

質問コーナー

「物性なんでも Q&A」第 12 回

Al₂O₃ の物性－サファイアとアルミナ

佐藤勝昭 科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 12 回として、サファイアおよびアルミナ (Al₂O₃) に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
プロセス	195	サファイアのエッチャント	企業
熱物性	631	サファイアの 1850°C までの高温特性	企業
結晶工学	892	サファイア単結晶の X 線回折	企業
機械的性質	978	γ アルミナの硬度	企業
プロセス	1039	アルミナのレーザ加工	企業
結晶工学	1213	サファイアガラスとは？	企業 OB

195 サファイアのエッチャント

Date: Thu, 8 May 2003 14:22:12 +0900

Q: 佐藤勝昭先生へ

はじめまして。F 社に勤務する K と申します。初めてのメールで少し緊張しておりますが、先日会社の上司からサファイアのエッチングを依頼されたのですが、まずはサファイアとは一体どのようなものなのか、そして、どのような薬液で腐食されるのかをまず知るべきであり、自分自身でも調べてはみたのですがまだまだ不十分で分からない状態であり、佐藤先生の力をお借りしたくメール差し上げました。

将来的にはそのサファイアにパターンニングして製品になっていくわけなのですが、実際ちょっとだけ実験しました。その内容は、材料：厚さ 1mm 4×5.3cm 角の透明なサファイア基板を、35%の薄めないフッ酸に 5 分間浸したというものです。結果、全く腐食されませんでした。フッ酸だけではだめでしたので、フッ酸に硝酸や塩酸などを調合しないといけないのではないかなと思いました。

サファイアとは何か？またそれをエッチングする（腐食させる）液とはどのようなものがあるのか、お忙しい中恐縮ですが、教えて頂けませんでしょうか？よろしくお願い致します。

Date: Thu, 8 May 2003 16:09:39 +0900

A: K 様、佐藤勝昭です。

メールありがとうございます。私の知る限りサファイアの有効なエッチャントはないと思います。もしあったら、私も使いたいのですが・・・。

たとえば、UCOP のホームページにある [Blue and Green InGaN VCSEL Technology](#) という論文には

No efficient etchant exists for sapphire removal.

と書かれていますし、Naval Research のホームページにある

Newsletter Report: Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate

という論文にも、

However, it is neither very easy nor productive to separate the GaN layer from the sapphire substrate because **sapphire is very hard and is not etched by any etchant.**

と書かれています。あとは、Ar-milling とか Ga-ion beam を用いた FIB で物理的に剥離するしかないと思います。

Date: Thu, 8 May 2003 16:27:48 +0900

AA: 敏速な対応ありがとうございます。やはり、サファイアなどのファインセラミックスは耐薬品性に優れておりエッチング加工は難しいですね。残念ですが、自分なりに実験して上司に結果を報告したいと思います。ご回答、本当にありがとうございました。

631. サファイアの 1850℃までの高温特性

Date: Thu, 25 Aug 2005 16:00:36 +1000

Q: 初めまして S と申します。

わたしは、下記を調査しております。

単結晶サファイアの高温下での挙動に関する文献やレポートがあれば助かります。単結晶が材料なのですが、1850℃で使用する事を検討しています。ご検討をお願い致します。

Date: Thu, 25 Aug 2005 19:30:21 +0900

A: S 様、佐藤勝昭@出張中です。

手元にハンドブック類がないので、よくわかりませんが、サファイアは1800℃で軟化するというのを聞いたことがあります。京セラのサファイアのサイト

<http://americas.kyocera.com/kicc/pdf/Kyocera%20Sapphire.pdf>

でも熱膨張係数、熱伝導率とも1700℃までしか載っておりません。軟化し始めてからの物性値は測定できてあまり信頼性のあるものではないと思います。

お役に立てず申し訳ありません。

Date: Fri, 26 Aug 2005 08:24:15 +1000

Q2: 佐藤勝昭様

お世話になります。早速のメールありがとうございます。

御社の加熱炉で1700℃は可能でしょうか？もし可能であれば、カタログを郵送して下さい。

Date: Fri, 26 Aug 2005 14:02:47 +0900

A2: S 様、佐藤勝昭です。

私の研究室にはそんなに高温にできる加熱炉はありません。

私は、会社の人間ではありません。どこか電気炉の会社に問い合わせてください。

892. サファイア単結晶の X 線回折

Date: Wed, 20 Dec 2006 11:23:33 +0900

Q: 佐藤勝昭先生 M 製作所の M と申します。標記の件について調べておりましたら貴 HP にあたりましたので恐れ入りますがご教示いただけましたら幸甚です。

サファイアの単結晶を X 線回折分析にかけていました。C 面(001)を出していると聞いていたのですが、出てきたピークは(113)面ピークのみでした。X 線回折には消滅則というものがあると調べてわかりましたが(001)面がそれに当てはまるとしましてなぜ(113)面のピークが出るのでしょうか？

Date: Wed, 20 Dec 2006 12:08:13 +0900

A: M 様、佐藤勝昭です。

XRD でどのような測定をなさったのでしょうか？いわゆる粉末 X 線回折でやる θ -2 θ スキャンで単結晶を測定しますと、肝心のピークが見られないようなケースがあります。粉末 X 線法 (デバイ法) では、ランダムに向いている結晶粒のうち入射 X 線と回折 X 線の間に θ -2 θ 関係が成り立つような面を選び出して回折するのです。一方単結晶の場合ですと、その面に対して正確に θ -2 θ 関係になっていない限り回折線は見られません。よくやるやり方は、 θ -2 θ 関係を解除して、2 θ だけを出るべき位置に合わせておき、 θ のみをスキャンして、ピークを見つけ出し、さらにその θ に固定して、2 θ をスキャンしてピークを見つけ・・・という風にして、最後に θ -2 θ に戻してスキャンするのがよいと思います。消滅則のある場合は、002, 004, 006・・・などをねらって上記作業をされればよいと思いますが・・・。

Date: Wed, 20 Dec 2006 13:11:19 +0900

Q2: 佐藤先生

早速のお返事ありがとうございます。

今回の測定はご指摘の通り θ -2 θ スキャンで行いました。実はこの測定前にサファイアの粉末についての X 線回折パターンのデータを手にしたのですが、それには(001)面のピークが出ていませんでした。(2 θ =5~70°の範囲です) それで結局(001)面が出るべき 2 θ の位置がわからないまま測定した次第です。

大変恐縮ですが、サファイア(粉末)の X 線回折パターンが載っているような資料などご存知でしたらご紹介下されれば幸甚に存じます。

Date: Wed, 20 Dec 2006 21:32:33 +0900

A2: M 様、佐藤勝昭です。

サファイア(Al_2O_3)の X 線データをお届けします。

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
25.578	45	0	1	2	68.212	27	3	0	0	88.994	9	0	2	10
35.152	100	1	0	4	70.418	1	1	2	5					
37.776	21	1	1	0	74.297	2	2	0	8					
41.675	2	0	0	6	76.869	29	1	0	10					
43.355	66	1	1	3	77.224	12	1	1	9					
46.175	1	2	0	2	80.419	1	2	1	7					
52.549	34	0	2	4	80.698	2	2	2	0					
57.496	89	1	1	6	83.215	1	3	0	6					
59.739	1	2	1	1	84.356	3	2	2	3					
61.117	2	1	2	2	85.140	<1	1	3	1					
61.298	14	0	1	8	86.360	2	3	1	2					
66.519	23	2	1	4	86.501	3	1	2	8					

c 面からの回折である 006 回折線は弱く、最も強い 104 回折線の強度の 2%しかありません。

しかし、単結晶なら、きちんと合わせさえすれば、006 回折線が $2\theta=41.675^\circ$ に出るはずですが、113 回折線は直ぐ近くの $2\theta=43.355^\circ$ に出るので、正確に 2θ を 41.675° に合わせて θ スキャンをして見て下さい。

978. γ アルミナ(Al_2O_3)の硬度

Date: 2007/06/28 10:10

Q: 佐藤勝昭先生

初めてメールをさせていただきます、N 社の S といいます。突然メールをしてしまい申し訳ありません。私は車のブレーキの制動部品を開発しています。この分野では、使用している原料の硬度が重要な情報となりますが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の硬度がどうしてもわかりません。宜しくお願いします。

Date: 2007/07/09 11:44

A: S 様、佐藤勝昭です。

申し訳ありませんが、 γ アルミナ単独の硬度のデータは見つかりません。と申しますのも、通常のコーティングはスピネル型の $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ とコランダム型の $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ との混合状態であるようです。中国での研究が多いと思います。混合状態の膜のマイクロビッカース硬度は 1500-1800 の値が報告されているようです。

Date: 2007/07/10 11:24

AA: 佐藤様

有難うございました。難しい質問をしてしまい、先生の手を煩わせたかと思ひます。参考になる情報で、開発に役立つと思ひます。本当に有難うございました。

Date: 2007/07/10 12:51

A2: S 様、佐藤勝昭です。本日、ブレーキ関係の Al_2O_3 関係の論文を見つけました。

Mustafa Boza and Adem Kurt: The effect of Al_2O_3 on the friction performance of automotive brake friction materials; Tribology International Volume 40, Issue 7, July 2007, Pages 1161-1169.

参考になるのではないかと存じます。

1039. アルミナのレーザ加工

Date: Thu, 10 Jan 2008 16:18:24 +0900

Q 1 : 佐藤勝昭様

突然のメールで失礼致します。

私、K 社の M と申します。「物性なんでも Q&A」をいつも拝見させて頂き、度々参考にさせていただいています。

早速ですが、セラミックへのレーザ孔加工について質問があります。レーザ加工は専門外で基本的なことから分かっておらず困っております。場違いな質問とは思ひますが、何かアドバイスを頂けると助かります。

内容は、5~6mm の厚みのアルミナ (純度 99.5% 以上) 基板への多数の貫通孔加工 ($\phi 0.3$ 程度) 方法を検討しており、加工タクト等を考慮してレーザでの加工を検討しております。

そこで、何回かテストしているのですが、垂直に孔が空かずに途中でレーザが曲がったと考えられる入射口と出射口がずれた位置に出来るという現象がおきています。レーザメーカーも経験的には分かっていますが、原理までは分かっていないということで困っています。

ご多忙中申し訳ありませんが、よろしくお願いいたします。

Date: Thu, 10 Jan 2008 17:16:21 +0900

A: M様、佐藤勝昭です。

むずかしい質問ですね。わたしもよくわかりませんが、ヒントになればと思い考えてみました。

アルミナは α - Al_2O_3 の多結晶焼結体です。 α - Al_2O_3 はコランダム構造をもち、光の電界の振動方向がc軸方向とab軸方向では屈折率が異なります。結晶粒径は数 μm ですが比較的方向のそろった直径数 $10\mu\text{m}$ の束が観測されています。光がコランダム構造のc軸に平行に入射すれば、複屈折は起きませんが、方位が傾いていると(焼結体ですから当然結晶粒の方位は揺らいでいます)複屈折のため、光が曲げられてしまいます。特に、直径 $300\mu\text{m}$ の孔をあけるとなるとレーザ光の直径は数十 μm に絞っているでしょうから、光が見る結晶方位は完全にはランダムではなく、揺らいでいると思われる。いったん曲がると次の結晶粒界でも曲げられ、入射位置と出射位置がずれることは十分考えられます。光の直径より1桁以上小さな直径で方位がばらばらな結晶粒からなるアルミナがあれば、この現象は見られないでしょう。

Date: Thu, 10 Jan 2008 20:07:37 +0900

Q 2 : 佐藤勝昭様

お世話になります。Mです。

お忙しいところ迅速なご回答、誠に有難うございました。予想としては、結晶粒の方位ということで材料起因とすれば加工条件での改善は難しいかもしれないですね。

恐縮ですが、もう一点だけ質問させてください。

同材料でも、 1mm 程度のアルミナ基板であれば、比較的垂直の孔加工が出来ますが、厚みが薄いために結晶粒の方位揺らぎがあったとしても、それを払拭するぐらいのエネルギー入射ができて加工できたと考えても良いのでしょうか？ 度々の質問で申し訳ありませんが、お時間が許すときに、ご教授いただければ助かります。以上、宜しくお願い致します。

Date: Thu, 10 Jan 2008 23:47:27 +0900

A 2 : M 様、佐藤勝昭です。

多分、距離が短いと位置ズレが少ないので目立たないと考えられます。

Date: Fri, 11 Jan 2008 07:41:14 +0900

AA: 佐藤勝昭様

K社Mです。貴重なお時間を割いていただきまして、ご検討/ご回答本当にありがとうございます。また、質問が出てきましたら、メールさせていただいてもよろしいでしょうか？是非とも、よろしくお願いいたします。

1213. サファイアガラスとは？

Date : Mon, 2 Aug 2010 17:08:55 +0900

Q: 佐藤勝昭 様

いつも先生のホームページを拝読し、知識の深さに感銘しています。また、時折見かける院生・卒論生からの質問にもまことに適切なご指導をされ、我が意を得たりの思いです。

小生いまは半ばリタイアの身ですが、一時期素材メーカーで化合物半導体(III-V族、II-VI族の両方とも扱っていました)の単結晶作りに勤しんでおりましたこともあり、今でも単結晶と聞くと血が騒ぎます。T*と申します。先日、ふとある単語が気になり、少々調べてみましたが答えが得られずにおります。ご教示賜りたくメールを送らせて頂きます。

=====

サファイアガラスというモノです。

酸化ケイ素なら、非晶質の物質は「石英ガラス」と呼ばれ、単結晶は「石英」と呼ばれます。

では、アルミナの場合はどうなのか？第一に、サファイアガラスはガラスなのか単結晶なのか、という疑問。

どうも、メーカーのホームページでは、単結晶アルミナのことを「サファイアガラス」と表記しているように思えますが、そうなのでしょう？

第二に、非晶質のアルミナは、ガラスのように使えないのか、という疑問です。

かなり良い耐熱材料です。どうやって加工するのか、というのが問題のようにも思いますが。

Date : Mon, 2 Aug 2010 18:23:47 +0900

A: T様、佐藤勝昭です。

「なんでもQ&A」をごひいきに頂きありがとうございます。ご質問にお答えします。

(1) サファイアガラスは**ガラス窓のように無色透明なサファイア**ということで α - Al_2O_3 の単結晶（コランダム）です。アルミナ・セラミクスは、炉心管などに使いますが、あれは α - Al_2O_3 微結晶の集合体です。

そもそも α - Al_2O_3 は高融点物質($T_m=2072^\circ\text{C}$)なので、ガラス転移点もよく知られていないのではないかと思います。アルミニウムシリケートのように固溶体を作ると融点も下がりガラス化できるのですが、アルミナそのものではガラスにするのは難しいのではないかと思います。

(2) 一方、Al は酸化しやすく、空気中に置くと直ちに自然酸化膜ができますが、これはアモルファスです。MTJ(磁気トンネル接合)のTMR(トンネル磁気抵抗)素子では、最近になるまでAlのアモルファス酸化膜をトンネルバリアとして用いていました。今では湯浅氏らの開発したMgO単結晶バリアが普通になりましたが・・。

アモルファス Al_2O_3 薄膜は一種のガラスです。ただ、Alを自然酸化すると、数ナノメートルの膜を作った段階でこれが不動態となって、これ以上酸化が進行しないという特徴があります。おそらくCVDやALEなどの方法を探ればかなり厚くできると思うのですが、そんな面倒なことをして作った高価なガラスは、耐磨耗性・耐食性コーティングなど特殊な用途以外に使われないと思います。

お答えになっているでしょうか？

Date : Mon, 2 Aug 2010 20:28:11 +0900

AA: 佐藤勝昭 様

早々にお返事を頂き、まことにありがとうございます。

疑問が氷解しました。

ご指摘のガラス転移点には思いが及びませんでした。glass transition temperature (of) alumina でネット検索をしても、何も出てこないところをみると、ガラス転移しないのかとも思います。固化後は、機械加工以外に加工方法が無いようでは、用途も限定されます。

もっとも現在、サファイア・ウェーハはGaNのLED用基板として供給不足とのことですので、それで十分に世間のお役に立ってはいらるでしょう。

余談ですが、単結晶屋の端くれとしては、「**単結晶をガラスと呼ぶな!**」という思いも多少あります。ありがとうございました。

T拝。

連絡先：独立行政法人 科学技術振興機構(JST) イノベーション推進本部

〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル

e-mail: katsuaki.sato@nifty.com

(2011年 4月 15日)