

日本の人造宝石技術・その一断面

青年宮沢賢治から青色LED用サファイアまで

2015年10月23日
東京地学協会セミナー
日本結晶成長学会員
白木健一

話のあらまし

- ① 若き宮沢賢治の日記(1919年)、後の詩による人造宝石業への夢
- ② 人造ルビーによる世界初のレーザ発振(1960年)以降人造宝石技術と応用発展
- ③ 4種類の育成方法によるルビー、2種類のガーネット、サファイア等光学結晶の開発

宮沢賢治の父宛、東京からの手紙

(1919年・大正8年・賢治22歳)

……私の目的とする仕事は宝石の人造に御座候。

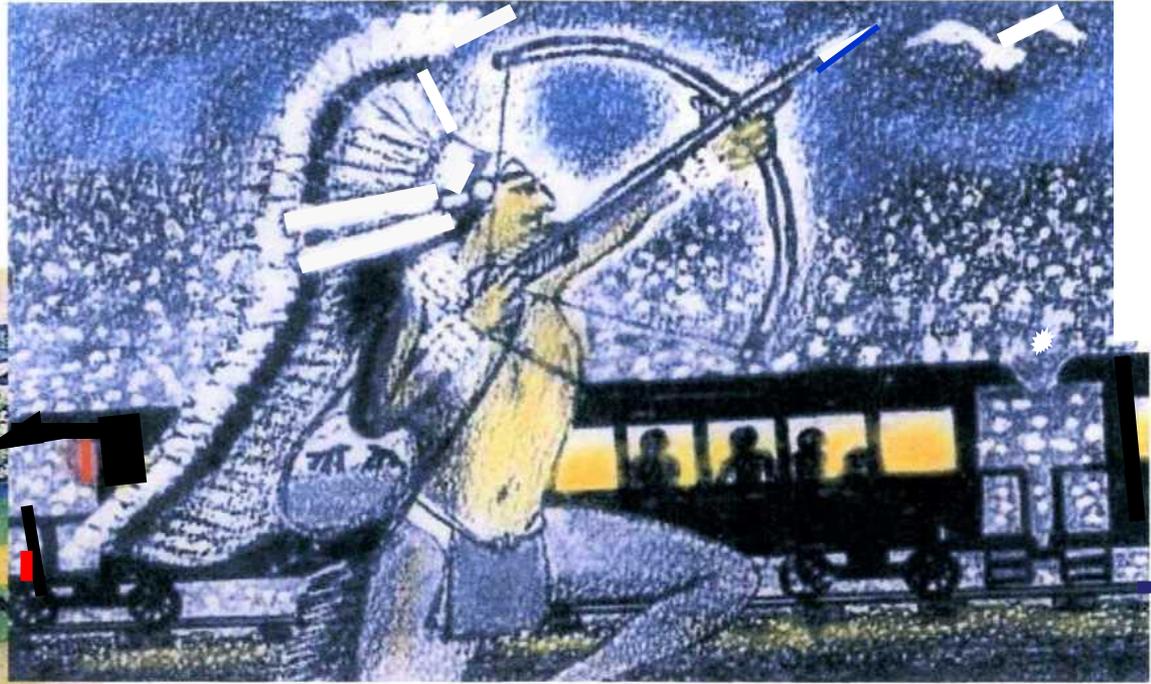
これは単に装飾品としてのみならず種々の応用も有之ものに御座候へども、従来実用に適する様の人造宝石としてはルビー・サファイアのみには有之他はみな小晶のみより得られざりし次第に御座候。

但し大晶を製することも決して不可能なることに非ずと存じられ候間私は之を研究実験し営利的にも製造する様に相成度と存じ候。……

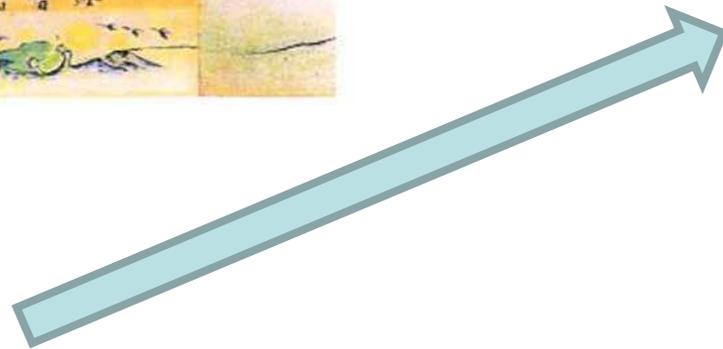
父の許可得られずこの計画は挫折し
自棄に、その直後に法華経信仰団体・
国柱会に出会い、法華経信仰再燃す。

ライフワーク・法華文学の創作へ

法華経との再会



人造宝石挫折



東京ノード 「高梁線」 宮沢賢治

1928年6月

酸化亜土と酸水素塩にんげんたん

紅きじいーのやなちや

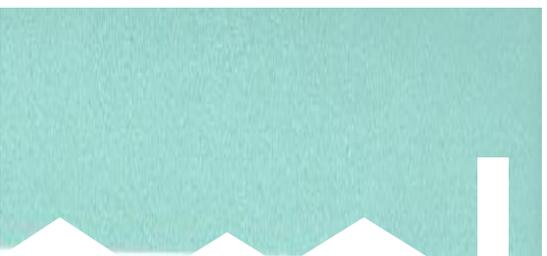
いゝ大空にんげん

たきんをぬるぬるして

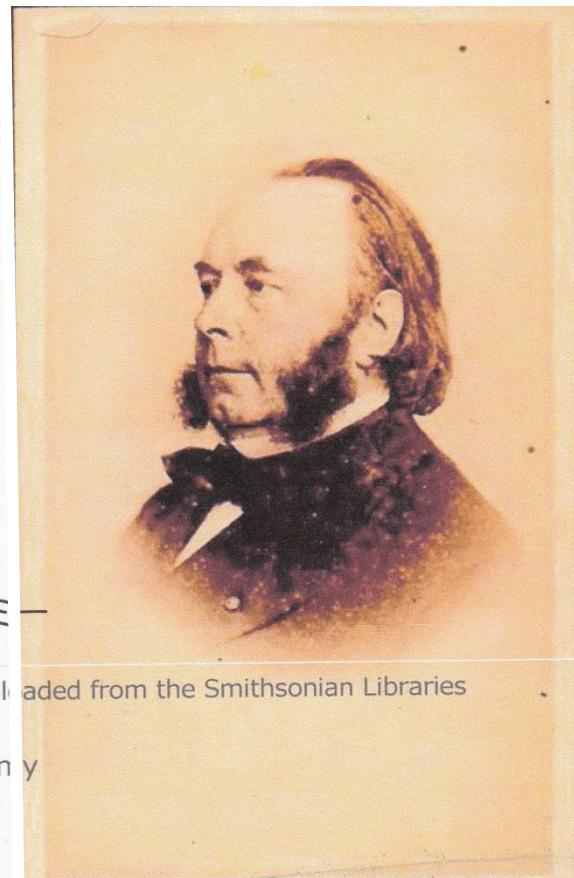
井のいよきふたふたを

やなちや

.....



パリ自然史博物館と化学者エドモンド・フレミー 人造宝石の先駆者 (1814~1894)



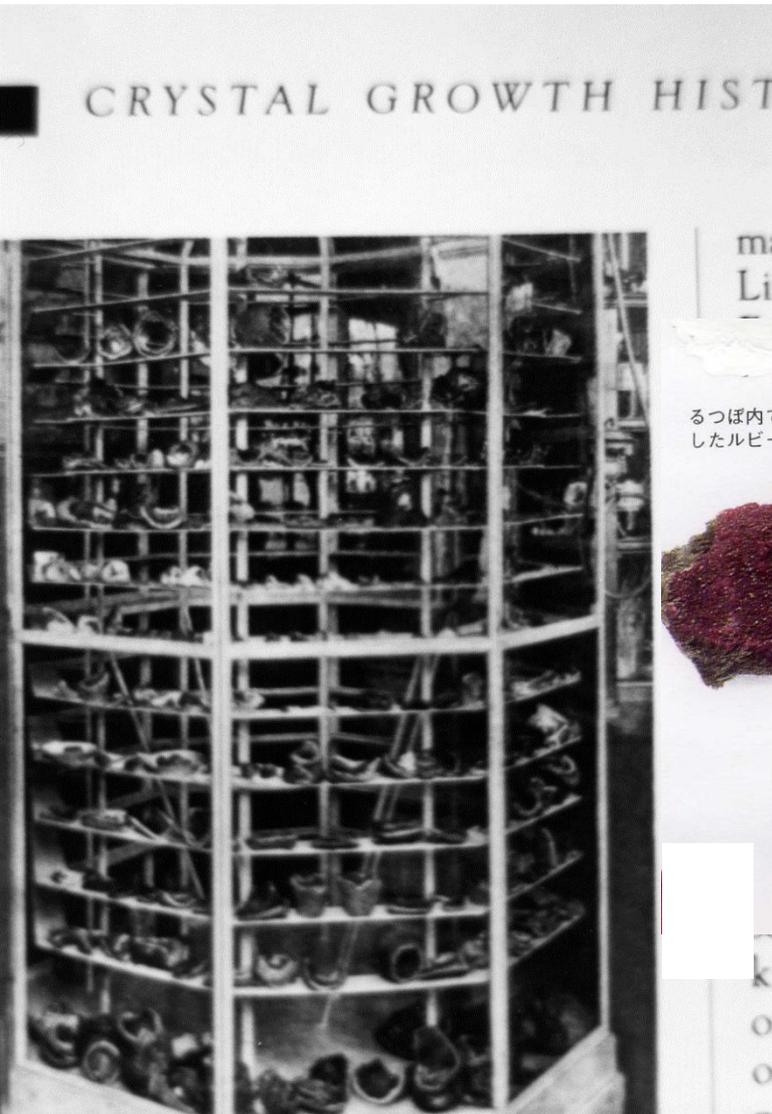
詳細

フレミー

er - downloaded from the Smithsonian Libraries

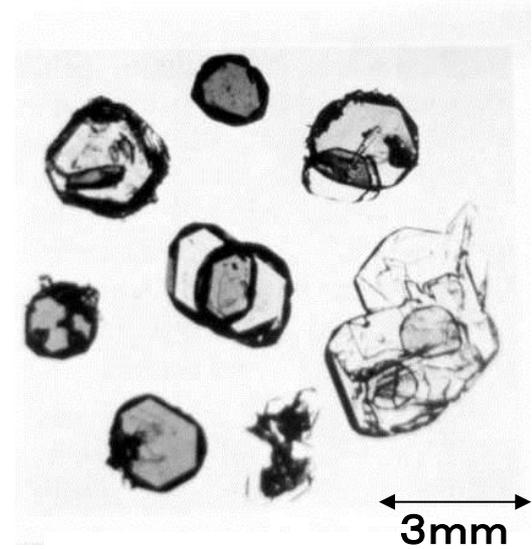
Edmond Frémy

フレミーの融剤法ルビー、19世紀

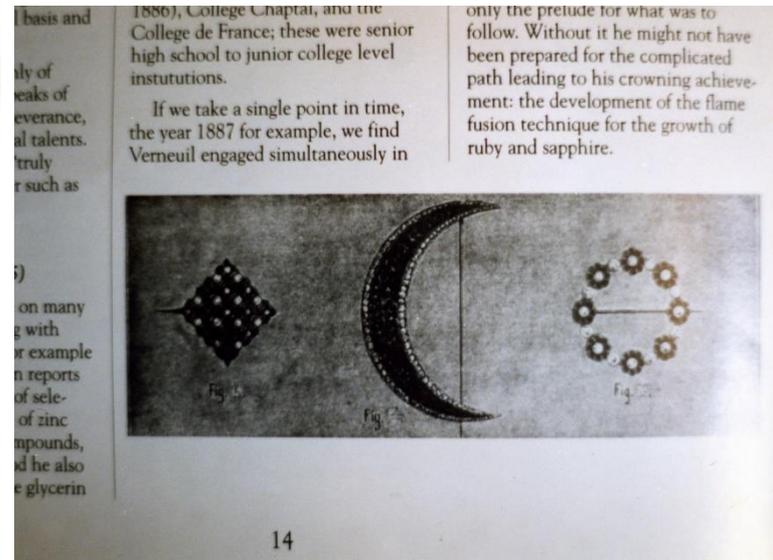


るつぼ内で成長したルビー

エドモンド・フレミー
フランスの化学者エドモンド・フレミーは、最初はある程度の大きさのエメラルドの結晶を合成し、そのあと、酸化アルミニウムとクロムをるつぼの中で溶融してルビーを作った。



3mm

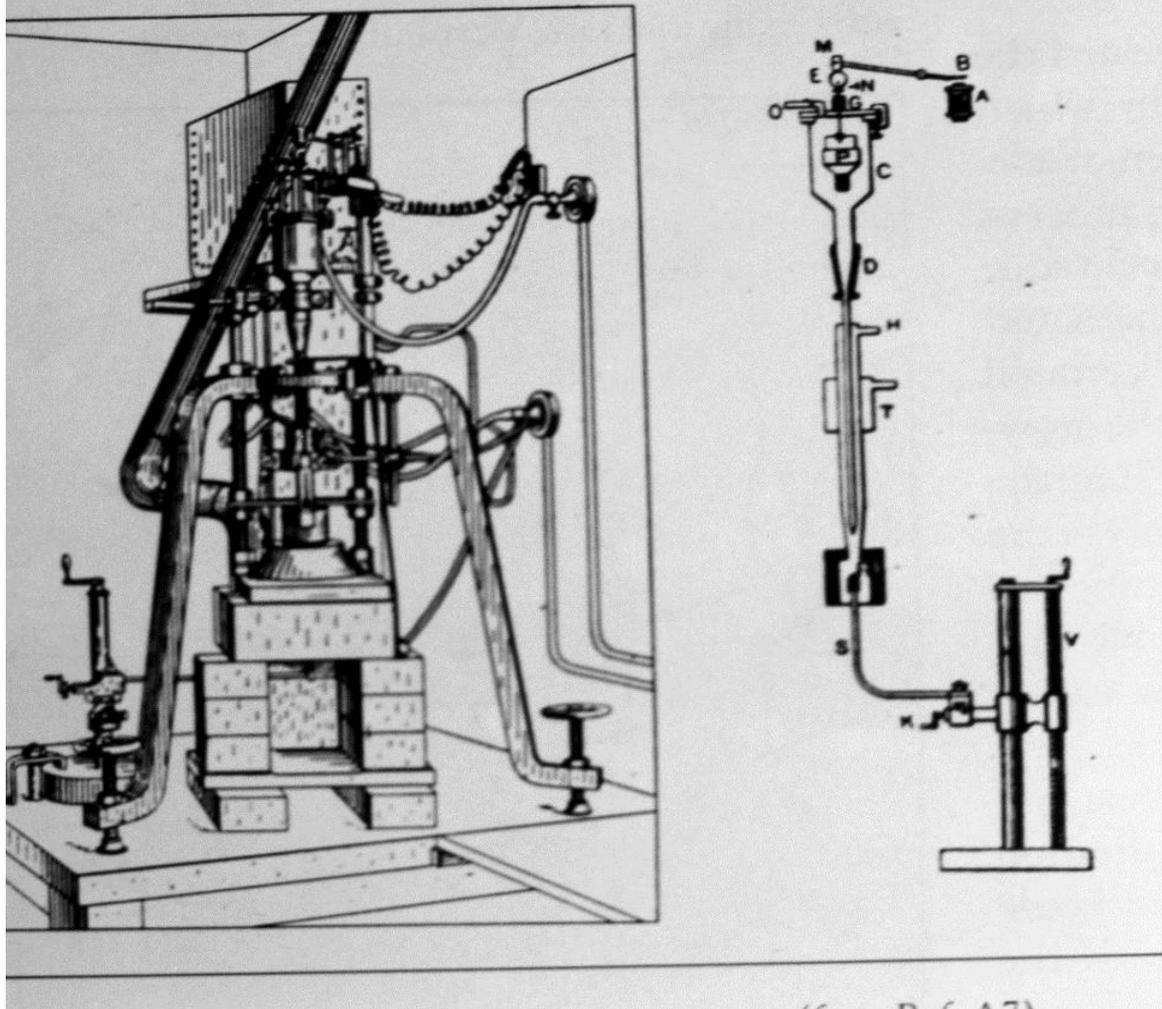


Verneuil and Frémy (1876-1892)

When Feil died, Verneuil became Frémy's personal assistant in 1876, with private laboratory of his own. He also acted as demonstrator in Frémy's course on Mineral Chemistry. The



フレミーの弟子 A.Verneuil 19歳(1875)
画期的宝石人造・ヴェルヌーイ法発明

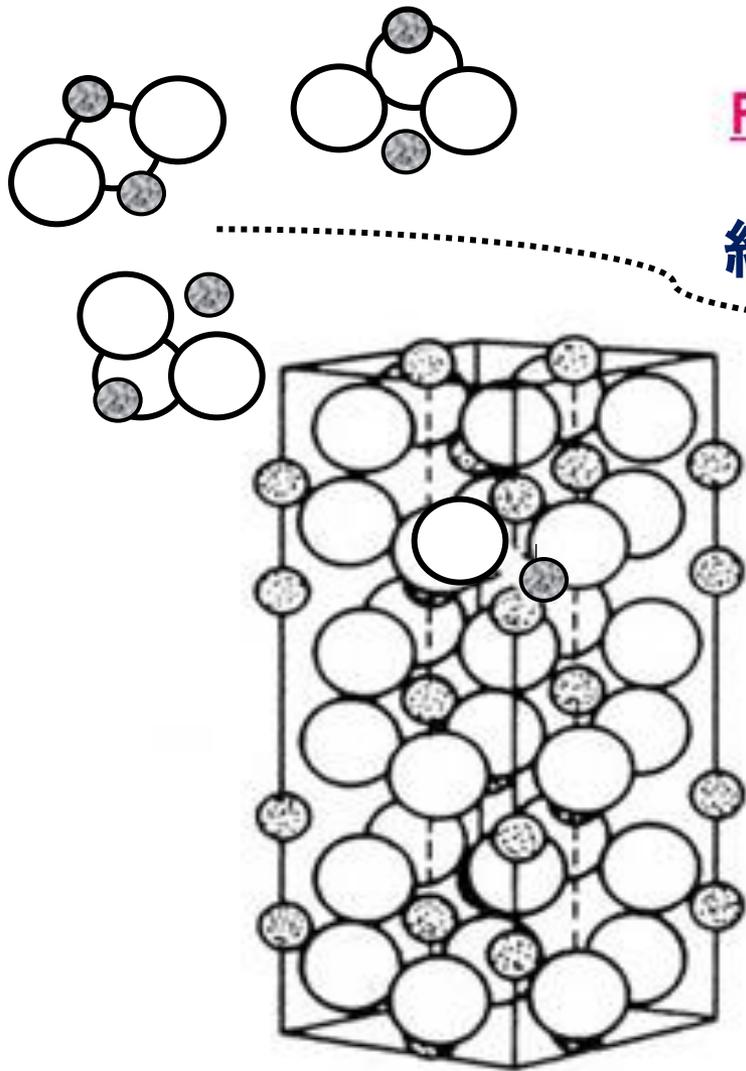


ヴェルヌーイの火炎溶融法ルビー、サファイア製造装置
“MEMOIRE SUR LA REPRODUCTION ARTIFICIELLE DU RUBIS PAR FUSION”
(ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE 8,3,20-48, 1904)

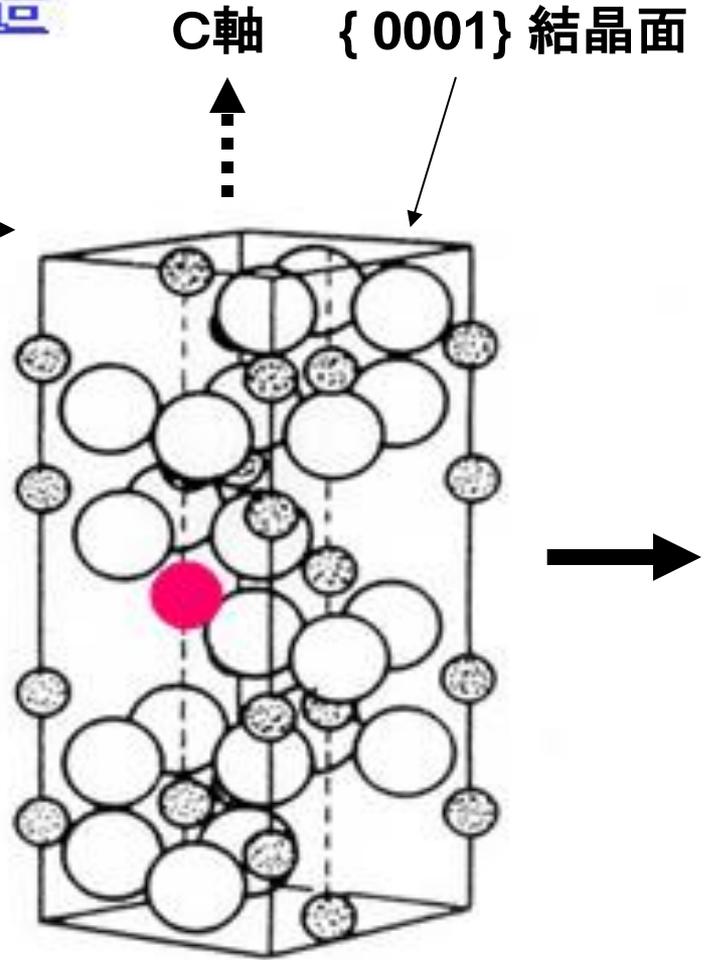
本誌、明治年代より上野帝国図書館所蔵
宮沢賢治が 閲読(1919)と推定

Rubyの結晶構造

結晶成長



a) コランダム構造の基本



(b) 実際の α - Al_2O_3 の構造

酸素格子の原子のかご 1種類

科学

アトミック・ライト

—光源の革命への期待—



アトミック・ライト、の実験を行なうメイマン博士

太陽の中心部の輝度に等しい強力な光を出すという「原子灯」(アトミック・ライト)が米国のヒューズ航空機社で発表された。「実験の結果、約五十万、離れた月を照らし、月面に直径約十六センチの円をうし出すことも可能なことが立証された」と同社では言っている。

もちろん、月世界にライトをあてることが現実には可能ならなかった訳ではないが、従来の蛍光灯や電灯とまったく違った新しい原理による「光源」が実験で成功したという点で、大いに注目

されているわけだ。ヒューズ社のメイマン博士は七月下旬、記者団に実験発表を行なったが、その模様を外電は次のように伝えている。

「メイマン博士のアトミック・ライト装置は、両手に持っている小型のプレートに収まっている。中心部は四角な角砂糖というより透明な氷砂糖に似た合成ルビーである。第一のスイッチでルビーに、ある波長の光が当てられた。続いて第二のスイッチでさらに短い波長の光をあて

られた瞬間、ルビーから閃光が

はとばした。それはサングラスを通して目が見くらむような強烈な光だった。メイマン博士の解説によると、合成ルビーの中に不純物、例えばクロムを少し混入すると、(タムニウム)に不純物を入れて半導体を作るように、クロムの原子はひどく不安定で落ち着かなくなる。この興奮状態にさらに超短波の刺激をあかると、クロムの原子は猛烈な光のエネルギとなり外部に飛び出し、これは刺激のある限り持続する、というものである。

クロムの混入パーセンテージと、刺激になる超短波の波長さえ決めれば簡単に、コストも安く(合成ルビー一個一万円前後、実用化するだろうと言われるが、利用範囲も広いようだ。ヒューズ社がこれに着目したのは、霧の多い飛行場を使用する強力な明りを作るためだった。が、今後は飛行場にアトミック・ライト塔を立てるか、飛行機に取りつけるだけで、どんなに深い霧の中でも安全に飛行出来ることになった。将来は繁華街や野外競技場は白昼同様の夜を

持てると見られるにいたった。変わった利用法として、ヒューズ社はアトミック・ライトを見えない光にして電波の代わりに通信に使うことも研究してい

る。現在の電波通信では、電波は先へ行くに従って分散して雑音が多く、混信してしまう。ところが、強力な光源であるアトミック・ライトを短い波長の光波に変えて、平行光線として流せば、目的のアンテナにピントが合わせやすくなる。しかも、雑音、混信、盗聴の心配が少なくなるという。

これは秘密通信を必要とするものにとつて耳寄りな話である。例えば、東京の新聞社は有楽町付近に集まっているので、ラジオ・カーからの各社の通信はお互いに簡単に傍受できる状態にあるが、光波通信が実用化すれば、このような気づかいもなくなくなる訳だ。

通信音をアトミック・ライトに変えて、さらにそれを通信音に復元する増幅器の完成がヒューズ社で急がれているというから、これの実用化もそれほど遠くはないようだ。だがもっと物騒な用途を考えている向きもある。というのは早くも米陸軍が、これを強力な殺人光線にしようとして計画している。大型のアトミック・ライトを集めて、ナバーム爆弾のように、一瞬にして焼きつくそうというアイデアだ。アトミック・ライトの利用法は無数の可能性をもっている。

「オ待ちドウサマ」

小気味よいスタート・ダッシュ
胸のすくようなスピード感
せないのが 商戦のヒート

こんなに早い

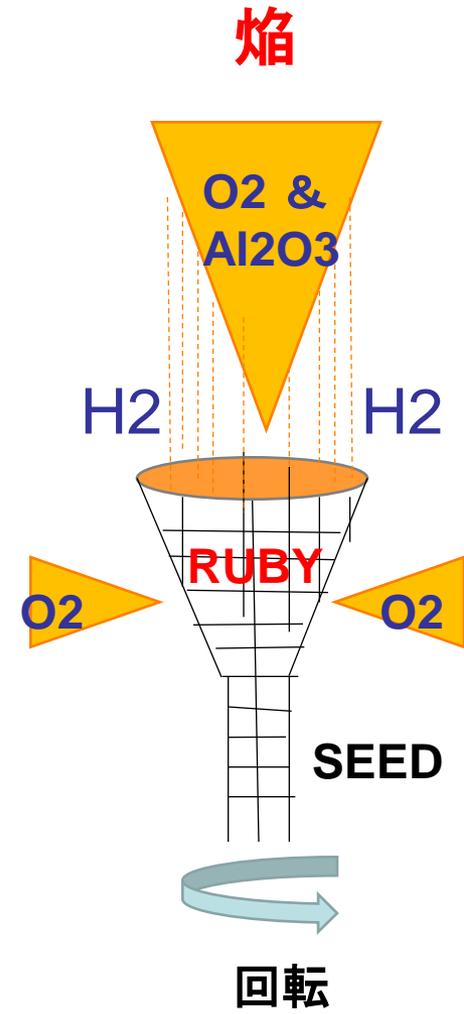
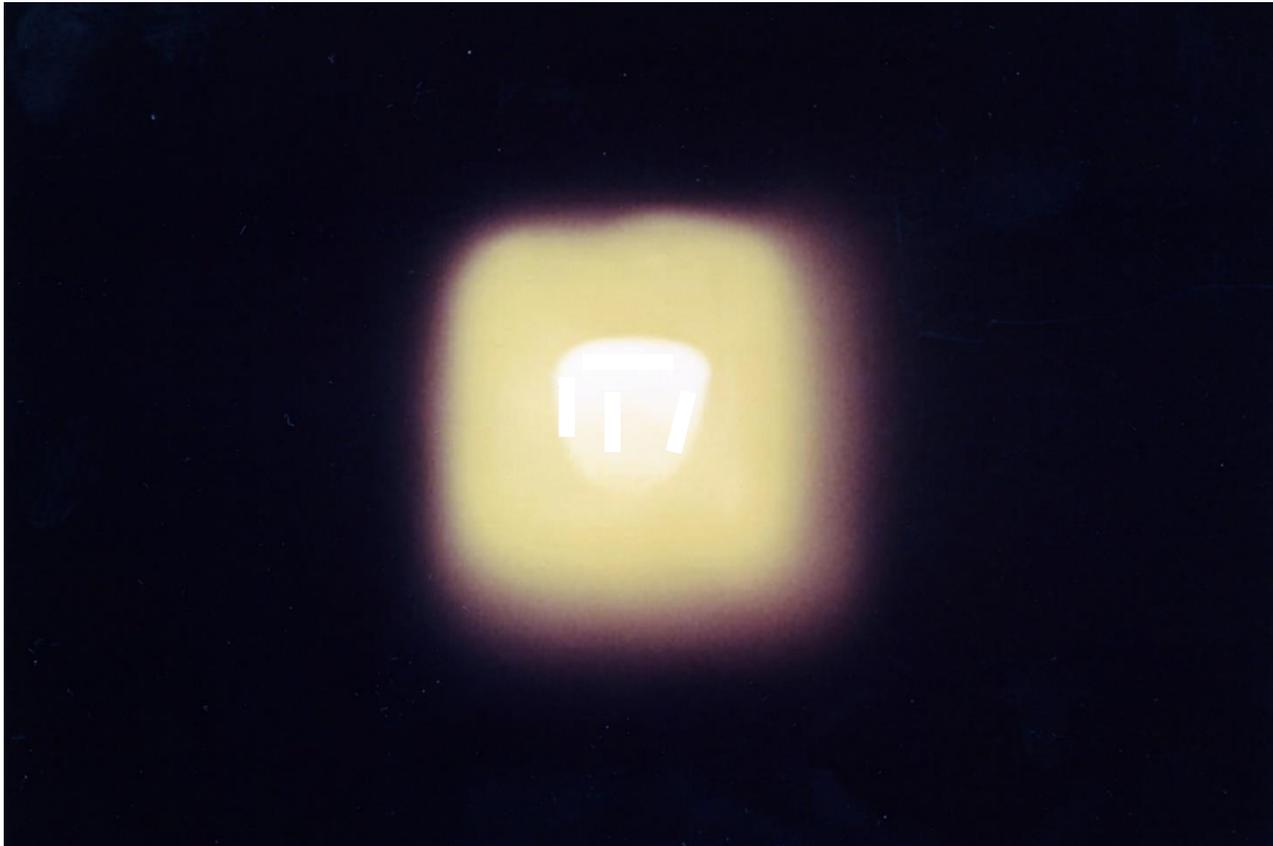
新発売

111

身の回りの各種レーザー（農工大・佐藤勝昭教授 スライド）

- 光ストレージ（光ディスク）
- 光ファイバー通信
- レジのバーコードリーダー
- レーザープリンタ
- レーザー治療
- レーザー加工
- レーザー計測
- レーザポインター





ヴェルヌーイ法結晶の改良

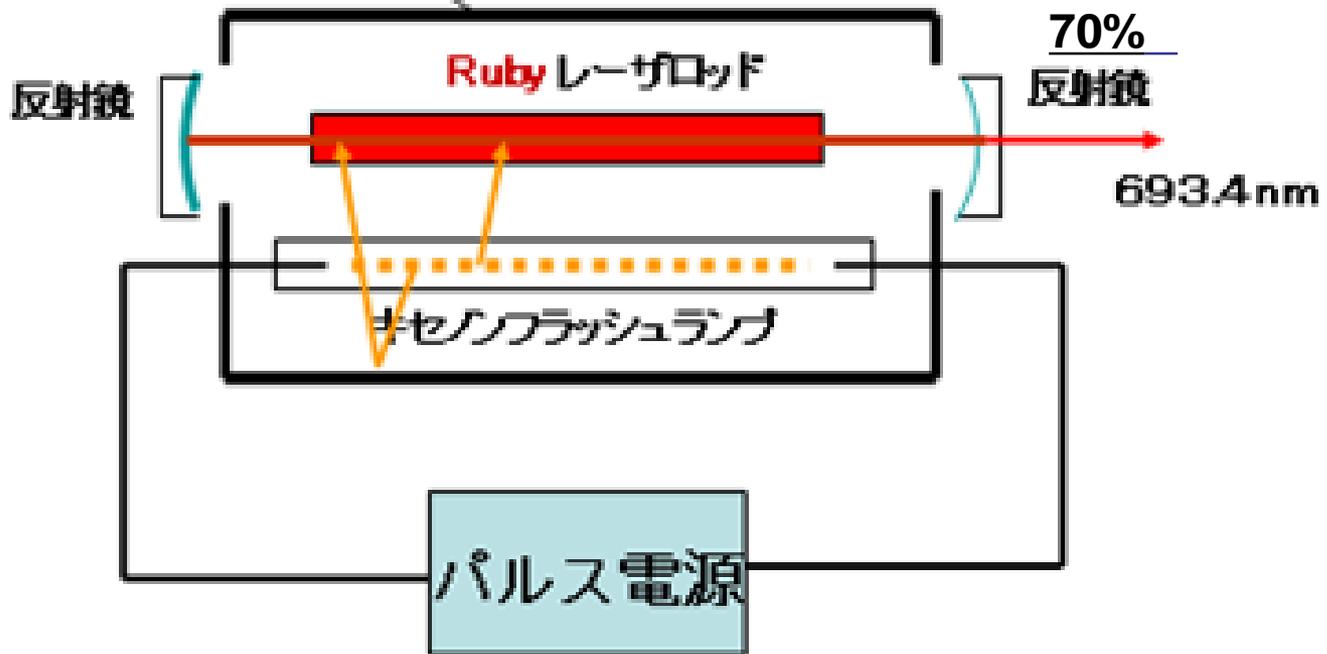


Ruby原石とレーザー発振用ロッド(8φ×75L in mm)

(NEC 1960s)

レーザ発振器

楕円筒集光器



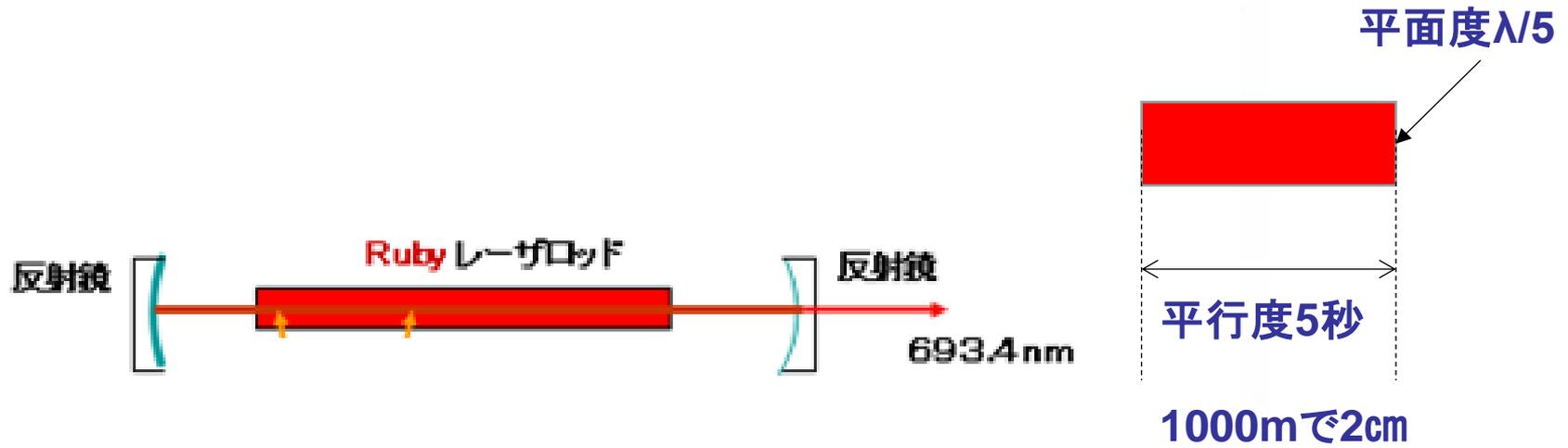
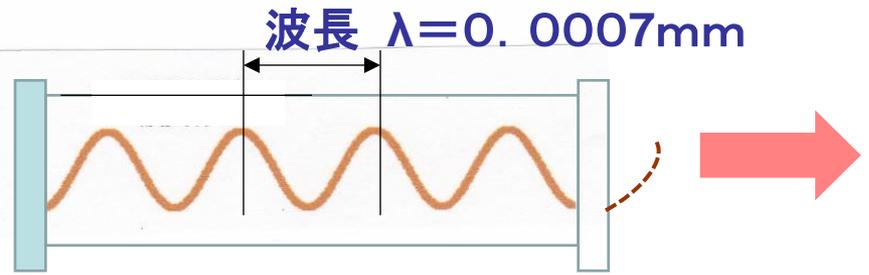
発振器 = 「増幅器」 + 「共振器」

レーザ = 「光照射ルビー」 + 「反射鏡対」

共振器の精度-1 (加工品質)

光学加工 圧力

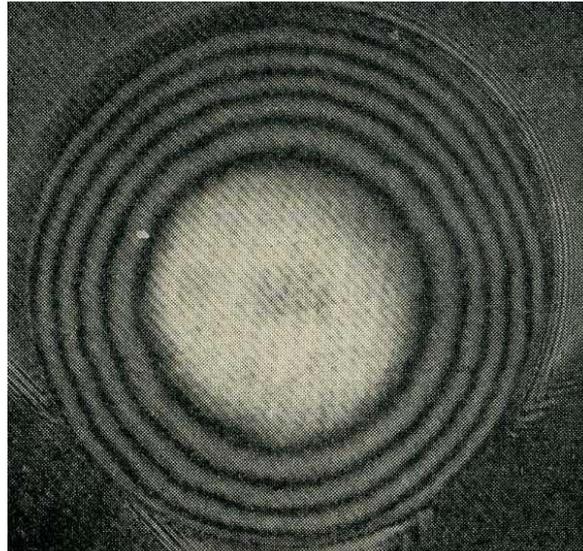
岡本光学加工所 (横浜・磯子)



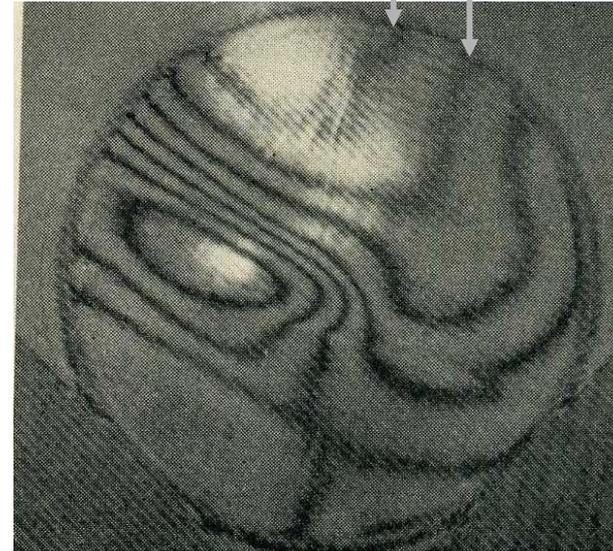
共振器の精度-2 (結晶品質)

結晶均一度

1縞で $\lambda/2$ の差 0.0003mm
Cr濃度差で0.0002%



(a)

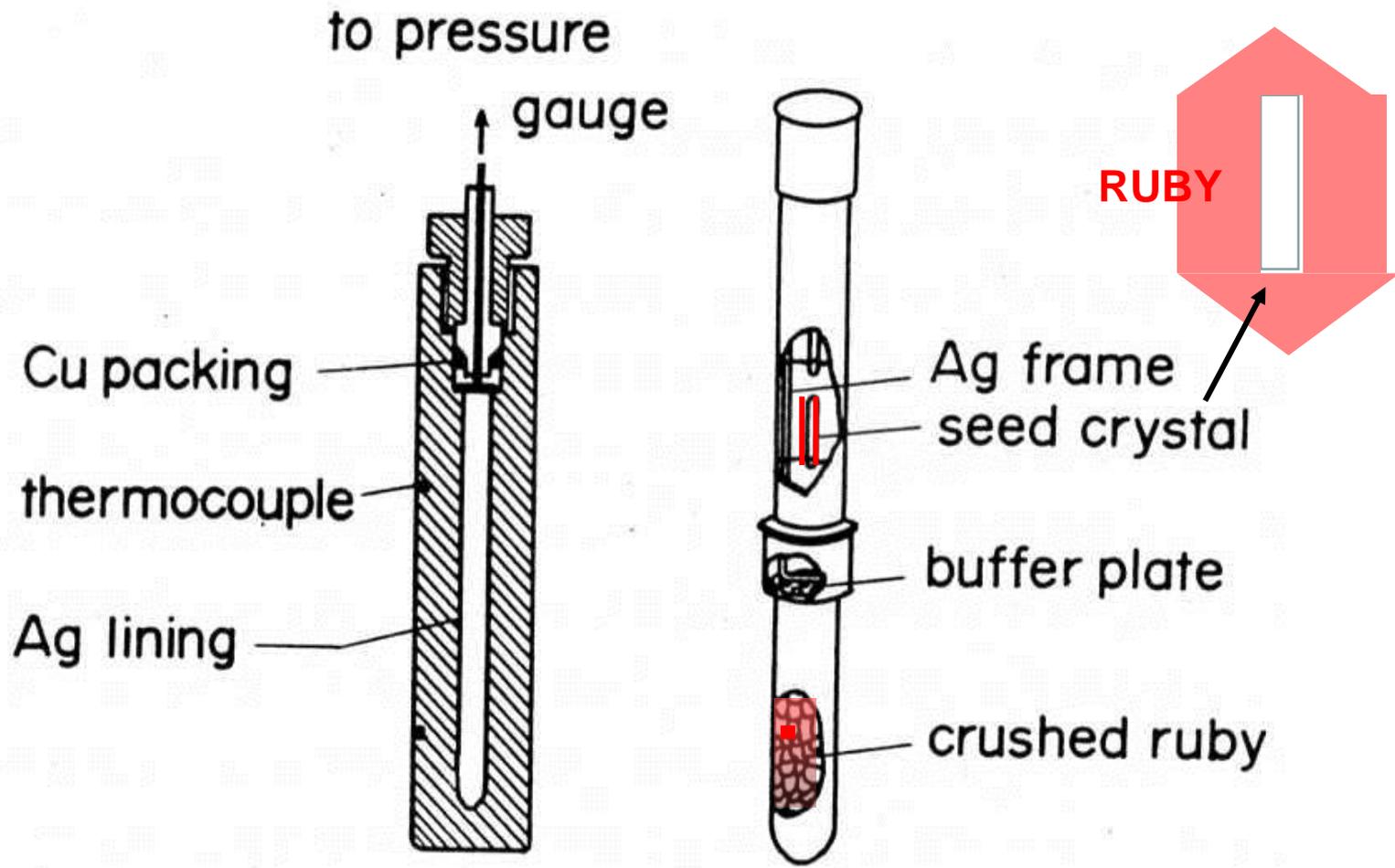


(b)

レーザー発振near field pattern とMach干渉計像の重ね焼(斎藤誠一)

- (a) 育成時温度勾配小、結晶回転
- (b) " 温度勾配大、回転なし

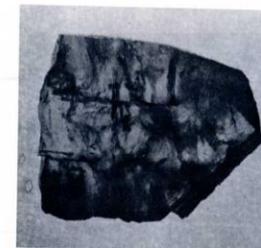
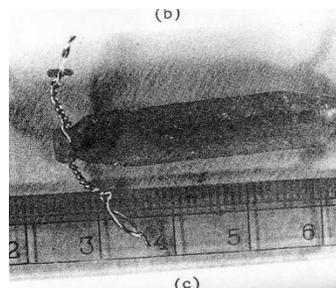
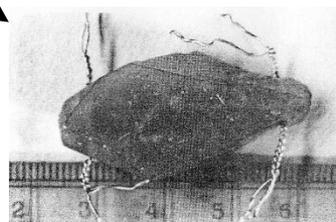
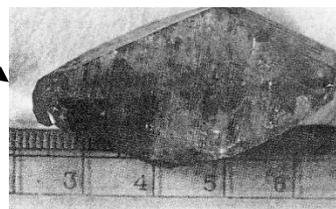
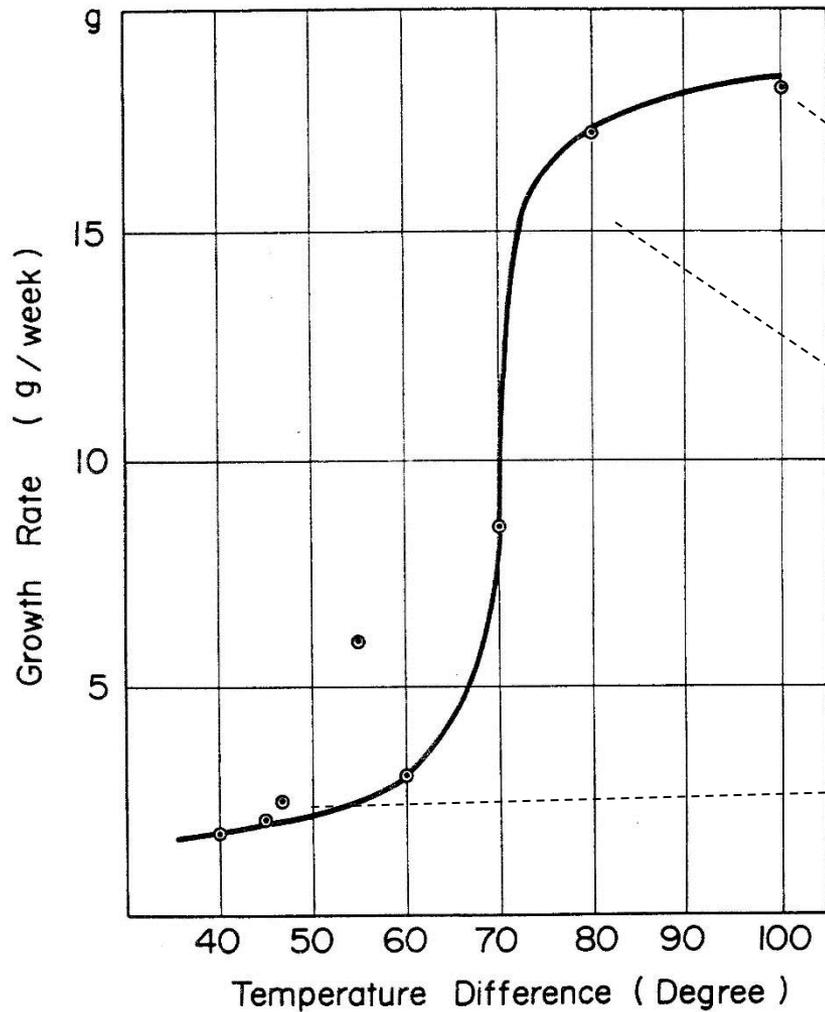
- 発振光は高干渉性・高出力
- " 低干渉性・低出力



SNCM鋼1000cc
 高压容器

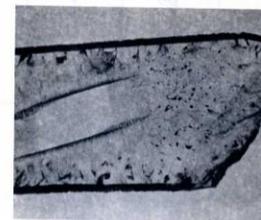
銀製カプセル

ルビー水熱合成装置
 ~1500気圧・500°C (NEC研松井)



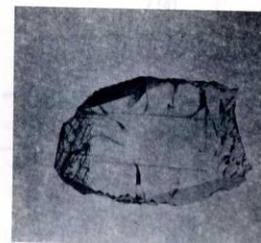
(a)

不透明



(b)

半透明

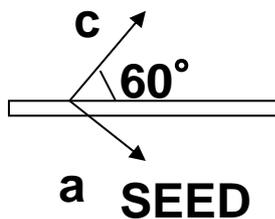


(c)

透明

C面研磨

{ 1,450ATM
 溶解域 515—520°C
 350 hrs



温度差vs成長速度図

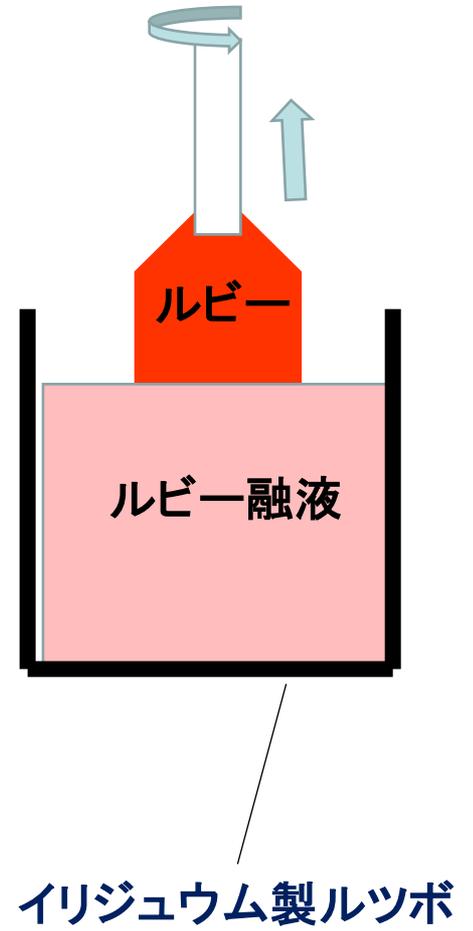
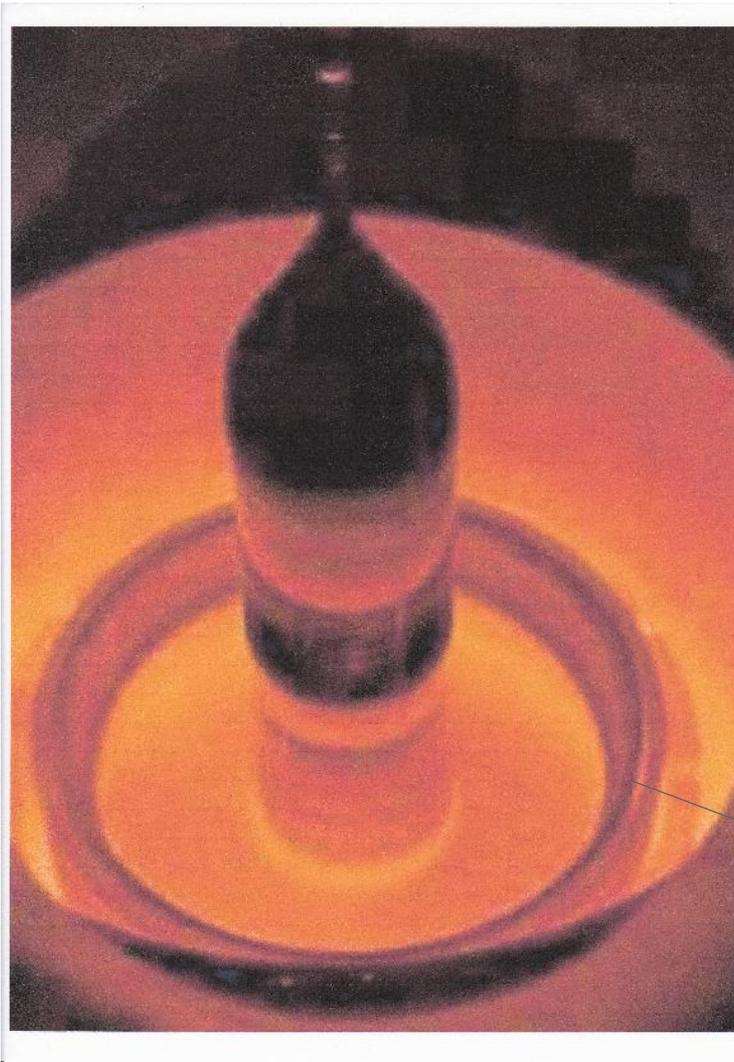
松井純爾 NEC研・所内報告 (1965)

イリジウム金属(融点~2466°C)

1965年頃よりルツボ加工実現

ヘラウス&エンゲルハート社





回転引上げ法によるルビーの育成(NEC研丸山)

EPD

$2 \sim 4 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$



水熱合成法(松井)

$2 \times 10^2 \sim 10^3 \text{cm}^{-2}$



引上(CZ)法(丸山)

$5 \times 10^4 \text{cm}^{-2}$



ヴェルヌーイ法(白木)

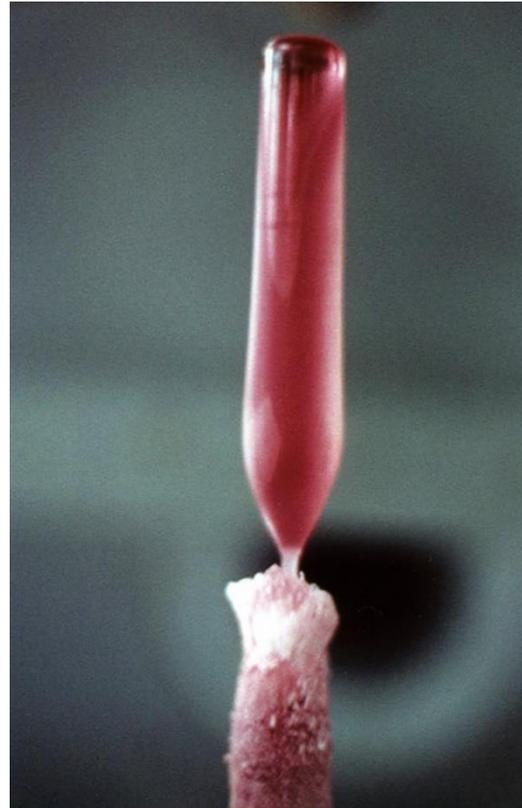
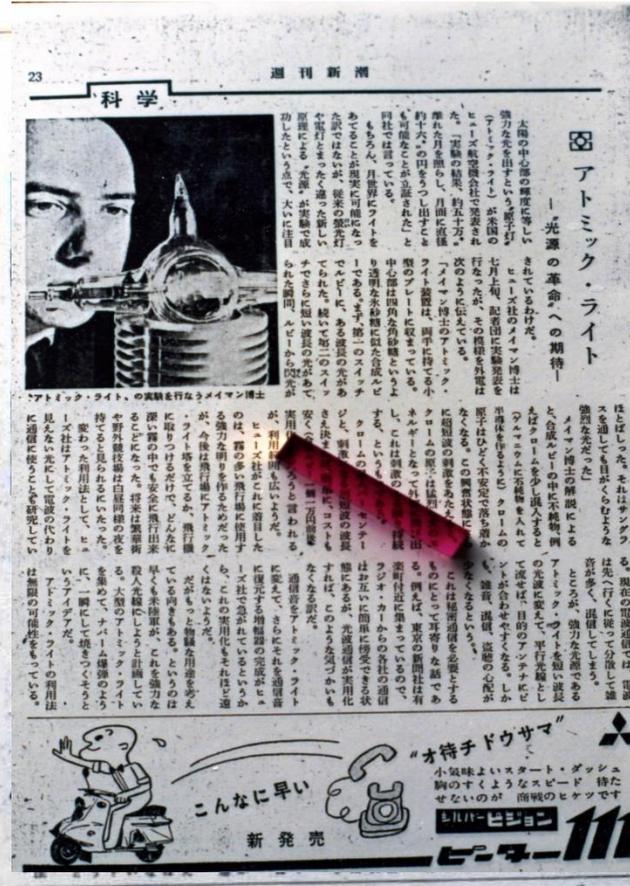
ルビーC板結晶のプリズマティック転位によるエッチピット密度

最良のルビー育成方法は引上法であった！

Happy New Year 2011

The 50th Anniversary

The First Laser Emission in Japan



Verneuil Ruby
(径制御育成結晶)



Czochralski Ruby
(世界初の育成結晶)

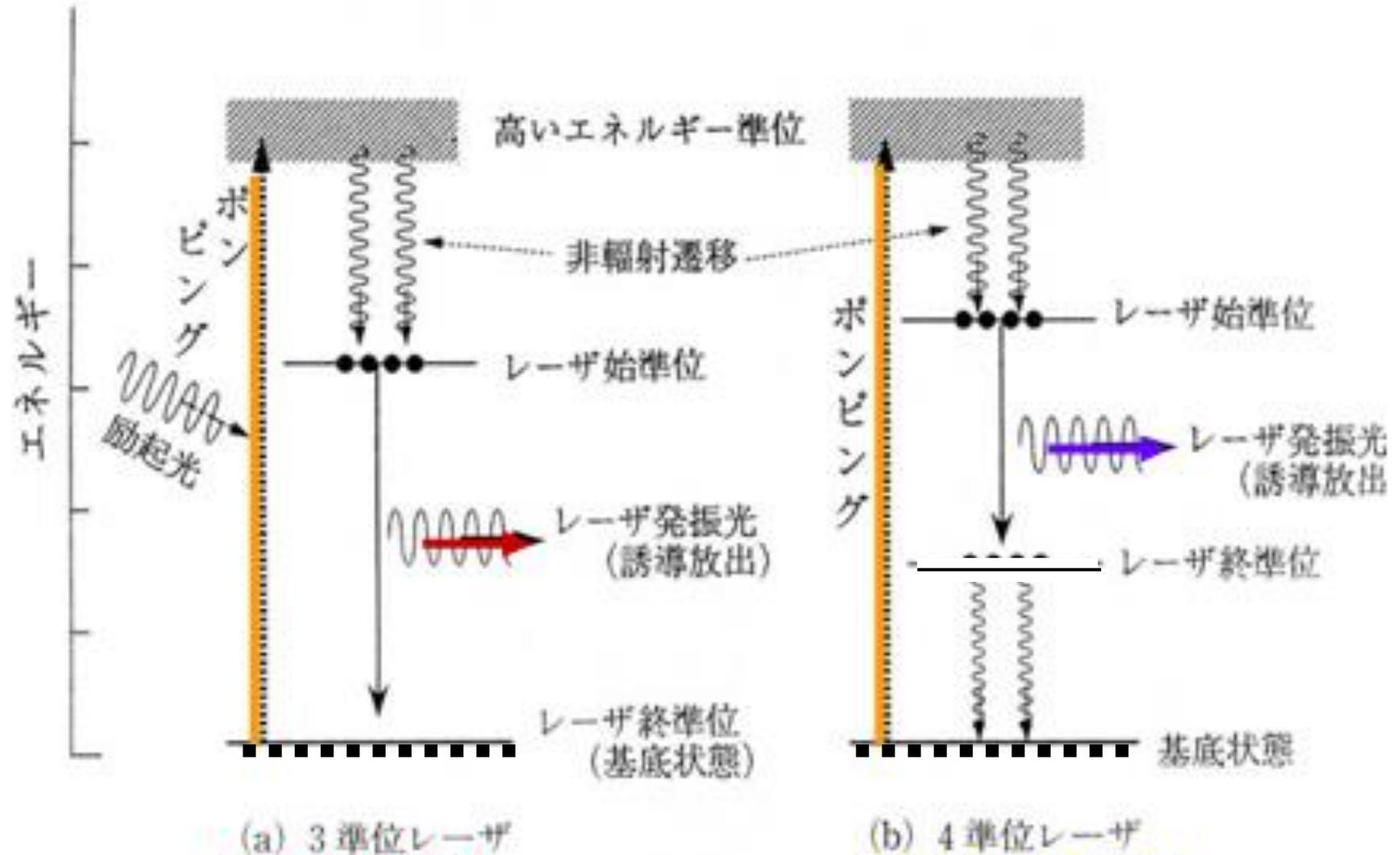


Hydrothermal Ruby
(日本初の育成結晶)

Ruby高品質化の努力
(1960-65 NEC)

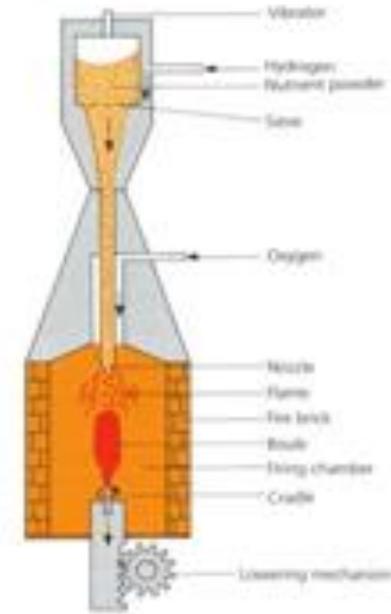
初のレーザ発振(Maiman)を日本最初に伝えた週刊新潮・昭和35年8月1日号これを参考に銀反射膜付ルビー共振器により翌年日本初のレーザ発振(NEC)

固体レーザー発振の原理



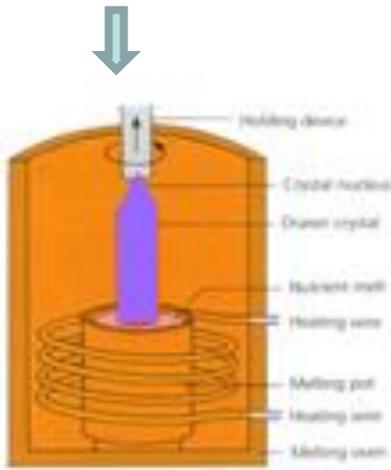
Cr³⁺ (イオン径0.615Å)

Nd³⁺ (イオン径0.983Å)



Gemstone Synthesis Following the Flame Fusion Process (after Verneuil)
Powdered raw material melts in an oxyhydrogen gas flame and drops onto a cradle, where a boule builds up. By the same degree that the bulb grows upward, the cradle is lowered, so that the upper surface of the boule is always the same distance from the burner nozzle.

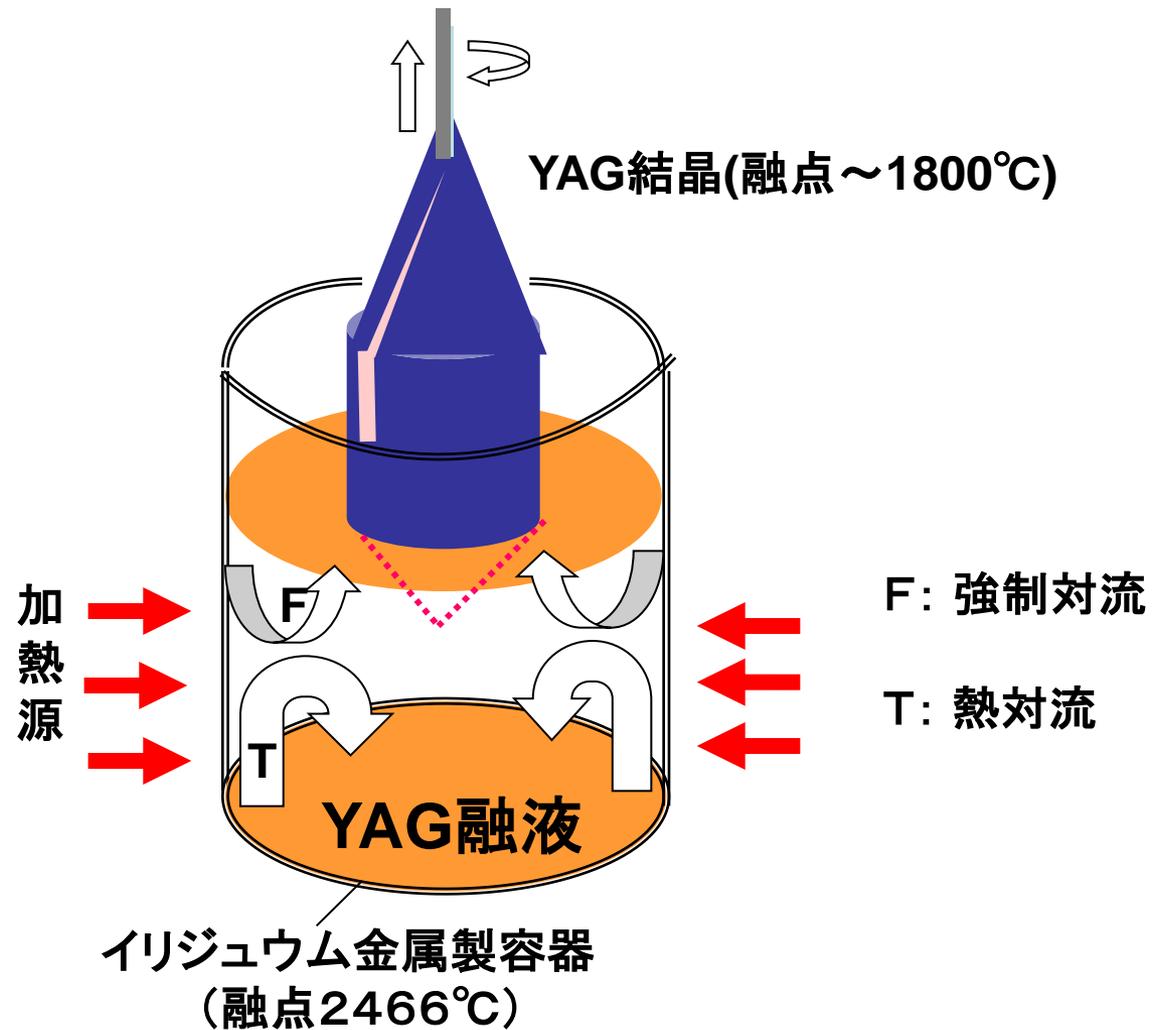
Picture right: Melting boules of synthetic gemstones, which has been cut out of them.



Gemstone Synthesis Following the Drawing Procedure (after Czochralski)
A boule is, as is usual, drawn out of the melt, after a crystal nucleus has initiated the growth of the boule at the surface of the melt. Under rotation, the forming boule is continuously drawn upward, while it grows respectively on the umbilicus.

イリジウムを主成分とするより育成方法は
ヴェルヌーイ法から回転引上法へ
結晶はRubyからNd:YAG
(100%～)

回転引上法(CZ法) によるNdYAG育成

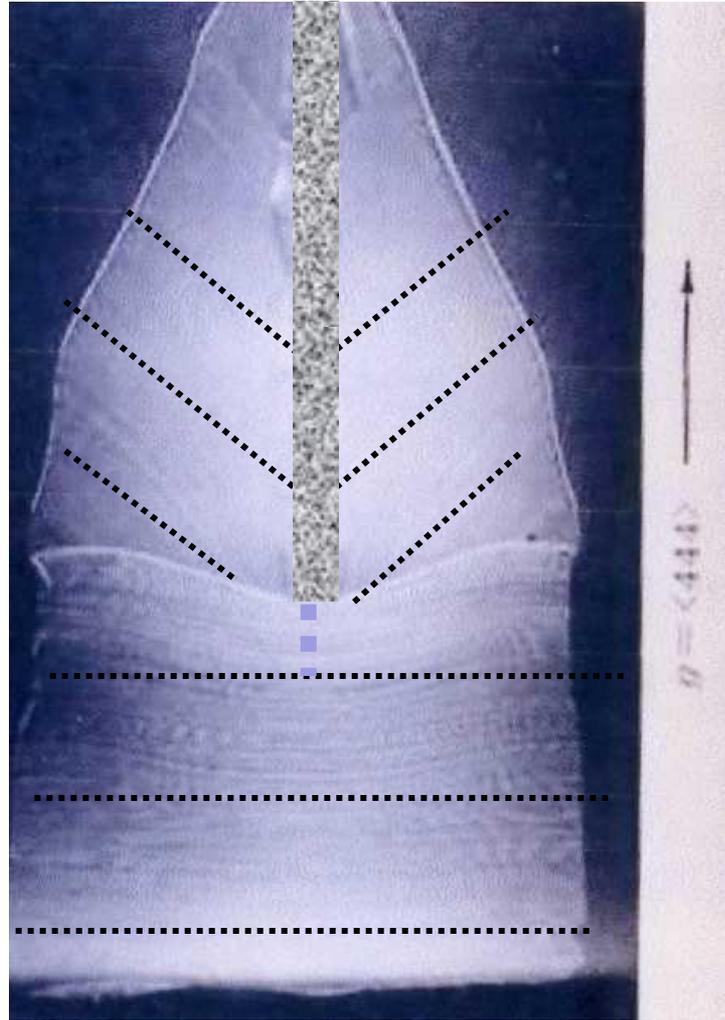


F,T 二対流の混合の度合はプラントル(Pr)数で決まる、
酸化物融液ではPr大きく混合小(Pr~粘度依存量)

結晶均一性

T: 熱対流支配域
結晶径、回転数小
(結晶界面凸)
光学的均一

F: 強制対流支配
結晶径、回転数大
(結晶界面平坦)
格子定数均一

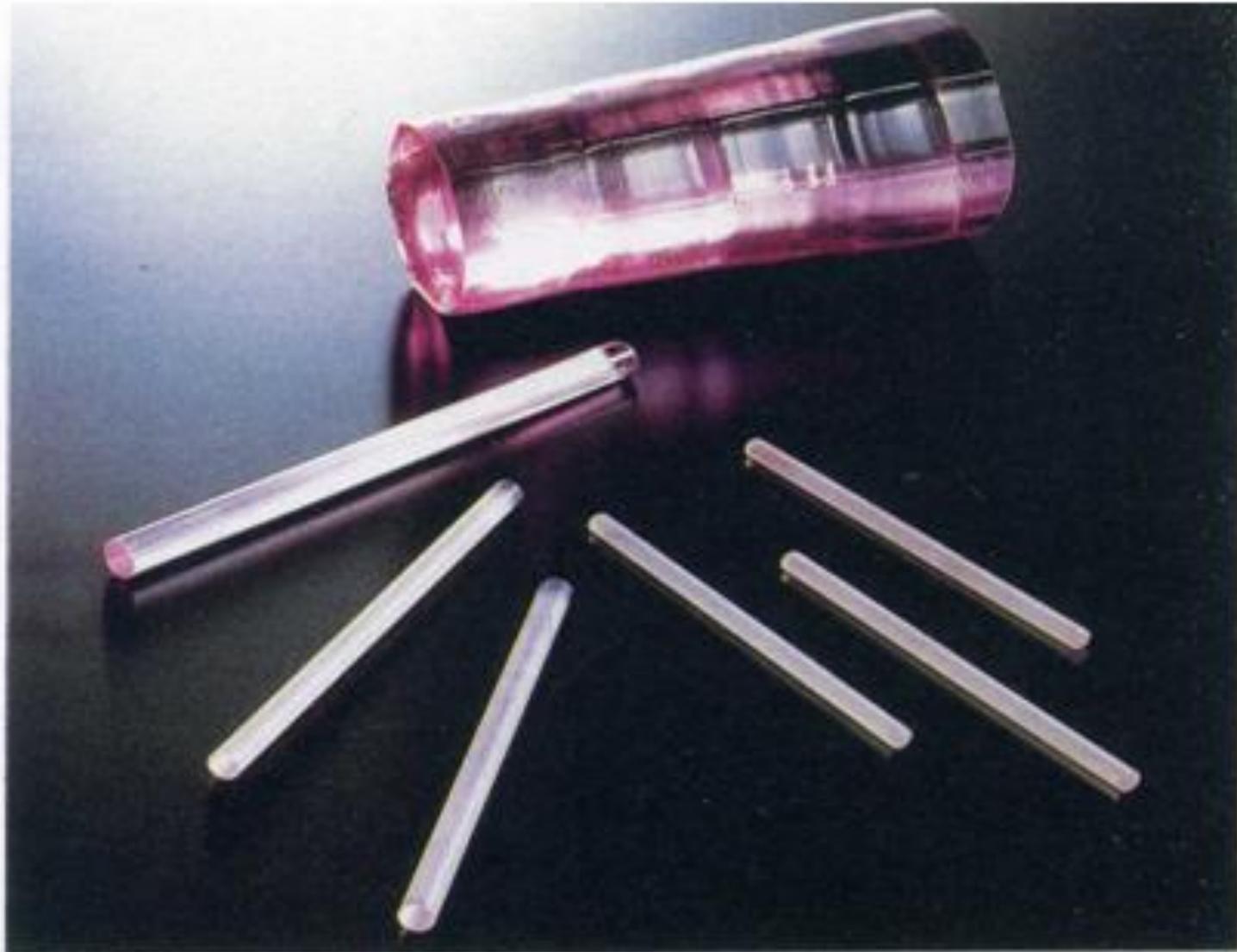


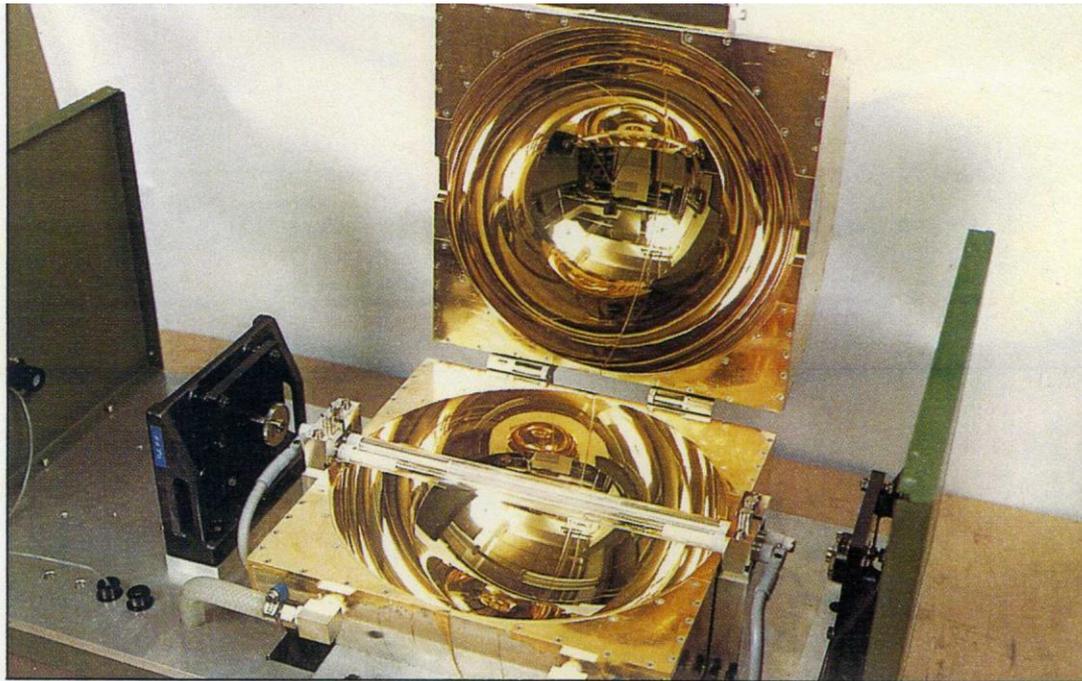
(..... 固液界面)



GGG RBiFeG育成
用基板採取

Nd:YAG (Y3Al5O12) 結晶原石とレーザーロッド (4φ × 75L)
ネオジムウム添加イットリウム・アルミニウム・ガーネット
(育成速度 ~ 1mm/h)





● 300W YAG Laser Oscillator



● Large YAG Crvstal Boule

長尺(8φ×150L)YAGロッドと300W発振器 (NEC・1982)

超高性能のレーザー発振器誕生

通産省工業技術院は十七日、五十二年から七カ年計画で進めている「超高性能レーザー応用複合生産システム」の研究開発の中で、YAG（イットリウム、アルミニウム、ガーネット）レーザー発振器の委託研究に当たっている日本電気が集光器ひとつで三百四十ワット（発振効率三・六％）の連続発振に成功した、と発表した。

通産省のレーザー応用複合生産システムプロジェクトは、レーザーを使って機械加工に代わる金属加工システムを作るのが目的。厚板などを切断する大出力の炭酸ガスレーザーと金属の表面処理など、より細かい加工をするための中出力YAGレーザーの開発が中心テーマになった。

世界最高の出力で

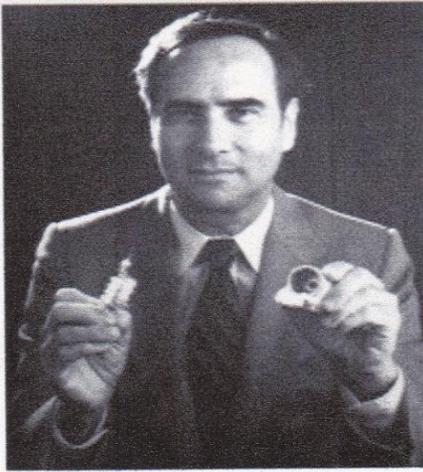
細かな金属加工も

発電開電

器で三百ワット以上を達成したのは世界で初めて。日本電気は中出力に耐えるYAG

の安定した発振に成功したことで、同プロジェクトは実用化へ大きく前進したことになる。YAGレーザーは光ファイバでレーザーを発振させることが可能になった。

1982年11月18日 朝日新聞(結晶担当 斎藤・桑野・白木)



来日した米国のセオドア・H・メイマン博士が十五日夕、東京・築地の朝日ホールで講演し、一九六〇年に世界で初めてレーザー光線の発振に成功した

レーザー発振

成功秘話語る

米のメイマン博士

ころの裏話を披露した。

当時、ヒュース研究所にいた博士は、レーザーの媒質として人工ルビーに目をつけ研究を始めたが、経営陣は「人工ルビーではむずかしい」として、研究

博士は必死に抵抗、九カ月後に発振に成功したが、自分と一人の助手の給料も含め、研究費はわずか五万ドルだったという。

最初は「フィジカル・レビュー・レター」に論文を送ったが、突き返された。新聞発表するのは、学術専門誌に論文が掲載された後にしなかったが、よそに先を越されるのを心配した研究所が、六〇年七月七日に大々的な記者会見を設定。その際、広報担当者は「1号機は写真写りが悪い」として、メイマン博士に2号機をもたせて撮影。この発表写真が歴史的な写真となった。

1982年12月20日 朝日新聞

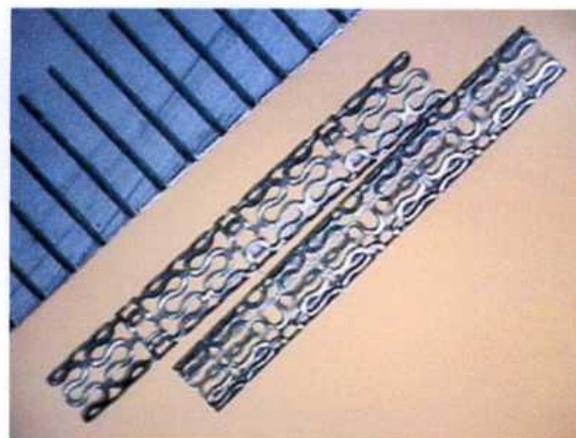
Meiman氏と面会、340Wレーザー発振を報告
Tremendous! Congratulation & 握手!

YAGレーザーの 微細加工例

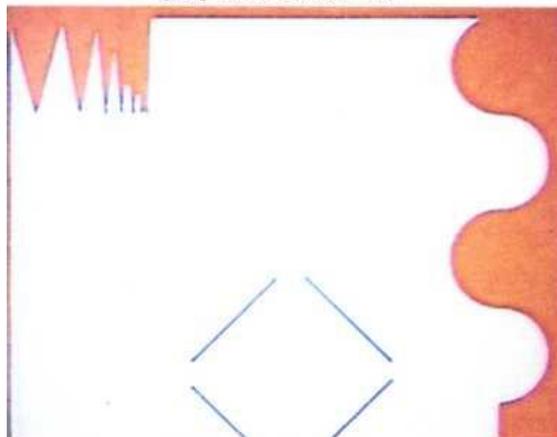
右上：
冠状動脈用ステント



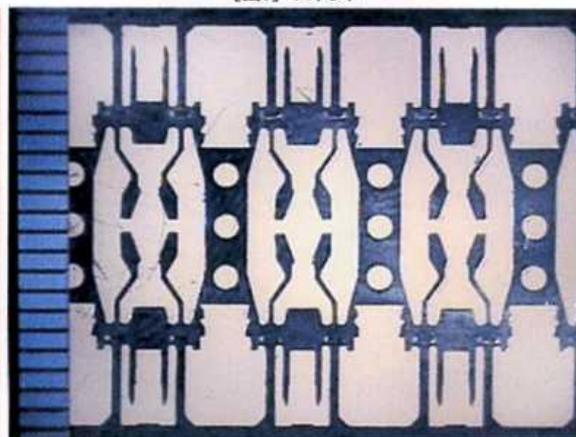
[図2] スピナレット(0.04mm)



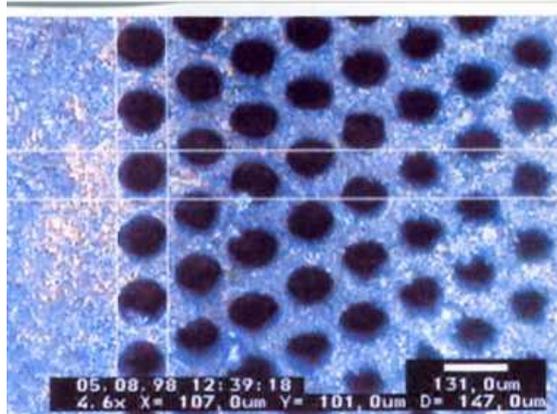
[図3] ステント



[図4] アルミナセラミックス



[図5] プレス部品試作



酸化物結晶レーザー例

(各種皮膚欠陥への治療適用)

材料名(組成)	発振線
ルビー(Cr:Al ₂ O ₃)	波長0.694μm
アレキサンドライト(Cr:BeAl ₂ O ₄)	波長0.755μm
NdYAG(Nd:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	波長1.064μm
ErYAG(Er:Y ₃ Al ₅ O ₁₂)	波長2.936μm

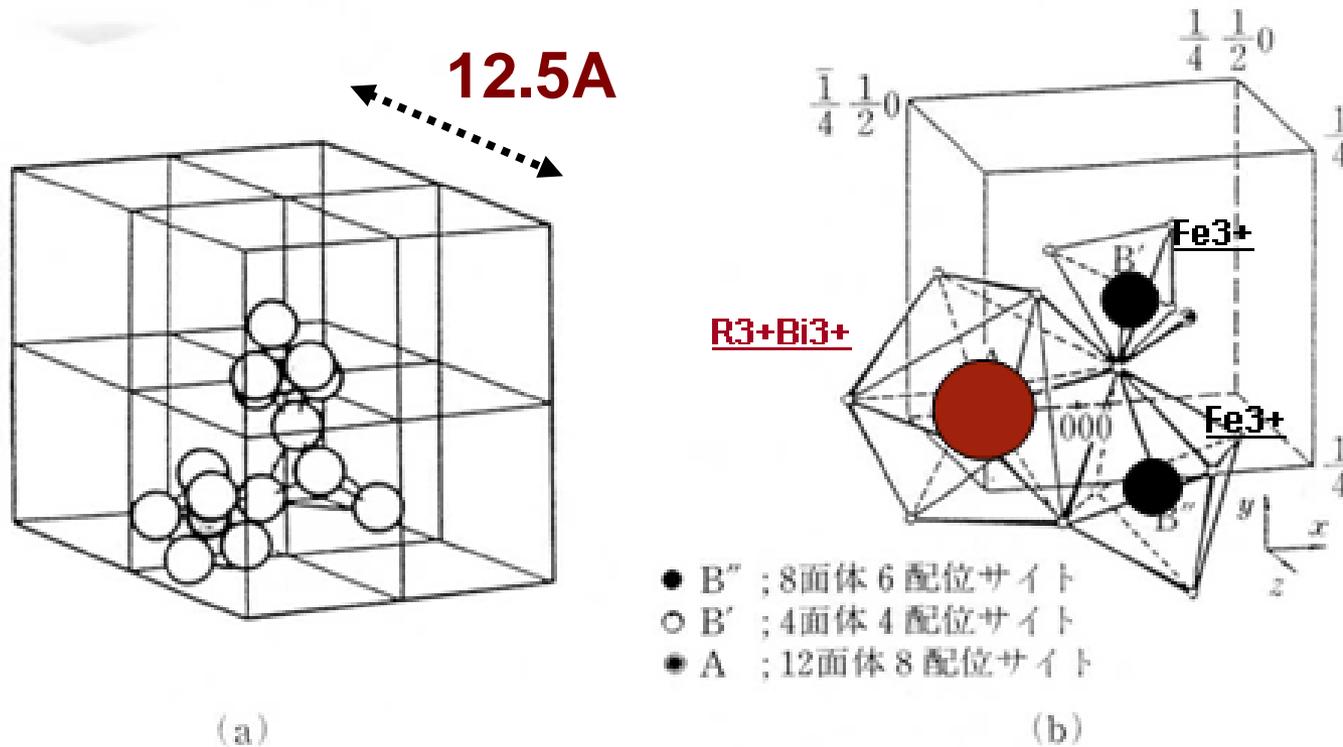
光通信アイソレータ用(RBi)3Fe5O12

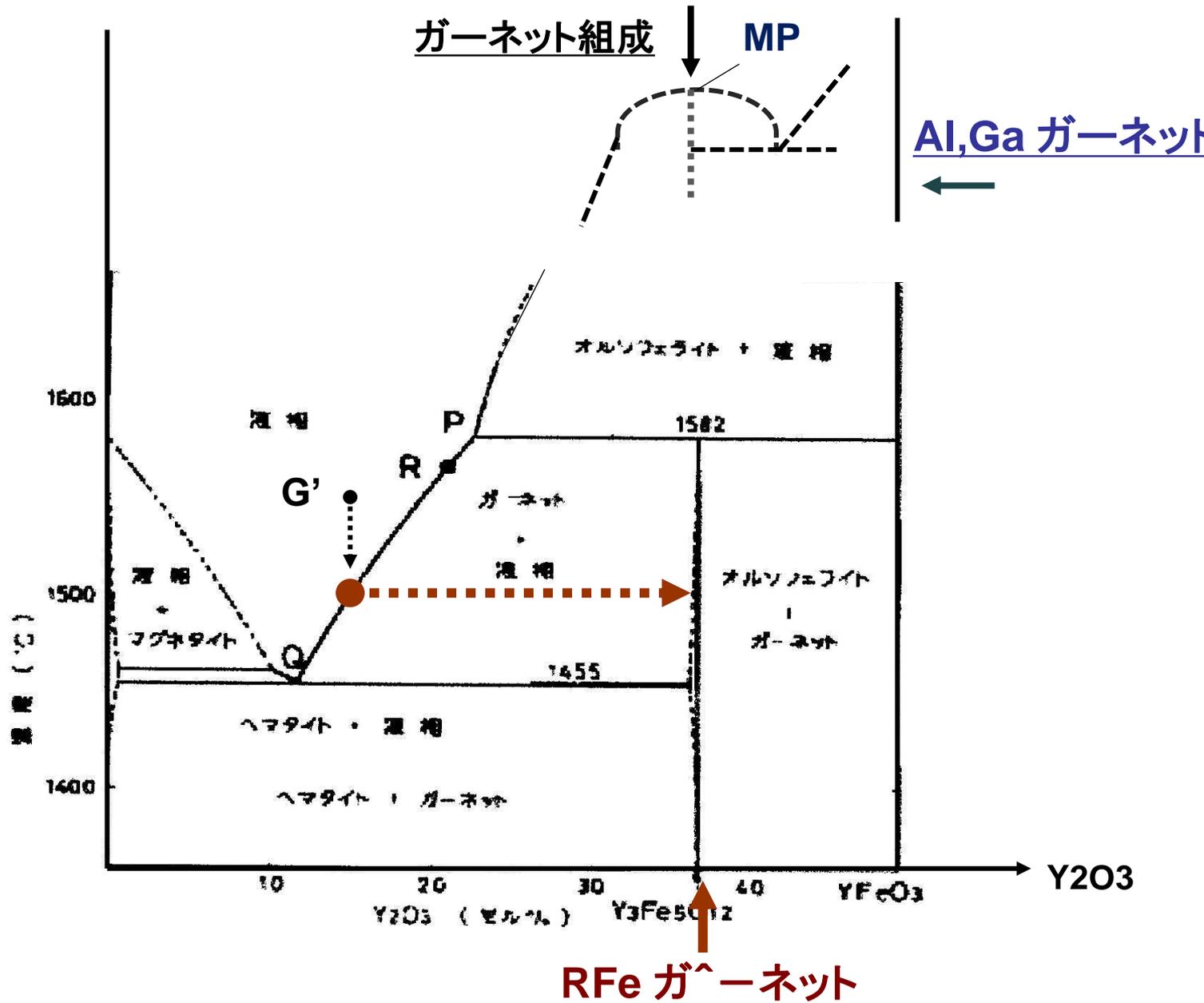
R:ランタニド族希土類元素

Biによる大きなファラデー回転効果発見(日立中研)

高温($>1000^{\circ}\text{C}$)で分解、融剤と基板結晶を用いて結晶析出(NEC研他)

ガーネット(A3B5O12)の結晶構造

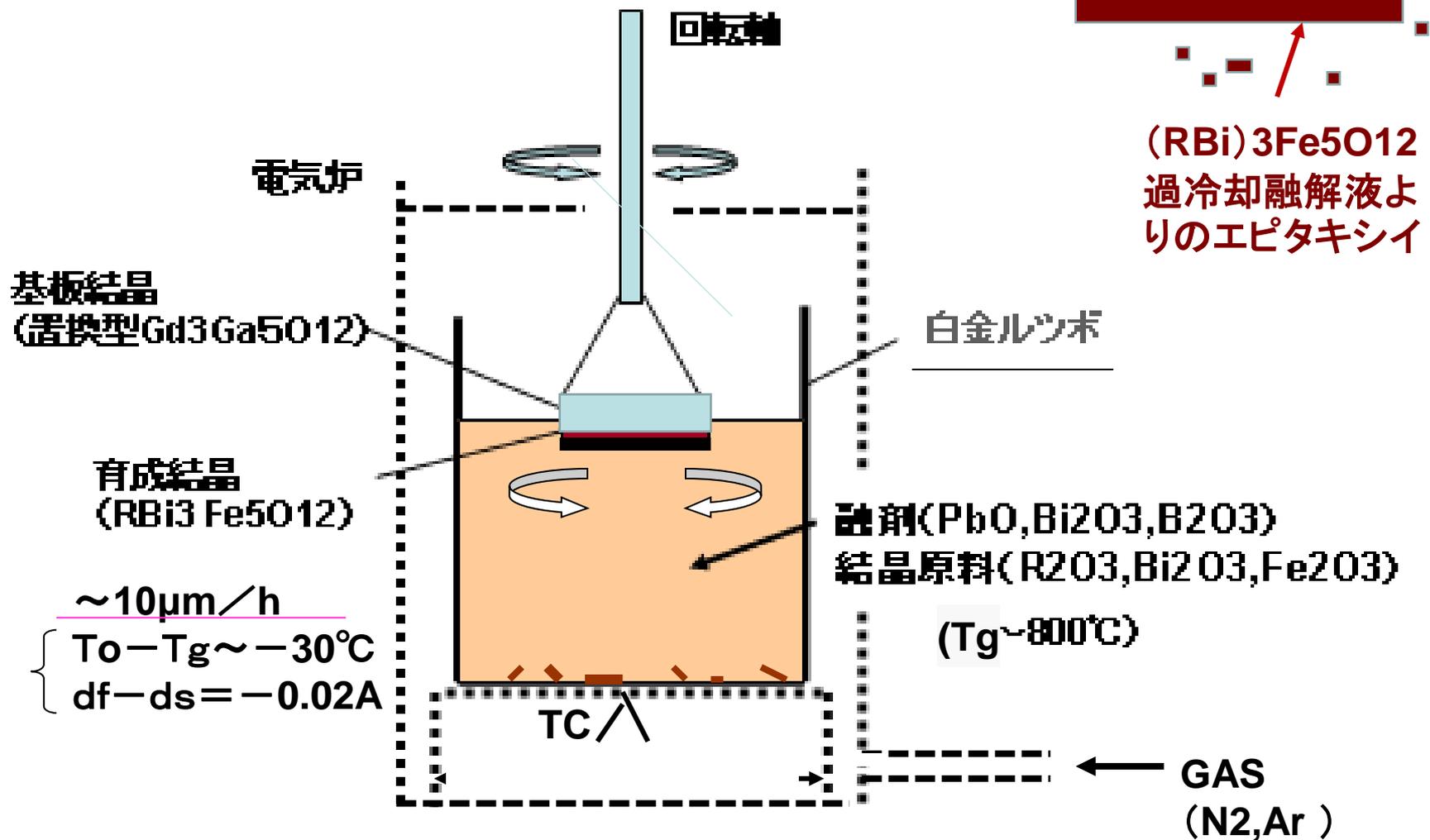




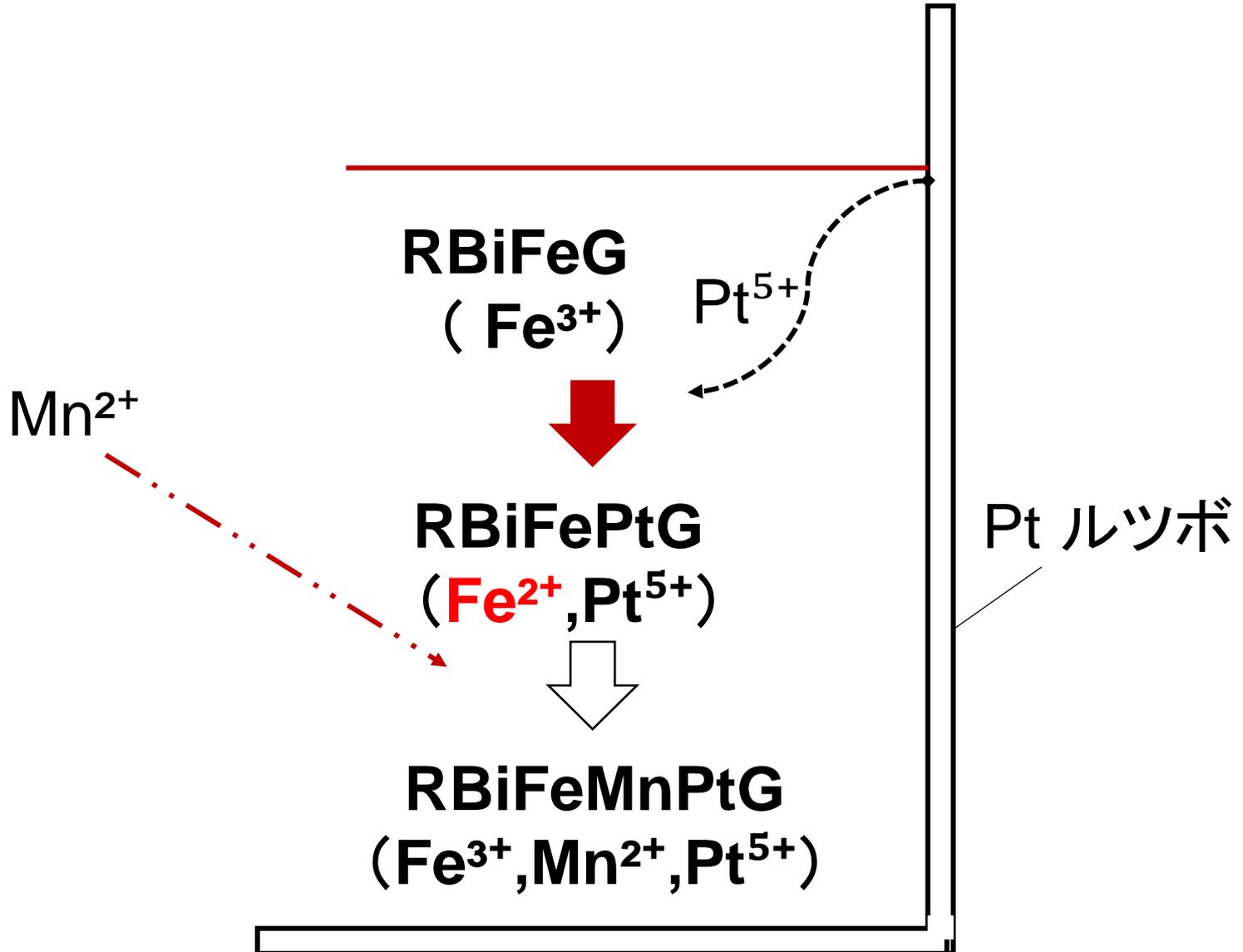
希土類鉄ガーネット周辺状態図

LPE(Liquid Phase Epitaxy) 結晶育成法 (1990年～)

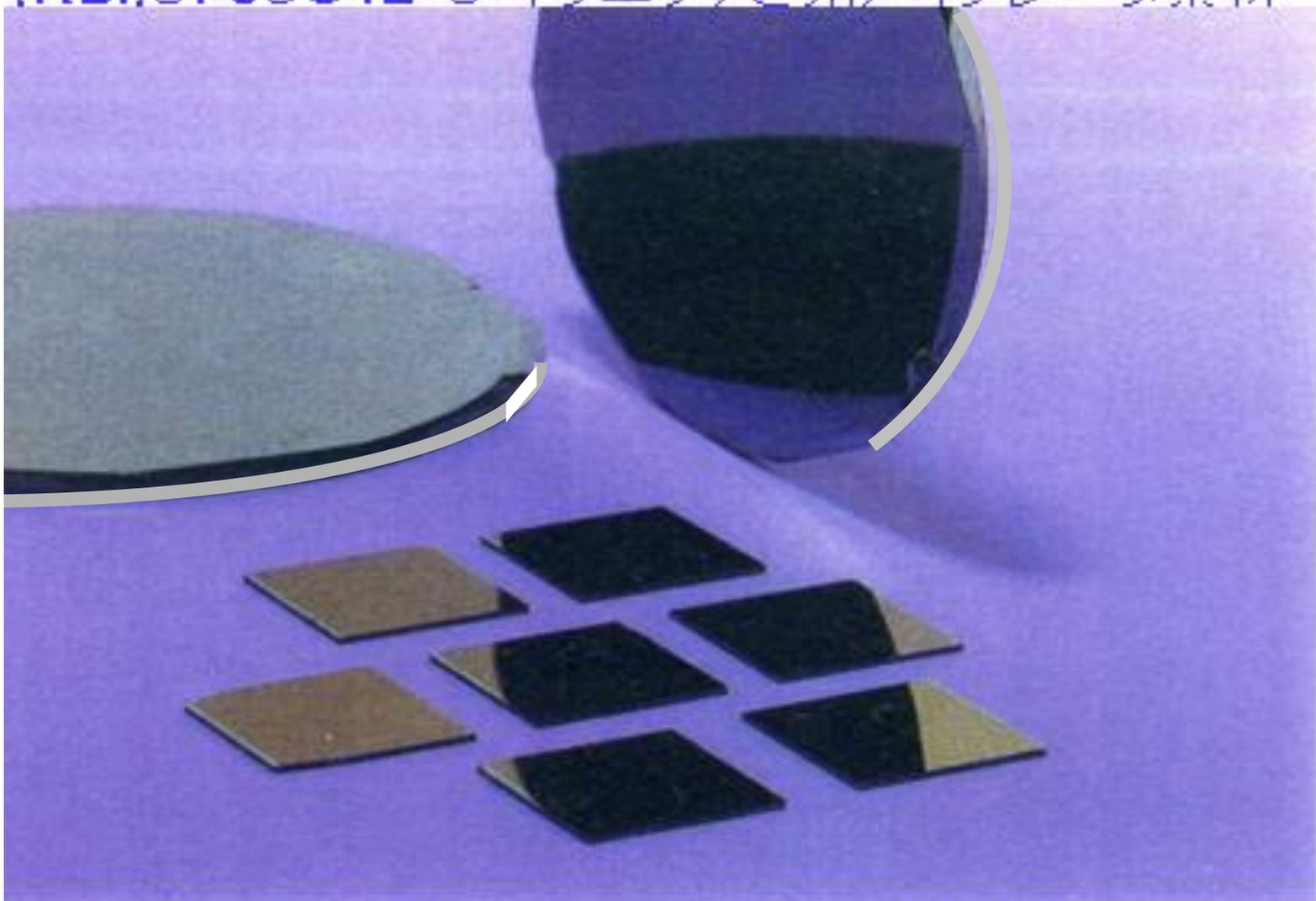
基板結晶GGG



ルツボ材の白金(Pt⁵⁺)による光透過損失発生
Fe²⁺による吸収発生をMn²⁺添加で抑制(並木特許)



$(\text{RBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ・3吋ウエファと光インレータ素材



光通信用レーザダイオードモジュール (大容量通信に光アイソレータ必要)

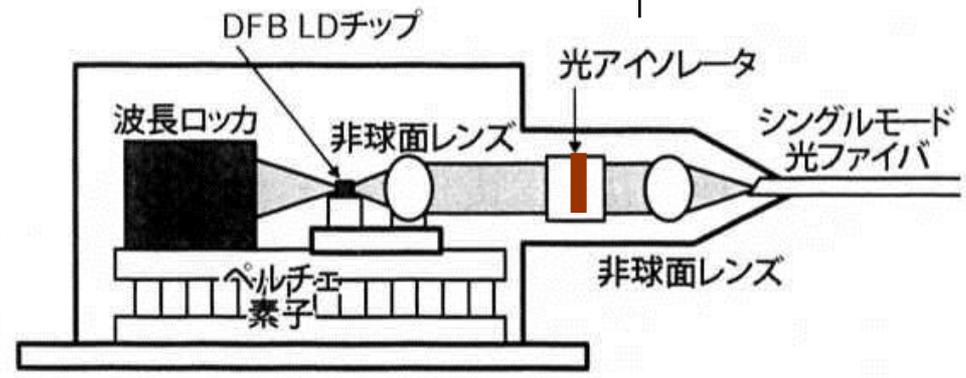
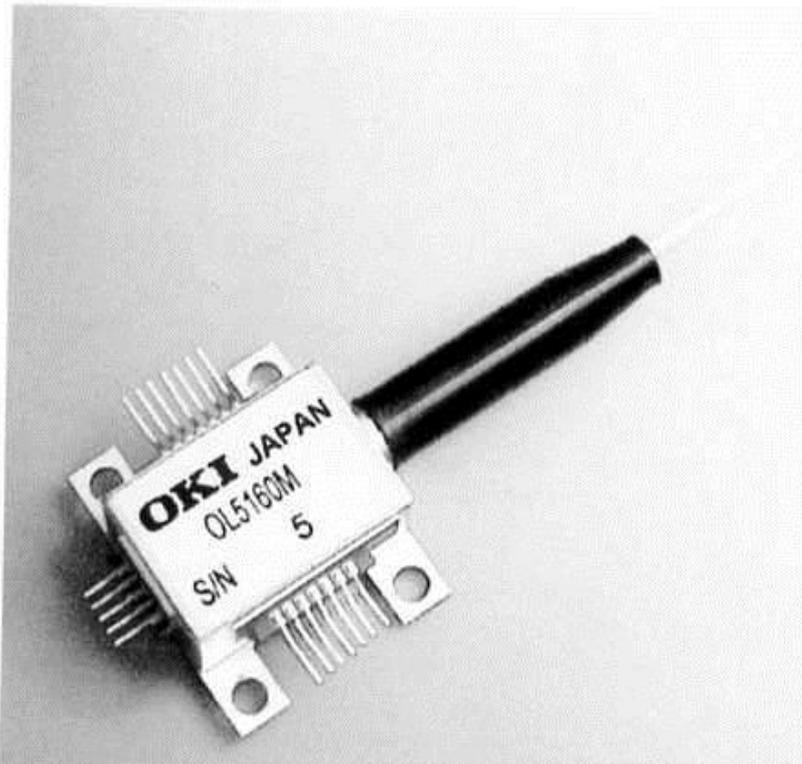
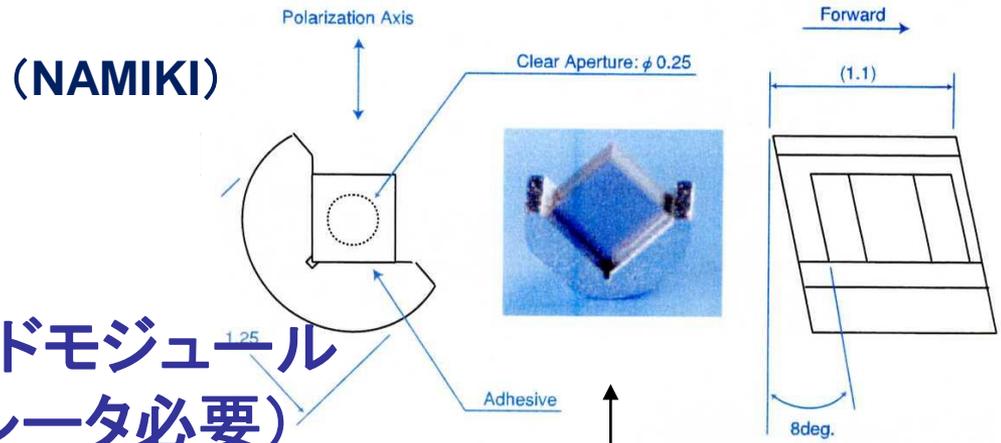
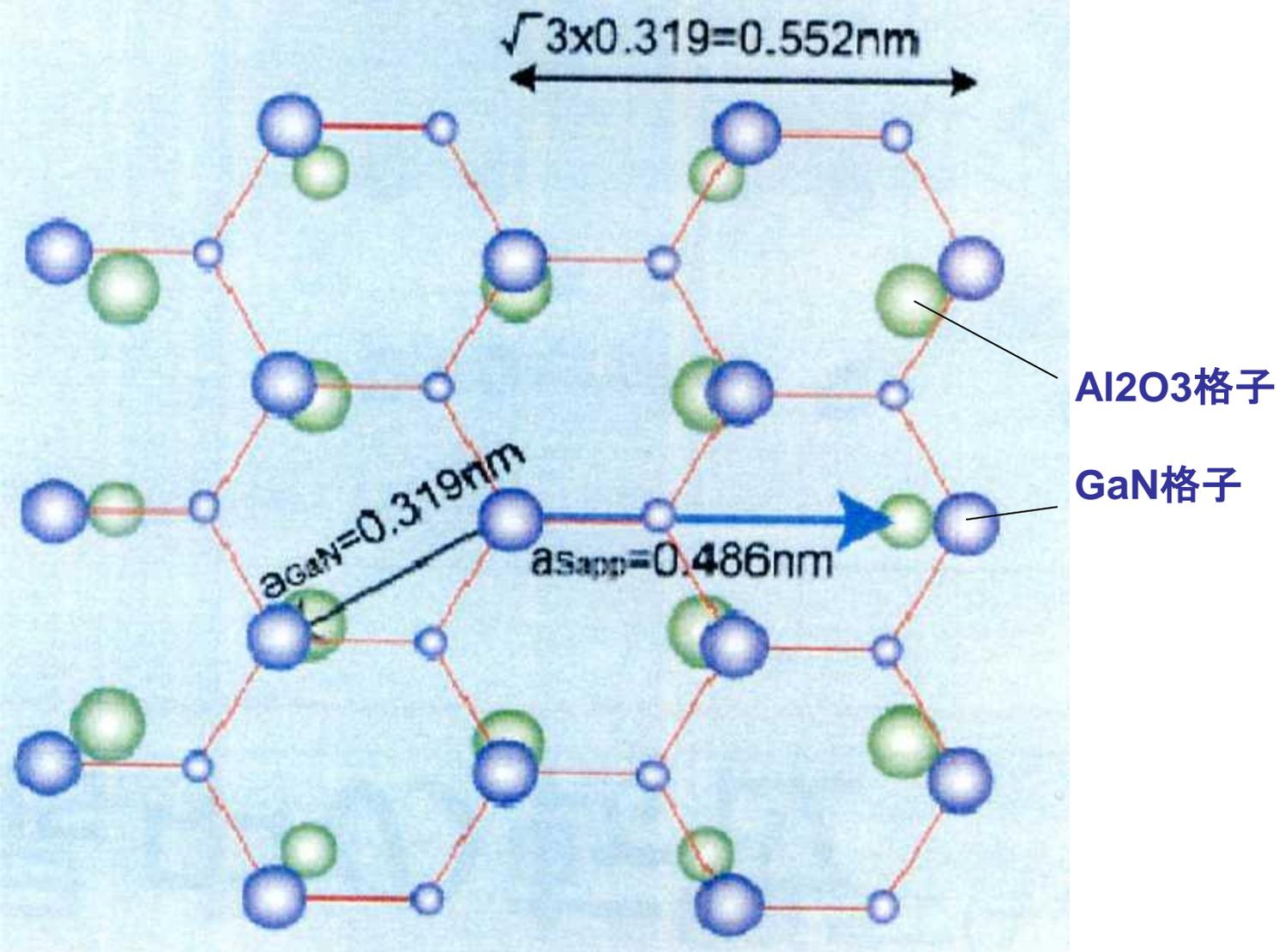
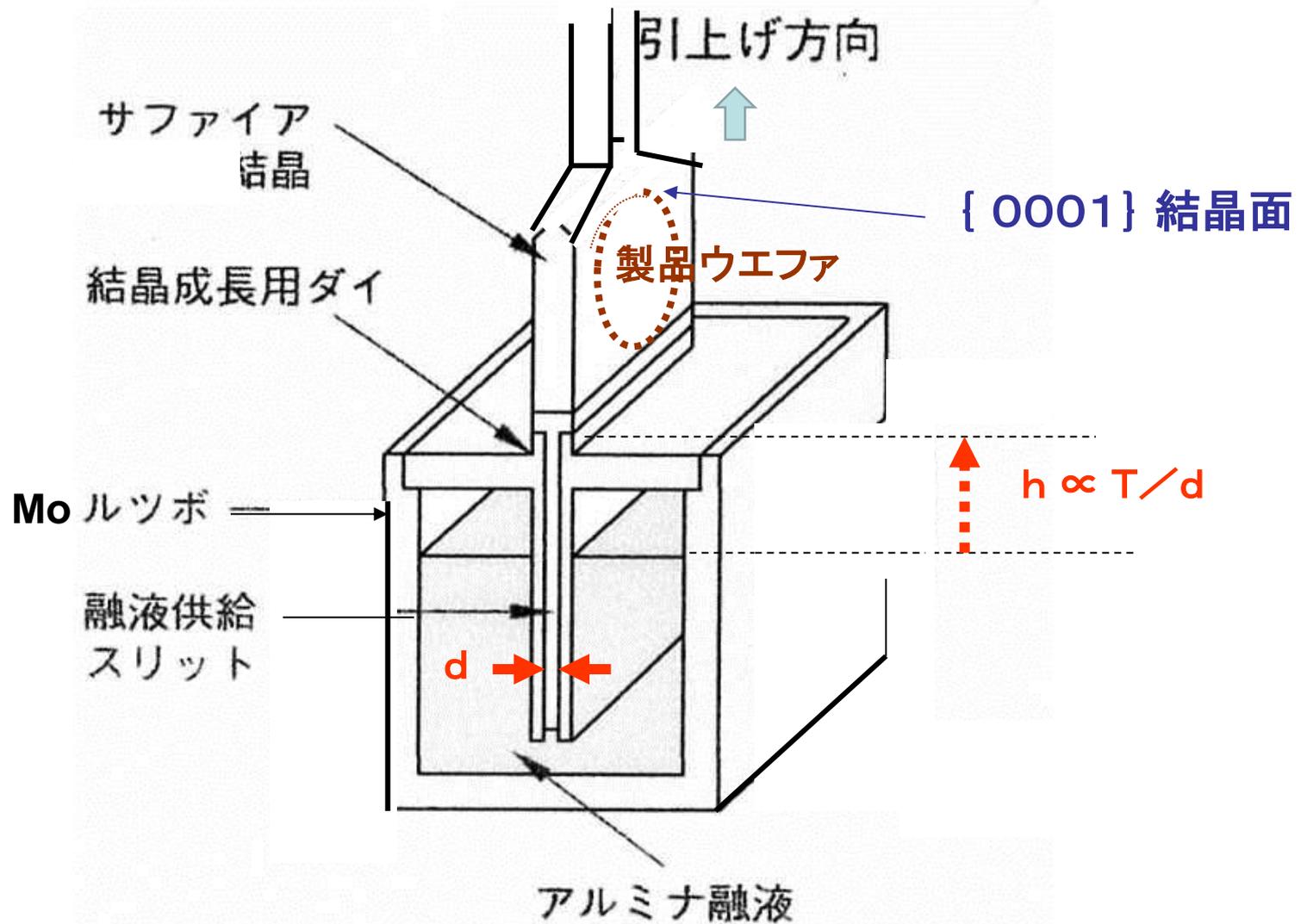


図3 LDモジュール構造模式図
Fig.3-Schematic structure of LD module.

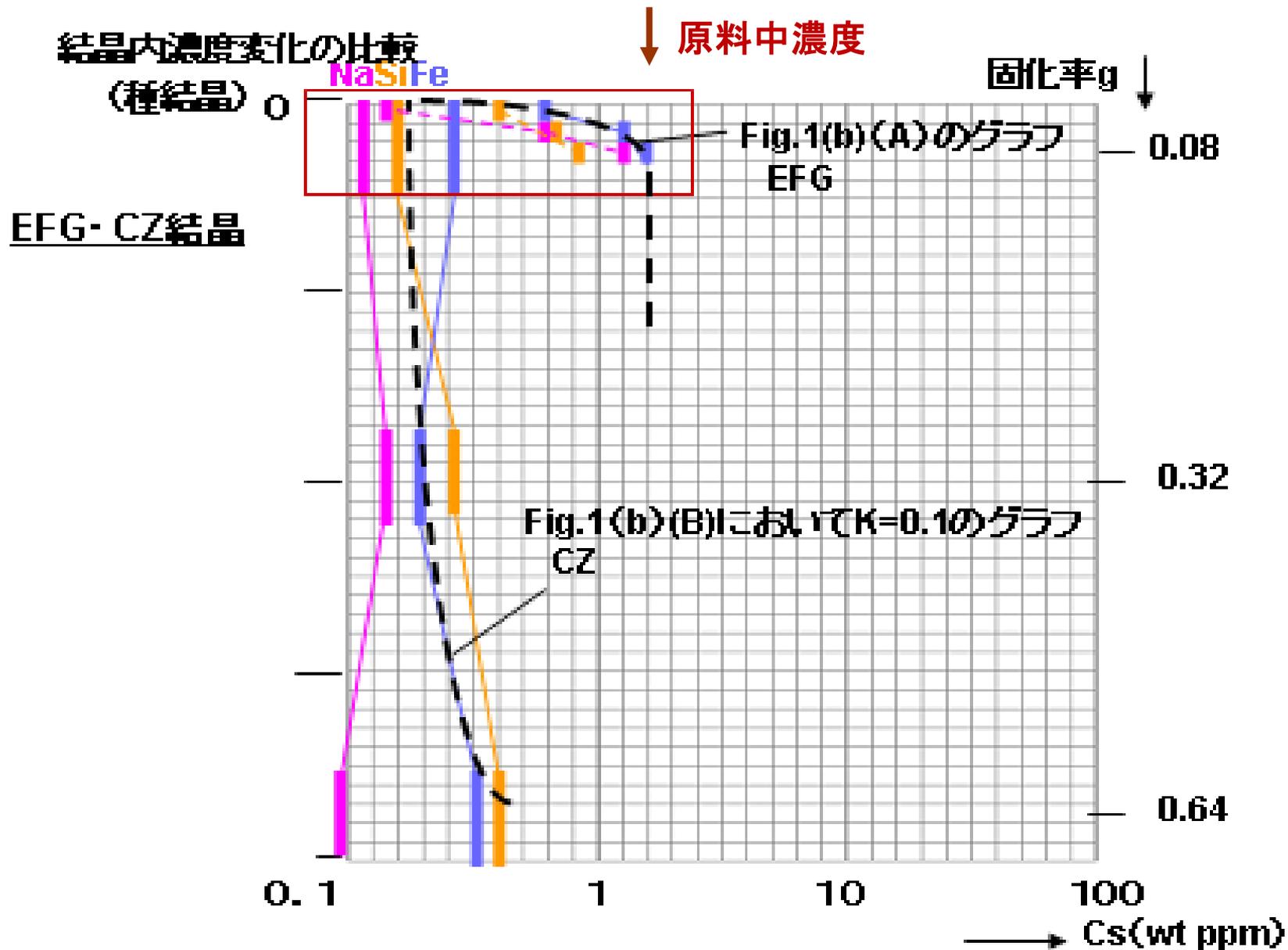
GaN grown on Sapphire (0001) surface



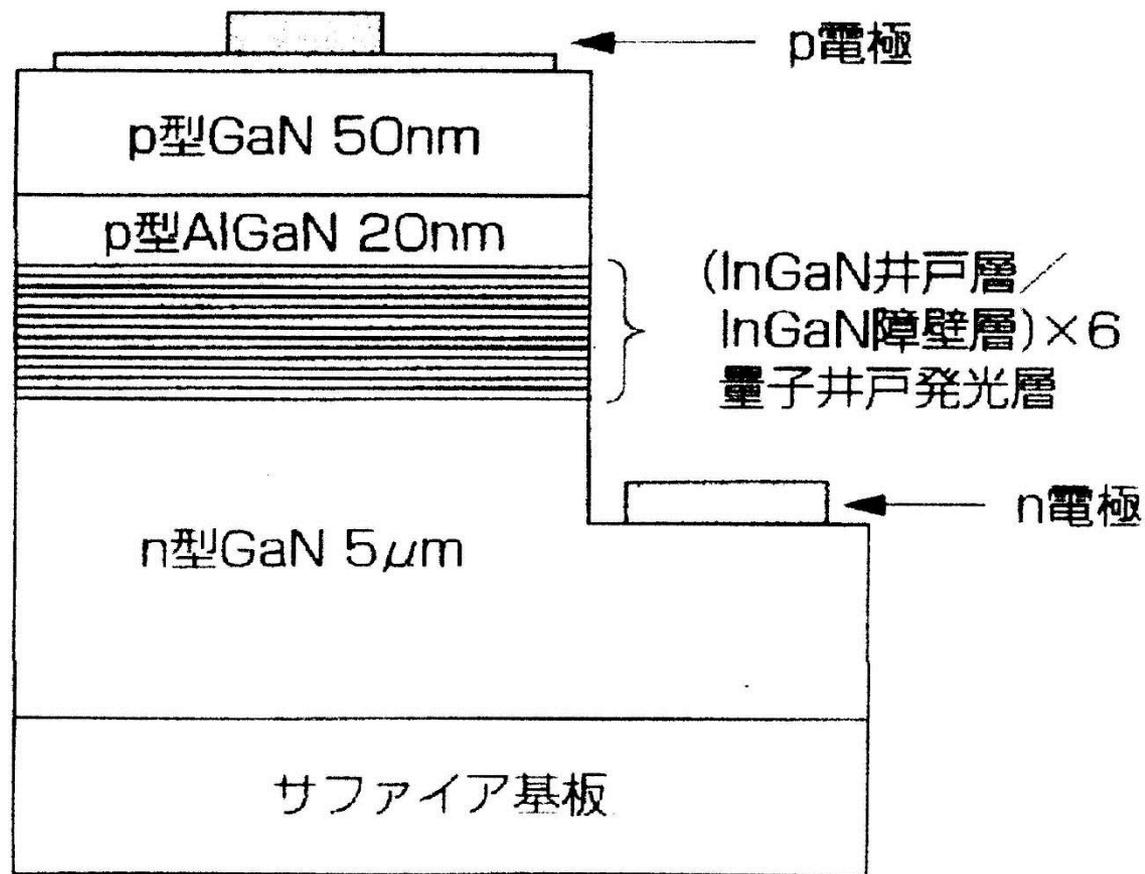
サファイア (Al₂O₃) と青色発光 GaN 結晶格子の対応⁴¹



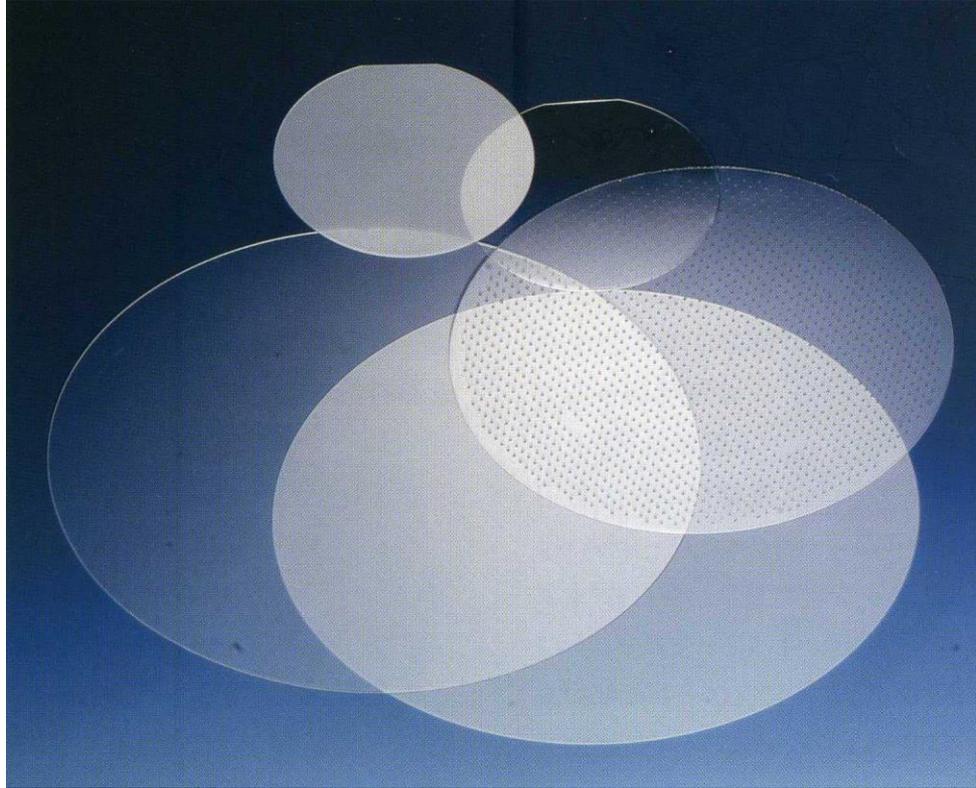
EFG (Edge defined Film fed Growth) サファイア育成法
 融液の表面張力(T)による毛細管現象利用(米国LaBelle)
 m軸育成速度 > 20mm/h



EFG結晶はCZ結晶に比し初期、不純物が急増
($Re, Gr \sim 0$) 混入不純物濃度vs結晶固化量



青色LED構造例

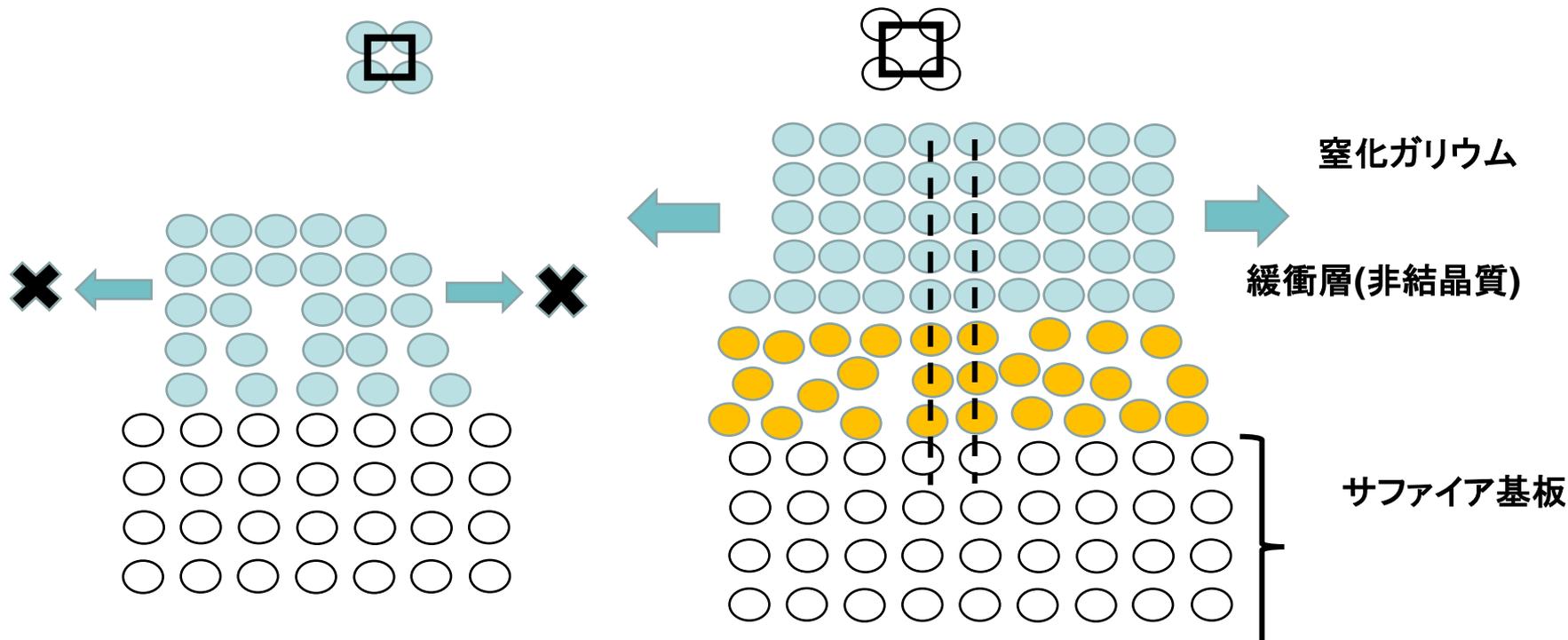


サファイアウエファ(3~8インチ径)
NAMIKI

結晶格子：

窒化ガリウム

サファイア(酸化アルミニウム)



サファイア基板上の窒化ガリウム結晶、模式図

(左) サファイア上に直接窒化ガリウム

(右) 緩衝層をはさんだ上に窒化ガリウム ➔ ノーベル賞技術
(赤崎、天野、中村)



青色LED



白色LED
(青色LED+黄色荧光体)

開発内容まとめ

育成方法・結晶

用途

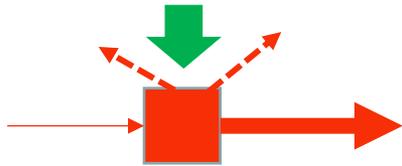
結晶育成要点

ヴェルヌーイ法Ruby
引上法Nd:YAG
LPE法RBiFeG
EFG法Sapphire

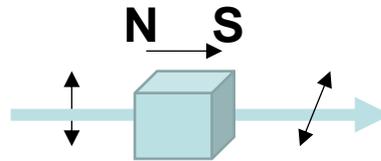
レーザ }
レーザ } (加工,医療) a)
光アイソレータ(通信)b)
青色LED基板(照明)c)

温度勾配制御
融液対流制御
添加物制御
原料不純物低減

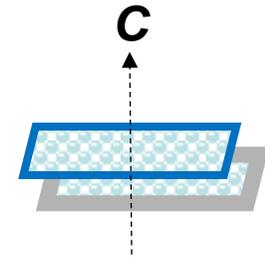
原理 a)光の誘導放出



b)ファラデー回転効果



c)エピタキシー



“私の目的とする仕事は宝石の人造に御座候・・・
これを研究実験して営利的にも製造するよう相なり度し”
宮沢賢治 1919年