

有機ラジカル EL

— 化学反応で生じる励起ビラジカルの特徴に着目した、長波長発光・量子効率増大・コスト低減・耐久性向上への新提言 —

"Organic Radical Light-emitting Diode (ORLED)": A New Proposal for Long Wavelength Emission, High Quantum Efficiency, Cost Reduction, and High Device Durability, based on the Characteristics of the Excited Biradical formed by Chemical Reactions

池田 浩*

近年、有機ラジカルがソフトマテリアルとして注目を集めている。その一つとして、本稿では筆者らが最近展開している「有機ラジカル EL」を紹介する。これは、①長波長発光の簡易実現、②内部量子効率の飛躍的増大、③コスト低減、④耐久性向上のための新機構、という4つのメリットをもち、従来型有機 EL の諸問題を一気に解決する可能性がある。

1. はじめに¹⁾

ラジカルは不対電子をもつ化学種（原子、分子、イオン）の総称で、かつては遊離基とも呼ばれた。なじみ深い例としては、光触媒で生成するヒドロキシルラジカル (OH^\cdot) やスーパーオキシドイオン ($\text{O}_2^{\cdot-}$)、そして何よりもわれわれが吸っている酸素 (O_2) があげられよう。排気ガスに含まれ、忌嫌物質として認識されていた一酸化窒素 (NO) が、実は生体内では重要な役割を果たしているのも、そのラジカルという特異な性質に起因する。これらは無機ラジカルの例であるが、一般にラジカルというとこれらを指すことが多い。

これに対し、有機ラジカルは安定な有機化合物から発生する不安定な化学種で、炭素ラジカルや窒素ラジカル、酸素ラジカルがある。これらは一般に反応中間体として知られ、たとえば炭素-炭素単結合の均等開裂やカルボカチオンの還元、あるいはカルボアニオンの酸化で生成する。また、一分子内にラジカルサイトが2つある化学種は、ビラジカルと呼ばれ、熱および光転位反応における

中間体として認識されている。有機ラジカルは、長年、その特異な電子構造や分子構造がもたらす高い反応性や基礎的物性に興味をもたれてきた。

近年、この有機ラジカルが機能性ソフトマテリアルの一つとして注目を集めており、フォトクロミズム、エレクトロクロミズムなどの比較的プリミティブな基礎分野から、液晶、分子スピン量子コンピューター、有機ラジカル電池、色素増感太陽電池に至る幅広い応用分野で盛んに研究が行われている。図1には機能性ソフトマテリアルとして用いられる代表的な有機ラジカルの基本骨格を示した。本稿では、有機ラジカルの応用研究の一つとして、アリアル置換したトリメチレンメタン (TMM) ビラジカルの三重項励起状態 ($^3\text{T}^{**}$, 図2)^{2,3)} が関与した「有機ラジカル EL」^{5,7)} を紹介する。これは筆者らが最近提唱したもので、①長波長発光の簡易実現、②内部量子効率の飛躍的増大、③コスト低減、④耐久性向上のための新機構、という4つのメリットをもつ。そのために、有機ラジカル EL は、化学反応を利用して、原料とは構造が異なる励起三重項ビラジカルを発生させ、

*Hiroshi Ikeda 大阪府立大学 大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 准教授

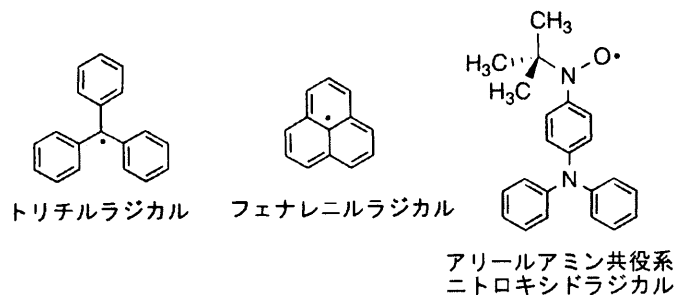


図1 機能性ソフトマテリアルとして現在利用されている、あるいは今後期待される有機ラジカルの基本骨格

発光後は化学反応で原料を再生する。以下、まったく新しい概念を有する有機ラジカル EL の特徴を具体的に述べる。

2. アリール置換メチレンシクロプロパン (1) の電子移動による縮退メチレンシクロプロパン転位反応^{2,3)}

本研究で取り上げる化学反応系は、アリール置換メチレンシクロプロパン (1) の電子移動による縮退メチレンシクロプロパン転位系である (図2)。まず、陽極からのホール注入で、基質1のホール、すなわちラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ ができる^{4,6)} (過程 i)。三員環というひずみ構造をもつ $1^{+\bullet}$ は、容易に開環反応を起こし、別の構造をもつホール $2^{+\bullet}$ に異性化する (ii)。これは母体トリメチレンメタン (TMM, 図3) という代表的なビラジカルの一電子酸化で生ずるホール (ラジカルカチオン) のアリール置換体に相当する。次に、陰極からの電子注入により、励起子となる三重項励起ビラジカル $3_2^{+\bullet}$ が生成する (iii)。次にこれが三重項基底ビラジカル $3_2^{+\bullet}$ に失活するとき、ルミネッセンスを伴う (iv)。最後に、 $3_2^{+\bullet}$ は、系間交差を伴いながら閉環し、基質1を再生する (v)。すなわち、「有機ラジカル EL」は、化学反応で励起有機ビラジカルという励起子を繰り返し発生するのである。

この反応のポイントは、三重項励起ビラジカル $3_2^{+\bullet}$ のねじれ型の分子構造と局在型の電子構造である (図3)。これにより、励起子 $3_2^{+\bullet}$ は、励起アリール置換エチルラジカル (3^{\bullet}) とほぼ同等の発光団を有する (後述)。励起ビラジカル $3_2^{+\bullet}$ にみ

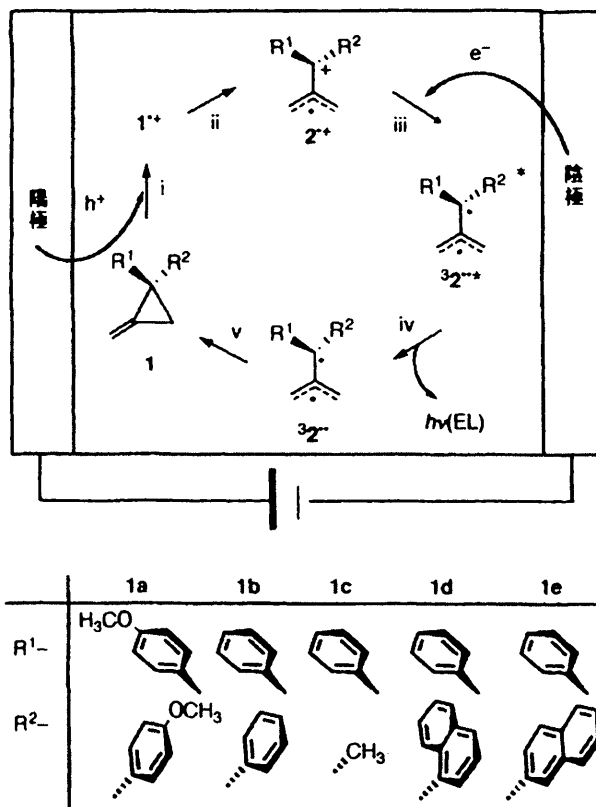


図2 アリール置換メチレンシクロプロパン (1) の電子移動による縮退メチレンシクロプロパン転位反応を利用した有機ラジカル EL の発光機構
有機ラジカル EL: i 陽極からのホール注入, ii 開環過程, iii 陰極からの電子注入による励起子の生成, iv ルミネッセンスを伴う失活, v 閉環過程による基質の再生

られる特徴的な分子構造と電子構造は、後述する蛍光測定の結果から確認されたが、同様な分子構造と電子構造は、 $3_2^{+\bullet}$ の前駆体である $2^{+\bullet}$ や発光後の $3_2^{+\bullet}$ においても、さまざまな実験や計算で支持

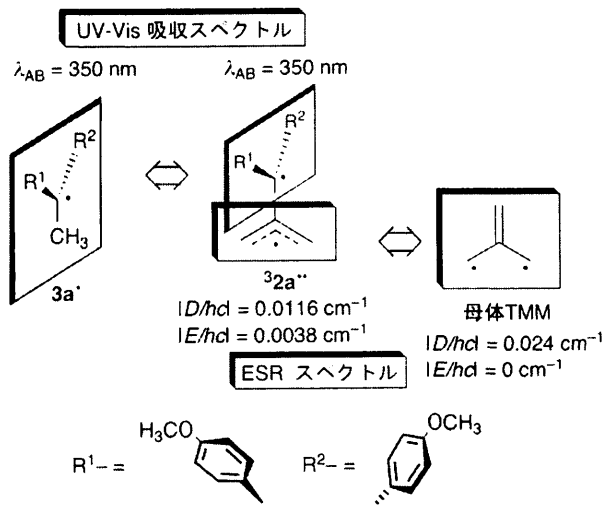


図3 TMM型ビラジカル (${}^32a^{\bullet\bullet}$) およびその部分骨格 ($3a^\bullet$, 母体TMM) のUV-Vis吸収スペクトルにおける波長とESRスペクトルにおけるゼロ磁場分裂パラメーターの比較

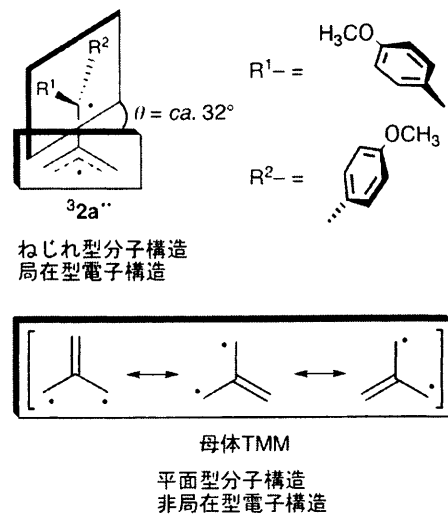


図4 TMM型ビラジカル (${}^32a^{\bullet\bullet}$) のねじれ型分子構造と局在型電子構造(上), 母体TMMの平面型分子構造と非局在型電子構造(下)

ねじれ角 θ は二面角のDFT (UB3LYP/cc-pVDZ) による計算値

された。たとえば、UV-Vis吸収スペクトルでは、ビス(4-メトキシフェニル)体 ${}^32a^{\bullet\bullet}$ の過渡吸収がアセトニトリル中で $\lambda_{AB} = 350 \text{ nm}$ に観測され、それは部分骨格であるビス(4-メトキシフェニル)エチルラジカル ($3a^\bullet$)の吸収 $\lambda_{AB} = 350 \text{ nm}$ と酷似していた(図3)。また、 ${}^32a^{\bullet\bullet}$ のESRではゼロ磁場分裂パラメーター ($|D/hc| = 0.0116 \text{ cm}^{-1}$)が、平面構造をとる母体TMMのそれ ($|D/hc| = 0.024 \text{ cm}^{-1}$)と比較して小さい値であった。これらの実験事実は、 ${}^32a^{\bullet\bullet}$ のビス(4-メトキシフェニル)メチルラジカル部とアリルラジカル部の相互作用がかなり小さく、 ${}^32a^{\bullet\bullet}$ がねじれた分子構造と局在化した電子構造をとっていることを物語っている。この結果は、密度汎関数理論計算 (UB3LYP/cc-pVDZ)からも支持され、ねじれ角が $\theta = \text{ca. } 32^\circ$ と算出された¹¹⁾(図4)。なお、 ${}^32a^{\bullet\bullet}$ が基底三重項であることは、ESRのCurieプロット解析から確認された。

3. 有機ラジカルELの四大メリット^{5,7)}

有機ELの世界において、一般に電子移動による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劣化を意味するからにはかならないからである。したがって、化学反応やそれによって生ずるビラジカルを励起子とした有機ELはこれまでに例がない。有機EL素子の発光材料にこれらを持ち込むことは、専門家からすればまったく非常識なアプローチといえよう。

それでは、 ${}^22^{\bullet\bullet}$ のような反応性の高いビラジカルを励起子として用いた「有機ラジカルEL」には何のメリットが期待できるのであろうか? 筆者らが考えるに、(1)長波長発光の簡易実現、(2)内部量子効率の飛躍的増大、(3)コスト低減、(4)耐久性向上のための新機構の4点があげられる。次にこれらを順次説明する。

3.1 長波長発光の簡易実現

一般に炭化水素(閉殻種)を用いた有機EL素子の場合、長波長発光が実現しにくい。長波長発光の実現のために従来用いられている方法は、主に3つある。1つ目はIr錯体などの燐光材料を用いる方法で、内部量子効率が高いこともあって魅力的な手法である。2つ目は単純に大きな π 共役系化合物を用いる方法である。すなわち、ルブレ

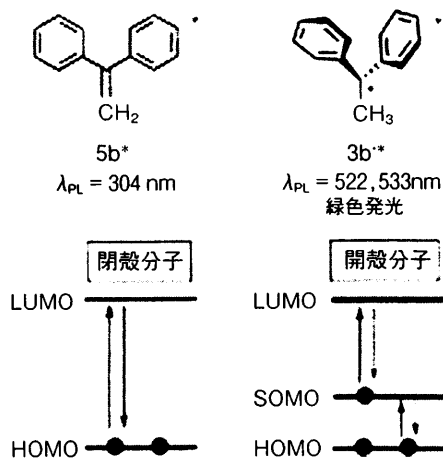


図5 閉殻分子と開殻分子の電子遷移の違いを示す概念図

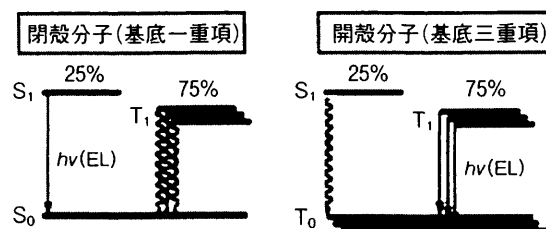


図6 基底一重項および基底三重項分子の電子遷移の違いを示す概念図

ンなどのようにベンゼンを多数縮環させ、HOMO-LUMO間のエネルギー差を小さくするのだが、このような分子の合成は困難なことが多く、また凝集しやすいなどの問題もある。3つ目は、小さな分子系で励起状態での構造変化を利用する方法で、ストークスシフトを大きくする、すなわち発光波長を長波長化させるものである。しかし、この方法で励起状態での構造変化を予測・制御することは一般には難しい。

これらに代わるもう一つの方法としてわれわれが提唱するのが、ラジカル構造をもつ小さな分子系の利用である。一般にアントラセンなどの閉殻種の場合、電子遷移はHOMO-LUMO間で起こる。一方、ラジカルのような開殻種の場合には、電子遷移はHOMO-SOMO間、あるいはSOMO-LUMO間で起こり、その小さなエネルギー差のために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする(図5)。たとえば、励起1,1-ジフェニルエチレン(5b*)は $\lambda_{PL} = 304 \text{ nm}$ (メチルシクロヘキサンMCH中)に発光するが、構造がよく似た3b*は、200 nmも長波長側の $\lambda_{PL} = 522 \text{ nm}$ に発光極大をもつ。なお、3b*のような単純な有機ラジカルそのものを有機EL素子に利用することはもちろんできない。なぜなら、これらは短寿命の高反応性

中間体で、定常的に存在することが、あるいは繰り返し生成することができないからである。しかし、 $^3\text{2}^{**}$ は、まさしく3°の部分構造をもち(後述の3.3項と図7を参照)、1を用いた有機ラジカルELなら、必要なときにだけ励起子である励起有機ビラジカルを化学反応により発生することができる。いわば、有機ラジカルELはオンデマンド型のデバイスである。なお、 $^3\text{2}^{**}$ の下半分のアリルラジカル部は発光には直接関与しない。しかし、アリルラジカル部は発光後の結合生成に関与し(図2)、基質1の再生という重要な役割を担っている。

3.2 内部量子効率の飛躍的増大

これはスピン多重度に関連する問題である。よく知られるように、有機ELで用いられるのは、ホールに対する電子注入(ホールと電子の電荷再結合)で生じた25%の励起一重項状態(S_1)から基底一重項状態(S_0)のスピン許容一重項 \rightarrow 一重項遷移に伴う蛍光で、残り75%の励起三重項状態(T_1)は、そのエネルギーをむだにしている(図6)。この問題は、昨今のさまざまなIr錯体の開発で解決しつつあるが、炭化水素系有機物を発光材料として扱う限り、宿命の問題として残る。しか

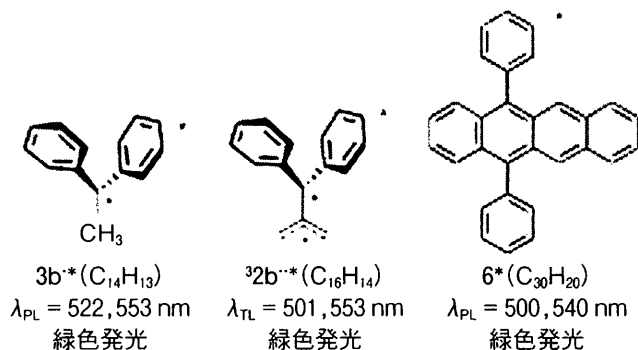


図7 ラジカル $3b^*$, ビラジカル ${}^32b^{***}$, および 6^* の発光波長と色調
カッコ内は分子式

し、本研究の TMM ビラジカル (${}^32b^{***}$) のように基底状態が三重項であるビラジカルを用いたら、どうであろうか。上記とは対照的に、75%生ずる励起三重項状態 (T_1) から基底三重項状態 (T_0) への失活はスピン許容三重項→三重項遷移となるので、これに伴う蛍光が有機 EL に利用できるはずである。この段階で、内部量子収率の最大値は、理論上3倍になる。さらに、この場合は励起一重項状態が励起三重項状態よりもエネルギー的に上にあるから、励起一重項状態から励起三重項状態へ系間交差が起きれば、この場合むだと思われていた25%分の励起一重項状態も結果として、三重項→三重項遷移の蛍光発光として取り出すことができる。すなわち、内部量子収率の最大値は都合100%となり、従来型の有機 EL に比べ、理論上4倍の効率化が望めるかもしれない。

3.3 コスト低減

このメリットは、上記3.1, 3.2項に密接に関連する。3.1項では、 $3b^*$ (分子式: $C_{14}H_{13}$) が緑色発光を示すことを述べた。また、後述のように、 ${}^32b^{***}$ (分子式: $C_{16}H_{14}$) も緑色発光を示す。この緑色発光は、閉殻型の炭化水素ならば、5,12-ジフェニルナフタセン (6, 分子式: $C_{30}H_{20}$) の発光に匹敵する (図7)。電子遷移にかかわる軌道間のギャップを効果的に縮めて長波長発光を実現するのに、ラジカルの利用がいかに効率的であるかがわ

かる。すなわち、ラジカルの利用は、 π 共役系の拡張と同様な効果をもたらし、小さな分子で長波長発光を可能にするので、発光材料の合成コスト低減が見込める。また、有機ラジカルに対して置換基効果は大きく、発光波長の微調整も可能である。たとえば、有機ラジカル EL とよく似た機構で発光する、 γ 線照射-昇温誘起の熱ルミネッセンス実験 (MCH 中, 77~130 K) では、ジフェニル体 ${}^32b^{***}$ で緑色 ($\lambda_{TL} = 501, 533 \text{ nm}$)、メチル・フェニル体 ${}^32c^{***}$ で青色 ($\lambda_{TL} = 462, 484 \text{ nm}$)、2-ナフチル・フェニル体 ${}^32e^{***}$ で赤色 ($\lambda_{TL} = 603, 656 \text{ nm}$) の発光が観測され (表1)、光の基本三原色の発光の取り出しにも成功している。興味深いことに、1-ナフチル・フェニル体 ${}^32d^{***}$ は青緑色の発光¹²⁾ であり、置換基の置換位置によっても発光は大きく異なる。

また、上記3.2項のメリットは、励起三重項状態を使うという意味で Ir 錯体を用いる有機 EL とよく似ているが、コストに大きな違いがある。Ir 錯体は金属 Ir が比較的高価で、高コストと見込まれ、元素戦略的にも不利である。一方、有機ラジカル EL は、安価な石油資源から低コストで作製できるメリットがある。また、Ir 錯体は三重項→一重項遷移のリン光利用であるのに対し、われわれの有機ラジカル EL は、三重項→三重項遷移の蛍光利用ということで、発光機構の面からも本質的に異なる。

表1 基質1の γ 線照射-昇温誘起により観測される 2^{***} の熱ルミネッセンス

	2a ^{***}	2b ^{***}	2c ^{***}	2d ^{***}	2e ^{***}
λ_{TL}/nm	529	501 533	462 484	479 516 555	603 656
色調	黄緑	緑	青	青緑	赤

MCH 中, 77-130 K

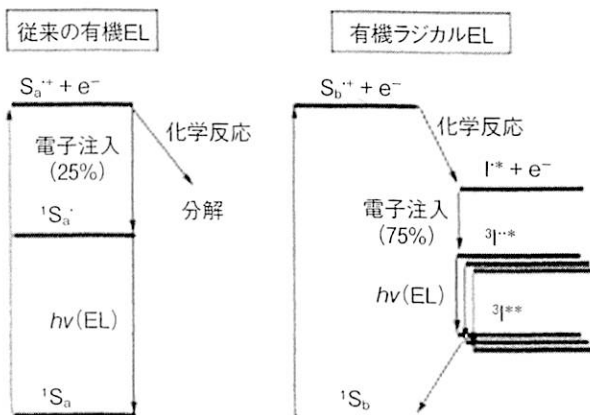
3.4 耐久性向上のための新機構

前に述べたように、現在の有機ELの最大の課題は耐久性の向上である。素子の耐久性低下の原因として、しばしば発光材料の望まざる分解反応があげられる。いわば“悪玉”化学反応であり、一般には基質の励起状態および基質のラジカルカチオン状態などから起きるものと推定されている。本研究の1の転位反応の場合には、基質のラジカルカチオン 1^{**} のほかに、中間体ラジカルカチオン 2^{**} と中間体ビラジカルの励起状態 2^{***} および基底状態 2^{**} が存在するため、さらに分解反応の可能性が高くなることが予想される。しかし、1の転位反応には、発光後に元の基質1に戻るといった性質がある。このように基質を再生するのであれば、化学反応であっても何ら問題はない(図1)。いわば“善玉”化学反応を利用することは、耐久性向上の一つの鍵になるはずであり、発光材料の開発のすそ野を大きく広げるであろう。図8には従来の有機ELと有機ラジカルELの違いを模式的に示した。

4. メチレンシクロプロパン(1)を用いた有機ラジカルEL素子の作製^{5,7)}

以上の期待のもとに、われわれは一電子移動後に化学反応を起こす1をドープした「有機ラジカルEL」素子と、それをドープしない有機EL素子を作製し、その発光性能を比較検討した。

図9左上に示すのは、2-ナフチル・フェニル体の1eをドープしない単純な2層系有機EL素子発



$1S_0, 1S_1$: 閉殻分子(基底一重項) $3I^{**}$: 閉殻中間体(基底三重項)

図8 閉殻種($1S_0$)を用いた従来の有機EL(左)と別の閉殻種($1S_0$)から発生させた三重項閉殻種($3I^{**}$)を用いた有機ラジカルEL(右)の違いを示す概念図

光素子の例である。電子輸送および発光層としてポリ(N-ビニル)カルバゾール(PVK)と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(PBD)を用いた。このELスペクトルでは、 $\lambda_{EL} = 460$ nm付近にPVK由来の発光がみられた(図9右上)。一方、1eを20%ドープした有機ラジカルEL素子のELスペクトルでは、電圧を印加するにつれ $\lambda_{EL} = 617$ および650 nmに新しい発光帯が、PVK由来の発光($\lambda_{EL} = 460 \sim 500$ nm付近)とともに現れた。これは1eの熱ルミネッセンス実験で観測された発光帯 $\lambda_{TL} = 603$ および656 nmに酷似していた(表1)。これらの実験事実は、有機EL素子というデバイスの中でも、電子移動によるメチレンシクロプロパン転位が起きて励起TMMビラジカル $32e^{***}$ が発生し、これが励起子として機能していることを示している。

図10には、基質1eを用いた有機ラジカルELのエネルギーダイアグラムを示した。基質のホール $1e^{**}$ が電子注入を受ける典型的な有機ELとは異なり、異性化反応によって生じた別の構造をもつホール $2e^{**}$ が電子注入を受ける点に最大の特徴がある。これにより、励起TMMビラジカル $32e^{***}$ が励起子として生成する。

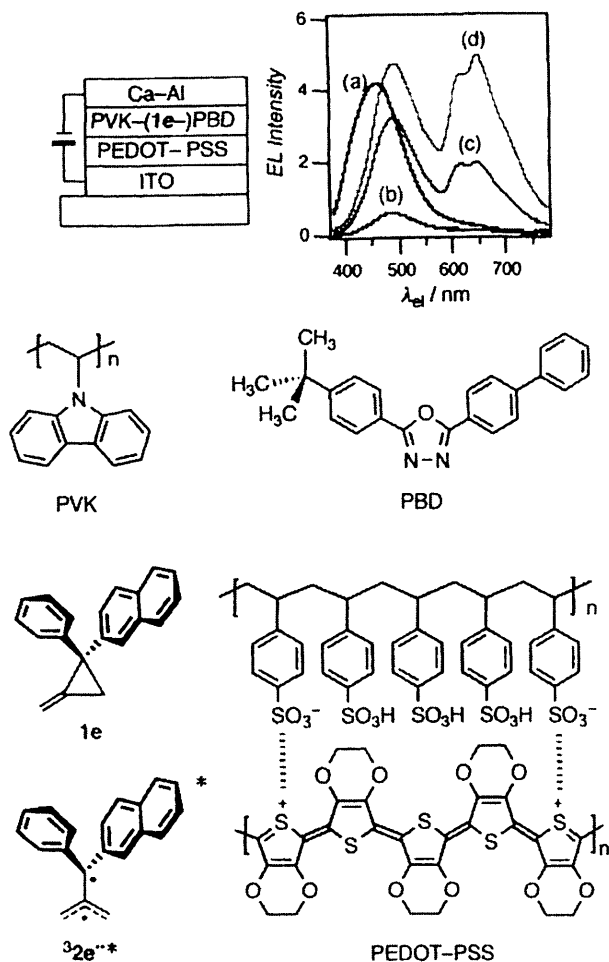


図9 基質 1e を含む 2 層系有機 EL 素子 (左上) とその EL スペクトル (右上)
 (a) 1e なし, 15 V, (b) あり, 10 V, (c) あり, 15 V, (d) あり, 20 V

5. おわりに

有機ラジカルを有機 EL に応用する試みは、山形大学・城戸淳二教授のグループと早稲田大学・西出宏之教授のグループでみられ、いずれも安定 (= 非反応性) ニトロキシドラジカルをホール輸送層に利用している (図 1)。したがって、ほとんど発光しない基質から化学反応を用いて発光性励起ラジカル (正確にはビラジカル) を発生させ、それを励起子として利用し、発光後は再び化学反応を用いて基質を再生させる本研究の「有機ラジカル EL」は、これらの研究と一線を画するもので

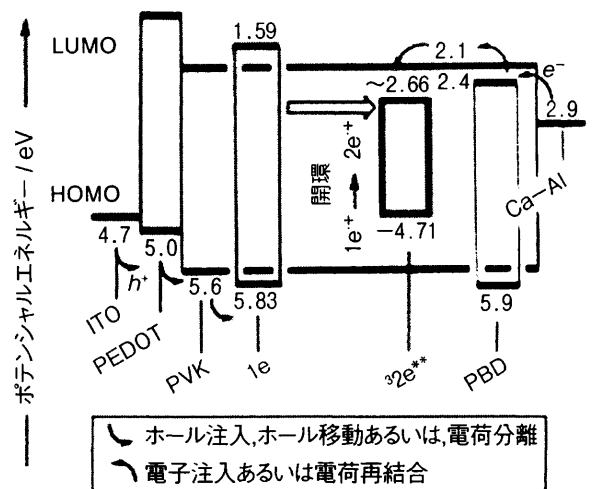


図 10 基質 1e を用いた有機ラジカル EL のエネルギーダイアグラム

ある。そもそも、有機物を利用したデバイスのほとんどは、有機物の物理現象を用いているだけで、結合や構造の変化を伴う有機化学反応を用いていない。有機ラジカル EL は、有機 EL としては、世界で初めて化学反応を取り入れたもので、「化学反応式有機 EL」といってもよい。

上述のように、有機ラジカル EL は現状ではまだ印加電圧の高さやそれに起因する耐久性の低さなどに問題点がある。しかし、上述の四大メリットのうち、少なくとも (1) 長波長発光の簡易実現、(4) 耐久性向上のための新機構は実際に確認された。有機ラジカル EL としては、このほかにもさまざまな化学反応が適用でき、今後の展開が期待される。

謝辞：本研究は前任地の東北大学での研究を端緒にするものであり、大阪府立大学でも研究の機会を与えていただいた水野一彦教授に感謝する。また、研究の節目に適切なお助言をいただいた筑波大学・徳丸克己名誉教授と、実際の研究にあたった諸氏、特に生井準人博士 (当時東北大学大学院生、現 JSR) と星陽介博士 (日立化成工業) に厚く感謝する。また、財政的支援をいただいた文部科学省、日本科学技術振興機構、ならびに泉科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団、松籟科学技術振興財団、およびマツダ財団にも感謝する。

文 献

- 1) 本文は、筆者の最近の論文²⁻⁶⁾、総説⁷⁾をもとにした解説文⁸⁻¹⁰⁾に、最近の予備的成果^{11,12)}を書き加えたものである。また、研究の契機となった熱ルミネッセンスの発見などの新聞記事¹³⁻¹⁶⁾も参照されたい。
- 2) H. Ikeda, T. Nakamura, T. Miyashi, J. L. Goodman, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, A. Houmam, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5832-5833 (1998)
- 3) H. Ikeda, K. Akiyama, Y. Takahashi, T. Nakamura, S. Ishizaki, Y. Shiratori, H. Ohaku, J. L. Goodman, A. Houmam, D. D. M. Wayner, S. Tero-Kubota, T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 30, 9147-9157 (2003)
- 4) H. Ikeda, H. Namai, N. Kato, T. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1857-1860 (2006)
- 5) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9032-9036 (2007)
- 6) H. Namai, H. Ikeda, N. Kato, K. Mizuno, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4436-4442 (2007)
- 7) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **21**, 327-332 (2008)
- 8) 池田浩, 光化学, **38**, 204-208 (2008)
- 9) 池田浩, 未来材料, **8**, 10-16 (2008)
- 10) 池田浩, 化学工業, **60**, 743-747 (2009)
- 11) 池田浩, 松井康哲, 水野一彦, 2009年光化学討論会講演要旨集, 2B05
- 12) 池田浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦, 第20回基礎有機化学討論会講演要旨集, 2P84
- 13) 池田浩, 読売新聞(関西版)(2007.8.11夕)
- 14) 池田浩, 読売新聞(2007.11.26夕)
- 15) 池田浩, 日経産業新聞(2009.4.7)
- 16) 池田浩, 化学工業日報(2009.4.10)