青色発光ダイオードとノーベル賞

伊賀健一

1. まえがき

2015年が始まりました。百年前の今頃は第一次世界大戦が始まりロシア革命の前夜という、世界の歴史が大きく変化しつつあった時代です。科学の世界でも、1900年初頭には量子説が発表されて、物事の考え方が根本から覆される時でもありました。今年は、1815年のフレネルによる光の回折解明から200年です。それらを記念して今年は光の年だといいます。2014年には、白色光源を可能とした高効率青色発光ダイオード(LED)にノーベル物理学賞が与えられ、光の年に向かう大きなニュースとなりました。発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)は、文字通り“発光するダイオード”で、広義のEL(エレクトロルミネッセンス)デバイスです。

ところで、1976年に半導体レーザー国際会議とLEDシンポジウムが三重県の実相の郷(ねむのさと)で開かれたとき、林 厳雄さん(半導体レーザーで京都賞受賞、故人)が、この会議では苗字に“さん”を付けて呼び合おうと提案し、以後、その習慣が半導体レーザーやLEDのコミュニティの伝統になっています。ここでも、失礼を顧みず歴史上の人物は別として、“さん”で通すことにします。

2. 青色発光ダイオードにノーベル賞

2014年度、赤崎勇さん、天野浩さん、中村修二さんに与えられたノーベル物理学賞は下記となっています:「高輝度・低消費電力白色光源を可能せしめた高効率青色LEDの発明("for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources.")」(ノーベル財団ホームページより)。

物理学賞は1901年に始まり、2014年まで199人に与えられています。ノーベルの遺言によると;『物理学の分野において、最も重要な発見または発明を行わしめた人に』("one part to the person who shall have made the most important discovery or invention within the field of physics.")となっています。英文のshallは相当に強い意志を持って実行したもののように見えます。財団の紹介でも、物理学賞は最初に記述されており、おそらく1900年代には物理学が科学最先端にあると人々が考え、また、ノーベル自身もそう思い、かつ、仕事も物理学に最も近かったためでしょう。

今回の賞は、高効率の青色発光ダイオード(以下LED)の発明に与えられており、高輝度・低消費電力の白色光源を可能としたものとの限定が付いています。LED全般に対する賞ではな

PROFILE

伊賀健一 (いが けんいち)

日本学術会議第19・20期会員、東京工業大学名誉教授
専門：電気電子工学（光エレクトロニクス）

く、また、初期の研究および他色や赤外LEDの技術的発見や発明は含まれていないのです。このように賞のクレームのみを見ると、何故この三人を選んだのかが分かります。図1に青色LEDの写真を示します。

では、何故、青色LEDとその研究に注目が集まったのかについて考えてみましょう。

まず第一は、青色が是非欲しい領域があります。信号機やディスプレイです。それが実現出来たのですが、駅伝でもテープを切った最後の走者は胴上げされます。というのは、今まで存在しなかった最後の可視半導体発光源であるからです。

人間の眼は、ほぼ波長400～800 nmの一オクターブしか見えないように神様が作っています。光学の標準用語で光(light)と云えば可視の電磁波を言い、その他は電磁放射と呼びます。

これまで、1962年に赤色、1992年に緑色、

図1 青色LEDからの光

(LED提供：中村修二さん、撮影：伊賀健一)

その他、黄色、橙色、赤外などのLEDや半導体レーザーが発表になっていたものの、青色、紫色、紫外域を直接放射する半導体デバイスはなかったわけです。もちろん、青色LEDの研究は存在しました。しかし、マーケットもなかったし、大量に高輝度デバイスを作るためのデバイス技術は未成熟でした。

第二は、白色光への切り札となることです。白色とは、太陽光のように可視全域にわたり広いスペクトルをもつ放射、RGBの三原色を同時に発するもの等が必要です。

第三に、青色心理というものがあります。つまり、元気良く見せようという場合、涼しげな気分を作る場合などです。

ところで、ノーベル賞受賞に関する新聞記者さんたちの質問に、『LEDは何故光なのでしょう？』という質問があまり聞かれないのはどうしてでしょう？ LEDの懐中電灯に電池を入れてスイッチをONにすると光が出ます。電子工学の教科書には、電子とホールとの再結合でいきなり光子がポンと発生するなどと書いてあります。LEDの発光層であるInGaNの量子井戸における電子とホールの波動関数の干渉はどうなっているの？ LEDは自然放出によって光が出るので量子論的取り扱いはどう？ 直流の電流を流すのに、何故光の波（交流）が出るの？ など、素朴な疑問で受賞者を困らせるくらいのやりと

りがあっても良さそうです。

3. LEDの発展

ここで、この授賞の背景を知るため、LED研究の歴史を振り返ってみましょう。表1に可視LEDの発展を書いてみました [IGA15]。歴史認識に不完全さがあるかもしれませんが、お許しください。

さて、歴史上最初のLEDは、1907年のラウンド(H. J. Round)による報告とされています。ラウンドはマルコーニ無線電信会社(マルコーニが大西洋横断無線通信に成功した後、創設し

た会社)で受信機の実験をしていた際、SiC結晶に電流を流したところ黄色に発光するという“奇妙な現象”を見出したのです。このSiC結晶はいわゆるショットキーダイオードでpn接合ではないものの、発光するダイオードとして初めての報告でした。その後、ロセフ(O. V. Losev)がやはりSiCを用いて点接触型のELを1924年に報告しています。

一方、電子とホールが会合するpn接合は、1939年ごろ米国ベル研究所のオル(R. S. Ohl)による発明とされています。これはその後、ショックレーらによるトランジスタの発明、ピアソン(G. L. Pearson)らの太陽電池の発明に繋がりました。

pn接合によるGaAs半導体レーザーがパルス発振したのは1962年です。この年ホロニアック(N. Holonyak)さんがGaAsPによる赤色半導体レーザーを発振させています[HOL62]。pn接合による可視発光デバイスの幕開けです。2012年の11月にイリノイ大学の研究室に伺いましたが、“Iga-san”と呼ばれていたお元気そうでした。なお、GaAsP系LEDはホロニアックさんのいたGE社から最初に製品化されています。

GaP系材料は、その後高輝度LED材料として研究開発が行われ、製品化されました。同じGaP

表1 可視LEDと関連技術の発展

1907	SiCのEL発光(H. J. Round)
1924	SiC点接触EL(O. V. Losev)
1939~1940	pn接合の発明(R. S. Ohl)
1962	GaAsP赤色半導体レーザー(N. Holonyak)
1966	窒化物系LED研究に着手(赤崎勇)
1971	GaP赤色LED製品化(東芝)
1972	MIS型GaNの青色LED (H. P. Maruska, J. J. Tietjen, J. I. Pankove)
1982	高輝度赤色・緑色発光ダイオードの連続製造技術 (西澤潤一・スタンレー、井上春成賞)
1985	InGaAlP系赤色レーザー室温連続発振(NEC、ソニー、東芝)
1988	赤色半導体レーザー製品化(東芝、NEC他)
1989	GaN pn接合型青色LEDに成功(I. Akasaki, H. Amanoら)
1991	InGaAlP赤色高輝度LED製品化(東芝)
1991	ZnSe系青緑色レーザー77 Kパルス発振(3M)
1993	1カンデラ級GaN青色LED(日亜化学)
1993	ZnSe系青緑色レーザー室温連続発振(ソニー)
1995	GaN系青紫色レーザー室温誘導放出(名城大学)
1995	GaN系青紫色レーザー室温パルス発振(日亜化学)
1996	GaN系青紫色レーザー室温連続発振(日亜化学)
2014	ノーベル物理学賞(I. Akasaki, H. Amano, S. Nakamura)

で不純物に亜鉛（Zn）を用いると赤色に発光し、窒素（N）を用いると緑色で発光します。GaPは間接遷移型材料ですが、Nによる等電子トラップ（isoelectronic trap）の効果により高光度の緑色発光が可能となります。

その後1991年ごろまでに、GaAlAs系による赤色LED、InGaAlP系による橙色～黄緑色LEDが開発され製品化されました。残るは青色LEDです。実は最初のEL発光として報告されたSiCは青色発光も可能で、実際に青色LEDとして製品化されました。ただし、間接遷移型なので今から見るとあまり明るくなく、スペクトルも広いものでした。

さて、赤崎さんがGaN系のLEDに関する研究を始めたのが1966年頃だそうです [AKA13]。同じ頃の1968年に、米国RCA研究所でもティエーチェン（Tietjen）さんとマルスカ（Maruska）さんらがGaNのプロジェクトを開始していました [MAR14]。1972年に、パンコフ（Pankove）さんとマルスカさんは気相成長とMgのドーピングによりMIS型青紫色LEDの発光を発表しました [MAR14]。筆者もプリンストンにあったRCA研究所には何度も訪問してパンコフさんにもよくお会いしていました。しかし、研究所の経営的理由からその研究は中止となっていました。

一方、赤崎さんは松下電器在職中の1978年には、気相成長とMIS型構造により輝度の高いLEDを製作して市販直前までいったそうですが、生産性と採算の点から中止となっています

[AKA13]。その後、名古屋大学へ移って、pn接合のLEDを目指すことになります。大学という研究の苗床機関での研究継続によってほとんどの人たちが諦めていたGaN系のLEDをものにしたのでした。赤崎さんと天野さんの業績をまとめると以下になると思います。

- 低温バッファ層の発見と良質GaN系半導体結晶の成長法発見
- 自己補償効果の払拭とp型半導体の生成成功
- 国と企業のサポート（JSTの研究費と豊田合成による実用化）による開発研究

一方、中村さんは、日亜化学という企業で次々に青色LEDとレーザーの記録を塗り替えました [NAK01]。社長からの支援を得、潤沢な研究費投与と自由な研究遂行により、実用化までを成し遂げました（このように表現すると本人は怒るでしょうが、大学の乏しい予算の状況から見るとそのように見えます）。

さて、中村さんに最初に会ったのはフロリダ大学においてでした。フロリダ大学へ行くことになったことに筆者の間接的な影響もあったかもしれません。それから数年後に青色LEDで表舞台に登場することになったわけです。

3. 窒化ガリウム(GaN)とLED

それにしても、GaAsやInP系の半導体レーザーが発展していったのに、GaNは何故できなかったのでしょうか？ 以下のような理由が考え

られます。

- 格子整合する基板がなかった。ポーランドで
高圧下での結晶成長実験はありましたが。
- 結晶成長が困難：ガリウム（Ga）と窒素（N）
の原子半径が大きく違う。N（窒素）が気体
のため結晶に入りにくい。
- 結晶成長法がまだ発展段階
- バンドギャップが大きい：自己補償効果に
よってのアクセプターとなる不純物を入れて
もホールがトラップされてしまい、活性化
できない（という学説に支配されていた）。
- 従って、p型の半導体が作りにくい
- オージェ効果が大きい
- ピエゾ電界が出来てバンド構造が歪む

では、赤崎さんたちによって、何故出来るようになったのでしょうか？

- 良質の結晶が出来るようになった。よい結晶
が基本。
- サファイア基板の使用
- 低温バッファ層による良質結晶法の発見
- MOCVD法の進歩
- 高純度有機金属ガスの供給が可能に
（AlGaAs/GaAs系、InGaAsP/InP系、
AlGaAsP/GaAs系、AlGaInP/GaAs系、GaP
系のLEDと半導体レーザーの量産化による
原材料の高品質化）
- p型半導体型不純物の活性化法発見
- GaNのバルク結晶が量産可能となってきた。

図2 中村さんによる2フロー法のアイデア

一方、中村さんの基本となったのが、やはり結晶成長法でした。有機金属気相成長装置に独自の工夫を凝らし、高品質のGa₂N、InGa₂N、AlGa₂Nの結晶成長を可能としました。2フロー法と呼ぶ縦型の炉です [NAK01]。Ga₂Nでは、GaとNの原子半径が大きく異なり、Nが結晶中に取り込み難いのですが、上部から原料ガスを吹き付けるようにして押さえ込むという仕掛けです（中村さんの説明）。筆者らもそれを模した装置を製作してみました。青色面発光レーザーを作ろうとしたのです。図2にその模式図を示しますが、論文に書いてあった通りにするだけでは、よい結晶ができるわけではありませんでした。中村さんたちが休みもとらず大量の実験をしたことで得たノウハウは並大抵のものでは無かったのです。

優れた結晶成長と熱アニールによるpn制御により1993年頃には1カンデラ級のLEDを実現しました。また、省エネへの世界的加速と照

明への応用がドライブとなって量産化と世界的研究の発展に至ったのです。

4. ノーベル賞のここがすごい

ノーベル賞を受賞した三人の研究はどこがすごいのでしょうか？

まず、赤崎さんによる青色発光という目の付け所でしょう。ご本人が、whatが大事と言っておられます。ただ、その前にGaAs系やGaInAsP系LEDにおける結晶成長、半導体物理の根本理解が基礎にあったことが重要です。p型半導体が出来ないという自己補償効果の学説に惑わされることなく、結晶性改善が本筋と喝破されていました。

それでもなかなかうまくいかなかったのに、諦めなかったところがすごいです。天野さんによる低温バッファ層の発見は装置の故障がきっかけで偶然に発見されたようです[AMA05]。ブレイクスルーは偶然に起こることも多いです。例えば、身近なところで申し上げると、ノーベル賞の白川英樹さんによる導電性ポリマーの発見、加藤興五郎・武井武さんのソフトフェライトの発見などがあります。『時に神は味方してくれる』のだと思います[IGA96]。ただし、辛抱が肝心で、漫然と待っていても女神はほほえんでくれません。

企業は経営問題からプロジェクトをやめてしまうことがあります。RCAの場合は1974年に

プロジェクトをやめてしまい研究者も散逸しました。そして、伝統あるRCA研究所もつぶれてしまいました。ブラウン管から半導体への時の流れ、通信とコンピュータへのシフトが底流です。折しも、ベトナム戦争が米の経済に影響を落としました。NIHが作られ医療に予算がすぎ込まれたのでしょうか。その後、輝かしい伝統をもつRCA研究所は消滅し、SRIに買収されたのです。

松下電器もMIS型青色LEDの発売を断念しました[AKA13]。赤崎さんのグループは、周囲がやめても大学で研究を継続しました。名古屋大学という国立大学のシステムが息の長い研究を可能にしました。日本の国立大学のやり方に批判はありますが、これがなかったら、RCAと同じことになっていたでしょう。

中村さんによる結晶成長法の抜本的改善（2フロー法の発明による）は、急速に明るいLEDの企業化に成功しました。天才的腕の良さと努力には驚嘆します。会社トップの理解を取り付け、かつ、日本的なしがらみを気にせず研究に集中しました。青色LEDとBD用の青紫色半導体レーザーの実用化の普及を少なくとも5年は早めました。私が委員長をしていた科学技術庁の将来動向調査（1995年）の電子工学部門でも、青色半導体レーザーは当分の間（10年くらい）は出来ないという結果でしたから。

5. このノーベル賞の評論より

ノーベル賞への祝意は関係学会からも寄せられています [OUB14]。インベンションかイノベーションか？ についても、新聞記者諸君からよく聞かれます。LED自体はずっと以前から在ったので、それ自体の発明とはいえないと思います。三人の業績には多くの発明が詰まっています。LEDにおける大いなるイノベーションといってもよいかも知れません。

先に述べたHolonyakさんはLEDの父と呼ばれることもあります。LEDの父がノーベル賞を貰えなかったと、米国の学会誌が書いています。Rhapsody in Blueというほろ苦い見出しも見られました。

その中で、N. V. Patelさんは、IEEE Spectrumで、RCAが最初の青色Ga_N・LEDを作ったとしながらも、こう述べています [PAT14]。『マルスカさんは、ノーベル賞が誰のところに行った

かは全く気にせずこう言っています：“改めて研究の経緯を振り返り良かったと感じています。彼ら三人はこの賞に値します。私が皆さんに言いたいのはこうです。100年もの間、多くの人が蒸気機関を作ろうと努力はしました。しかし、ジェームス・ワットが実際に動くものを見せるまで、世の中にはそれが存在し得なかったのです。実現した者こそがノーベル賞を受けるに相応しく、彼らは確かにそうなのです。諦めないことが重要でした。”』

今回ノーベル賞を受賞した三人を表彰したのは1994年のことです。筆者が委員長を務めるOptoelectronics Conference (OEC '94) で、青い色の表彰状を作って差し上げました。この組み合わせで表彰したのは、おそらくこれが初めてのことではないかと思います。図3にその時の写真を示します（天野さんは確か欠席でした）。

(a) 赤崎勇さん（左）、筆者（右）

(b) 中村修二さん（左）、筆者（右）

図3 Optoelectronics Conference 1994における受賞式の写真

6. むすびに

青色LEDは白色光源を生み出し、照明の世界を変えつつあります。でも、LED電球は眩しいのですが、本を読む時、何故か字がよく見えないのです。これからは、安く大量生産ではなく、目に優しい、よく字が見える光源へと発展して貰いたいと願います。受賞者の方々には失礼な表現もあったかと危惧しますが、ご容赦のほどを。

最後に、文献 [IGA15] の共著者である波多腰玄一さんの記述を多く引用しました。深く感謝します。

-
- [AKA05] 赤崎勇：“窒化ガリウム青色発光デバイスの開発”、世界をリードするイノベーター（垂井康夫編）第2章、オーム社（2005）
 - [AKA13] 赤崎勇：“青い光に魅せられて-青色LED開発物語”日本経済新聞社版（2013）
 - [AMA05] 天野浩：“窒化ガリウム青色発光デバイス開発への情熱、苦闘そして克服”、世界をリードするイノベーター（垂井康夫編）第3章、オーム社（2005）
 - [IGA15] 伊賀健一、波多腰玄一：“発光ダイオードの輝き（その2）”、O plus E、1月号、（2015）
 - [IGA96] 伊賀健一：“チャンスを活かす15の法則”、応用物理、（1996）
 - [MAR14] H. P. Maruska: "A brief history of GaN blue light-emitting diodes", (2014) http://www.sslighting.net/news/features/maruska_blue_led_history.pdf
 - [NAK01] 中村修二：“怒りのブレイクスルー”、集英社（2001）
 - [OUB14] 巻頭特別企画、応用物理、Vol. 83, No. 11, pp.873-879, November (2014)
 - [PAT14] V. Patel: "Nobel shocker: RCA had the first blue LED in 1972", IEEE Spectrum, (2014) <http://spectrum.ieee.org/tech-talk/geek-life/history/rcas-forgotten-work-on-the-blue-led>