

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析法を用いた 有機 EL 素子の劣化解析

Degradation Analysis of OLED by Fourier Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry

北陸先端大 先端科学技術 ○重松沙樹, 宮里朗夫, 酒井平祐, 村田英幸

JAIST, ○Saki Shigematsu, Akio Miyasato, Heisuke Sakai, and Hideyuki Murata

E-mail: murata-h@jaist.ac.jp

【はじめに】有機 EL 素子では励起状態やラジカルカチオンに起因した劣化反応が生じると考えられている。これまでに、レーザ脱離イオン化法飛行時間型質量分析計(LDI-TOF-MS)を用いた有機 EL 材料の劣化生成物の解析が報告されている^{1,2)}。LDI 法では、窒素レーザからの紫外光を照射してイオン化させるため有機材料が光化学反応を起こす¹⁾。これに対して、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法では、帯電した液滴から溶媒を蒸発させるソフトなイオン化法であるため光化学反応は伴わず、基底状態のラジカルカチオンの挙動が反映される。本研究では、有機 EL 材料を LDI 法と ESI 法を用いてイオン化し、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量(FI-ICR-MS)分析法で測定した。その結果、イオン化法によって異なった MS スペクトルが得られた。このことを利用して劣化後の有機 EL 素子中で生じる劣化反応を推定できることが分かった。さらに、劣化前後の有機 EL 素子の抽出物を ESI 法でイオン化し FI-ICR-MS を用いて測定したところ、劣化の進行に伴って増加する MS ピークを確認できたので報告する。

【実験方法】有機 EL 素子は、ITO 基板上に MoO₃ (0.75 nm), α -NPD (90 nm), Alq₃ (70 nm), LiF (1 nm), Al (100 nm)を順に蒸着法を用いて積層させて作製した。有機 EL 素子は、電流密度 60 mA/cm²で駆動し、輝度が初期輝度よりそれぞれ 10%, 55%低下させた。分析試料には、Alq₃ 粉末、有機 EL 素子(未劣化, 10%, 55%素子)を適切な有機溶媒に溶解させた溶液を用いた。質量分析は、イオン化源に LDI または ESI が装着された FI-ICR-MS 装置 (Solarix, Bruker Daltonics 社)を用いて行った。なお、FI-ICR-MS 分析の質量分解能は、TOF-MS 分析に比べて数万~数十万と一桁以上高いため分子構造の違いを精度よく識別することが可能である。更に、FI-ICR-MS 法では、高磁場を印加したセルにイオンを蓄積して測定するため超高感度の検出が可能となる。

【結果と考察】Figure 1 に LDI-FI-ICR-MS 法を用いて測定した Alq₃ 粉末の MS スペクトルを示す。LDI-TOF-MS 法を用いた先行研究では $m/z = 774.18606$ のピークを Alq₃ の光化学反応による劣化生成物[Al₂q₅]⁺に帰属されて¹⁾。しかし、光化学反応を伴わない ESI 法で Alq₃ 粉末をイオン化した測定においても、同様のピークが確認された(Fig. 2)。このことから、[Al₂q₅]⁺は、光化学反応に特有の劣化生成物ではないことが分かった。一方、ESI-FI-ICR-MS 測定で観測された $m/z = 941.21931$ のピークをサンプル瓶由来の Na⁺が付加した Alq₃ の二量体[2Alq₃+Na]⁺に帰属した。このことは、Alq₃ が正に帯電すると、分解を伴わない二量化反応が進行することを示唆している。すなわち、素子中で Alq₃ のラジカルカチオンが生成すると二量化反応が進行すると考えられる。この様に FI-ICR-MS 法は有機 EL 材料の反応生成物を高精度に検出可能であるだけでなく、素子中での劣化反応の推定に極めて有効であることが分かった。また、未駆動、10 %、55 %劣化素子の ESI-FI-ICR-MS 測定で得られた MS スペクトルを比較したところ、駆動前になかった新たなピークが $m/z = 559.5428$ 付近に観測された。これは、駆動により生じた劣化生成物であると考えられる。発表では劣化生成物の解析結果についても報告する。

【参考文献】

- 1) S. Scholz et al., Org. Electron. 8 (2007) 709-717.
- 2) W.R. Brito et al., Optical Materials. 35 (2012) 29-32.

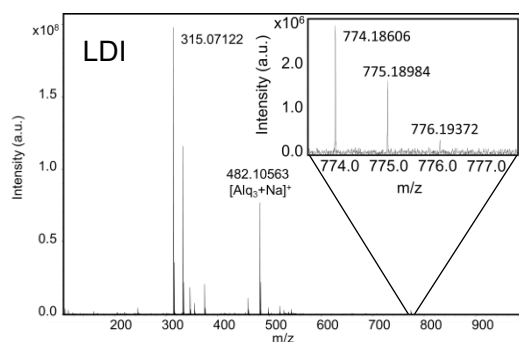


Fig. 1-LDI-FT-ICR-MS spectra of Alq₃

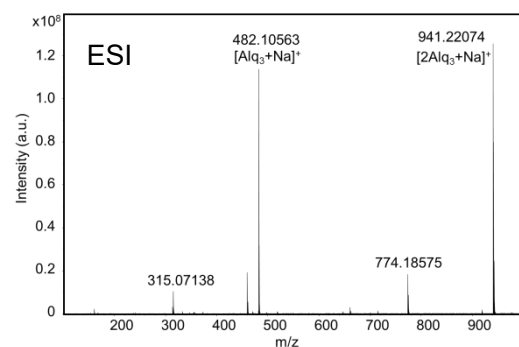


Fig. 2 ESI-FT-ICR-MS spectra of Alq₃