

有機 EL 素子の構造解析における質量分析： 局所的溶媒抽出-NanoESIMS の適用検討

○高野 皓 秋山 毅 塩路 浩隆 柴森 孝弘 村木 直樹

株式会社東レリサーチセンター

E-mail:hikaru_takano@trc.toray.co.jp

有機 EL 素子の劣化成分や不純物の構造特定を実施するにあたり、極微量成分の高感度検出が可能な NanoESIMS が適用可能であると考えられる。Alq₃ を用いて検討を行った結果、Alq₃ の配位子をすべて保持した分子量関連イオンを高質量分解能かつ高感度に検出することができ、有機 EL 素子の構造解析に NanoESIMS が適用可能であることを見出した。さらに、局所的溶媒抽出 (LESA: Liquid Extraction Surface Analysis) -NanoESI 法を有機 EL パネルの分析にも応用したので、それらの結果も併せて報告する。

< 緒言 >

有機 EL 素子の耐久性の向上のために、有機 EL 素子材料、積層薄膜の両面での評価が求められる。また、駆動劣化を始めとした劣化メカニズムの解明や不純物の同定を可能にする手法の開発が求められている [1,2]。こうした背景に対し、多様なイオン化法を用いた質量分析による構造解析が有効である。例えば、有機 EL 層の溶媒抽出物の LC/APCIMS (Atmospheric Pressure Chemical Ionization-MS) [3] や LDI-MS (Laser Desorption/Ionization-MS) による分析では、精密質量から組成式の算出や MS/MS 解析による部分構造解析が可能である [4] ことから、劣化成分や不純物の構造同定に有用である。しかし、これらの手法は、バルク分析であることから位置情報を得ることができない。さらに、パネル 1 枚の試料から抽出できる量が極微量であるため、感度不足やコンタミの問題が懸念される。一方、GCIB-TOF-SIMS (Gas Cluster Ion Beam-Time of Flight-Secondary ion MS) では、化学構造情報のみならず、位置情報や深さ方向の情報取得が可能であることから、劣化分析において大きな力を発揮している [5]。しかし、高真空下で測定を実施するため、低分子量成分は測定対象外となる。また、イオン化の際にフラグメンテーションが生じる場合が多く、本来あるべき成分を検出しているのか解釈が困難なケースがある。そのため、極微量成分を高感度で検出でき、位置情報の取得が可能な新たな質量分析手法が求められている。

近年、ソフトなイオン化法として知られる ESI 法 (Electrospray Ionization, Fig. 1 上段) を

改良し、高感度化を実現した NanoESI が注目されている (Fig. 1 下段)。NanoESI では、5 μ m のノズルから蒸発するような形で ~200 nm の帯電した微細な液滴を発生させてイオン化するため、ESI と比較してイオン化効率が著しく高くなるのが特徴である。また、各測定で新しいチップを使用するためコンタミやキャリーオーバーの影響が低い。今回、有機 EL 素子の構造解析に NanoESIMS が適用できると考え、検討を行った。また、局所的な溶媒抽出を自動で行うことができる LESA (Liquid Extraction Surface Analysis) を有機 EL パネルの分析に適用した。

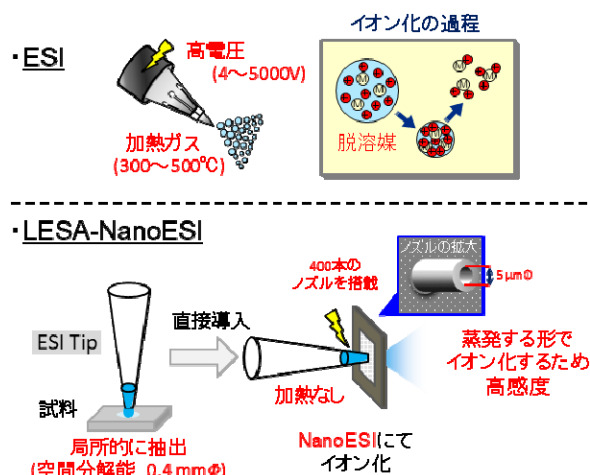


Fig. 1 [上段] ESI 測定、[下段] LESA-NanoESI 測定の模式図

< 実験 >

Alq₃ を NanoESI 用サンプルとして、THF/0.1% ギ酸水溶液の混合液に溶解させた。

LESA 用のサンプルとしては、駆動劣化試験

を行った有機 EL パネルを使用した。発光部のサイズは 2 mmφで、分析サンプルの層構成は陰極 (Al) /LiF/TPBi/CBP Ir(ppy)₃/α-NPD /陽極 (ITO) /ガラス基板である。THF/0.1%ギ酸水溶液の混合溶液を抽出溶媒として、LESA-NanoESIMS 測定を行った。

<結果・考察>

Alq₃ の NanoESIMS のスペクトルを Figure 2(上段)に示した。測定の結果、*m/z* 460.1230 のイオンが高質量分解能かつ高感度で検出され、組成演算の結果、C₂₇H₁₉O₃N₃Al の組成式を有すると推定された。従来の ESI では配位子が脱離した Alq₂ が検出されやすく (Fig. 2 下段)、劣化して Alq₂ が生じたのか、イオン時に分解したのかの判断が難しい場合があった。一方で、NanoESIMS では配位子を全て保持した Alq₃ のプロトン付加イオンが検出され (Fig 2 上段)、Alq₃ のような不安定な化合物でも劣化解析に有効に使用できると考えられた。また、MS/MS スペクトルから詳細な構造解析も可能である。

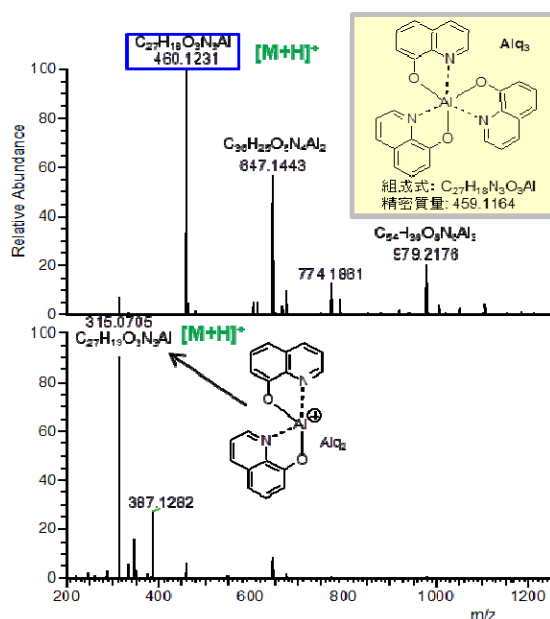


Fig. 2 [上段] Alq₃ の NanoESIMS (Positive)、[下段] ESI (Positive) スペクトル

有機 EL パネルに対して、局所的溶媒抽出-NanoESI 測定の結果を Fig. 3 に示した。測定の結果、*m/z* 655.2622 のイオンが主に検出され、組成演算から C₄₅H₃₁N₆ の組成式であることが推定された。このイオンは TPBi のプロトン付加イオンであり、分析サンプルの多層構造の表

面に近い TPBi 由来のイオンと考えられた。また、1 度抽出した箇所に対して、同様に溶媒抽出を行い、NanoESIMS 測定を行ったところ、*m/z* 656.1697 の微小イオンが検出された。この検出されたイオンは、TPBi の下層にある Ir(ppy)₃ のプロトン付加イオンであると考えられた。一方で、その他の層構成成分由来のイオンは検出されなかった。この結果は、NanoESI がその他成分をイオン化しなかった、もしくは、溶媒抽出によって最表面側から選択的に抽出されたことを示唆していると考えられる。選択的に抽出されていた場合、抽出溶媒および抽出回数を検討することによって、各層選択的に分析できる可能性が期待できる。

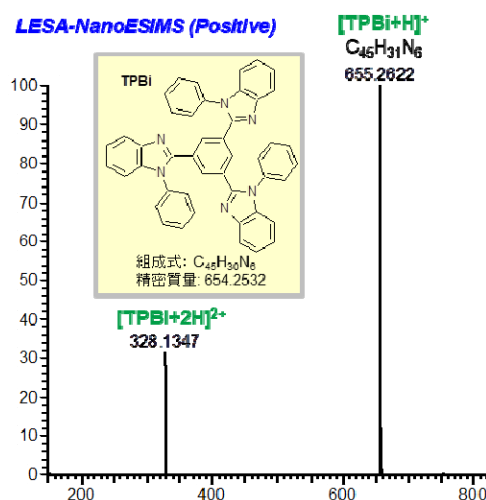


Fig. 3 有機 EL パネル-局所的溶媒抽出-NanoESIMS (Positive) スペクトル

<まとめ>

極微量成分を高感度に検出可能な NanoESIMS が有機 EL 素子の構造解析に適用できることが明らかになった。また、局所的溶媒抽出 (LESA) を用いることで、有機 EL パネルの分析も応用可能であることが示唆された。

文 献

- [1] 福田善教, 表面科学 Vol. 25, No. 9, 594 (2004).
- [2] H. Fujimoto *et al.*, Scientific Reports, **6**, 10.1038/srep38482 (2016).
- [3] V. Sivasubramaniam *et al.*, Cent. Eur. J. Chem., **7**(4), 836(2009).
- [4] 秋山他, 有機 EL 討論会第 25 回例会 S5-3 (2017)
- [5] 白倉他, 有機 EL 討論会第 27 回例会 S3-3 (2018)