

常識を打ち破る「有機ラジカル EL」

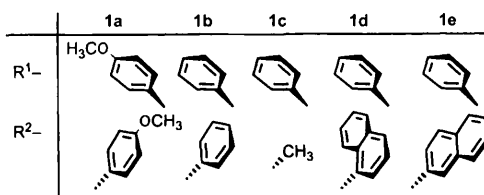
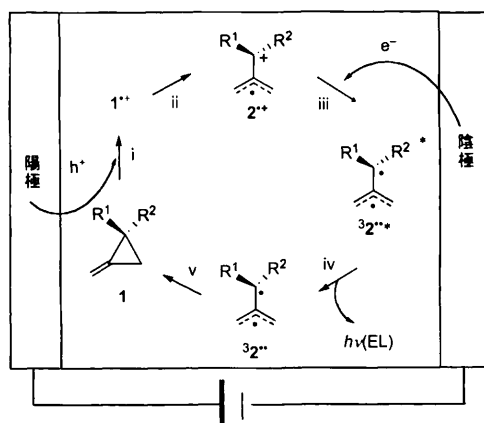
池田 浩*

1. はじめに¹⁾

近年、有機ラジカルがソフトマテリアルの構成物質として注目を集め、さまざまな応用研究が展開されている。本稿ではその一つとして、著者らが研究展開している「有機ラジカル EL」を紹介する。これは、化学反応を利用して、出発物質とは構造が異なる励起三重項ビラジカルを発生させ、発光後は化学反応で出発物質を再生するという前例のない有機 EL で、しかも①長波長発光の簡便実現、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、という四つのメリットは、従来型有機 EL の諸問題を一気に解決する可能性がある。以下、全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)}

「有機ラジカル EL」に採用した化学反応は、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で、スキーム1のように段階的に反応が進行する^{4,6)}。(過程 i) 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。(ii) 三員環構造という歪みをもつ $1^{+\bullet}$ は、容



有機ラジカル EL
i. 陽極からのホール注入; ii. 開環過程; iii. 陰極あるいはラジカルアニオン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

スキーム1 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

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。(iii)次に、ラジカルアニオンあるいは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 $32^{+\bullet\bullet}$ が生成する。(iv)これが三重項基底ビラジカル $32^{+\bullet\bullet}$ に失活するとき、ルミネッセンスを伴う。(v)最後に、 $32^{+\bullet\bullet}$ は系間交差を伴いながら閉環し、基質1を再生する。すなわち、「有機ラジカル EL」は、化学反応で励起

* Hiroshi Ikeda 大阪府立大学大学院工学研究科(兼任 大阪府立大学 21世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所)准教授 理学博士
“Organic Radical Light-emitting Diodes” that Explodes Common Knowledge



図1 ねじれ構造をもつ励起ビラジカル($3,2^{**}$)と関連する構造をもつ励起ジアリールエチルラジカル(3^{**})

有機ビラジカルという励起子を繰り返し発生できるのである。

この反応のポイントは、励起子である三重項励起ビラジカル $3,2^{**}$ のねじれ型の分子構造と局在型の電子構造である(図1)。これにより $3,2^{**}$ は、励起ジアリールエチルラジカル(3^{**})とほぼ同等の発光団を有する。したがって、 $3,2^{**}$ の発光団は、いわば上半分のジアリールメチルラジカル部のみであり、下半分のアリルラジカル部は(iv)の発光には直接関与しないが、アリルラジカル部は(v)の基質再生という重要な役割を担っている。励起ビラジカル $3,2^{**}$ に見られる特徴的な分子構造と電子構造は、後述する熱ルミネッセンスの実験結果^{4,5)}から確認されたが、同様な分子構造と電子構造は、 $3,2^{**}$ の前駆体である 2^{*+} や発光後の $3,2^{**}$ においても、さまざまな実験や計算で支持された。詳しくは文献³⁾を参考されたい。

3. 「有機ラジカルEL」のコンセプト^{4,6)}

有機ELの世界において、化学反応、特にホール(ラジカルカチオン)の化学反応は、一般に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を意味するからに他ならないからである。したがって、化学反応を用いたり、それによって生ずるビラジカルを励起子とする有機ELの例はこれまでにない。すなわち、有機EL素子の発光材料にこれらを持ち込むことは、専門家からすれば全く非常識なアプローチといえよう。それでは、 $3,2^{**}$ 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? 著者らが考えるに、①長波長発光の簡便実現、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、の四点が挙げられる。次にこれらを順次説明する。

メリット①: 長波長発光の簡便実現

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。その実現のために現在用いられている方法は、主に三つある。一つ目は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。二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、このような分子は合成困難であったり、凝集しやすという問題もある。三つ目は、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。

これらに代わる方法としてわれわれが提唱するのが、ラジカル構造を持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LUMO \rightarrow HOMO遷移である。一方、ラジカルのような開殻種の場合には、電子遷移はLUMO \rightarrow SOMO遷移、あるいはSOMO \rightarrow HOMO遷移であり、その小さなエネルギーギャップのために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする(図2)。例えば、励起1,1-ジフェニルエチレン($5b^{*}$)は $\lambda_{PL} = 304$ 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、220 nmも長波長側の $\lambda_{PL} = 522$ nmに発光極大を

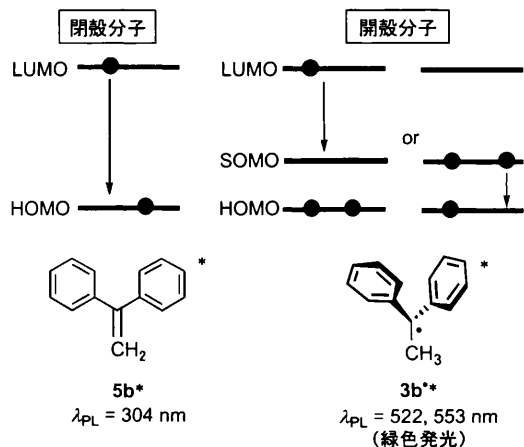


図2 閉殻分子と開殻分子の電子遷移の違いを示す概念図

もつ。なお、 $3b^*$ 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、 $3b^*$ 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、 ${}^32^{**}$ は、まさしく $3b^*$ の部分構造をもち(図1)、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ピラジカル $3b^{**}$ 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。

メリット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)のスピンの許容一重項→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、そのエネルギーを無駄にしている(図3)。この問題は、昨今の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。しかし、本研究の ${}^32^{**}$ のように基底状態が三重項であるピ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、内部量子効率の最

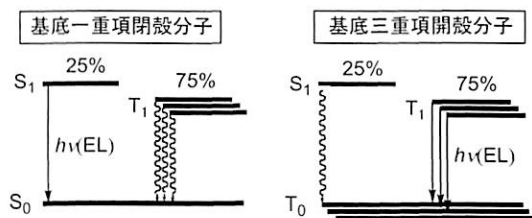


図3 基底一重項閉殻分子および基底三重項閉殻分子のEL発光の違い

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高いエネルギー順位にあるため、励起一重項状態から励起三重項状態へ系間交差が起これば、無駄とされていた25%分の励起一重項状態も、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、内部量子効率の最大値は都合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。

メリット③：コスト低減

このメリットは、上記①、②に密接に関連する。上記(1)では、 $3b^{**}$ (分子式 $C_{14}H_{14}$)が緑色発光を示すことを述べたが、「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(メチルシクロヘキサン中、77~130 K)によれば、 $3b^{**}$ を部分骨格としてもち、炭素数16の ${}^32b^{**}$ ($C_{16}H_{14}$)も緑色発光($\lambda_{TL} = 501, 533 \text{ nm}$)を示す。この発光は、閉殻型の共役炭化

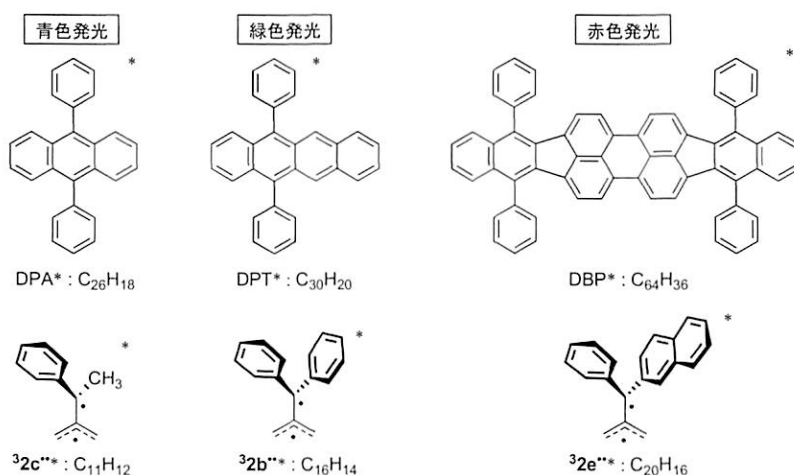


図4 光の基本三原色発光。(上)励起状態の閉殻型共役有機炭化水素を用いる場合。(下)励起ピラジカル ${}^32^{**}$ を用いる場合

水素ならば、炭素数が 30 もの 5,12-ジフェニルテトラセン (DPT, $C_{30}H_{20}$, 図 4) の発光に匹敵する。同様に、メチル・フェニル体 ${}^32c^{***}$ で青色 ($\lambda_{TL} = 462, 484 \text{ nm}$, $C_{11}H_{12}$), 2-ナフチル・フェニル体 ${}^32e^{***}$ で赤色 ($\lambda_{TL} = 603, 656 \text{ nm}$, $C_{20}H_{16}$) の発光が観測されるが、これらは炭素数 26 の 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA, $C_{26}H_{18}$), 炭素数 64 のジベンゾテトラフェニルペリフランテン (DBP, $C_{64}H_{36}$) の発光にそれぞれ匹敵する。これらの結果は、小さい分子が電子遷移に関わる軌道間のエネルギー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か効率的であるかを如実に示すものである。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。なお、以上の結果は、光の基本三原色の発光の取り出しにも成功していることを示しており、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ことがわかる。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¹¹⁾。

また、上記のメリット②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・低炭素で作製できるメリットがある。また、Ir 錯体は三重項→一重項遷移の燐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。

メリット(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挙げられる。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、 1^+ の他

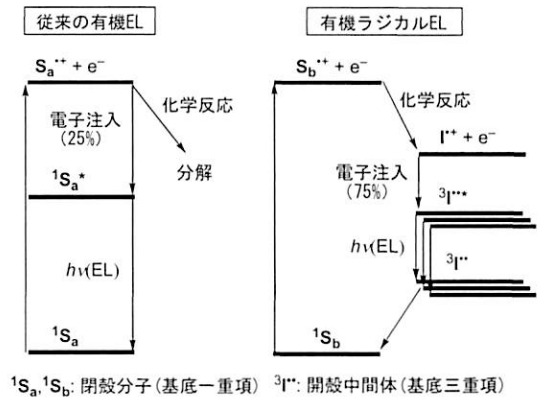


図 5 閉殻種 (S_a) を用いた従来の有機 EL (左) と別の閉殻種 (S_b) から発生させた三重項閉殻種 ($3I^*$) を用いた「有機ラジカル EL」(右) の違いを示す概念図

に 2^+ と ${}^32^{***}$ および ${}^32^{**}$ 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、発光材料の開発の裾野を大きく広げるであろう。図 5 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」素子の作成^{4,6)}

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 2-ナフチル・フェニル体 $1e$ をドーブした二層系「有機ラジカル EL」素子と、それをドーブしない有機 EL 素子を作成し、その発光性能を比較検討した(図 6 左上)。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-ビフェニル)-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、 $\lambda_{EL} = 460 \text{ nm}$ 付近に PVK 由来の発光が見られた(図 6 右上)。一方、 $1e$ を 20% ドーブした「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 ($\lambda_{EL} = 460 \sim 500 \text{ nm}$ 付近) と共に現れた。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。

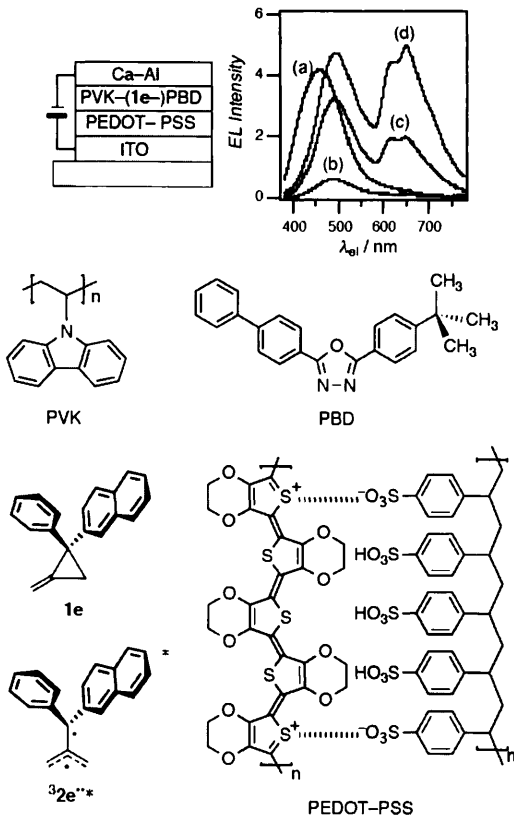


図6 基質 1e を含む二層系有機 EL 素子 (左上) とその EL スペクトル (右上) [(a) 1e 無, 15 V, (b) 有, 10 V, (c) 有, 15 V, (d) 有, 20 V]

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7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、励起ビラジカル $^32e^{**}$ が励起子として生成する。

5. まとめ

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見られ、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

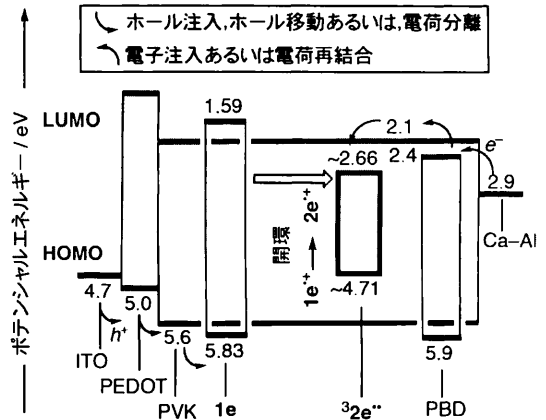


図7 基質 1e を用いた「有機ラジカル EL」のエネルギーダイアグラム

層に利用している。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「有機ラジカル EL」は、これらの研究と一線を画するものである。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^[2]。

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長波長発光の簡便実現、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」に採用できる化学反応はこの他にもさまざま考えられ、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頂いた水野一彦教授に感謝する。また、研究の節目に適切な助言を頂いた筑波大学・徳丸克己名誉教授、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、財政的支援を頂いた文部科学省、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。

注釈および文献

- 1) 本文は、著者の最近の論文²⁻⁵⁾、総説⁶⁾をもとにした解説文⁷⁻¹⁰⁾に、最近の成果¹¹⁾を書き加えたものである。
- 2) Ikeda, H., Nakamura, T., Miyashi, T., Goodman, J.L., Akiyama, K., Tero-Kubota, S., Houmam, A., Wayner, D.D.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 5832-5833
- 3) Ikeda, H., Akiyama, K., Takahashi, Y., Nakamura, T., Ishizaki, S., Shiratori, Y., Ohaku, H., Goodman, J.L., Houmam, A., Wayner, D.D.M., Tero-Kubota, S., Miyashi, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9147-9157
- 4) Namai, H., Ikeda, H., Hoshi, Y., Kato, N., Morishita, Y., Mizuno, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9032-9036
- 5) Ikeda, H., Matsui, Y., Akimoto, I., Kan'no, K.-i., Mizuno, K., *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1342-1347
- 6) Ikeda, H., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2008, **21**, 327-332

- 7) 池田 浩, 「ピラジカルを経由する光誘起電子移動反応, 熱発光, そして有機 EL」, 光化学, 2008, **38**, 204-208
- 8) 池田 浩, 「熱発光を示す励起ピラジカルの発見と「有機ラジカル EL」の開拓」, 未来材料, 2008, **8**, 10-16
- 9) 池田 浩, 「光誘起電子移動反応と熱ルミネッセンス-基底および励起ピラジカルを生み出す逆電子移動過程-」, 化学工業, 2009, **60**, 7-11
- 10) 池田 浩, 「有機ラジカル EL-化学反応で生じる励起ピ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-」, 機能材料, 2010, **30**, 42-49
- 11) 池田 浩, 瀬良俊樹, 生井準人, 水野一彦, 未発表データ
- 12) (a)池田 浩, 「次世代ディスプレイ・有機 EL の長寿命化・化学反応方式 大阪府立大チームが開発」, 読売新聞夕刊(関西版), 2007年8月11日(土), (b)池田 浩, SCIENCE WALK あの瞬間「遊び心が光を生んだ〜有機 EL 長寿命の新素材開発〜」, 読売新聞夕刊, 2007年11月26日(月), (c)池田 浩, 「有機 EL 材, 発光効率4倍〜大阪府大基礎実験 X 線照射で電子分離〜」, 日経産業新聞, 2009年4月7日(火), (d)池田 浩, 「世界初の有機ラジカル EL 発光効率4倍・大幅コスト低減可能 大阪府立大」, 化学工業日報, 2009年4月10日(金)

■ 好評発売中



流動層プロセス開発ノート

— 研究から工業化までのノウハウ集 —

池田 米一 著、A5 版、93 頁、平成 19 年 1 月 15 日発行、定価 2,415 円

昨今、流動層技術は適用先の拡大とともに著しく進歩し、従来の流動層の壁を越えた画期的新プロセスの誕生が期待されつつある。まさに新たな創造の時代に入った。流動化現象の解明がその開発や設計を一段と合理的なものとしているが、新たな反応への適用やより高性能なプロセスへの転換は必ずしも容易ではなく、しばしば混迷の中に落込んだり徒労に終わったりする場合も少なくない。流動層プロセスの開発においては、理論的解析とともに従来の経験技術の活用や新たなアイデアの積極的採用などが一段と重要である。

これまで筆者は、企業やその後のコンサルタント活動を通して石炭ガス化、硫化鉄ばい焼、鉄鉱石還元、ごみ焼却、重質油分解、各種有機合成などの多くの流動層プロセスの開発研究から工業プロセスの設計、操業まで関与してきた。本書は、以上のような筆者の経験に基づいて流動層の新たな適用やプロセス開発などを円滑、効率的に進める手法を主眼にしてまとめたものである。その主体は先の「ケミカルエンジニアリング」誌に連載した同名のものであるが、今回特に流動層プロセス開発上の具体的ノウハウと筆者の半世紀にわたる開発経験の思い出を追加した。

- <目次> 1. 総括 / 2. 流動化特性と装置形式 / 3. 開発例と課題 / 4. スケールアップ研究 / 5. 触媒開発 / 6. プロセス構成 / 7. 設計 / 8. 新技術開発 / 9. 設計計算例 / 10. 開発ノウハウ集 / (追補) 流動層を友として半世紀 / 参考文献と図表との関係

発行 / 化学工業社 <http://www.kako-sha.co.jp>