際に時計のサファイアをよく見ると、ごく薄いピンク色をしている。

### 4. サファイア中の欠陥について

FFM で育成したサファイアは、結晶成長速度が速く、育成中のメルト層も薄いため、結晶品質は Cz 法などの融液法に比べて劣る。図 15 に縦にスライスしたブールの X 線トポグラフィ写真を示す。育成方向と平行に筋状の線が観察されるが、これはリネージ（小傾角粒界）と考えられ、c 軸方向（紙面と垂直）に発生しやすい。また白く太い帯状の線は厚み方向で結晶がチルトしているものと思われる。リネージは結晶界面で結晶の方位がずれているのが確認できていて、育成当初に比べ成長が進むにつれてずれが顕著となる。育成終盤では数度の傾き



Fig. 15. X-ray topography of perpendicularly sliced Sapphire boule (diffraction : a(11-20))

をもった粒界が観察されることもある。

時計用途では、目視で欠陥がないことが重要であるが、いくつかの種類<sup>6)</sup>の結晶欠陥が存在する。欠陥には、内部にガスが閉じ込められたような泡、さらにサイズの小さい散乱泡、不溶物のようなインクルージョン、リネージ（脈理、小傾角粒界）、ベールと呼ぶリネージに集積した泡の集合体、黒ブチと呼んでいる外周部の黒色化などがある。そのうちのベールと黒ブチについて紹介する。

#### 4.1 ベール

「ベールに包まれた」と言う時に使う「ベール」と呼ぶ薄い布状に見える欠陥が存在する（図 16）。偏光顕微鏡写真（図 17）でわかるように、リネージに沿って細かな泡が集合している。模式図を図 18 に示すが、c 軸に沿ってポイドが 2 次元的に連なったものと考えられる。高温でアニール処理を施すとベールは顕著になることから、微細な泡が熱処理によって結晶界面に移動し集積したものと考えられる。

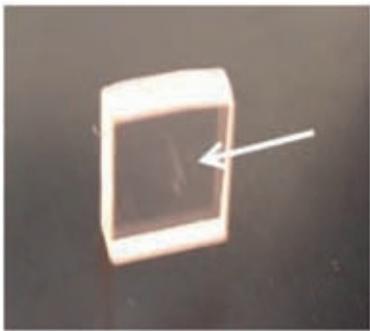


Fig. 16. The defect called "Veil"

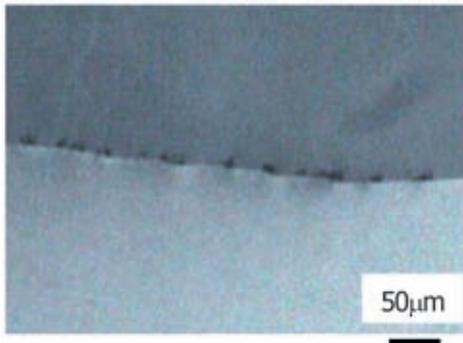


Fig. 17. Polarization microscopy photo of Veil

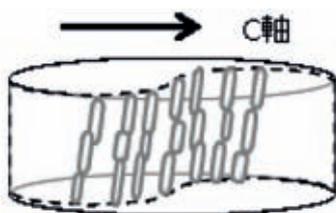


Fig. 18. Illustration of Veil

#### 4.2 黒ブチ

外周部がアニールによって黒っぽくなる不良を「黒ブチ」と呼ぶ（図 19）。外周部なので「縁」であり、斑点状をしているので「斑」でこのように呼ぶ。ブチは数十  $\mu\text{m}$  のポイドで六角形状を示すものもあり（図 20）、ネガティブクリスタルのようになっていると考えられる。ポイドは SEM 写真（図 21）に示すように、含有物を有する場合があります、EDX 分析の結果、Si, Ti, Fe, Ni などの元素が検出された。

これらの元素は Al に比べ酸化物の標準生成エネルギーが小さく、Al の酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) よりも還元されやすい。またこれら不純物の酸化物、金属ともアニール温度（約  $1900^\circ\text{C}$ ）よりも融点が高い。そのため含有物は、気泡に不純物が析出し、アニール中に溶融状態であった

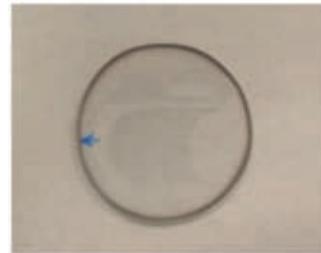


Fig. 19. The photograph of "Kurobuchi"

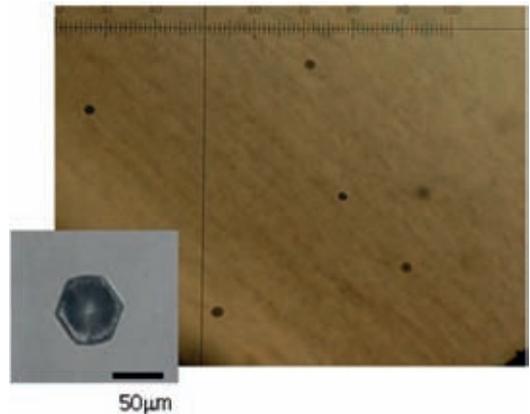


Fig. 20. The microscope photograph of "Kurobuchi"



Fig. 21. SEM photograph of "Kurobuchi"

ものが固化し、酸素が欠損した酸化物またはメタルになったものと考えられる。黒ブチはこれらを包含しているため、黒く見えるものと考えられる。

外周部だけ黒く見えるのは、外周部は中心部に比べ育成中に不純物が偏析して多くなっており、アニール時は外周部から還元されるため、外周部のみが黒色化すると考えられる。なお外周部は丸め加工処理が施されるため、実際はほとんど問題とならない。

## 5. 結言

LED基板にサファイアが使用されるようになり、サファイア単結晶の育成技術は近年格段に進歩した。そのためFFMによって育成したサファイアは、腕時計用窓や理化学機器の部品、宝飾品などに用途が限定されてきている。しかしFFMは簡便で有用な結晶育成方法であることに変わりはなく、技術的に改良する余地も多く、他の結晶への応用も期待できる。たとえばチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )やルチル( $\text{TiO}_2$ )については、実用的な結晶はFFMでしか製造されていない。ドーブが容易なこともあり、今後も研究開発の分野などで重要な役割を果たすことと考えられる。

## 参考文献

- 1) 広瀬三夫 「宝石をつくる」全国出版社刊 (1983)
- 2) 米澤卓三 「メルトから製造される宝石と用途」セラミックス, 31 [6] 501-504 (1996)
- 3) 米澤卓三、山本博文 「ベルヌーイ法 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ )」 パルク単結晶の最新技術と応用開発 シーエムシー出版 p195-201 (2006)
- 4) 米澤卓三、望月圭介 「サファイア単結晶の育成と応用」化合物半導体の最新技術大全集 技術情報協会 p55-66 (2007)
- 5) 望月圭介「サファイア単結晶の結晶面指数表記」Journal of Flux Growth Vol.2, No.1 (2007)
- 6) 植 芳織里、他 「ベルヌーイ法により育成したサファイア中の欠陥解析」人工結晶討論会講演要旨集 (2004)