

熱分解-GC/MS を用いた UV 硬化材料の 品質管理におけるデータ解析法の検討

著者

穂坂 明彦
中村 貞夫
橋北 直人

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

熱分解-GC/MS により得られた UV 硬化材料のパイログラムから、不純物含有の有無を判別するためのデータ解析法を検討しました。解析法には Volcano プロットを用いる方法の他に、ユーザーライブラリを用いた方法も検討しました。いずれの方法も、迅速に不純物の含有を判別する解析法として有用でした。

はじめに

半導体製造工程などで使用される UV 硬化材料は、近年の半導体材料の高性能化に伴い厳格な不純物管理が求められます。熱分解 (Py)-GC/MS は煩雑な試料の前処理を必要とせず、高分子の微細な構造情報を得ることができる分析法であることが知られており、微量の不純物の混入を監視する必要がある UV 硬化材料の品質管理においても有効であると考えられます。しかし、UV 硬化材料は低分子から高分子までを含む多種の化合物からなる複雑な混合物であり、そのパイログラムは数百以上のピークが検出される複雑なものとなります。こういった複雑なパイログラムから、微量の不純物の有無を判別するためのデータ解析は煩雑な作業となりがちです。一方で、品質管理の現場においては、日々複数の試料の検査が必要とされるために、迅速に検査試料の良否を判別することが必要とされます。本ノートでは、UV 硬化材料を Py-GC/MS により得たパイログラムから、不純物の含有を迅速に判定するためのデータ解析法として、Volcano プロットを用いた解析法の他に 2 種類のユーザーライブラリを用いる解析法を検討しました。

実験方法

試料

測定試料には市販のジェルネイル用の UV 硬化材料を UV 標準試料として使い、この約 300 μg を試料カップに採取し、550 $^{\circ}\text{C}$ におけるシングルショット法により測定を行いました。また、不純物が混入したことを仮想して、生産量の多い 11 種類の汎用ポリマーの混合試料 (MPs-SiO₂-L、フロンティア・ラボ社製) を不純物試料として使い、この約 100 ~ 400 μg (UV 硬化材料に対して各ポリマーの濃度は約 0.1 ~ 3 % に相当) を添加した UV 硬化材料 (検査試料) についても測定を行いました。MPs-SiO₂-L に含まれるポリマー種を表 1 に示します。

表 1. MPs-SiO₂-L に含まれるポリマー種

ポリマー名称	略号
ポリエチレン	PE
ポリプロピレン	PP
ポリスチレン	PS
ABS	ABS
SBR	SBR
ポリメタクリル酸メチル	PMMA
ポリカーボネート	PC
ポリ塩化ビニル	PVC
ポリエチレンテレフタレート	PET
ナイロン 6	N6
ナイロン 66	N66

装置

測定には、加熱炉型熱分解装置 (EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製) を GC/MS (5977C Inert Plus MSD、アジレント社製) のスプリット/スプリットレス注入口に直結した Py-GC/MS システムを用いました。また、データ解析用ソフトウェアには Volcano プロットの作成に Mass Profiler Professional (同社製) を使い、自動ピーク検出とライブラリの作成および検索には Unknowns Analysis (同社製) を用いました。

結果と考察

不純物試料のパイログラムを図 1 (a) に示します。含有される各ポリマーの熱分解生成物が観測されます。図 1 (b) には UV 標準試料のパイログラムを示しますが、UV 硬化材料の構成成分である、各種のアクリル化合物やイソシアネート化合物をはじめとして多数のピークが検出されています。図 1 (c) には UV 標準試料に不純物試料を添加した検査試料のパイログラムを示しますが、UV 標準試料と酷似したパイログラムが得られました。検査試料には図 1 (a) と同等量の不純物試料が含まれているため、UV 硬化材料の構成成分に由来するピークの外に、図 1 (a) で検出された各種のポリマーに由来するピークが検出されているはずですが。

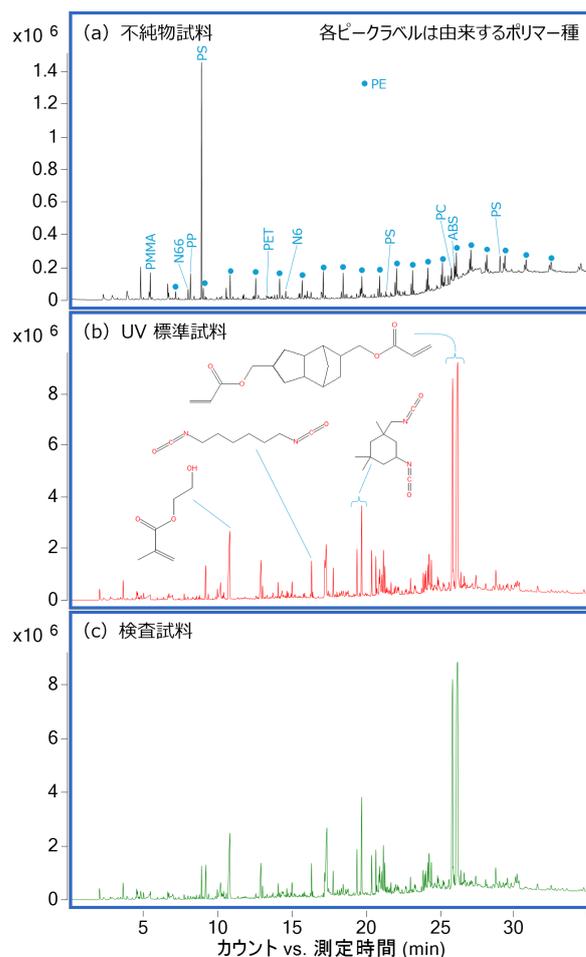


図 1. 各試料のパイログラム

そこで、UV 標準試料と検査試料のピログラムを拡大して比較したところ、不純物として添加したポリマーに由来するピークをいくつか確認することができました。一例として、PP の熱分解生成物である 2,4-ジメチル-1-ヘプテンと PS 熱分解生成物であるスチレンのピークの有無が確認できる部分を図 2 に示します。

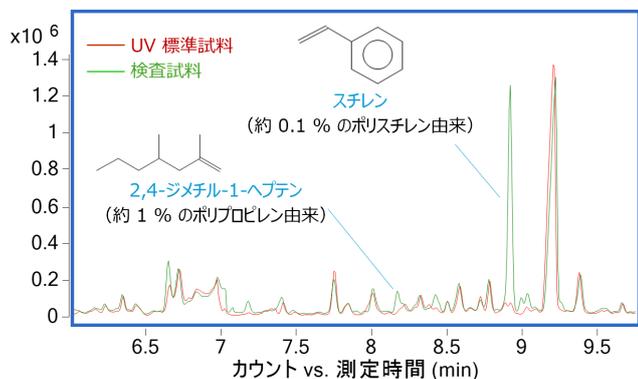


図 2. UV 標準試料と検査試料のピログラムの比較

ここで示した例のように、微量に混入した不純物は、多数の他のピークが混在する中の微小なピークとして検出されるため、目視によるピログラムの比較によって不純物の有無を判別することは、非常に煩雑な解析であることがわかります。そのため、多数の検体の品質管理を行うためには、ピークの検出（積分）やマススペクトルの抽出および各ピークの評価について、ソフトウェアを用いて半自動で行うことが実用的には不可欠であるといえます。そこで次の 3 法について検討を行いました。

3.1. Volcano プロットによる解析法：UV 標準試料を n=3 で測定した結果に対して、別途 n=2 で測定した UV 標準試料と検査試料のピログラムを比較対象としてそれぞれ Volcano プロットを作成しました。その結果を図 3 に示します。(a) UV 標準試料では、P 値が 0.05 以下でかつ 2 倍以上のピーク強度差を示す化合物は確認されませんでした。が、(b) 検査試料では上の条件を満たす化合物が 50 以上抽出され、検査試料に特徴的な化合物が多数存在することが示されました。

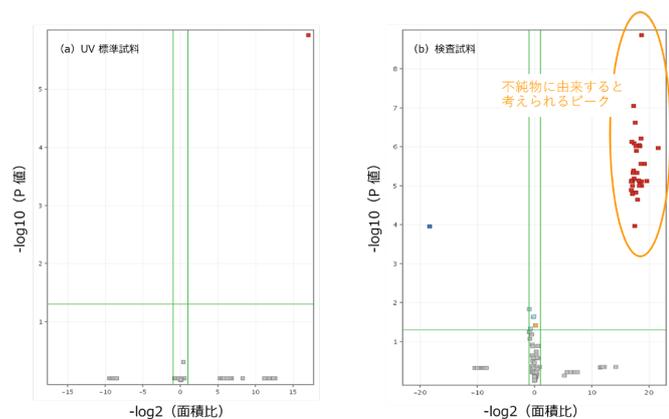


図 3. Volcano Plot による不純物ピークの確認

3.2. ユーザーライブラリを用いた解析法 1（不純物候補化合物がある場合）：不純物試料のピログラムを測定し、検出された主要ピーク約 250 本のマススペクトルを登録したライブラリ（不純物ライブラリ）を作成しました。ライブラリは Unknowns Analysis ソフトウェアのマススペクトルのエクスポート機能を使用することで、数分の作業で作成が可能でした。UV 標準試料および検査試料のピログラムについてこのライブラリを用いた検索を行いました。ヒットした化合物の特徴的なイオンの抽出イオンクロマトグラム (EIC) を全イオン電流クロマトグラム (TICC) に重ねて図 4 に示します。UV 標準試料では 7 本のピークが一致ファクタ 70 以上でヒットしました。これらの化合物は、UV 標準試料と不純物試料に共通する化合物であるといえます。一方、検査試料では 30 本のピークがヒットし、UV 標準試料では検出されていないピークの存在が多数確認され、不純物の混入が示唆されました。

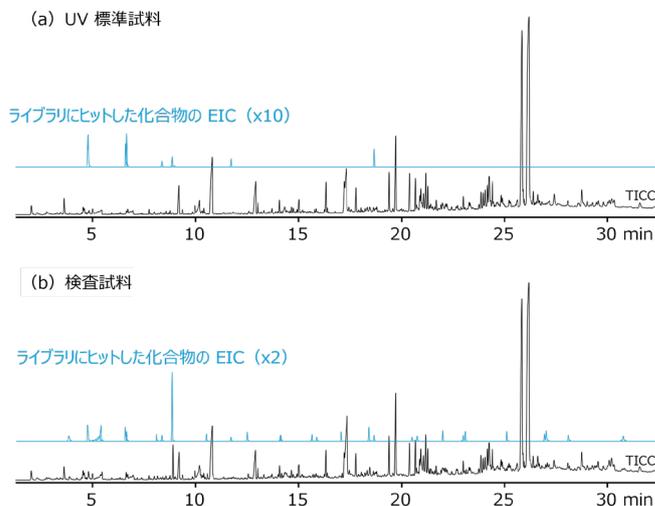


図 4. 不純物ライブラリによる各試料のピログラムの検索結果の比較

3.3. ユーザーライブラリを用いた解析法 2（不純物候補化合物が無い場合）：Unknowns Analysis ソフトウェアのマススペクトルのエクスポート機能を用いて、UV 標準試料のパイログラム上に検出された約 1,000 本のピークのマススペクトルを登録したライブラリ（UV 硬化材料ライブラリ）を作成しました。さらにこのライブラリを用いて、UV 標準試料および検査試料のパイログラムについて検索を行いました。ヒットしなかった化合物の特徴的なイオンの EIC を TICC に重ねて図 5 に示します。UV 標準試料では、ヒットしなかったピークは 3 本でしたが検査試料では 27 本であり、UV 標準試料では検出されていないピークの存在が多数確認され、不純物の混入が示唆されました。

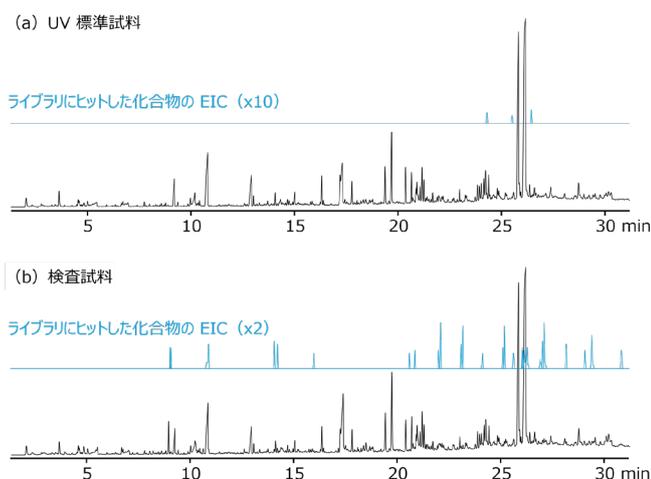


図 5. UV 硬化材料ライブラリによる各試料のパイログラムの検索結果の比較

まとめ

いずれの解析法においても、簡便なソフトウェア操作により数分以内に不純物の混入の判別をすることができました。なお、混入した化合物の種類や濃度によっては判定を誤る可能性も考えられます。品質管理に求められる精度に応じて、解析法を選択するとともに、複数の解析法を補完的に使用することが必要と考えられます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-001175

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, September 18, 2024

5994-7814JAJP