[APPLICATION NOTE]

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

UPC²/MSによる有機発光ダイオード材料の分析

Michael D. Jones, Andrew Aubin, Peter J. Lee, and Tim Jenkins
Waters Corporation, Milford, MA, USA

アプリケーションの利点

- 原材料純度のプロファイリング改善に向けたアプローチ
- 既存の液体クロマトグラフィー技術と比較し分析時間が 1/10 に短縮
- 溶媒の消費量と廃棄処理にかかるコストの大幅な削減

  – HPLC で約 $1.91 vs UPC² で約 $0.05
- 順相系希釈液や OLED 分析に使用される抽出溶媒との相溶性

ウォーターズのソリューション

Waters® ACQUITY UPC²™ システム

ACQUITY UPC² カラムキット

ACQUITY UPC² PDA 検出器

ACQUITY® SQD

Empower™ 3 CDS ソフトウエア

キーワード

ACQUITY UPC²、超臨界流体クロマトグラフィー、ファインケミカル純度、特許権保護、安定性評価、劣化プロファイリング、PhOLED、OLED、$Ir(Fppy)_3$、不純物、リン光発光材料

はじめに

有機発光ダイオード（OLED）は、電流が印加された時、電子発光（エレクトロルミネセンス）を示す薄膜で、テレビ・携帯電話・コンピューターモニター・時計・ディスプレイ等、日常で見られる様々な電子機器に使用されています。OLED の継続的な開発と実用化は、次世代ディスプレイ技術を開発する企業とそのサプライヤーにとって大きな関心事です。

OLED に基づいたデバイス（特に青色リン光発光体）構築に用いられる原材料には最終製品の品質及び長寿命化のため高純度であることが要求されます。OLED 材料に関連した多くの知的財産があるため、高品質な OLED 原材料の製造は非常に大きな利益を生み出します。

知的財産は、OLED に基づいたデバイスのデバイスのコモディティ化（高付加価値商品の市場価値低下）を抑制し、高い生産コストを回避できない OLED 化学材料ビジネスのための強力な武器です。市場分析のレポートでは、OLED 市場は 2016 年までの今後 5 年間で 50 億ドルの市場へ成長すると予測されています。[1]

一般的に、OLED 材料は、種々の顕微鏡技術によって分析されます。興味深いことに、極わずかに LC ベースのメソッドが、OLED デバイスで使用されるリン光発光材料の安定性分析として技術論文で報告されていますが、公開されている分析法の殆どは30分以上の分析時間を必要としています。[2,3,4]

本アプリケーションノートでは、UltraPerformance Convergence Chromatography ™（UPC²）およびフォトダイオードアレイ（PDA）検出器と質量分析計を用いて、図1に示すようなイリジウム錯体染料 $Ir(Fppy)_3$ の迅速かつ選択的な純度分析メソッドを開発しました。$Ir(Fppy)_3$ は、OLED デバイスで使用する青色エレクトロルミネセンスの長寿命化に重要なリン光発光材料です。分析法の開発は、OLED デバイスの構造で用いられる汎用的な材料の共存下で検討しました。

UPC² メソッドの開発では、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）の主な移動相として液化炭酸ガス（CO_2）、共溶媒にはメタノールを使用し、目的成分である $[MX_3Y_3]$ 型有機金属錯体を溶出させます。

実験方法：

サンプル調製

基準標準溶液は、$Ir(Fppy)_3$ 標準品をテトラヒドロフランで希釈し、濃度が約 1.0 mg/mL になるように調製しました。

実用標準溶液は、$Ir(Fppy)_3$ 基準標準溶液をテトラヒドロフランで希釈し、濃度 0.1 mg/mL になるように調整しました。

分析条件

装置：	Waters ACQUITY UPC^2
カラム：	ACQUITY UPC^2 BEH 2-EP 3.0 × 100 mm, 1.7 µm
移動相 A：	CO_2
移動相 B：	2 g/L ギ酸アンモニウム含有メタノール
洗浄溶媒：	70:30 メタノール / イソプロパノール
分離モード：	グラジエント： 10 % → 25 %B (5 分)、 25 % (1 分間ホールド)
流量：	2.0 mL/ 分
圧力出口：	1885 psi
カラム温度：	60℃
サンプル温度：	室温
注入量：	2.0 µL
分析時間：	5 分
検出器：	ACQUITY UPC^2 PDA 3D チャンネル： 200 ～ 400 nm, 20 Hz 2D チャンネル： 258 nm @ 4.8 nm (500 ～ 600 nm 補正)
質量分析計：	ACQUITY SQD
MS 条件：	200~1200 Da 10,000 Da/ 秒, ES PosNeg
Make-up 流量：	なし
データシステム：	Empower3 CDS ソフトウェア

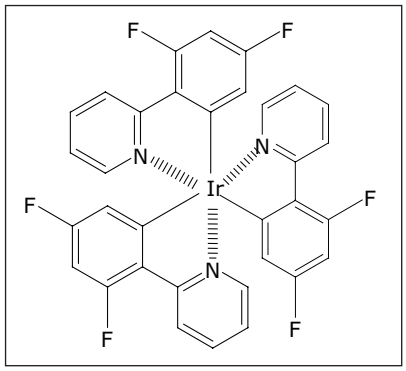


図1　トリス (2',4'-ジフルオロフェニル-2-ピリジン) イリジウム (Ⅲ) の化学構造。略称は $Ir(Fppy)_3$

結果および考察

分析法の開発

代表的な SFC システム構成では、MS 分析でイオン化効率を向上させるためにもう1台ポンプ（メイクアップポンプ）を用いてギ酸などの溶媒をポストカラムで混合します。従来の SFC におけるイオン化効率の不足は、イオン化に必要なプロトンを欠いた高流量の高比率液化炭酸に起因します。UPC^2 を使用するにあたって、メイクアップフローの必要性を検討しました。

この分析では、UPC^2 のシステム構成にイオン化促進のためのメイクアップポンプを必要としませんでした。UV 検出器の後ろでフローをスプリットして質量分析計に導入しました。スプリッターにはアップチャーチ社製ゼロボリュームの PEEK Tee を使用しました。そして、MS プローブのインレットまで I.D. 0.0025 インチ、長さ 30 cm の PEEK チューブを使い、CO_2 の超臨界状態を維持するための十分な背圧をかけました。

メソッド開発の過程において、まず初めに 3 種類の ACQUITY UPC^2 カラムの選択性の違いを調査しました。用いたカラムは、UPC^2 用に設計された UPC^2 BEH、UPC^2 BEH 2- エチルピリジン (2-EP)、UPC^2 CSH フルオロフェニルです。劣化した $Ir(Fppy)_3$ をサンプルとし、5 分間のグラジエントメソッドで迅速スクリーニングを行いました。

図 2 と図 3 に示すように、このメソッド開発計画とシステム構成の下では、BEH 2-EP で 7 つの未知不純物を分離するための最も適した選択性と良好なピーク形状が得られました。図 2 および図 3 の挿入図はピークの同定に使用されたスペクトルです。図 3 に示すように、MS のデータでは 1 ～ 2 分の間で微量不純物のピークを検出しています。MS によりこれら微量不純物を検出することでスペクトル情報が得られ、そのピークが目的成分なのかそれとも関連化合物なのかの推定が容易になります。

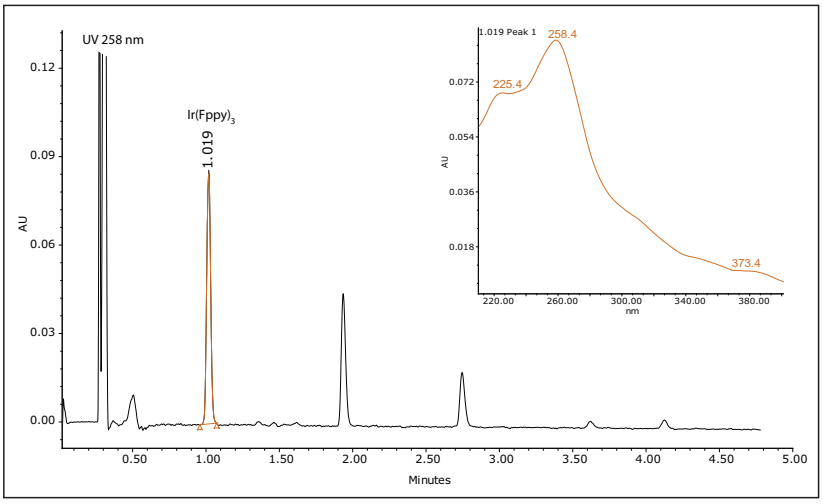


図2　UV 258 nm検出での劣化した Ir(Fppy)$_3$ サンプル中の Ir(Fppy)$_3$ および不純物のクロマトグラム（500～600 nm補正）。ピークは、Ir(Fppy)$_3$であると同定されました。挿入図は、極大吸収（258 nm）を示す Ir(Fppy)$_3$ のUVスペクトル

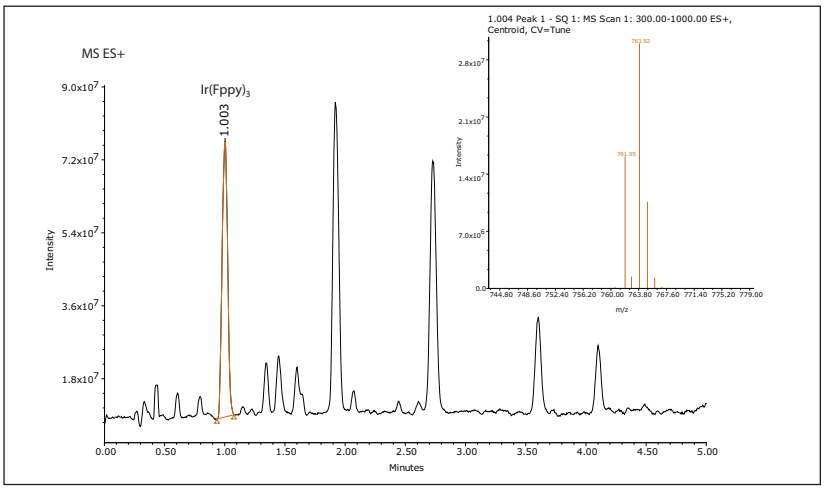


図3　MS ESI+検出での劣化した Ir(Fppy)$_3$ サンプル中の Ir(Fppy)$_3$ および不純物のトータルイオンクロマトグラム（TIC）。ピークは、Ir(Fppy)$_3$であると同定されました。挿入図はベースピークイオンが m/z763.9 を示す MSスペクトル

不純物の同定

UV および MS で検出されたピークのスペクトル情報は、Empower3 ソフトウェアの 3D データチャンネルから抽出したものです。Empower3 では、対象化合物の UV ピークから MS スペクトル抽出までを 1 画面で実行でき、効率的なデータのレビューを行えます。

得られたクロマトグラフから、ブランク注入のピークを差し引くと、合計 7 つの不純物ピークが見つかりました。保持時間および UV スペクトル、MS スペクトルを表 1 に示します。7 つの不純物のうち 3 つ（RT 1.360 分、RT 1.463 分、RT 1.619 分）は、Ir(Fppy)$_3$ リン光発光材料と類似した UV スペクトル形状を観測しました。7 つのピークの MS スペクトル解析結果は、Ir(Fppy)$_3$ リン光発光材料との明らかな違いを示しました。

図 3 に見られるように、Ir(Fppy)$_3$ の MS スペクトルは、特異的な同位体比を持っています。7 つの不純物ピークは、全て Ir(Fppy)$_3$ リン光発光材料と類似した同位体イオン比率を持っていました。後方に溶出する 4 ピークのうち 3 つでは ESI- でのイオン化を確認できました。ネガティブイオンの情報は、精密質量測定による不純物に焦点を当てたさらなる特性解析に役立ちます。

ノミナル質量測定結果から未知不純物の特性解析を行うことは、一般的には望ましくありませんが、この実験中に観測された不純物は、親化合物の $Ir(Fppy)_3$ と同位体パターンが類似していました。MS の測定結果に基づいて、保持時間 1.94 分のピークは $Ir(Fppy)_3$ の配位異性体 (facial/maridional) と推定しました。保持時間が 1.360 分、1.463 分、1.619 分と 2.75 分の未知ピークは、フルオロフェニルのベンゼン環上のフッ素原子が 1 つ脱離したことを表しています。保持時間 3.622 分の未知ピークは、フルオロフェニルのベンゼン環のフッ素原子が 2 つ脱離していることを示しています。図 4 に示されるように、4.12 分に溶出されるピークの構造を推定するためには、MS/MS と精密質量測定によるさらなる詳細な測定、解析を必要とします。

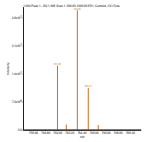
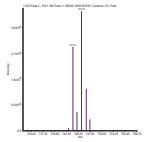
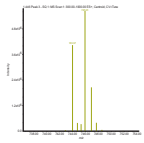
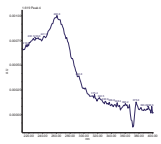
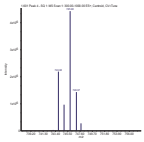
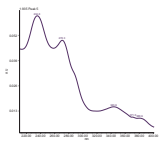
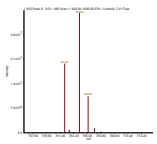
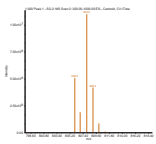
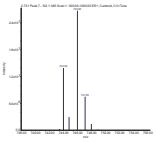
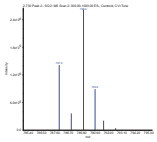
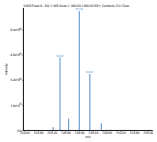
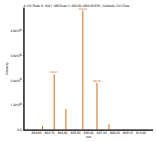
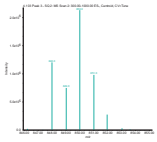
Retention Time		UV Spectra	MS ES+ Spectra	MS ES- Spectra
$Ir(Fppy)_3$ RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	 1.11 分 258.4 nm 763.9 N/A			N/A
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	1.36 分 262.0 nm 745.9 N/A			N/A
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	1.46 分 260.8 nm 745.9 N/A			N/A
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	1.62 分 260.8 nm 763.9 N/A			N/A
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	1.94 分 234.8 nm 763.9 808.0			
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	2.75 分 236.0 nm 746.0 789.9			
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	3.62 分 237.2 nm 727.9 N/A			N/A
RT λmax ES+ *m/z* ES- *m/z*	4.12 分 238.4 nm 806.0 850.0			

表1　保持時間の表および、観測されたUVスペクトル、MS ES+スペクトル、MS ES-スペクトル。MSスペクトルプロファイルでは似通った同位体パターンが確認できました。UVスペクトルと組み合わせることで未知ピークが $Ir(Fppy)_3$ の類縁化合物であると結論づけました。

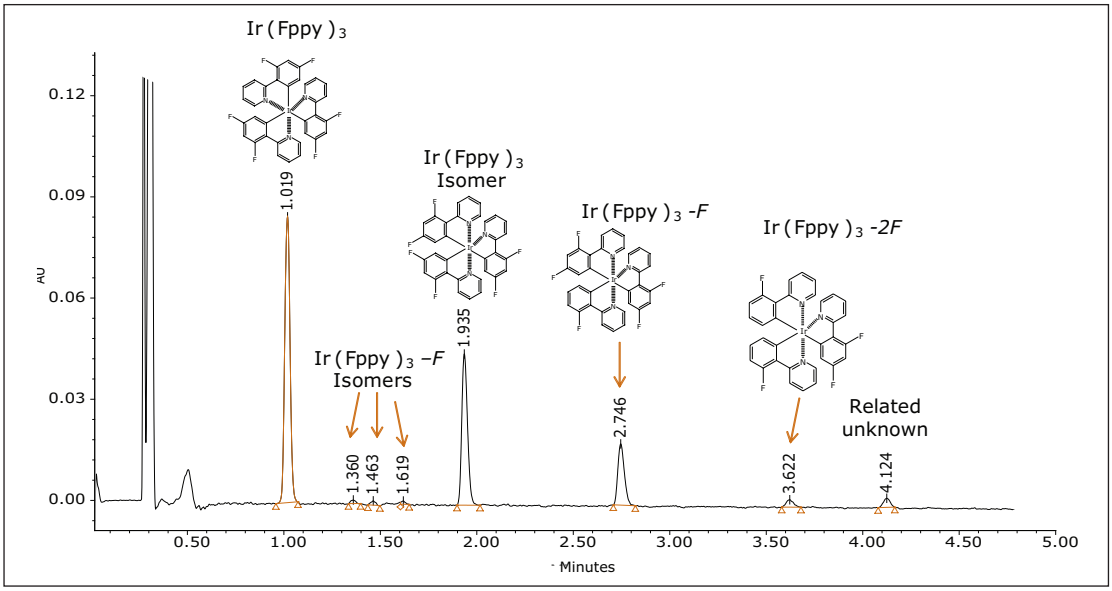


図4　Ir(Fppy)$_3$リン光発光材料サンプルから見つかった未知不純物の推定構造

分離条件検討

OLED デバイスに使用される他の主要な汎用的な材料との混合物を用いて、分析法を検討しました。混合試料は、Ir(Fppy)$_3$ リン光発光材料、ホール輸送材料（α-NHP）、ホスト材料（TCTA）、及び電子輸送材料 (Alq$_3$) です。混合試料を分析した結果、このメソッドにおいて Ir[Fppy]$_3$ リン光発光材料と重なることなく 3 つの成分すべてを分離して検出することができました。メソッド再現性評価のために注入回数 n=5 で得られた結果を図 5 に示します。

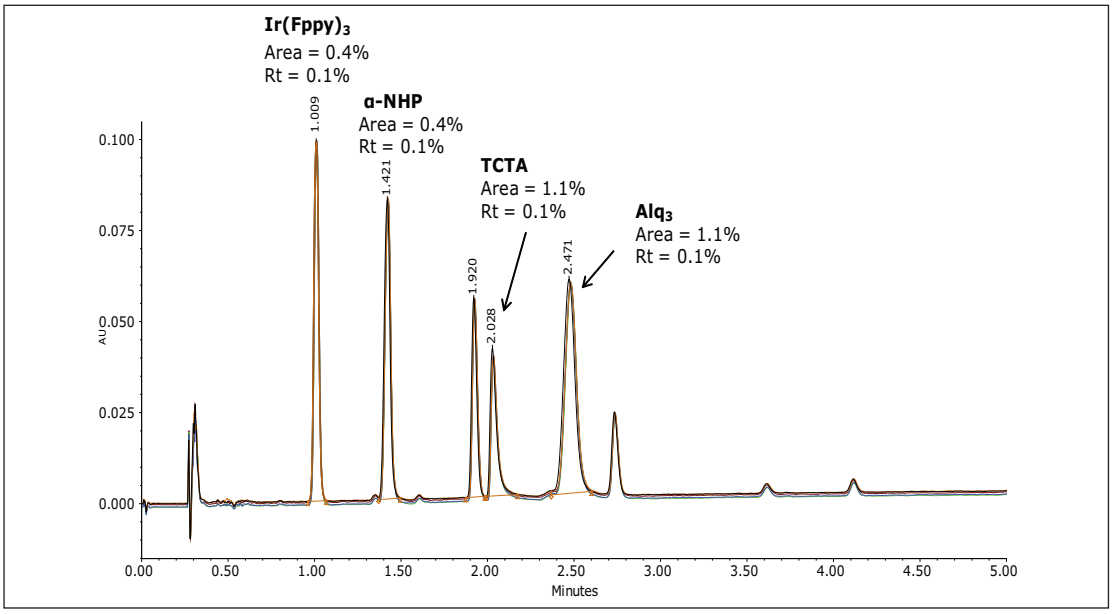


図5　メソッドの分離特性とシステム精度の確認。OLEDデバイスで汎用的に用いられる成分の混合物の重ね書きクロマトグラム（n=5）。保持時間とピーク面積の%RSDは、主要な各ピークの上に記しています。不純物のピークはIr(Fppy)$_3$の関連化合物です。

結論

$Ir(Fppy)_3$ リン光発光材料の純度分析および、長期安定性をモニターするためのアプローチとして 5 分間の UPC^2/MS 迅速分析メソッドを開発しました。ACQUITY SQD によって提供される MS のデータは、ACQUITY SQD による MS データから未知の不純物ピークのうち 3 つについての特性解析を容易に行うことができました。UPC^2 によるアプローチは、分析の際、100% 有機溶媒を使用する既存の LC/MS に比べ、分析時間を 1/10 に短縮し、溶媒の消費量と廃棄量を大幅に削減します。UPC^2 の高い選択性と比類のない分離特性は化学材料製造に関わる研究者が青色発光体有機発光ダイオードをより理解し、コントロールするための助力になり、より良質の OLED 製品の開発や知的財産の保護に結びつきます。

参考文献

1. Bcc Research Market Report SMC069B, “Organic Light Emitting Diodes (OLEDs): Technologies and Global Markets” July 2011
2. Sivasubramaniam et al, “Investigation of FIrpic in PhOLEDs via LC/MS Technique”, Cent. Eur. J. Chemistry, 7(4), (2009), 836-845
3. Baranoff *et al*, “Sublimation Not an Innocent Technique: A Case of Bis-Cyclometalated Iridium Emoitter for OLED”, Inorg. Chem, 47, (2008), 6575-6577
4. Kondakov, D., Lenhart, W., and Nichols, W., “Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products”, J. Appl. Physics, 101, 024512, (2007)

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.co.jp
東京本社 〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12第 5 小池ビル TEL 03-3471-7191 FAX 03-3471-7118
大阪支社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-10 サムティ新大阪フロントビル11F TEL 06-6304-8888 FAX 06-6300-1734
ショールーム 東京 大阪
テクニカルセンター 東京 大阪 名古屋 福岡 札幌

Waters および ACQUITY は Waters Corporationの登録商標です。
UltraPerformance Convergence Chromatography、UPC^2、ACQUITY UPC^2、Empower および The Science of What's Possible は Waters Corporationの商標です。
その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。

©2012 Waters Corporation. Printed in Japan. 2012年09月 20004305JA PDF