



常識を覆す「有機ラジカルEL」

池田 浩 Hiroshi IKEDA 松井康哲 Yasunori MATSUI

有機EL素子中で起こる反応は、すべてが素子の劣化に繋がる「悪玉」化学反応なのだろうか？ 本稿では、ドーパントから電荷分離、構造異性化、そして電荷再結合と続く過程によって励起三重項ラジカルが発生し、それが発光した後は元に戻るという、「善玉」化学反応を用いた「有機ラジカルEL」について概説する。

はじめに：「有機ラジカルEL」とは

有機ELにおいて、発光材であるドーパントの電荷分離で生成したホール（有機ラジカルカチオン）の化学反応は、回避すべき現象である。なぜならば、それは素子の耐久性の低下に直結するからだ。したがって、ホールの化学反応（異性化反応）と電荷再結合によって生じる励起三重項ラジカルを用いた有機ELの研究は例がない。

そんな研究が筆者らの「有機ラジカルEL」¹⁾であり、いわば常識を覆す研究と言えよう。これは、ドーパントである2,2-ジアリール-1-メチレンシクロプロパン(1, スキーム1)の電子移動メチレンシクロプロパン転位反応により発生する励起三重項トリメチレンメタンビラジカル($^3\mathbf{2}^{**}$)を発光子として用いる新型有

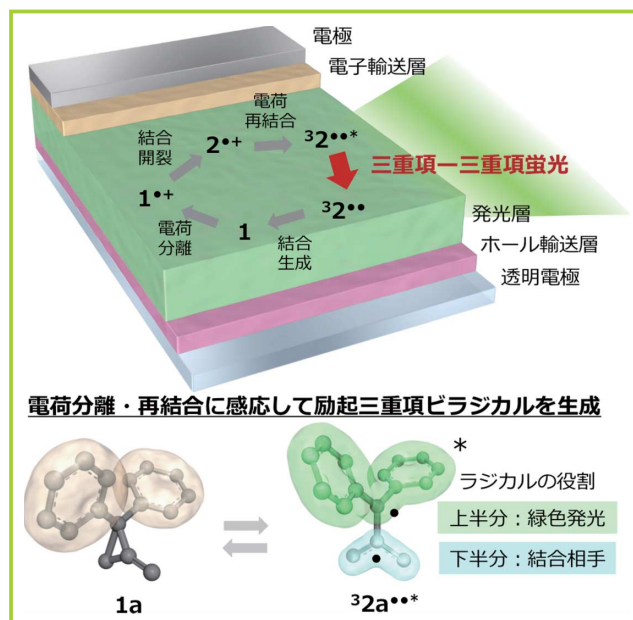
いけだ・ひろし

大阪府立大学大学院工学研究科 教授
〔経歴〕1985年東北大学理学部化学科卒業。89年日本学術振興会特別研究員。90年同大学院理学研究科化学専攻博士課程後期課程修了。理学博士。同年同教養部助手、93年同理学部助手、2006年大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野助教授、07年同准教授を経て、11年より現職。〔専門〕有機化学・光化学・電子移動化学。〔連絡先〕599-8531 堺市中区学園町1-1 (勤務先)
E-mail: ikeda@chem.osakafu-u.ac.jp



まつい・やすのり

大阪府立大学大学院工学研究科 博士研究員
〔経歴〕2008年大阪府立大学工学部応用化学科卒業。13年同大学院工学研究科物質・化学系専攻博士後期課程修了。博士(工学)。〔連絡先〕599-8531 堺市中区学園町1-1 (勤務先)
E-mail: matsui@chem.osakafu-u.ac.jp



スキーム1 (上)「有機ラジカルEL」素子中で起こるドーパント1の化学反応(メチレンシクロプロパン転位)のイメージ図。(下)ジフェニル体1aと $^3\mathbf{2a}^{**}$ の構造

機EL素子で、発光後の基底三重項ラジカル($^3\mathbf{2}^{**}$)は1を再生するという特徴がある。

「有機ラジカルEL」のメリット

それでは、有機ラジカルを有機EL素子の発光子として用いる「有機ラジカルEL」のメリットはあるのだろうか？筆者らが考えるに、次の4点が挙げられる。

メリット1：長波長発光の簡便実現 一般に炭化水素(一重項閉殻種)を発光子とした有機EL素子の場合、長波長発光を得ることが難しい。この問題の解決法は、主に3つある。1つめは、蛍光よりもより長波長のりん光を利用するために、発光材にIr錯体な

どを用いる方法である。2つめは、単純に大きな π 電子系を利用し、HOMO-LUMO のエネルギー差を小さくする方法である。3つめは、Stokes シフトが大きい系（励起状態での構造変化が大きい系）を採用して、主に LUMO のエネルギー準位を下げる方法である。

これらに加え第4の方法として筆者らが提唱するのが、小さな π 共役系をもつ有機ラジカルを利用して、発光の遷移エネルギーを下げる方法である。一般に、ラジカル化合物は長波長領域の光を発することを得意としている。例えば、閉殻種である 1,1-ジフェニルエテンの励起状態 (3^* , 図1) は $\lambda_{PL} = 307$ nm の紫外領域に蛍光を示すが、 3^* に水素原子 (H) が1つ付いただけの励起 1,1-ジフェニルエチルラジカル (4^*) は、220 nm も長波長側の $\lambda_{PL} = 522$ nm に緑色発光を示す。この現象は発光の電子遷移の違いで説明できる。すなわち 3^* の場合、それは LUMO \rightarrow HOMO 遷移である (図1左) のに対し、 4^* の場合には不対電子の入る SOMO が存在するので、主として LUMO \rightarrow SOMO 遷移 (図1中) となる。したがって、 4^* はその小さな LUMO-SOMO エネルギーギャップのために、 3^* に比べて長波長側に発光を示す。

ドーパント **1a** の特徴は、 4^* と類似する骨格を部分構造としてもつ 3^{2a^*} を、繰り返し発生できることにある (後述)。定常的に発生できないので 4^* は有機 EL 素子には当然使えないが、 3^{2a^*} なら使うことができる。

メリット2：内部量子効率の飛躍的増大 典型的

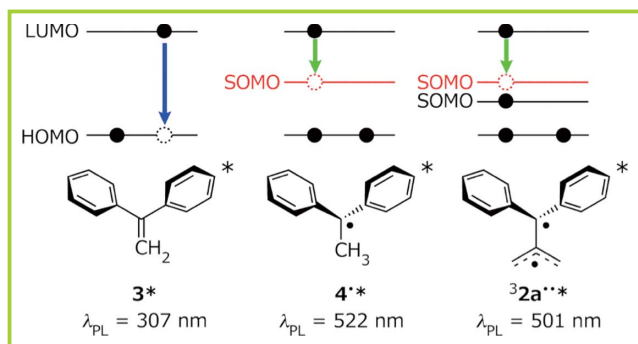


図1 閉殻型発光子 3^* 及び開殻型 (ラジカル型) 発光子 4^* , 3^{2a^*} の構造と発光波長及び発光に関わる分子軌道の模式図

な有機 EL 素子で起こるホールと電子の再結合では、一重項励起子 ($1M_A^*$, 図2) と三重項励起子 ($3M_A^*$) がそれぞれ 25% と 75% の割合で生成する (スピン統計則)。励起一重項 (S_1) \rightarrow 基底一重項 (S_0) のスピン許容遷移を利用する典型的な蛍光型有機 EL では、発光子として $1M_A^*$ しか利用できないため、内部量子効率は最大 25% と低く、75% で生成する $3M_A^*$ を無駄にしている。この問題を解決すべく、これまでに $3M_A^*$ を利用できる室温燐光性 Ir 錯体及び熱励起遅延蛍光²⁾を示すドナー/アクセプター複合体が開発された。

一方、本研究の 3^{2a^*} のように基底状態が三重項 (T_0) であるピラジカル ($3I_B^{\cdot\cdot}$) の場合には、その励起状態 ($3I_B^{\cdot\cdot*}$) の励起三重項 (T_1) $\rightarrow T_0$ のスピン許容遷移による蛍光を EL とすることが可能で、項間交差 (ISC) も含めれば、最大 100% の内部量子効率も期待できる。

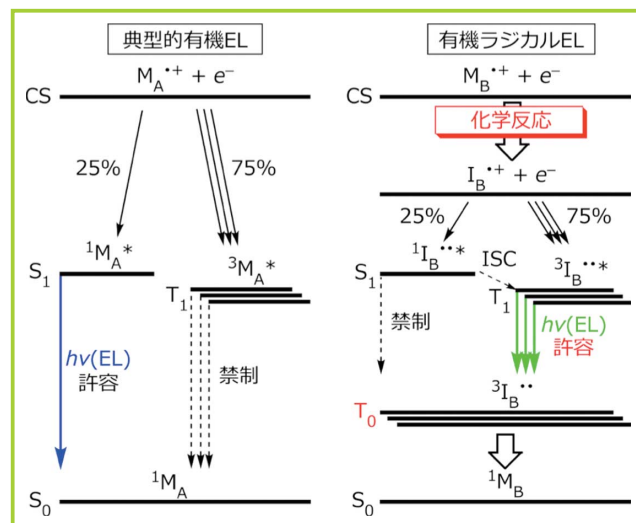


図2 典型的有機 EL と「有機ラジカル EL」の違い

メリット3：メタルフリー・低炭素材によるコスト低減 励起開殻種である 4^* (分子式 $C_{14}H_{13}$) や 3^{2a^*} ($C_{16}H_{14}$) が緑色発光を示すことをすでに述べたが、緑色発光を閉殻の炭化水素で得るには、例えば炭素数 30 の 5,12-ジフェニルテトラセン ($C_{30}H_{20}$) 程度の π 共役系が必要となる。この事実は、長波長発光を得るのに有機ラジカルの利用がいかに効率的であることを示している。前述の Ir 錯体などでは高コスト

が見込まれるが、安価な石油資源から合成できる有機ラジカルの利用は、コンパクトな炭化水素骨格でありながら長波長発光を可能にするので、大幅なコスト低減が見込める。

メリット 4：耐久性向上のための新機構 前述のように、有機 EL の課題の 1 つは耐久性であり、その低下の原因としてしばしば発光材の分解反応が挙げられる。これはいわば「悪玉」化学反応で、一般には発光材となるドーパントの電荷分離状態や励起状態から起きると推定されている。ドーパント **1** の転位反応には 1^+ のほかに、 2^+ 、 3^{2*} 、 $3^{2\cdot}$ が介在するため、さらなる分解反応が危惧される。しかし、**1** の転位反応には、 3^{2*} の発光後に生成した $3^{2\cdot}$ が **1** を再生する、という特徴がある。このとき、 3^{2a} の下半分のアリル部のラジカルは上半分のジフェニルメチル部のラジカルと結合し、**1a** を再生する役割を担っている。つまり、「有機ラジカル EL」は、発光子である励起ビラジカル 3^{2a} を必要なときにだけ（オンデマンド型）、そして繰り返し（リサイクル型）生成することができる。

「有機ラジカル EL」の試作

実際に筆者らは、2-ナフチル-フェニル誘導体 **1b** をドーパントとして用い、スピコート法により二層型有機 EL 素子を試作した（図 3 左）。ここでは詳細を割愛するが、 $\lambda_{EL} = 617, 650 \text{ nm}$ に 3^{2b} の EL が観測された（図 3 右）。これは意図したとおりに、有機 EL 素子中でも電荷分離による **1** のメチレンシクロプロパン転位（スキーム 1）が進行して励起ビラジカル 3^{2*} が発生し、これが発光子として機能することを示している。

おわりに

有機ラジカルは、今最もホットな化合物群の 1 つであり、近年では太陽電池³⁾、二次電池⁴⁾ などの有機エレクトロニクス分野において急激に研究が展開されている。しかし、それらはいずれも安定ラジカルの利用であり、本研究のように不安定ラジカルを含む（異性

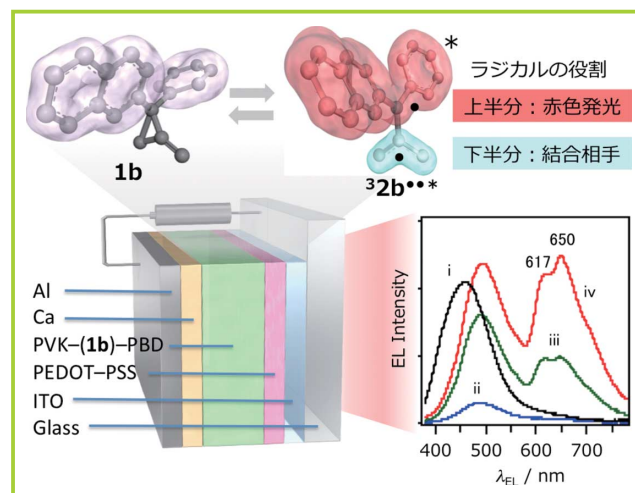


図 3 (左) 二層型「有機ラジカル EL」の素子構造。ITO：酸化インジウムスズ、PEDOT-PSS：ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸、PVK：ポリビニルカルbazol、PBD：2-(4-ピフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール。(右) **1b** を含まない素子 [(i) 15 V] 及び含む素子の発光スペクトル [(ii) 10 V, (iii) 15 V, (iv) 20 V]

化などの) 化学反応は用いられていない。また、よく指摘されるように旧来の機能性有機デバイスは、液晶のように物理現象を扱うものがほとんどで、化学現象を用いたものは数少ない。低い耐久性など克服すべき課題は多いが、本解説のタイトルを、常識を覆す「有機ラジカル EL」としたのにはそんな訳がある。

筆者らがさらに強調したいことの 1 つに、新しい概念を提案することの重要性がある。企業とは少し違った視点と価値観で研究することも、大学の役割であると考えており、これが日本の産業をさらに発展させる原動力になると確信している。筆者らの研究が、様々な化学反応や有機ラジカルを利用したデバイス研究のさらなる発展の契機となれば幸いである。

- 1) (a) 池田 浩, 未来材料 **2008**, 8, 10. (b) 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩, 有機合成化学協会誌 **2012**, 70, 434. (c) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9032. (d) H. Ikeda, *Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, 21, 327.
- 2) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.
- 3) X. Lv, J. Mao, Y. Liu, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, S. Yin, Y. Chen, *Macromolecules* **2008**, 41, 501.
- 4) H. Nishide, *Electrochim. Acta* **2004**, 50, 827.