

# 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-NanoESI-MSの適用検討

有機EL素子の劣化成分や不純物の構造解析に極微量成分の高感度検出が可能なNanoESI-MSによる質量分析が有用である。さらに、局所的溶媒抽出 (LESA: Liquid Extraction Surface Analysis) により、有機積層パネルの各層の成分の検出が可能であった。

## 背景・目的

従来の有機EL材料の分析手法 (質量分析)

	TOF-SIMS	MALDI-MS	溶媒抽出-LC/MS
空間分解能	~300 nm $\phi$	>10 $\mu$ m	—
測定環境	真空下	真空下	大気圧下
質量分解能	<10,000 (m/z 200)	75,000 (m/z 2000)	500,000 (m/z 200)
イオン化法	SIMS	MALDI	ESI, APCI
検出イオン	二次イオン (フラグメントイオンを含む)	分子量関連イオン (フラグメントイオンを含む)	分子量関連イオン
検出感度	高感度	中~低	低
特徴	深さ方向分析が可能 MS/MSから構造推定が可能	組成式の算出およびMS/MSから構造推定が可能	組成式の算出およびMS/MSから構造推定が可能

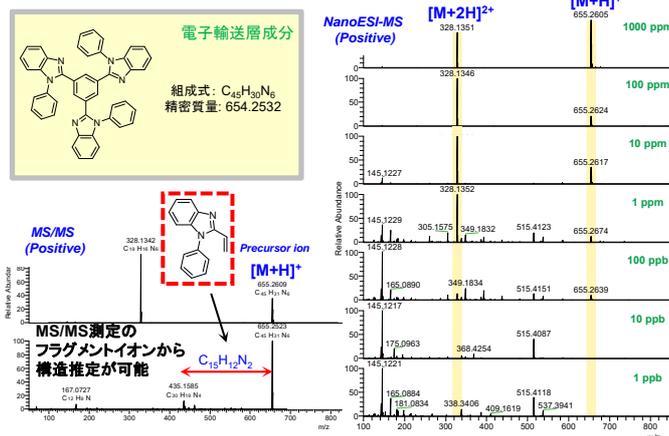
フラグメンテーションが生じやすく、本来のあるべきイオンを検出しているのか解釈が困難な場合がある。

抽出できる量が微量の場合、感度不足やコンタミが問題

⇒ ソフトなイオン化法で極微量成分を検出可能な質量分析手法が求められる。

## 感度の検討

### ◆ TPBi



検出下限値は、数十 ppb (測定溶液中濃度) であると推定される。  
⇒ 有機EL薄膜層の厚さ: 0.5 nmでも検出可能である。  
(ただし、イオン化効率により変動する可能性あり)

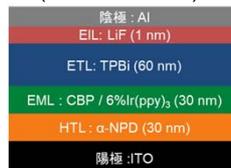
※ 密度 1 g/cm<sup>3</sup>, 抽出面積約 1 mm<sup>2</sup>と仮定した場合

## 有機ELテストパネルのLESA-NanoESI-MS

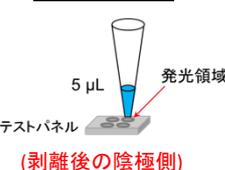
✓ デバイス詳細  
層構成: ITO /  $\alpha$ -NPD / CBP Ir(ppy)<sub>3</sub> / TPBi / LiF / Al (発光面積: 0.04 cm<sup>2</sup>)

✓ LESA測定条件  
抽出溶媒: アセトニトリル/IPA (0.05% 酢酸含)  
抽出溶媒量: 5  $\mu$ L

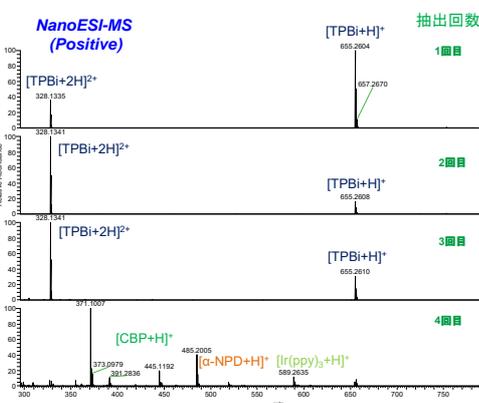
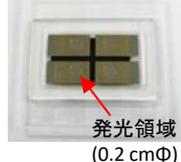
OLED層構成図 (横からの断面図)



LESAの模式図



OLEDサンプル外観



同じ場所を抽出することにより下層成分が抽出され、検出されたと推定

## NanoESI法およびLESAについて

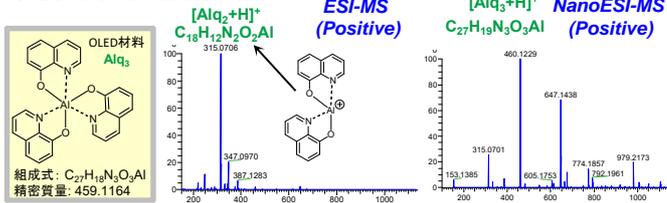
• ESI<sup>\*1</sup>  
高電圧 (4~5000V)  
加熱ガス (300~500°C)  
脱溶媒  
◆ ソフトなイオン化  
◆ 高極性成分が分析対象  
◆ 高分子量成分の分析が可能  
◆ 様々な分野で汎用

• LESA-NanoESI<sup>\*2</sup>  
蒸発するようにスプレーするため液玉が小さく、イオン化効率が高い  
◆ よりソフトなイオン化  
⇒ 金属錯体を検出できる!  
◆ 高感度  
⇒ 微量成分の構造解析ができる!

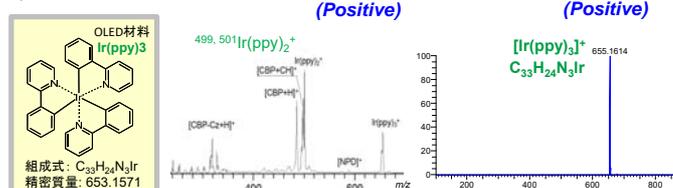
\*1 ESI: ElectroSpray Ionization \*2 LESA: Liquid Extraction Surface Analysis

## NanoESI法の検討

### ◆ ESI-MS vs NanoESI-MS



### ◆ TOF-SIMS vs NanoESI-MS



イオン化で解離し易い金属錯体の分子量イオンを検出可能!