

ガス圧機結晶

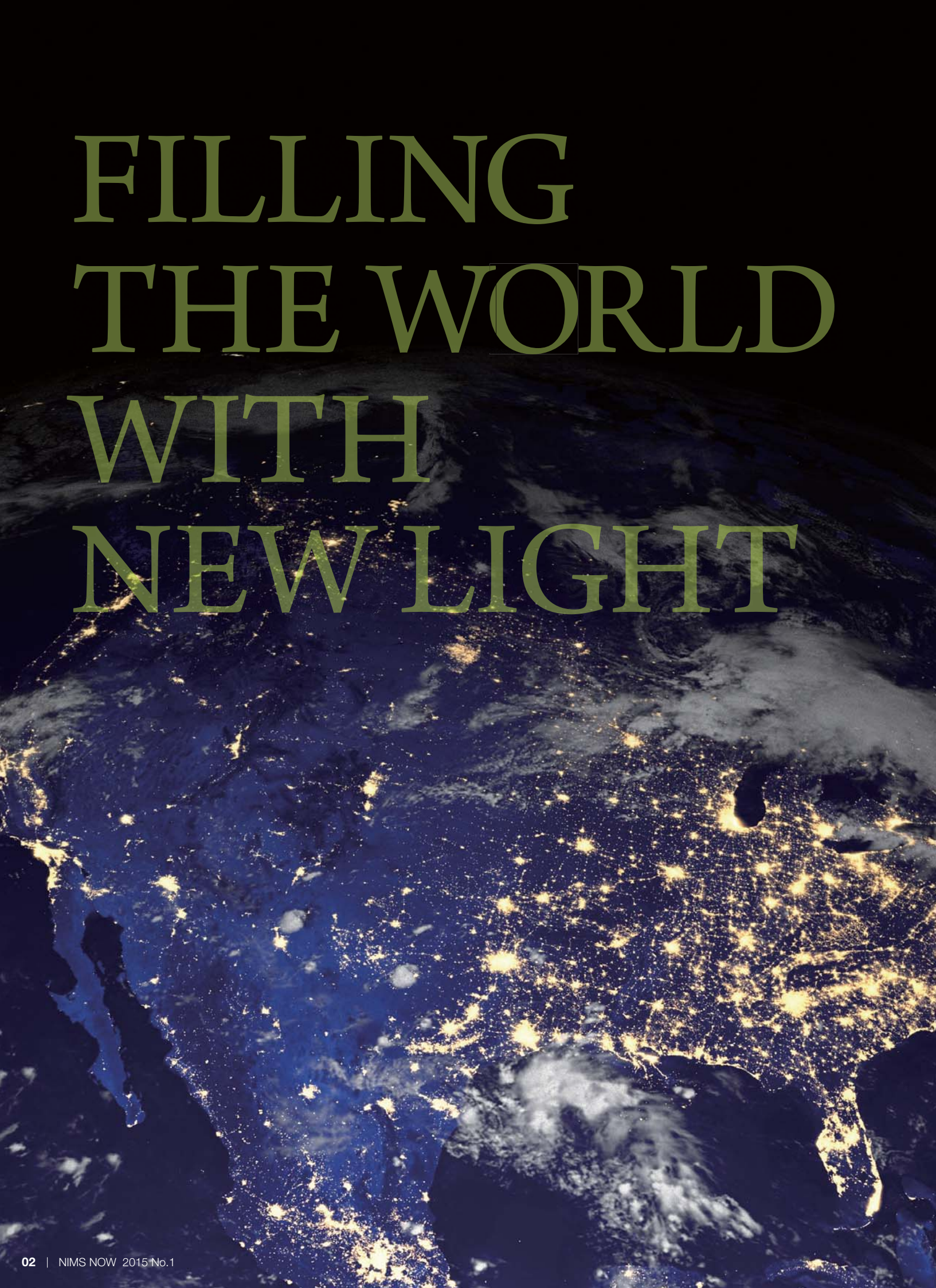
NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

# NIMS NOW

No. 1  
2015

# 光る材料

FILLING  
THE WORLD  
WITH  
NEW LIGHT



FILLING  
THE WORLD  
WITH  
NEW LIGHT

# 光る材料

人間は暗闇で光を求める。

炎にはじまり、様々な照明が生み出されてきた。

1879年、エジソンらが白熱電球を発明すると、「世界から夜が消えた」と評された。

エジソンの白熱電球の開発は、フィラメント材料を探す旅でもあった。

6000種以上の材料を実験し、辿り着いたのが日本の京都八幡の竹だった。

そして、21世紀の現在。

新しい光が世界を照らす。白色LED (light-emitting diode)だ。

環境性に優れ長寿命・低消費電力の白色LED照明は、

地球の環境資源を守り、また太陽電池などと組み合わせることで

電力の届かない地域に暮らす15億人の生活の質を改善させる可能性も有する。

ただ、白色LED照明のさらなる普及には高輝度化・色の再現性向上など課題も多い。

そしてこの課題の解決には、材料研究が鍵となる。

本特集では、白色LED照明に欠かせない蛍光体材料や、

高輝度照明を実現する新材料などのNIMSの取り組みを紹介する。

NIMSが「光る材料」の開発に挑み続けることで、

21世紀の光は、さらに深化していく。

# 闇を照らし、色を生み出す

## 人工の光と材料の相関関係

TEXT:池田亜希子、編集部

### 光の正体

光とは、何だろう？ 光とは、粒子でもあり、波でもある。光の粒子性を重視した場合、光子と呼ばれ、波と考えたときには光波と呼ばれる。特にその波動性に焦点を当てたとき、光波は電磁波であることが1868年、マクスウェルによって導かれた。電磁波とは、電場と磁場が変化しながら進む波のことだ(図1)。電場と磁場を形成するエネルギーによって波長が決まり、その波長はそのまま色として私たちの目に届く。エネルギーが大きいと波長は短くなり、エネルギーが小さいと波長は長くなる。そう考えると、光はエネルギーそのものである。

### 光を発するものと、人工的な発光体

もっとも身近な“光を発するもの”と言えば、太陽だ。よく「自然な色」などと言うが、それは太陽光で観察される色を指している。

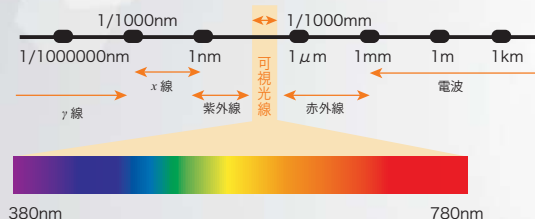
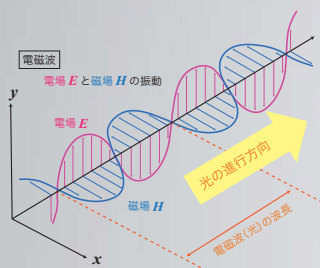


図1:電磁波(左)と、電磁波の波長と色の関係(右)。  
光とは一般的には、“可視光”のことをさして言う。波長が短い光ほど、そのエネルギーは大きい。

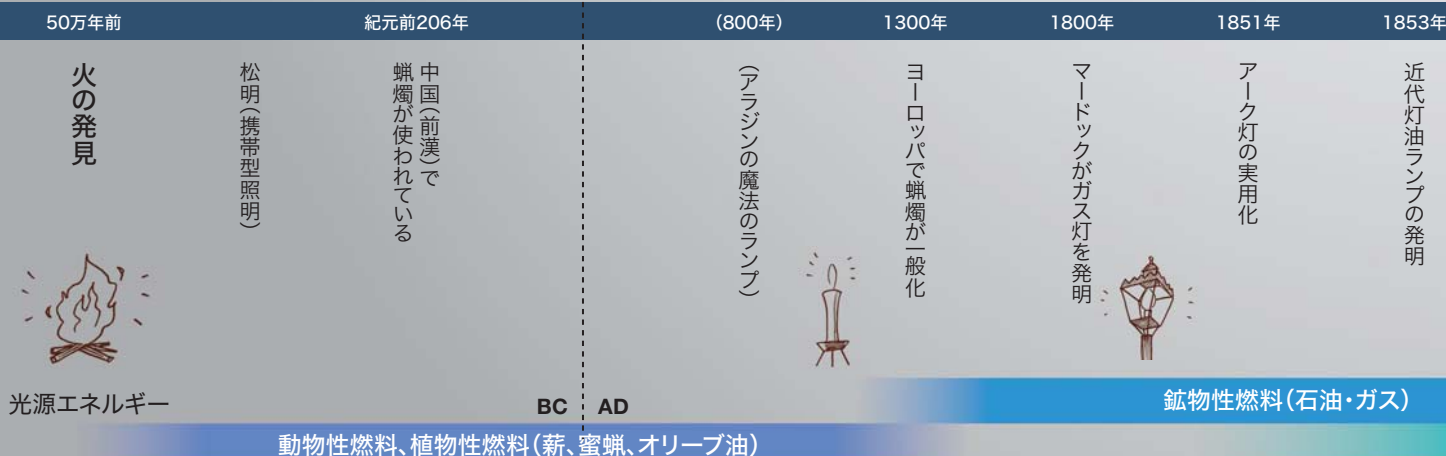
私たちは太陽光を理想の光として、人工的な「照明」にもそれを求めてきた。

人工的な照明として利用してきたものとして、古くは炎がある。一口に炎と言っても、焚火から松明、ロウソク、石油ランプ、ガス灯と、炎の灯し方は時代とともに進歩してきた。

1800年代後半には白熱灯が発明されたが、これも原理としては熱エネルギーを飽和させて光に変えていた。この点ではたいまつ

の延長上にあるといていい。もちろん、利便性が大きく向上したり、電気をそのエネルギー源として使ったりした点では大きな飛躍だ。

1900年代初めには蛍光灯が登場した。これは、フィラメントから電子を放出させ、筒中に飽和させた水銀蒸気と衝突させることで紫外線を作り出し、それを筒内部に塗った蛍光体で色を変換させ白色の光を作り出している。はじめて蛍光体を使った、まさに人工的な灯りだった。



しかし、こうした灯りは、人口が増え、生活形態が変わるにつれ、多大なエネルギーが必要になったり、人体に有害な水銀などを使わなければならなかったりなど問題もあり、人々は新しい光を探し続けていた。

1962年、電流を流すと半導体自体が発光するという新しい原理を応用して、赤色の発光ダイオード(LED)が生まれた。これは使用するエネルギーが桁違いに低いことが注目を集めた。なにより、電子のエネルギーを直接可視光に変換できたからだ。

LEDは次世代の照明として期待されるも、実用化は困難を極めた。実用的な「自然な光」を作り出すには、エネルギー準位が一番高い「純青」のLEDが必要だったからだ。青ができれば、ほかの色も作り出すことができる。世界中の研究者による青色LEDの開発競争が行われた。

青色の発光波長(455~485nm)を実現するためには、バンドギャップが十分大きく、pn接合ができ、かつ耐久性のある結晶物質が必要だった。誰もがこの結晶を求め、ついに1985年にGaN単結晶が作られ、1989年GaN系青色LEDが作られたことが2014年のノーベル賞受賞につながったことは、周知の通りだ。

## 光をコントロールするもの「蛍光体」

「開発当初、照明用の白色LEDの多くが、青色LEDに黄色を発光する蛍光体を組み合わせでできていました。つまり、青と

黄を混ぜた“擬似白色”だということです」と、NIMS小出康夫(P14)は語る。

太陽光の成分とは程遠いが、この方法によって、白色LED照明が容易につくれるようになったことは、「LED照明の革命」だという。

蛍光灯にも使われているこの蛍光体とは、光が当たるとその光を吸収し、より長い波長の光を発する物質のことだ。蛍光体中の電子は、光からエネルギーを吸収することで励起するが、不安定であるためすぐに元の既定状態に元に戻る。この時に電子が放出するエネルギーが光になる。エネルギーの大きさによって、発する光の色が変わってくる。

LED照明で使われる蛍光体には、高温になっても性質が安定していることなど、十分な耐久性が求められた。日亜化学工業による青色LEDと黄色蛍光体(YAG:Ce)の組み合わせが主流であったが、白色と言っても青みがかっていた為に、照明器具用途としては普及しなかった。そこへ登場したのが、熱的にも化学的にも非常に安定し、赤や緑など様々な色を作り出せるサイアロン蛍光体だ。このサイアロンは、エンジン部材や耐熱材料として研究されてきたが、サイアロン結晶中に、希土類など発光する元素を固溶すれば優れた蛍光体になるのではないかと考えたのが、NIMSのサイアロングループ(P6)だった。

この考えの通り、サイアロングループは世界に先駆けて窒化物系蛍光体の開発に成功した。サイアロン蛍光体は、NIMSの誇る研究成果の1つである。

## 太陽光を目指して




光を扱う材料といってもさまざまだ。NIMSでも、光に関係するさまざまな材料の研究が進められている。より波長の短い深紫外線領域における発光素子開発を始め、LED関連以外にも、光機能性高分子材料\*、単一光子・量子ドットなどの先端フォトニック材料、などがある。

一般には実用化が達成され、開発は終了したと思われるLEDも、まだまだ研究・開発が続けられ、新材料が求められている。更なるコスト削減、色のパリエーションの多様化、耐久性に加え、高輝度化(体育館の水銀灯のような輝度はLEDではまだ出せない)、紫外線までを照準に入れた波長範囲の拡大(可視光外のLEDはまだ開発途上)などがその理由だ。

「発光体だけでもダメ。蛍光体だけでもダメ。どちらも優れていなければ、いい照明は生まれません。こういう元素を使ったらこういう発光体になるといった、理論はある程度整理されていますが、蛍光体については、その開発や改良には未だに職人的な要素が多いように感じます」と小出は語り、その発展には、職人的な研究に加え、学問としての体系化が必要だと指摘する。

光の究極が太陽の光ならば、人工の光はまだまだ途上にあるといえる。光をめぐる開発に終着点はないのかもしれない。

※NIMS NOW Vol.14 No.6 P12 参照

1879年	1901年	1919年	1926年	1962年	1989年	1993年	1993年	2014年
エジソンが白熱灯を開発	水銀灯の発明	ナトリウムランプの発明	ゲルマーが蛍光灯を発明	ホロニアックによるLED発明	P・N型のSiによる青色LEDの開発	日亜化学工業が青色LED量産技術を開発	日亜化学工業が白色LEDを量産化	青色LEDの発明がノーベル物理学賞受賞
								

# 光の色をデザインする

## 白色LED用「蛍光体」開発ストーリー

TEXT: 山田久美

現在、高品位白色LED用の蛍光体として圧倒的なシェアを誇っている「サイアロン蛍光体」。

この開発に取り組んできたのが、NIMSサイアロンユニット・サイアロングループ(以下、サイアロングループ)の廣崎尚登だ。

「材料は使われなければ価値がない」という信念の下、早い時期から化学メーカーや電機メーカーとタッグを組み、実用化を目指してきたことが今の実績につながっている。

この特集では、それぞれのメーカーのコメントを交え、その開発ストーリーを紹介する。

### 白色LEDは青色LEDと 蛍光体できている

今や、照明器具や液晶ディスプレイのバックライトとして広く普及している白色LED。現在の白色LEDは、青色LEDと蛍光体で構成されている。最初にこの構成を発案したのが、日亜化学工業だ。それにより、同社は1996年、世界で初めて白色LEDの実用化に成功した。

白色の光は、光の3原色(赤、緑、青)を重ね合わせることでできる。そのため、3色のLEDを組み合わせて使えば良さそうなのだが、技術面やコスト面の点で、実用化には課題が多い。そこで、日亜化学が目を付けたのが、青色LEDと黄色の蛍光体を組み合わせることだった。

蛍光体とは、光が当たるとその光を吸収し、より長い波長の光を発する材料のことだ。当初、日亜化学は、蛍光体として、イットリウム・アルミニウム・ガーネットの結晶にセリウム(Ce)を添加した「YAG:Ce」を採用した。YAG:Ceは、青い光を吸収して青色の補色である黄色い光を出す。それゆえ、青色LEDとYAG:Ceを組み合わせれば、白色の光になる(図1)。

ところが、この光は幅広い波長の光を含む自然光とは異なり、青色と黄色の光しか含まない。そのため、光の色は不自然になる。青みがかった色だ。これが本格的な照明器具用途への普及の大きな妨げとなっていた。またこの白色光は赤色や緑色

の成分が足りない為に、液晶のバックライトの用途としては不十分であった。

この課題を克服するには、青色の光で青色や緑色に発光する蛍光体を開発するしかない。それを実現したのが、サイアロングループである。

### 窒化物セラミックスが ブレイクスルーに

蛍光体は、母体となるセラミックス結晶に金属イオンを微量に添加することで作られる。この金属イオンが光を吸収して励起し、発光するしくみだ。添加する金属イオンの代表が、ユウロピウム(Eu)とセリウムだ。

変換される光の波長は、金属イオンが置かれている“結晶場”などによって決まる。「そのため、同じ金属イオンでも、母体結晶が異なれば、異なる色を発光します。つまり、蛍光体の開発は新たな母体結晶の探索を意味するのです」と廣崎は語る。

従来の蛍光体は母体結晶に酸化セラミックスが使われ、蛍光灯やブラウン管テレビに使われてきた。しかしこれらは、紫外線や電子線という青色よりも高いエネルギーの光を照射して発光させているため、青色LEDと組み合わせることができない。それに対し、サイアロングループが着目したのが、母体結晶に窒化物セラミックスを使うことだった。

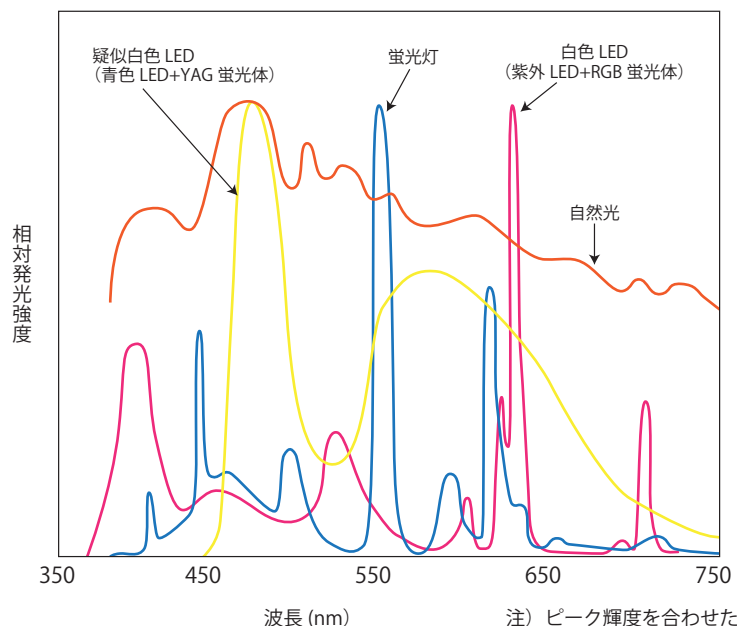


図1: 発光スペクトルの違い。「青色LED+YAG系蛍光体」など白色LEDの発光スペクトルと蛍光灯や白熱灯との比較。同じ白色でも発光スペクトルは大きく異なる。

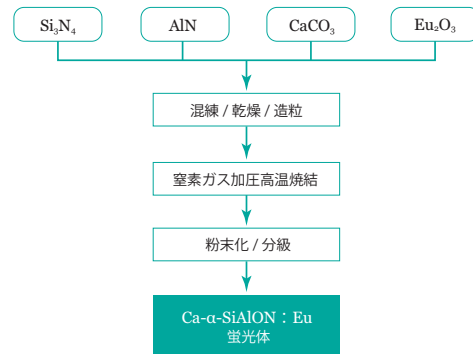


図2:サイアロン蛍光体の合成手順



物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門  
サイアロンユニット ユニット長  
廣崎尚登

「酸化物に比べて窒化物の方が、高い共有結合性を持っています。その結果、発光する金属イオンを取り巻く“結晶場”が変化します。それにより、青色の光で赤色や緑色を発光する蛍光体が作れるのではないかと当研究室は考えたのです」と廣崎。

そして、最初に実用化に成功した窒化物セラミックスが、「CaAlSiN<sub>3</sub>」だった。金属イオンには、ユウロピウムを使った。ユウロピウムは酸化物中では紫外線で励起され、青色を発光するものが多い。しかし、CaAlSiN<sub>3</sub>中では、青色の光で励起され、赤色を発光したのだ。この蛍光体は、サイアロングループと東京工科大学の上田恭太との共同研究の中で生まれた。

この蛍光体は、構成する元素の頭文字を

とって「CASN（カズン）蛍光体」と名付けられた。CASN蛍光体は、三菱化学との共同開発により2008年に実用化された。従来の白色LEDにはなかった赤色成分を補うことで、より自然光に近い温かみのある白色LED照明が実現した。

### 幅広い色の光を出せる「サイアロン蛍光体」

一方で、サイアロングループはシリコン（Si）やアルミニウム（Al）を含む酸窒化物セラミックスにも着目した。この結晶は通常、構成元素を並べて「サイアロン（Si-Al-O-N）」と呼ばれている（図2）。耐熱性や耐腐食性に優れ、硬くて丈夫なのが特徴だ。

サイアロン焼結体では製造する際、反応を促進するため、カルシウム（Ca）やイットリ



## 世界的なデファクトスタンダードへ

三菱化学(株) 経営戦略部門  
知的財産部 阿部 仁

当社とNIMS廣崎先生との付き合いは2003年にさかのぼります。当時は、サイアロンをはじめとする窒化物を用いた蛍光体の萌芽期でした。当社がLED用の蛍光体の事業化を目指し窒化物蛍光体に着目していた頃、廣崎先生の窒化物蛍光体のサンプルを評価させていただいたのがご縁の始まりです。その評価の中で一際、際立った性能を有していたのが、廣崎先生との共同研究にて見いだされた赤色の窒化物蛍光体「カズン」(CASN)でした。この蛍光体は、当時東京工科大の教授だった山元明氏(故人)の指導下で研究をしていた上田恭太氏(現三菱化学(株))の主導で進められたNIMS廣崎先生との共同研究の結果生まれたものです。

その後、当社での量産化検討が開始されましたが、廣崎先生らによ

て見いだされたカズン自身のポテンシャルの大きさもあって開発は順調に進み、LED用の赤色蛍光体として2008年に当社により商業化に至りました。カズンは、実質的に世界で初めて商業化されたLED用の赤色蛍光体であり、現在、LED用赤色蛍光体の世界的なデファクトスタンダードの地位を築いています。当方の専門は知的財産ですが、廣崎先生、上田氏、山元氏が発明者となり、NIMSと当社とが共有するカズンの特許(日本特許第3,837,588等)は、いわばLED用赤色蛍光体の基本特許として広く知られています。その結果、カズンの持つ性能の良さと相まって、カズンは当社のLED用蛍光体の主力製品として大きく事業に貢献しています。



ウム(Y)を添加して焼成している。サイアロングループはこの元素の一部を、ユロピウムやセリウムに置き換えることで、蛍光体ができるのではないかと考えた。そして、最初に試してみたのが、サイアロンの一種である「 $\alpha$ -サイアロン」にユロピウムを添加することだった。その結果、黄色蛍光体の合成に成功した(図2)。

さらに、グループでは、電気化学工業と共同で、「 $\beta$ -サイアロン」にユーロピウムを添加することで、緑色に発光する蛍光体も開発、2007年に実用化を果たした。加えて、両者は $\alpha$ -サイアロンを母体結晶に、橙色に発光する蛍光体の実用化も達成した。その他、さまざまな色の蛍光体をサイアロンをベースに開発していったのだ。

このようにサイアロン蛍光体は、母体結晶を構成する元素の組成を変えるだけで、さまざまな波長の光を出せるだけでなく、高温でも輝度が低下しにくく、熱的特性にも優れる。このことから、今やYAG:Ceと並び照明器具や液晶のバックライト用白色LEDとして広く使われている。

## セラミックエンジンの開発が 出発点

そもそもサイアロングループが窒化物セラミックスに着目したのは、科学技術庁無機材質研究所時代から、セラミックスエンジン等に使われる構造用セラミックスの研究を長年継続してきたことにある。サイアロンなど窒化物セラミックスが耐熱材料としてエンジンなど基幹部品に使われていたからだ。

廣崎自身も自動車メーカーの研究所でセラミックスエンジン材料の研究に携わった後、NIMSに転職し、同様の研究を続けた。しかし、2000年に入り、窒化物セラミックスの新たな用途への検討が求められた。その中でサイアロングループが考えたのが蛍光体への応用だった。

「日亜化学が白色LEDを発明したのが1996年でした。そこで、YAG:Ce以外に、青色で黄色に発光する蛍光体にはどのようなものがあるか調べてみたら、他になかった。そこで試しにサイアロンや様々な窒化物セラミックスを使って蛍光体を作ってみたのです。とはいえ、最初は発光効率が低く、とても使える代物ではありませんでした」と廣崎。

材料は実用化されてこそ価値がある。そこで、実用化に向けて本腰を入れるため、窒化物セラミックス蛍光体を共同開発して量産してくれる化学メーカー、さらに、量産した蛍光体を使ってくれる電機メーカーの両方を募った。その結果、応じてくれた企業との共同研究により、実用材料としての

性能がアップし、今やサイアロン蛍光体は、LED用蛍光体として多くの製品に使われるに至った。

サイアロングループの今後の目標は、新たな蛍光体の開発だ。実は、照明器具用と液晶のバックライト用とでは、求められる白色LEDの特徴が大きく異なる。照明器具用の場合、自然光により近い、連続した幅広い波長の光が含まれていることが要求される。一方、バックライト用は、赤色、緑色、青色のカラーフィルターを通して用いられるため、3原色それぞれの波長にピークが合ったスペクトルが要求されるのだ。

「そのため、照明器具用に関しては、まだ実現できていない色の蛍光体の開発を継続していきます。一方、バックライト用に関しては、今後、テレビが8Kになるなどさらなる高解像度化が予想される中、新たな蛍光体を是非ともこの手で開発したいと思っています。」

蛍光体開発自体も、一粒の粒子から蛍光体の構造や光学特性を分析する手法を新たに開発し、この手法を元に2015年1月、NIMS次世代蛍光体イノベーションセンターが設立され、その開発はますます加速されるだろう。光の色を操る蛍光体。サイアロングループの貢献は続く。

## 困難の末、発光強度3倍以上に

電気化学工業株式会社 先進技術研究所  
機能性セラミックス研究部 研究部長 山田鈴弥

当社は各種セラミックス製品の開発と製造によって培った窒化物セラミックスの粉体合成技術が、サイアロンを宿主結晶とする蛍光体の開発に活用できると考え、2006年からNIMSとの共同研究を開始しました。サイアロン蛍光体は、それ以前に一般的であった珪酸塩蛍光体に比べ高温下での発光強度低下や劣化が少なく、色度ずれも抑えることができ、耐候性に優れたLED発光装置を提供できます。

開発初期の緑色 $\beta$ -サイアロン蛍光体の発光強度は低く、大幅に改善しなければなりませんでした。開発は困難を極め、何ヶ月も発光強度が全く向上しない時期もありました。発光強度が、組成、不純物、結晶欠陥、粒径・粒度分布、Euの価数・固溶量に影響を受けることを明らかにし、各

合成工程におけるプロセス条件の適正化と新たな工程の追加により、発光強度を3倍以上に高めることに成功し、2009年に液晶TVバックライトに実用化されました。また、 $\alpha$ -サイアロン蛍光体は、組成制御を行って発光波長を黄色から橙色へ調整することにより、自動車ウィンカー(橙色LED)や照明装置(白色LED)への採用が進んでいます。

今後も用途拡大を目指して、サイアロン蛍光体の更なる特性改善を進めてゆくとともに、NIMSと連携して新たな蛍光体を開発し、地球温暖化防止対策の一つと考えられる白色LEDの世界的な普及にさらに貢献したいと考えています。



## 液晶技術の潮流を変えた材料

シャープ 研究開発本部  
オープンイノベーションセンター 協業推進室  
室長 友村好隆

### デバイスメーカー側から見た 液晶ディスプレイバックライト開発ストーリー

当社のLED 開発の歴史は古く、1968年に赤外LEDを量産化したのが始まりです。長年の様々なLED開発を経て、青色LEDの開発を独自に進めるとともに、白色LEDの開発に取り組みました。当社が白色LEDの開発をスタートするにあたり、当時主流であった青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた疑似白色LEDではなく、青色LEDと緑色蛍光体および赤色蛍光体を組み合わせた、より自然な白色LEDの製品化に取り組むべきだと考えました。この方式が将来必ず主流となると考えたからです。とはいえ、蛍光体材料の研究開発の歴史は古く、経験のない当社が一から開発するのは困難と思われました。そんな折、2004年頃でしょうか。廣崎先生が手掛けているサイアロンが耐熱性や耐腐食性に優れた蛍光体材料であるという情報を聞き付けました。それが、廣崎先生とのお付き合いの始まりでした。

白色LEDの製品開発について、廣崎先生にご相談する中で提案されたのが、β-サイアロンの緑色蛍光体を、液晶ディスプレイのバックライトに応用するというものでした。当初、液晶ディスプレイのバックライトには蛍光灯（冷陰極管：CCFL）を用いていましたが、これを白色LEDに置き換えることができれば、CCFLに使われる水銀の排除や消費電力の削減につながります。また、青色LEDに緑色と赤色の蛍光体を組み合わせて白色光を作り、液晶ディスプレイに搭載されているRGBのカラーフィルターと組み合わせれば、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた疑似白色LEDに比

べて、色再現性が格段に高まります。そこでさっそく、廣崎先生、そして、材料メーカーである電気化学工業との共同開発をスタートさせました。

当初、β-サイアロン蛍光体の発光効率率は30%程度。製品化するには80%以上にする必要がありました。当社はデバイスメーカーですから、本来であれば、材料開発は材料メーカーにお任せの方が効率的です。しかし当社も一緒になって材料開発に取り組みました。その道程は決して平坦ではありませんでしたが、廣崎先生ご自身の企業での経験からか、「いかに実用化するか」という点を常に共有していただいていたと思っております。その結果、2009年頃、世界に先駆けて、青色LEDと緑色と赤色の蛍光体を組み合わせた白色LEDをバックライトに使った液晶テレビの製品化を成功させました。これ以降、各メーカー、白色LEDが主流となっていきます。まさに白色LEDへのムーブメントの最中であって、廣崎先生との共同研究は最前線にありました。液晶技術の潮流を変えた材料と言えるかもしれません。

昔から当社は新しいものに果敢に挑むDNAがあります。このLED開発においては、廣崎先生・材料メーカー・我々デバイスメーカーの三位一体が、当社のDNAを旨く機能させたのでしょう。

廣崎先生には、材料の合成技術や解析技術など大変多くのことを学ばせていただきました。今後も次世代の超高精細（8K）テレビの到来に向け、NIMSと共同で新たな蛍光体材料の開発に取り組んでいきたいと考えています。



「三位一体の共同研究が  
当社のDNAを  
機能させたのかもしれない。」

友村好隆

# 単結晶材料が拓く 高輝度・高出力光源



黄色に輝くCe:YAG蛍光体単結晶

## コロンブスの卵

「一体、この材料のどこが新しいのか?とよく聞かれますが、いわばコロンブスの卵的な発想の勝利だと思っています」。NIMSの島村とガルシアは、自身が新たに開発した黄色い単結晶のかたまりを目の前にこう語る。

単結晶の正体は「Ce:YAG」。イットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG)単結晶中のイットリウムの一部をランタノイドの一種であるセリウムに置き換えた蛍光体だ。

Ce:YAGは、白色LEDの研究開発に携わっている者にとっては、最も馴染み深い物質だ。青色光で励起すると、セリウムが強い黄色の光を発生することから、日亜化学がこの粉体を樹脂で固め、青色LEDと組み合わせることで、世界で初めて白色LEDの製品化に成功した。

しかしながら、Ce:YAGの粉体は温度の上昇により、急激に輝度が低下する上、固定している樹脂が劣化し、ガスが発生することさえある。そのため、自動車のヘッドライトや屋外照明など、高輝度が求められる照明に使う際の問題となってきた。そこで、熱や強い光に強い、つまり劣化がなく、固定する材料も必要としない、加えて現在の粉体よりも更に特性の優れる高輝度白色

LED用の蛍光体の開発研究が多方面で進められてきたが、そのようなすべてを同時に満足するような材料の見通しはなかった。

そんな中、島村とガルシアが考えたのが「Ce:YAGを単結晶として作製し、そのまま使えばよいのではないか」ということだった(図1)。

「単結晶であれば、樹脂などの固定するための材料が不要です。融点も1950°Cのため、高輝度白色照明で想定される高温でも安定しており、熱や強い光によって材料が劣化したり、輝度が下がったりといったことはありません。もちろん、特性自体も圧倒的によいでしょう。つまり、現在、抱えているすべての課題を一気に解決することができるのです」と島村とガルシアは説明する。「現在、青色LEDよりも更に輝度が高い青色LD(レーザーダイオード)と組み合わせた白色照明製品の開発が活発化していますが、この単結晶蛍光体はそこですます本領を発揮するでしょう」とも語る。

## 高輝度・高出力白色LED・LD用の 蛍光体

単結晶の光応用と電子工学応用を専門分野としてきた島村とガルシアは、「材料とし

て究極の物性を目指すのであれば、単結晶以外にはない。その点から、Ce:YAGを単結晶として使うのが、ベストな選択である」と結論付けたのだ。

それにもかかわらず、他の研究者たちが、Ce:YAGの単結晶に着目してこなかった最大の理由は、「製造コストが高く、製品として成立しないのではないか」という先入観があったからだ。島村とガルシアは分析している。また、「蛍光体=粉体」という先入観があり、それも一因であろうとも語る。

工業用単結晶には、レーザーに関連する素子や半導体など高品質が要求される。そのような高品質な単結晶をつくるには複雑な条件が必要になり、これが「単結晶=製造コストが高い」というイメージにつながっている。

それに対し、島村とガルシアは、蛍光体としての応用に関する限り、単結晶としてはかなり低品質であっても、Ce:YAGの粉体に比べれば、圧倒的に高い物性を示すこと、それにより、高輝度照明の分野においては、十分な価格競争力があることを、データを基に確認したのだ。「透明な単結晶体でありさえすればいい」。

「ヘッドライトや屋外照明以外に、高出力のレーザープロジェクターへの応用なども期待されています。そのため、現在は、1年以内の製品化を目指し、企業との共同開発を加速させています。これら高輝度の分野で、白色LED・LDが利用できるようになれば、さらなるCO<sub>2</sub>排出量の削減が可能となるでしょう」と島村とガルシアは語る。

## レーザー加工機の 光アイソレーターとして実用化

一方、島村とガルシアは同じガーネット構

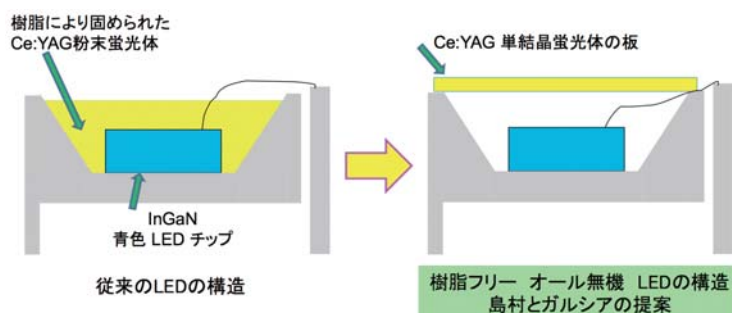


図1: 島村とガルシアが開発当初に描いた絵  
Ce:YAG蛍光体単結晶を使った場合の高輝度白色LEDの構造図



物質・材料研究機構  
環境・エネルギー材料部門  
光・電子材料ユニット  
光学単結晶グループ  
グループリーダー  
島村清史



物質・材料研究機構  
環境・エネルギー材料部門  
光・電子材料ユニット  
光学単結晶グループ  
主任研究員  
ガルシア ビジョラ

造を持つ単結晶の「光アイソレーター」への応用研究も進めている。

近年、金属をはじめとする様々な材料の切断、接合、書き込み用に、レーザー加工機、マーカーの普及が進んでいる。これにはLDとファイバー増幅器を組み合わせた、いわゆるファイバーレーザーが高出力光源として使われる。ところがこの高出力レーザーは加工対象物から反射して戻り、レーザーの動作を不安定にしたり、光源自身にダメージを与え、破壊に至る場合もある。そこで、レーザー光源への反射戻り光を阻止するのが、光アイソレーターだ。

光アイソレーターでは、素子に磁場をかけることで、透過してきた光の偏光面をファラデー効果により回転させ、偏光子により戻り光を遮断し、入射光だけを透過させている。その際、ファラデー回転素子に使用されているのが、磁性ガーネット結晶である。中でもこれまで多く使われてきたのが「テルビウム・ガリウム・ガーネット(TGG)」と呼ばれる単結晶だ。しかしTGGは、ファラデー回転能力が十分でないだけでなく、高品質な単結晶を作ることが困難かつ高コストであり、新しい材料の登場が長く待たれていた。その頃、TGGよりも優れた特性を持つという「テルビウム・アルミニウム・ガーネット(TAG)」が発表された。しかしTAGは、工業化に適する大型単結晶ができなかった。

こうした中、島村とガルシアは、TAGと同じ特性を持ち、かつ、工業化に適した大型単結晶が高品質でつくられるような材料はないものか、と考えた。一般にガーネット構造は、12面体、8面体、4面体の3つの配位を持ち、それぞれの中に、陽イオンを取り込むことができる。その場所のことを「サイト」と言う。TAGは12面体のサイトにテルビウム、8面体と4面体のサイトにアルミニ

ウムが入った構造をしている。ここで島村とガルシアは、TAGという材料において、アルミニウムは8面体のサイトに収まるには小さすぎ、そのアンバランスにより不安定になっている、と考えた。そこで、8面体のサイトにスカンジウムとルテチウムを入れることを思いついた。こうして、世に無い、新しい材料、「テルビウム・スカンジウム・ルテチウム・アルミニウム・ガーネット( $Tb_3(Sc, Lu)_2Al_3O_{12}$ :TSLAG)」が誕生した。



NIMSで開発し、(株)フジクラで製造されているTSLAG単結晶

予想通り、TSLAGは安定な単結晶になり、大型化、高品質化も可能となった。また、TAGの特性を維持していたため、文字通り、TGGの問題をすべて克服する「世にない新材料」となった。

「特にTGGと比べ、ファラデー回転角が20%以上も増大したことで、より小さな磁石でも偏光面を回転させられるようになり(図2)、光アイソレーターの小型化、低コスト化にもつながりました」と島村とガルシアは語る。

この成果を受け、2013年には、(株)フジクラが、TSLAGとそれを用いた光アイソレーターの商品化、事業化に成功した。島村とガルシアは今後もさらなる普及に向け、TSLAGの性能向上を図っていく計画だ。

## 幅広い波長域に対応する ファラデー回転子

TSLAGは現在のレーザー加工機で使用される近赤外の波長だけでなく、可視域でも圧倒的な特性を示した。特にBlueRayなどで使われるGaNの青色LDの波長域においては敵なしだ。「今後、レーザー加工機に用いられるレーザーの波長は多様化すると考えられる。TSLAGはそうした多波長化の流れ、特に近赤外から青色までの波長域に最適な材料であろう」と島村とガルシアは語る。

今、紫外(UV)の光源開発が活発であり、いずれUV波長のレーザー加工機も登場するであろう。しかし今のところこれに適したファラデー回転子は無い。島村とガルシアはこれにはフッ素を重要な構成元素とするフッ化物が適していると考えた。

そして、UVで使えるファラデー回転子用単結晶、フッ化セリウムとフッ化プラセオジウムを開発し、更にこれらを用いた光アイソレーターも試作した。正に世界に先駆けての成果である。今後も島村とガルシアは光アイソレーターの進化に挑む。

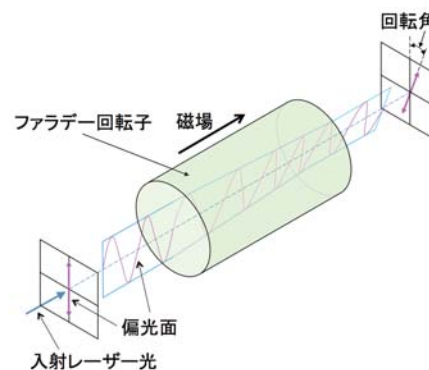


図2:光アイソレーターの模式図、概念図



# INTERVIEW

Koide Yasuo

中核機能部門  
小出康夫部門長インタビュー

TEXT:池田亜希子

## 逆境から輝いた青い光

NIMSの小出康夫は、現在、ワイドギャップ半導体研究の最先端を走っている。ワイドギャップ半導体とは、その性質からパワー・デバイスの省エネルギー化や発光デバイスの短波長化が期待されており、身近な実用化例としては青色発光ダイオード(青色LED)があげられる。小出は学生時代、青色LEDの歴史的な開発を間近に見ていた。

### 「MOVPE 1号機」の立ち上げ

**Q: 青色LEDを開発した赤崎勇先生の研究室にいたことがあるそうですね。**

小出: 1984年に、私は名古屋大学の赤崎研究室に博士1年生として入りました(写真1)。天野先生は1つ後輩の修士2年生で在籍していました。その時、赤崎先生から与えられた課題は、まず、MOVPE(有機金属気相エピタキシャル成長法)のための装置をつくることでした。MOVPEとは、基板となる物質に、水素や窒素などと有機金属化合物が混ざったガスを吹き付け、基板上に化合物半導体の単結晶薄膜を成長させる方法です。私は、豊橋技術科学大学での修士課程の間にMOVPEの装置を組み立てた経験がありました。当時、MOVPE装置は製品化されていなかったため、「窒化ガリウム(GaN)の結晶成長を成功させるために、あ

なたの経験を元に装置をつくってくれないか」と言われたのです。

**Q: 窒化ガリウムとは、正に今回ノーベル物理学賞を受賞した青色LEDの材料ですね。**

小出: 当時、天野先生が窒化ガリウムで未開発の青色LEDをつくろうとしていました。LEDはn型半導体の電子とp型半導体の正



写真1: 1985年8月赤崎研夏旅行にて

孔が再結合するときに発光します。そのために窒化ガリウムのn型とp型の良質な単結晶が必要でした。それで、天野先生とともに装置をつくることになったのです。

私は、家を建てる時の棟梁みたいな立場でした。図面を引いて、必要な部品をリストアップして。資金はなかったため、中古の部品や装置を使ったり、赤崎先生が長年勤めていた松下電気産業の方に部品をつくってもらったりしました。

こうして3カ月ほどで組み立てたのが、MOVPE1号機でした。今では、名古屋大学の赤崎記念研究館のモニュメントになっています(写真2)。

### 交代で行った「孤独な実験」

**Q: このMOVPE1号機が、大きな成果を上げたのでしたね。**

小出:この装置を使って、天野先生は窒化ガリウム、私は窒化ガリウムにアルミニウムを加えた新材料の結晶成長に取り組みました。私の新材料は、後にLEDに使われるようになりますが、当時は何もわからなくてまず物性を調べることから始めました。この1台の装置を2週間交代で使ったので、2人とも本当に時間が惜しかったですね。天野先生は1回2〜3時間かかる結晶成長実験を2年間に1500回以上おこなったと言っていますよ。

#### Q:具体的には何をしていたのですか？

小出:2人とも、それぞれの材料をサファイアの基板の上で結晶成長させようとしていました。ところが、基板のサファイアとその上で結晶化させようとしている材料の格子定数、つまり原子と原子の間隔が違い過ぎたため、なかなか高品質な結晶を得ることはできませんでした。ある時、天野先生がこれを解決する方法として、サファイアと材料の間に「座布団」を引けばいいことに気づいたんです。

#### Q:「座布団」とは？

小出:私がそう呼んでいるだけで(笑)、正式には緩衝層といいます。基板の上に、基板と材料の間くらいの格子定数をもつ緩衝層をつくってから、その上に目的の材料を結晶化させるんです。具体的には、窒化アルミニウムで緩衝層をつくりました。天野先生に言われて、私の材料でも試してみたのですが、高品質な結晶ができたことは一見してわかりました。表面がデコボコしていると結晶は白濁しますが、高品質の結晶の表面は鏡のようにきれいでしたから。物性を調べると、結晶学的にも電気的にも光学的にも世界最高の品質だということがわかりました。結晶学的には、単結晶薄膜としての配向性、鏡面性に優れること、電気的には、残留電子濃度が低く、電子移動度が高いこと、光学的には、バンド端近傍の発光(励起子発光といいます)が極めて強いことです。これを「結晶学的・電気的・光学的に世界最高の品質」と表現しています。これが、青色LED開発の最初のブレークスルーであり、MOVPE1号機の大きな成果でした。赤崎先生も天野先生も、高品質な窒化ガリウムの結晶成長の成功が一番重要だったと言っています。

## 赤崎先生の信念

#### Q:赤崎先生はどのような先生でしたか。

小出:研究室を主催するという立場で、細かいことは何も言わない先生でした。私達を信じて、いろいろなアイデアを自由に試させてくれました。しかし、研究の大きな方向性は赤崎先生が決めていました。窒化ガリウムは、一時、青色LEDになり得る材料として脚光を浴びました。ところが結晶化が難しかったために、多くの研究者は当時青色発光が報告され始めていたセレン化亜鉛(ZnSe)に流れていきました。それでも、私たちが窒化ガリウムにこだわったのは、赤崎先生の強い信念であったと思います。赤崎先生は、窒化ガリウムを諦めなかった理由を、窒化ガリウムのような硬い物質は、セレン化亜鉛のような軟らかい物質に比べて結晶をつくりにくいのですが、できた結晶はとても強いという特徴があるからだと言っています。実際、セレン化亜鉛では青色発光してもすぐに結晶の欠陥が増え、壊れてしまいます。この結晶の強さがエネルギーの大きい青色の光を発する為には必要な性質でした。

## 真のイノベーション

#### Q:結晶化の成功で、窒化ガリウムは改めて脚光を浴びたのでしょうか。

小出:それが違いました。1985年に結晶化に成功した時には、研究室をあげてイノベーションだと喜んで、国際学会で積極的に発表しました。ところが、途中で退出してしまう人もいる有様でした。それで、実際に青色LEDをつくらなくてはダメだということになったんです。天野先生は青色LEDを実現するためにも、まずは未開発のp型半導体をつくろうと、窒化ガリウムにII族の元素をいろいろドーピングしました。そして、1989年、窒化ガリウムにマグネシウムをドーピングして電子線を照射する方法を発見したのです。

#### Q:それが今の、青色LEDの大きな市場へとつながっていくのですね。

小出:この時点では世の中は、青色LEDの実用化は21世紀になると思っていました。それが、1993年に突然、当時、中村修二先

生が勤めていた日亜化学工業が量産すると発表したのです。青色LEDができたので、黄色の蛍光体を組み合わせて、白色がつけられるようになりました。これは、蛍光灯の蛍光体をつくっていた日亜化学工業ならではのアイデアだったと思います。こうして白色LED照明が現実のものになり、今では2兆円もの市場を生み出しています。これが本当のイノベーションです。

ここに至るには、3人目の受賞者、中村先生の功績も大きかったです。1つには、窒化ガリウムのp型化はマグネシウムを加え加熱すればよく、電子線を照射する以外の方法を発見したことです。これは、量産化と低コスト化を容易にしました。加えて、窒化ガリウムにインジウムを混ぜて(InGaN)、青色LEDの発光層にしたことでした(図1)。結晶には、インジウムの濃度が高い場所ができます。この部分は、周りよりエネルギー的に低



写真2:名古屋大学 赤崎記念研究館に展示されているMOVPE1号機

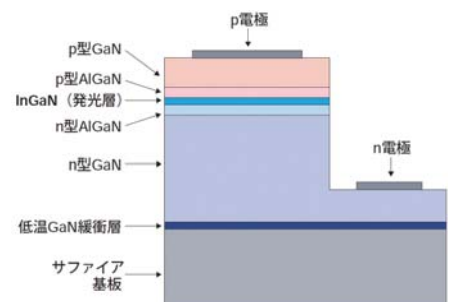


図1:青色LEDの構造

いという特徴と、正孔と電子を引き付けそこで再結合を起させて発光させる性質がありました。これによって改善されたのは、窒化ガリウムの放つ光よりも少しエネルギーが小さくなり、真の青色になったこと。さらに、正孔と電子が結晶中の欠陥部分に落ち込まなくなったため、そこから結晶が壊れる問題が起こらなくなったことでした。この2つの成果が加わり、青色LEDは実用化されました。

ですから、3人の功績がこうして認められたことは本当に良かったと思っています。

もちろん、すべての始まりはMOVPE 1号機での窒化ガリウム結晶の高品質化の成功ですけれどね。



物質・材料研究機構  
中核機能部門 部門長  
小出康夫

## 進化するワイドギャップ半導体

### ワイドギャップとは

ワイドギャップ半導体とは、その名の通り“広いバンドギャップ”をもつ半導体のことである。半導体材料として最も一般的なシリコン(Si)のバンドギャップエネルギーが約 $1.1 \text{ eV}^*$ であることから、その倍の値の $2.2 \text{ eV}$ 以上の場合、バンドギャップが広いと言う。

ワイドギャップ半導体には、極めて強い結晶結合力を有するものがあり、そのため物理的・化学的に非常に安定で、高

温、高電流など厳しい環境にも十分に耐えることができる。この性質を利用し、高効率(省エネ)で長寿命の発光デバイスや電子デバイスが作られている。

### ダイヤモンド半導体

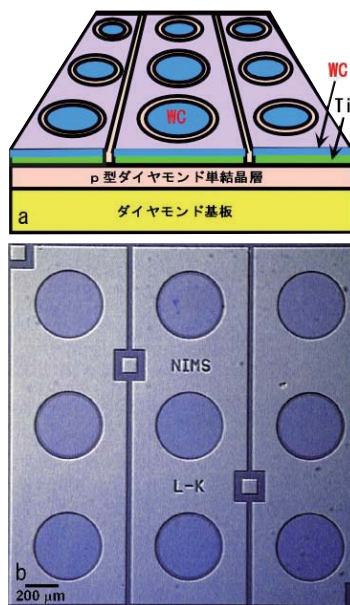
「数あるワイドギャップ半導体材料の中で、ダイヤモンドは特にチャレンジングです」と話す小出。ワイドギャップ半導体の代表とされる窒化ガリウム(GaN)や炭化ケイ素(SiC)で世界的に研究が進む中で、NIMSは、新材料としてダイヤモンドに取り組んでいる。ダイヤモンドは $5.5 \text{ eV}$ という極めて広いバンドギャップをもつ。これは、光でいえば深紫外線(波長 $190 \sim 280 \text{ nm}$ )に相当する非常に大きなエネルギーだ。

ダイヤモンドはSiCの12倍の熱伝導性を有し、絶縁耐圧も非常に高く、化学的な安定性もあるので、これらの特性を背景に光デバイスや電子デバイスとしての利

用が期待されている。そのためには、当然p型、n型の半導体が必要だが、ドーピングによって発生した結晶欠損を熱処理で回復させることが難しく(炭素系材料の最安定相がダイヤモンドではなくグラファイトであり、熱処理してもダイヤモンドに戻らないため)、特にn型の形成が困難だった。しかし、現在ではマイクロ波プラズマ化学気相合成法でのリンのドーピングなどによりn型ダイヤモンド半導体も開発されている。

### 深紫外線センサの開発に成功

目に見えない光、深紫外線(波長 $190 \sim 260 \text{ nm}$ )。これを太陽光が存在する真昼や戸外においても検知できれば、炎や有害物質のみを高感度・迅速に検知することができる。小出はこの小型「太陽光ブラインド紫外線センサ」\*2の開発において、高品質なダイヤモンド半導体を使用している(図)。機械的強度が強く、最も熱伝導性が高く、最も熱的・化学的に安定しているダイヤモンド半導体の長所を生かした。今後も小出は、ダイヤモンドを使ったセンサや電子デバイスの開発を進める。



図：小出が開発したショットキーダイオード型ダイヤモンド深紫外線センサ模式図および表面写真(左)とパッケージング素子の写真(右)

\*1:  $1 \text{ eV}$ とは電子1つを電圧 $1 \text{ V}$ で加速した際に得られるエネルギーに相当。

\*2: 太陽光線に影響されることなく波長 $280 \text{ nm}$ 以下の紫外線をセンシングできる光センサを太陽光ブラインド紫外線センサと呼んでいる。

## 光のデッサン

文:えとりあきお

題字・イラスト:ヨシタケシンスケ

光はもっとも速く移動します。そのスピードは真空中で秒速 $2.99725 \times 10^8$ メートル。1秒のあいだ地球を7.5周する速さです。

広辞苑で光の項をみると、次のように書いてあります。「目に感じる明るさ。目を刺激して視覚をおこさせる物理的原因。その本質は可視光線を主に赤外線、紫外線を含め波長が約1ナノメートルから1ミリメートルの電磁波。」

電磁波って何だ、という疑問が起ころうですが、光や放射線や電波のことだと納得してしまいましょう。

つまり、光がなかったら私たちは何も見ることができません。この光、どこから地球にとどいているのか。もちろん、母なる太陽です。太陽は中心部で核融合反応を行って輝いているのですが、そこから放出される光が地球へやってくるのです。

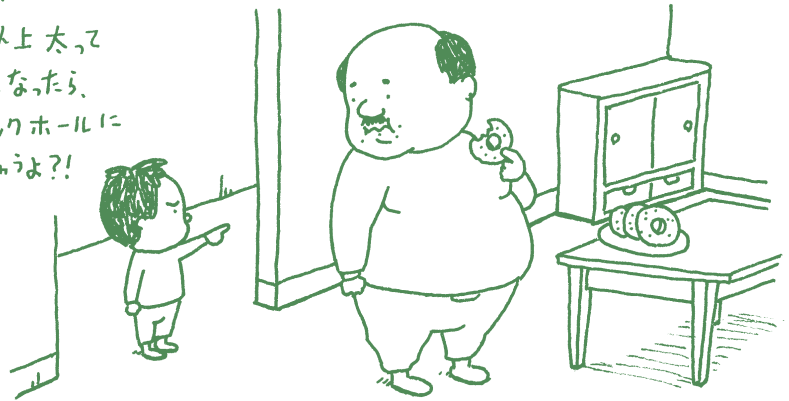
ところで、光は波でもあり粒子でもある不思議な物質です。太陽の光は白色光といってさまざまな波長のものが混ざり合っています。ものが見えるのは、こうした光が物体にあたって反射して、それが私たちの目を刺激するからです。

太陽の光をプリズムで分解してみると、赤から紫まで、7色の光があらわれます。赤は波長が700ナノメートル、紫の方に行くにしたがって波長がだんだん短くなり、紫色では400ナノメートルくらいです。この範囲の光を、ものを見るために私たち人間が利用しているので、これは可視光線といえます。

でも、太陽から地球にとどく光はこれだ

パパ!!

それ以上太って  
重たくなったら、  
ブラックホールに  
なっちゃうよ?!



けではありません。赤よりもっと波長の長い光は赤外線といいます。赤外線は主として熱を運んでくれます。遠赤外線コタツがあたたかいのはそのためです。

赤外線よりも波長が長くなると、一般に電波といわれるようになります。ミリ波、センチメートル波など、通信などに利用しているこうした電波も、光の一種です。

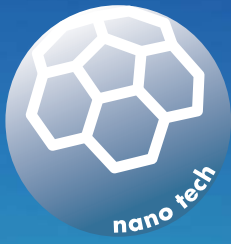
紫色よりも波長の短い光も、太陽の光にはふくまれています。波長が短くなると、エネルギーは大きくなるので、生き物にとっては危険な光になります。紫外線は皮膚を傷つけたり、ガンを引き起こし、さらには波長の短いX線や放射線(アルファ線ベータ線ガンマ線など)は多量に浴びると命にかかります。宇宙線は宇宙の構造や歴史を調べるのに役立ちますが、これも光の一種です。

この宇宙には、光さえもすべて飲み込んでしまう不思議な物体が存在していることがわかっています。ブラックホールといわれ

るものです。ブラックホールはものをつくりあげている原子(陽子や中性子)がどんどん集まって、とてつもなく重い物体になったものです。そこでは重力がものすごく大きくなって、秒速30万キロというスピードをもっている光でも、その表面から外へ飛び出せなくなります。ロケットが地球の重力を克服して宇宙へと飛び出すには、秒速16.7キロというスピードが必要ですが、もし地球が質量は変わらないままパチンコ玉ほど半径が縮まったとしたら・・・その重力はものすごく大きなものになります。そのことから、光でも飛び出せなくなる物体のあることを考えてみてください。さらに現代の天文学では、もっと重いダークマターやダークエネルギーが私たちの宇宙を支配していると考えられています。

そうしたなかで、光は私たちが生き続けるために欠かすことのできない存在なのです。

えとりあきお:1934年生まれ。科学ジャーナリスト。東京大学教養学部卒業後、日本教育テレビ(現テレビ朝日)、テレビ東京でプロデューサー・ディレクターとして主に科学番組の制作に携わったのち、『日経サイエンス』編集長に。日経サイエンス取締役、三田出版株式会社専務取締役、東京大学先端科学技術研究センター客員教授、日本科学技術振興財団理事等を歴任。



International Nanotechnology  
Exhibition & Conference

# nano tech 2015

第14回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議

## NIMSブース 研究紹介ポスター一覧

	リチウム空気電池・全固体リチウムイオン電池 Lithium-air batteries and all solid-state batteries
ナノシート熱電材料と構造欠陥による高性能化 Utilizing nanosheets and building defects for enhancing thermoelectric properties	セラミックスのプラズモンを用いた太陽光・熱エネルギー変換材料 Plasmonic ceramics for solar-heat harvesting and photothermal applications
油田・ガス田からの随伴水処理のための高性能オイル吸着剤 High-Performance Oil Absorbents for Produced Water Management in Oil and Gas Fields	携帯電話で呼吸診断・血液検査を可能にする新センサ New sensor for breath / blood diagnostics using a mobile phone
長周期地震動に対応可能な耐疲労制振ダンパー合金 Seismic Damper Alloy with Enhanced Fatigue Resistance	ナノ磁性体の電流駆動磁化制御技術 Current controlled magnetization in magnetic nanostructures
Dyを削減した高性能新磁石開発 Reduction of Dy content in next generation of high performance permanent magnets	遷移金属カルコゲナイド半導体原子膜トランジスタ Atomically-thin film transistors on transition metal dichalcogenide semiconductors
半導体ナノワイヤ歪変調バンドギャップのその場顕微評価 Bandgap deformation potential and elasticity limit of semiconductor free-standing nanowires determined in-situ by SEM-CL nano-spectroscopy	有機半導体のHOMO・LUMO準位測定装置 Measurement system of HOMO-LUMO level of organic semiconductor
長さや生長タイミングを制御可能な分子ナノファイバー Control over Propagation of Molecular Nano Fiber in Terms of the Initiation Timing and Fiber Length	ナノ構造で着色・変色するフォトニックラバー Photonic Rubbers with Variable Color Originated by Nano-Structures
Non-destructive Testing of Industrial Polymers with Terahertz Spectroscopy	数万原子からなる巨大分子の第一原理シミュレーション First-principles simulation on large molecules containing a few tens of thousands of atoms

2015

# 1/28(水)~1/30(金)

東京ビッグサイト東4・5・6ホール&会議棟

NIMSブース:東5ホール ブース番号5R-01

上記の他、研究拠点紹介のポスターなど合わせて20点以上展示。今年も充実の内容で出展します。

担当研究者によるミニ講演も多数実施いたします。(ミニ講演のスケジュールは特設WEBをご覧ください。)

構造材料から、エネルギー材料、ナノエレクトロニクスまで。

皆様のお越しをお待ちしています。

<http://www.nanotechexpo.jp/>



NIMS NOW vol.15 No.1 通巻150号 平成27年1月発行

独立行政法人 物質・材料研究機構



古紙配合率100%再生紙を使用しています



植物油インキを使用し印刷しています