

環境にやさしい化学の光：LED、有機EL、蛍光、化学発光

山田 幸司

1. 発光に関する基本的な知識

光は、あるエネルギーの強さを持った電磁波の一種で、人間の目で認識できるので可視光とも呼ばれています。虹の7色（赤橙黄緑青藍紫）はエネルギーの強さの順に並んでおり、赤の方が低エネルギー側（長波長）、紫の方が高エネルギー側（短波長）となります。赤よりも少し低エネルギーの光は赤外線、紫よりも少し高エネルギーの光は紫外線と呼ばれ、人間の目では見ることができません。光の中でも、赤（Red）と緑（Green）と青（Blue）は、光の三原色と呼ばれ、これらを組み合わせることで様々な色の発光を見せることができます。外部からエネルギーを受け取り発光

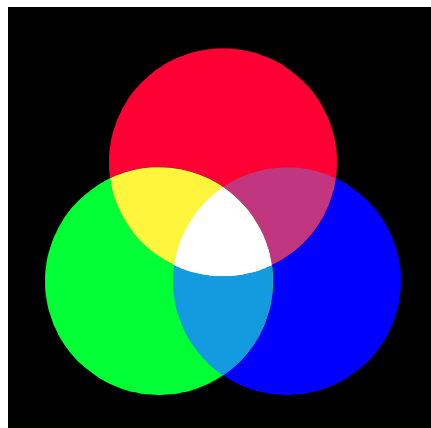


図1 光の三原色

する現象は、与えられるエネルギーの種類によってそれぞれ別の名称がついており、電気エネルギーの場合はエレクトロルミネッセンス、化学エネルギーの場合は化学発光、光エネルギーの場合は蛍光と呼ばれています。これらのエネルギー変換を担う発光材料は、凄まじい勢いで改良されており、発光効率の良さや耐久性の高さで従来品と置き換えられ、環境に配慮した社会づくりに貢献しています。今回の講座では、身近にあるものから先端技術に貢献するものまで優れた発光材料の実例をご紹介します。

2. 街や家の風景を一変させたLED

LED (Light Emitted Diode; 日本語で言うところの発光ダイオードの頭文字を取った略語) は、電気エネルギーを効率よく光エネルギーに変換し、熱をほとんど出さず、耐久性も高い優れた発光材料です。駅などで電光掲示板として見ることができますが、その開発の歴史を垣間見ることもできます。図2上の写真は、JR札幌駅の電光掲示板で、古いタイプのもので、ここで使われている赤色LEDと黄緑色LEDは、それぞれ1962年、1972年に発明され比較的早く実用化されました。この電光掲示板では、赤と黄緑、そして両方を点灯した時のオレンジの3色で情報を乗客に伝えます。一方、図2下の写真は、市営地下鉄東豊線札幌駅の電光掲示板で、新しいタイプのものです。この電光掲示板で新たに付け加えられた青色LEDは1990年代初めに開発されたもので、こ



図2 駅の電光掲示板の変遷

こ

れによりフルカラー表示が可能になりました。この青色 LED の開発に貢献した 3 人の日本人（赤崎勇、天野浩、中村修二）は、2014 年にノーベル物理学賞を受賞しています。

青色 LED の出現で、信号機も従来の電球式から LED 式に置き換わりつつあり、現在札幌市内ではさまざまなタイプの信号機を見ることができます。図 3 上の電球式の信号機は、白熱電球の上を赤・黄・緑のレンズカバーで覆ってそれぞれの色を点灯させていますが、西日などが入るとどこが点灯しているのかわかりにくい問題がありました（疑似点灯）。一方 LED 式の信号機は通電した部分が表示したい色に光るので疑似点灯の問題が起きにくくなっています。さらに LED 式信号機は、電球式に比べ軽いので強風に強く、1 年以下の耐用年数の電球に比べて耐用年数が 6～8 年とメンテナンスの作業が大幅に低減され、消費電力も 6 分の 1 程度と環境にも優しい信号機になりました。しかし、札幌のような雪国では LED 式信号機に別の弱点が露呈しました。LED はエネルギー効率が非常に良いので熱がほとんど発生せず、信号機表面についた雪が解けずに信号が見にくくなるという問題が生じています。そこで、雪が表面につきにくいように下に傾けたり、上が尖った透明カバーを付けたたりした雪国使用の信号機も登場しています。



図 3 信号機の変遷



図 4 雪国仕様の LED 式信号機

一方家庭内でも、白熱球や蛍光灯に代わって LED 照明が使われるようになってきました。多くの白色 LED は、青色 LED にその補色である黄色の蛍光物質をのせた構造を取っています。青色 LED から生じる高エネルギーの青色発光を、蛍光物質が吸収して黄色の蛍光発光をし、これらの発光が混じりあうことで白色の発光を出す仕組みになっています（図 1）。この LED 照明も LED 信号機と同じで、白熱球や蛍光灯に比べて壊れにくくて省電力で、生産や使用における CO₂ 排出量の削減に大きく貢献しています。

3. 薄型テレビとノーベル賞の意外な関係

20 世紀、テレビといえばブラウン管の時代が長く続きました。ブラウン管は、専門的には陰極線管（Cathode-Ray Tube; 頭文字を取って CRT と呼ばれます）と呼ばれる真空管の中を光の 3 原色の赤（R）・緑（G）・青（B）の 3 色の電子ビームを走査して画像を表示する装置です。そのため画面のサイズが大きくなるほど、真空管の重さと奥行きが大きくなり、設置には困難が生じました。

21 世紀に入ってから徐々に薄型テレビと呼ばれる画面サイズの関わらず奥行きが数センチ程度のテレビが登場し、ブラウン管はあっという間に市場から退場を余儀なくされています。現在主流の表示方式は液晶を用いたもので、LED などの白色光源の上にカラーフィルターを張り付けて光の 3 原色に変換し、その上に貼り付けた液晶層で表示させたくない色の部分に電流を流して液晶を配列させ光を遮るといった仕組みになっています。（逆に電流を流して光を透過させやすくするタイプのももあります。）

一方、次世代の表示材料として期待されている有機 EL（EL はエレクトロルミネッセンスの略）材料は、電極の間に正孔輸送層・発光層・電子輸送層を挟み込んだもので、液晶よりも薄いので曲面のディスプレイを作ったり、2 枚の透明電極を使って後ろを透過させて複数の材料で裸眼立体視のできるディスプレイを作ったりすることができます。上記の LED と違って発光層には

有機化合物が使われており人間の目で見ると鮮やかな光の 3 原色の発光が実現し、非常にきれいな映像を映し出すことができます。また、黒を表示するときには全く電力を消費しないので、バッテリーの容量に限られるスマートフォンのディスプレイにも向いています。これらの材料で用いられている液晶や正孔輸送層・発光層・電子輸送層などは、多くの炭素原子がつながった巨大な分子です（図 5・図 6 の灰色の球）。従来の合成法ではこれらの分子の合成は非常に困難でしたが、1979 年に鈴木章北大名誉教授らが発表した鈴木-宮浦クロスカップリングで小さい分子をつなぎ合わせることができるようになって（図 5・図 6 の黄色い部分）、これらの材料の製造コストが一気に下がりました。これらの貢献により鈴木-宮浦クロスカップリングは 2010 年ノーベル化学賞の受賞対象となりました。

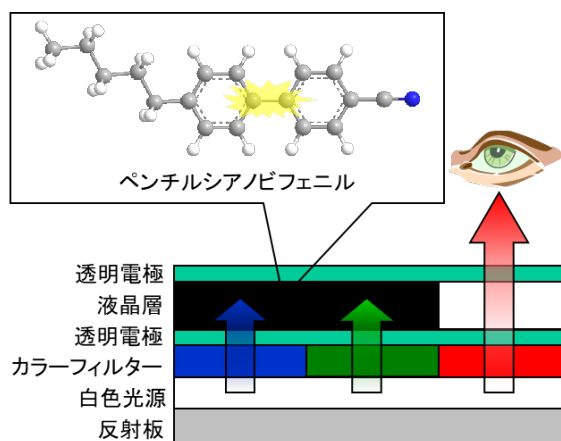


図 5 液晶ディスプレイの表示の仕組み

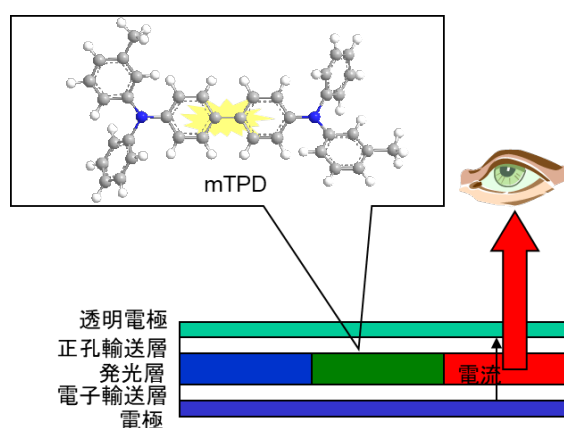


図 6 有機 EL ディスプレイの表示の仕組み

4. もっと身近になった化学発光

化学発光は、化学反応のエネルギーを発光に変える現象で、古くはその代表例としてルミノールが挙げられました。ルミノールは有機化合物の一種で、強アルカリ性の水溶液に過酸化水素を加え、鉄のイオンを加えると青白く発光する特徴を持っています。そのため、血痕に吹きかけて光らせるルミノール反応という鑑定法に用いられてきました（血液に含まれるヘモグロビンが鉄イオンと同じ効果を示すため）。しかし、化学発光も合成技術の発達によりもっと身近なものに使われるようになりました。その代表格が、コンサートなどで用いられるケミカルライト（商標名ではサイリウムとも呼ばれます）です。ケミカルライトは、ガラスで仕切られたシュウ酸ジフェニルの溶液と過酸化水素水が折り曲げることで混じりあい化学発光反応が始まる仕組みになっています。ケミカルライトの発光色は適切な蛍光色素を混ぜることで、様々な色に調整することができます。乾電池を用いた懐中電灯は、スイッチを切ったときも放電しているので、いざ非常時になると使えないトラブルもありましたが、ケミカルライトは折らない限りはそのようなトラブルもないので非常用の防災ライトとして使われるケースも増えてきました。

一方、ホテルやウミホテルなどの体内で起こる化学発光を、特に生物発光と言います。最後に生物発光の基礎研究から先端医療に欠かせない技術となった事例を紹介します。

5. 先端医療で活躍する蛍光タンパク GFP

1960年代、下村脩らはオワンクラゲが生物発光する仕組みを解明するため、大量のオワンクラゲを採取して原因物質を探す基礎研究を行っていました。その研究の中で、緑色に光る蛍光タンパク（Green Fluorescent Protein; 頭文字を取って GFP と呼ばれます）の単離・精製に成功しました。その後 1990年代に遺伝子工学が発達すると、オワンクラゲの GFP を作る部分の遺伝子が他の生物に組み込めるようになり、マウスや猫などの哺乳類まで蛍光タンパクで光らせることができるようになりました。現在医薬品などの有効性を調べるための実験動物として、遺伝子組み換えで一部の遺伝子が無効化されて、ガンや肥満、糖尿病などになりやすいノックアウトマウスが幅広く使われています。しかし、見ただけでこれらの組み換え遺伝子が働いているかどうかを簡単に確かめる手段がありませんでした。そこでこれらの遺伝子の末端に GFP の遺伝子を組み込んで蛍光発光するかどうかで遺伝子組み換えの確認が簡単にできるようになりました。この技術により、生物の中での生命現象が可視化され、実験動物の大きな削減にも貢献しています。下村脩はこの貢献が認められ、GFP の遺伝子を他の生物への移植に成功したマーティン・チャルフィーや緑以外の蛍光タンパクの開発に成功したロジャー・Y・チェンと共に 2008年のノーベル化学賞を受賞しています。