

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420348

研究課題名(和文)植物から抽出した天然色素を用いる有機発光ダイオードの開発

研究課題名(英文) Fabrication of organic light-emitting diodes using natural pigments extracted from plants

研究代表者

大谷 直毅 (Ohtani, Naoki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80359067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ほうれん草に含まれる色素をカラムクロマトグラフィーによる単離精製により抽出し、カロテノイド系色素であるカロテンの抗酸化作用について詳細に検討した。蛍光色素にカロテンを添加すると、抗酸化作用により発光寿命が改善されることがわかった。またそれだけではなく、ある蛍光色素に対しては、発光強度が増大することが確認され、また同時に発光波長も変化することがわかった。これらの事実は、カロテノイド系色素が自身のもつ抗酸化作用によって有機デバイスの動作寿命を改善できるだけでなく、発光強度や発光波長を制御できる可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：We evaluated the antioxidant effect of carotenoids extracted from spinach on photoluminescence (PL) lifetime of organic emissive materials.

By using the column chromatography method, one of carotenoid dyes  $\beta$ -carotene was isolated and purified from spinach. To evaluate PL lifetime of the mixture of organic emissive materials and  $\beta$ -carotene, we found that PL lifetime was drastically improved. Not only that, the PL intensity was increased due to the  $\beta$ -carotene doping. These results demonstrate that antioxidant effect of  $\beta$ -carotene is very useful to improve the operation lifetime of organic emissive materials. This implies that abundant plant pigments are very useful for low-cost production of OLEDs.

研究分野：半導体光デバイス

キーワード：有機EL カロテノイド 抗酸化作用 蛍光寿命

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料をベースとした光デバイスが盛んに研究されている。なかでも、有機発光ダイオードと太陽電池がブームの牽引役であり、応用物理学会などの各種会合でも多数の聴講者を集めている。その理由は、低温プロセスが可能となるため無機系光デバイスと比較してコスト削減が期待されるからである。本申請の研究代表者も有機発光ダイオードと色素増感太陽電池の研究に従事している。これらの研究を通してこの分野の改善すべき問題点と考えたことは、使用する有機材料の価格が高いことである。特に高分子材料は数 100mg 程度でも 10 万円を超えるものが多い。なおかつ、素子作製にスピンコート法あるいは真空蒸着法を用いると、材料の大部分が飛散してしまい、基板上に残るのは極微量である。

かかる現状から、申請者はホウレン草から抽出した天然色素、クロロフィル a と b を用いた発光ダイオードの作製を試みた。この研究の目的は、自然界に豊富に存在する植物由来の色素を発光ダイオードの発光材料に用いることを可能として上記の問題点を解決することである。試行錯誤の結果、ホスト材料を適量加えることで電流注入による発光に成功した。また、有機発光ダイオードの実用化では常に問題とされる素子寿命の評価を行い、純粋クロロフィル薄膜を用いた素子は寿命が短く、一方、カロテノイドを含んだクロロフィル薄膜を用いると寿命が長くなるという結果が得られた。これはカロテノイドの抗酸化作用が素子劣化を遅らせたことが原因と考えられる。これらの新しい知見を論文に報告すると、その直後の昨年 4 月には Nature Photonics にその紹介記事が掲載された (Nature Photonics, Vol. 5, No. 4, p. 198 (2011))。発光スペクトルを図 1 に示す。ホスト材料 PPV の発光 (約 500nm) とともにクロロフィルの発光が波長約 680nm 付近に明瞭に観測されている。

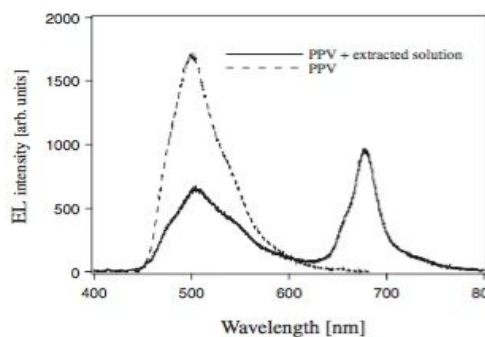


図 1 天然クロロフィルを蛍光材料に使用した発光ダイオードのスペクトル

### 2. 研究の目的

本研究では、植物から抽出した天然色素、主にクロロフィルとカロテノイドを用いた有機発光ダイオードの作製法の確立と発光特性の改善を目的とする。クロロフィルを蛍光色素とし、カロテノイドを抗酸化剤として用いる。また正孔/電子輸送層を天然色素から作製する方法も探索して、全有機層を天然色素で作製する発光ダイオードの設計指針を得ることを目標としている。自然界に豊富に存在する植物から抽出した天然色素を発光材料に用いる発光ダイオードは、省資源かつ環境負荷の小さい工業製品であるから学問上のみならず産業応用上にもたいへん有意義なものであり、資源の乏しい我が国にとってその社会的意義はすこぶる高いものである。

前述のように、これまでの研究成果は、まずは発光ダイオードを作製して電流注入での発光を確認できたという初期の段階を経て、その後、濃度消光の影響、正孔輸送層の導入による発光特性の安定化の実現などの成果を上げることができた。しかしながら、実用化のためには素子構造の最適化を検討し、外部量子効率などの素子動作特性を評価していく必要がある。現状の素子構造は、正孔輸送層 PEDOT:PSS の上にクロロフィルとカロテノイドを含んだ 2 層の有機薄膜を作製し、ITO およびアルミ電極で挟んだだけのシンプルなものである。PEDOT:PSS 層導入による膜厚平坦化によって発光特性の再現性は比較的安定したが、発光強度に大きな改善は見られなかった。

したがって、正孔輸送材料の改善の検討とともに、電子輸送層の導入も加えて検討し、電流注入効率の改善を目指した素子構造の最適化を行う。また正孔/電子輸送層に市販の薬品を用いては本研究の目的である天然色素を用いる低コスト化・低環境負荷の目標が十分に達成できない恐れがある。従って、正孔/電子輸送層も含めた全ての有機層を天然色素で作製することを研究テーマの柱の一つとしたい。また、カロテノイドの抗酸化作用については有機発光ダイオードおよび有機太陽電池の長寿命化に発展する可能性のある有意義な知見であるため、更に厳密に評価する必要がある。

### 3. 研究の方法

植物 (主にほうれん草) からの色素抽出、とくにカラムクロマトグラフィーによる単離精製により蛍光色素としてクロロフィル a および b、またカロテノイド系色素も同時に抽出される。よってクロロフィルを蛍光色素として用いたときの発光ダイオードの特性および性能評価を行い、またカロテノイド系色素の抗酸化作用を評価して有機材料の欠点である酸化および湿気による劣化を改善する手法について検討する。主な研究課題を以下に列記する。

#### (1) 素子構造の最適化

- ・ホスト材料の検討：材料の種類と最適な濃度
  - ・正孔 / 電子輸送層の導入による電流注入の改善：最適な材料の選択と膜厚の決定
  - ・天然色素による全有機層の作製検討
- (2) 抗酸化作用の評価
- ・ホトルミの評価：PL 量子収率、蛍光寿命
  - ・カロテノイドの抗酸化作用の最適化：クロロフィルとカロテノイドの最適混合比の決定
- (3) ダイオード特性の評価
- ・(1)(2)で得られた知見を元に、外部量子効率、輝度、I-V 特性、素子寿命などを総合的に評価

#### 4. 研究成果

前年度に得られた成果である、クロロフィルを蛍光色素として用いる有機発光ダイオードの多層化による発光効率の改善については論文としてまとめた。ただし全層を有機物にすることは極めて難しく達成できなかった。

次に、ほうれん草に含まれる色素をカラムクロマトグラフィーによる単離精製により抽出し、カロテノイド系色素であるカロテンの抗酸化作用について詳細に検討した。図2は、ほうれん草に含まれる色素をカラムクロマトグラフィーにより抽出している様子である。カロテンから先に落下しており、そのあと順にクロロフィル a, b、ルテインなどが分離して落下していることが分かる。

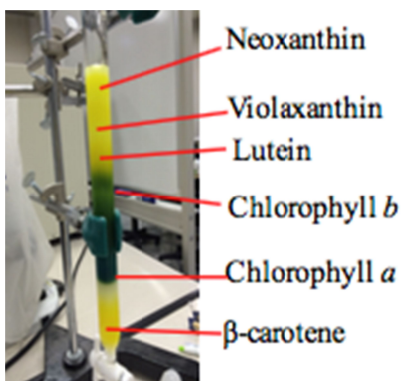


図2 カラムクロマトグラフィーによるほうれん草色素の分離の様子

蛍光色素にカロテンを添加すると、抗酸化作用により発光寿命が改善されることがわかった。またそれだけではなく、ある蛍光色素に対しては、発光強度が増大することが確認され、また同時に発光波長も変化することがわかった。これらの事実は、カロテノイド系色素が自身のもつ抗酸化作用によって有機デバイスの動作寿命を改善できるだけでなく、発光強度や発光波長を制御できる可能性を示すものである。

本研究成果により、植物から抽出する天然色素が発光ダイオードの作製に有効であることが示された。すなわち、省資源かつ低環境負荷で工業製品の開発が可能であることを示す有意義な成果である。

これまでの研究成果をまとめたものを国際会議 2015 International Electron Devices and Materials Symposium (IEDMS 2015) にて発表し、Best paper award を受賞したので報告する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Y. Nishida and N. Ohtani: "Improved light emission properties and operation lifetime of multi-layered organic light-emitting diodes using dyes extracted from spinach", International Journal of Innovation in Science and Mathematics, Vol.3, No.3, pp.168-170 (May 2015).

[学会発表](計 3 件)

N. Ohtani: "Fabrication of organic light-emitting diodes and dye-sensitized solar cells using pigments extracted from plants", 2015 International Electron Devices and Materials Symposium (IEDMS 2015), P202, Tainan, Taiwan (Nov. 2015).

T. Ito, A. Emoto, and N. Ohtani: "Evaluation of Antioxidant Effect of Carotenoids Extracted from Spinach Using Column Chromatography Method for Improving Photoluminescence Lifetime of Organic Emissive Materials", 2015 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE 2015), PS2-37, Jeju, Korea (Sep. 2015).

T. Ito, A. Emoto, and N. Ohtani: "Evaluation of Antioxidant Effect of Carotenoids on Photoluminescence Lifetime of Chlorophyll a Extracted from Spinach Using Column Chromatography Method", 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), P3-6, Niigata, Japan (June 2015).

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：

番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大谷 直毅 (OHTANI, Naoki)  
同志社大学・理工学部・教授  
研究者番号：80359067

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：