

(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2007-269577

(P2007-269577A)

(43) 公開日 平成19年10月18日(2007.10.18)

(51) Int. Cl.

C3OB 29/20 (2006.01)

F1

C3OB 29/20

テーマコード(参考)

4G077

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2006-97912(P2006-97912)

(22) 出願日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(74) 代理人 100100479

弁理士 竹内 三喜夫

(74) 代理人 100138863

弁理士 言上 憲一

(72) 発明者 大西 健宏

京都府京都市伏見区久我本町11-17

京セラ株式会社京都伏見事業所内

(72) 発明者 西原 孝典

京都府京都市伏見区久我本町11-17

京セラ株式会社京都伏見事業所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BB01 CF10 EC07 HA20

(54) 【発明の名称】 イエローグリーンからスカイブルーの発色をするサファイア単結晶

(57) 【要約】

【課題】 イエローグリーンからブルーサファイアの発色を示したサファイア単結晶を得る。

【解決手段】 母体  $Al_2O_3$  に酸化物換算で酸化鉄と酸化チタン及び酸化ニッケルを各々 0.5wt% ~ 5.0wt%, 0.04wt% ~ 3.0wt%, 0.5wt% ~ 5.0wt% 含有し、上記鉄、チタン、ニッケルの一部がイオン化して固溶していることを特徴とするサファイア単結晶とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

母体  $Al_2O_3$  に酸化物換算で鉄 0.5 wt% ~ 5.0 wt% , チタン 0.04 wt% ~ 3.0 wt% , ニッケル 0.5 wt% ~ 5.0 wt% 含有し、上記鉄, チタン, ニッケルの一部がイオン化して固溶していることを特徴とするサファイア単結晶。

## 【請求項2】

上記鉄, チタン, ニッケルがそれぞれ  $Fe^{2+}$  および/または  $Fe^{3+}$ 、 $Ti^{3+}$  および/または  $Ti^{4+}$ 、 $Ni^{2+}$  および/または  $Ni^{3+}$  の状態で固溶している請求項1記載のサファイア単結晶。

## 【請求項3】

上記鉄, ニッケルの含有量はチタンよりも多い請求項1または2に記載のサファイア単結晶。

## 【請求項4】

チョコラルスキー法で引き上げられる請求項1ないし3のいずれかに記載のサファイア単結晶。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はイエローグリーンからスカイブルーの発色をするサファイア単結晶に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

サファイア単結晶は、ベルヌーイ法、FZ法、CZ法（チョコラルスキー法）等により育成可能であるが、ベルヌーイ法、FZ法では、坩堝を使用しないので育成結晶の大きさが制約され、大型化が困難であり、生産性が悪い。さらに、非常に急峻な温度勾配から結晶育成を行うことから、出来上がった結晶に欠陥や歪みが生じやすく、良質な結晶育成は困難である。

## 【0003】

他方、CZ法では坩堝サイズを変えることで育成結晶の大型化が可能であり、温度勾配の調整も容易であるため、高品質な結晶育成が可能である。

このCZ法は、坩堝内に入れた原料を溶融し、その融液にアルミナ単結晶の種子結晶をつけて回転しながら引き上げるにより単結晶を育成する方法である。坩堝にはイリジウムを用い、高周波誘導加熱により坩堝を加熱し、坩堝中の原料を溶融させる。坩堝の周囲はジルコニアからなるパブル状の保温材、その周囲をアルミナ、ジルコニア等の耐熱材で覆っている。結晶引き上げ方向は〔001〕方向とする。育成雰囲気は、イリジウムが高温酸化により劣化するため、不活性雰囲気または不活性雰囲気に少量の(20vol%未満)  $O_2$ 、 $CO_2$  を含むような酸化雰囲気にする必要がある。

## 【0004】

従来、CZ法を用いてサファイア単結晶が所定の色合いを呈するようにするために、CZ法は使用坩堝内にサファイア単結晶原料と発色剤とを入れて不活性雰囲気中または  $O_2$  及び/又は  $CO_2$  を含む酸化雰囲気中で溶融させ、サファイア単結晶を育成することが行なわれてきた。

## 【0005】

また、コランダムが発色剤としては元素(Cr, Fe, Ti, Mg, Mn, Ni, V等)が扱われており、酸化ニッケルを固溶し、 $Ni^{3+}$  の存在によりイエローに着色するサファイア単結晶は公知である(特許文献1)。

他方、酸化鉄および酸化チタンを含む原料を溶融させることのみで得られるサファイア単結晶がブルー色彩を呈することも知られている(特許文献2)

【特許文献1】特開平7-187760号公報

【特許文献2】特開2003-137690号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、高級感のあるイエローグリーンからスカイブルーにわたる発色を示したサファイア単結晶は人工的に製造することが難しいとされ、この世の中に見られていなかった。本発明では、こうした従来技術の課題を解決し、高級感のあるイエローグリーンからスカイブルーにわたる発色を示したサファイア単結晶を提供することを目的とする。

## 【0007】

本発明者は鋭意研究の結果、酸化ニッケルは母体に固溶して $Ni^{+2}$ であるとブルーの着色を伴い、 $Ni^{+3}$ であるとイエローの着色をする働きがあるが、これに加えて酸化鉄、酸化チタンを加え、固溶した電子受容体である $Fe^{3+}$ と電子供与体である $Ti^{3+}$ が反応し、 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ の対が形成されると、 $Ni^{2+}$ と $Ni^{3+}$ の価数が制御され、イエローグリーンからスカイブルーの発色を示したサファイア単結晶が得られることを見出した。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、母体 $Al_2O_3$ に酸化物換算で酸化鉄と酸化チタン及び酸化ニッケルを各々0.5wt%~5.0wt%、0.04wt%~3.0wt%、0.5wt%~5.0wt%含有し、その一部がイオン化して固溶していることを特徴とするサファイア単結晶を提供するもので、酸化鉄が $Fe^{2+}$ および/または $Fe^{3+}$ 、酸化チタンが $Ti^{3+}$ および/または $Ti^{4+}$ 、酸化ニッケルが $Ni^{2+}$ および/または $Ni^{3+}$ の状態に固溶しているサファイア単結晶にある。

20

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明によれば、固溶した電子受容体である $Fe^{3+}$ と電子供与体である $Ti^{3+}$ が反応し、 $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ の対が形成されると、 $Ni^{2+}$ と $Ni^{3+}$ の価数が制御され、イエローグリーンからスカイブルーの発色を示し、着色の制御が容易である。

本発明によれば、酸化鉄及び酸化ニッケルの各組成比は酸化チタンよりも多いことにより、サファイア単結晶はイエローグリーンからスカイブルーまで多色化が与えられる。

かかる本発明の効果はチョコラルスキー法で引き上げられるサファイア単結晶において顕著に示される。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明は、母体 $Al_2O_3$ に酸化物換算で酸化鉄と酸化チタン及び酸化ニッケルを各々0.5wt%~5wt%、0.04wt%~5wt%、0.5wt%~5wt%含有し、その一部がイオン化して固溶していることを特徴とするサファイア単結晶ものであるが、通常、以下のようにして製造される。

## 【0011】

(1) 主成分の酸化アルミニウムに発色剤として酸化鉄を育成原料全量に対して1wt%なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに酸化チタンを育成原料全量に対して0.04wt%~2.25wt%なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに酸化ニッケルを育成原料全量に対して1.0wt%なるように添加し、均一になるように十分混合する。

40

## 【0012】

(2) 上記育成原料に用いる酸化鉄、酸化ニッケルは酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気中で焼成したものをを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気中で焼成したものをを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。このとき酸化チタンが0.04wt%より少ない場合、黄色の発色を示してしまい、また0.225wt%より多い場合、青色の発色を示してしまうことがある。

## 【0013】

50

(3) 黄緑色の発色を示したサファイアは、ベルヌーイ法、FZ法、CZ法等により育成可能であるが、ベルヌーイ法、FZ法では、坩堝を使用しないために育成結晶の大きさが制約されるため、大型化が困難であり生産性が悪い。さらに、非常に急峻な温度勾配から結晶育成を行うことから、出来上がった結晶に欠陥や歪みが生じやすく、良質な結晶育成は困難である。CZ法では坩堝サイズを変えることで育成結晶の大型化が可能であり、温度勾配の調整も容易であるため、高品質な結晶育成が可能である。

## 【0014】

(4) CZ法は、坩堝内に入れた原料を溶融し、その融液にコランダム単結晶の種子結晶をつけて回転しながら引き上げることにより単結晶を育成する方法である。

坩堝にはイリジウムを用い、高周波誘導加熱により坩堝を加熱し、坩堝中の原料を溶融させる。坩堝の周囲はジルコニアからなるバブル状の保温材、その周囲をアルミナ、ジルコニア等の耐熱材で覆っている。結晶引き上げ方向は〔001〕方向とし、育成雰囲気は不活性雰囲気あるいは酸化雰囲気とする。ただし、イリジウムは高温酸化により劣化するため、育成雰囲気を酸化雰囲気とする場合は濃度が薄い方が望ましい。また、引き上げ速度は2mm/H以下とする。2mm/Hより速いと偏析が生じやすく不適である。

10

## 【0015】

(5) 本発明においては、酸化鉄、酸化チタン、酸化ニッケルをサファイアに固溶させるに、育成中の雰囲気ガスと使用する原料の前処理を工夫するのがよい。すなわち、育成雰囲気は不活性雰囲気あるいは、酸化雰囲気が好ましい。原料の前処理は、酸化鉄と酸化ニッケルについては酸化アルミニウムに酸化鉄、酸化ニッケルをそれぞれ添加したものを

20

混合後、大気雰囲気にて焼成したものを育成原料として使用するのよい。また、酸化チタンは、酸化アルミニウムに酸化チタンを添加したものを混合後、還元雰囲気にて焼成したものを育成原料として使用するのよい。

## 【0016】

以上の、育成方法によれば、サファイア単結晶が透明感のある安定的な着色を呈した高品質なコランダム単結晶を提供することが可能になる。本発明の効果をより一層はっきりさせるために、以下に実施例を述べる。

## 【実施例1】

## 【0017】

サファイア単結晶原料としての酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化鉄を育成原料全量に対して1.0wt%なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化チタンを育成原料全量に対して0.07wt%なるように添加し、均一になるように十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに発色剤として酸化ニッケルを育成原料全量に対して1.0wt%なるように添加し、均一になるように十分混合する。上記育成原料に用いる酸化鉄、酸化ニッケルは酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気にて焼成したものを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気にて焼成したものを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。イリジウム製の坩堝に原料を充填し、CZ装置を用いて下記の条件により結晶を育成する。

30

## 【0018】

種結晶	コランダム単結晶
引き上げ方向	〔001〕
引き上げ速度	0.6mm/H
結晶回転数	2.5rpm
育成雰囲気	酸化雰囲気

40

## 【0019】

上記条件で育成した結晶は結晶全体にイエローグリーンの発色をするサファイア単結晶が得られた。かかる単結晶中の酸化鉄、酸化チタンおよび酸化ニッケルの添加量と固溶量とは以下の通りである。

## 【0020】

50

原料	添加量	固溶量
酸化鉄	1 w t %	0 . 0 4 6 w t %
酸化チタン	0 . 0 7 w t %	0 . 0 1 9 w t %
酸化ニッケル	1 w t %	0 . 0 3 8 w t %
着色	イエローグリーン	

## 【実施例 2】

## 【0021】

コランダム単結晶原料としての酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化鉄を育成原料全量に対して3.33wt%なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化チタンを育成原料全量に対して0.225wt%になるように添加し、均一になるように十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに発色剤として酸化ニッケルを育成原料全量に対して1.0wt%になるように添加し、均一になるように十分混合する。上記育成原料に用いる酸化鉄、酸化ニッケルは酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気中で焼成したものをを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気中で焼成したものをを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。イリジウム製の坩堝に原料を充填し、CZ装置を用いて下記の条件により結晶を育成する。

10

## 【0022】

種結晶	コランダム単結晶
引き上げ方向	{001}
引き上げ速度	0.8mm/H
結晶回転数	2.5rpm
育成雰囲気	不活性雰囲気

20

上記条件で育成した結晶は結晶全体からブルーの発色をするサファイア単結晶が得られた。

## 【実施例 3】

## 【0023】

コランダム単結晶原料としての酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化鉄を育成原料全量に対して1.0wt%なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムにNiの価数を制御するものとしての酸化チタンを育成原料全量に対して0.1wt%になるように添加し、均一になるように十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに発色剤として酸化ニッケルを育成原料全量に対して1.0wt%になるように添加し、均一になるように十分混合する。上記育成原料に用いる酸化鉄、酸化ニッケルは酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気中で焼成したものをを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気中で焼成したものをを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。イリジウム製の坩堝に原料を充填し、CZ装置を用いて下記の条件により結晶を育成する。

30

## 【0024】

種結晶	コランダム単結晶
引き上げ方向	{001}
引き上げ速度	0.8mm/H
結晶回転数	2.5rpm
育成雰囲気	不活性雰囲気

40

## 【0025】

上記条件で育成した結晶は結晶全体にイエローグリーンからスカイブルーの発色をするサファイア単結晶が得られた。

以上のように本発明によれば、黄色、黄緑色、青色の発色を示したサファイアを得ることができる。この代表的結果を下記表1～表3に示す。

## 【0026】

【表 1】

原料	組成比(w t %)	組成比(w t %)	組成比(w t %)
酸化鉄	1	1	1
酸化チタン	0~0.04	0.04~0.16	0.16~
酸化ニッケル	1	1	1
着色	イエロー	イエローグリーン	スカイブルー

【表 2】

原料	組成比	組成比	組成比
酸化鉄	25~	6~25	0~6
酸化チタン	1	1	1
酸化ニッケル	25~	6~25	0~6
着色	イエロー	イエローグリーン	スカイブルー

10

【表 3】

原料	組成比(w t %)	組成比(w t %)
酸化鉄	0.8	4.5
酸化チタン	0.04	3.0
酸化ニッケル	0.8	4.5
着色	イエローグリーン	スカイブルー

20

## 【0027】

本発明では発色源である  $Fe^{2+}$  -  $Ti^{4+}$ 、 $Ni^{2+}$  および  $Ni^{3+}$  の比率により発色に変化するが、一般に酸化鉄 / 酸化ニッケル比の 1 / 1 以上ではブルーサファイア色が強くなる傾向にあり、1 / 1 以下ではイエローサファイア色が強くなる傾向にある。

30

## 【0028】

## 比較例 1

コランダム単結晶原料としての酸化アルミニウムに発色剤としての酸化鉄を育成原料全量に対して 1.5 wt % なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウムに発色剤として酸化チタンを育成原料全量に対して 0.5 wt % になるように添加し、均一になるように十分混合する。上記育成原料に用いる酸化鉄は酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気中で焼成したものを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気中で焼成したものを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。イリジウム製の坩堝に原料を充填し、CZ装置を用いて下記の条件により結晶を育成する。

40

## 【0029】

種結晶                   コランダム単結晶  
引き上げ方向           {001}  
引き上げ速度           0.6 mm / H  
結晶回転数             2.5 rpm  
育成雰囲気             酸化雰囲気

## 【0030】

## 比較例 2

コランダム単結晶原料としての酸化アルミニウムに発色剤としての酸化鉄を育成原料全量に対して 1.5 wt % なるように添加し、十分混合する。また、同様に酸化アルミニウ

50

ムに発色剤として酸化チタンを育成原料全量に対して0.1wt%になるように添加し、均一になるように十分混合する。上記育成原料に用いる酸化鉄は酸化アルミニウムに添加混合後、大気雰囲気中で焼成したものをを用いる。また、酸化チタンは酸化アルミニウムに添加混合後、還元雰囲気中で焼成したものをを用いる。焼成後、両者を十分混合して育成原料とする。イリジウム製の坩堝に原料を充填し、CZ装置を用いて下記の条件により結晶を育成する。

## 【0031】

種結晶                   コランダム単結晶  
引き上げ方向           〔001〕  
引き上げ速度           0.6mm/H  
結晶回転数             2.5rpm  
育成雰囲気             酸化雰囲気

10

## 【0032】

比較例では、青みが強いのにに対して、本発明の実施例2、3ではスカイブルーとなった。

ここで、実施例2、3と比較例1、2とのブルーカラーの違いを示すため、Lab表色およびマンセル色票にて測色を行った。

## 【0033】

実際には得られた結晶のC面がテーブルとなるように10mm×10mm×3mmのサイズの試料を作製し計測を行った。得られた結果が下記となる。

20

## 【0034】

## 【表4】

	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
酸化鉄	3.33	1	1.5	1.5
酸化チタン	0.225	0.15	0.5	0.1
酸化ニッケル	1	1	—	—
Lab	L=22.67 a=-1.18 b=-6.06	L=25.38 a=-2.88 b=-0.86	L=1.87 a=7.76 b=-19.59	L=21.41 a=1.99 b=-9.56
マンセル	H=1.1PB V=2.19 C=1.31	H=5.1BG V=2.47 C=0.73	H=0.0R V=0.15 C=0.00	H=6.2PB V=2.10 C=1.99

30