

熱分解-GC/MS による UV 硬化材料中に混入した ポリマー不純物の特定 MassHunter ソフトウェアによる解析例

著者

橋北 直人

穂坂 明彦

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

半導体製造工程をはじめとして使用される 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ています。本アプリケーションノートでは、不純物として 10 種類のポリマーを添加した UV 硬化材料を熱分解-GC/MS を用いて測定し、各ポリマーに特徴的な熱分解生成物の検出を試みました。MassHunter 解析ソフトウェアを用いることで、UV 硬化材料中に混入した不純物の有無を簡便に判別できました。

1. はじめに

UV 硬化材料は紫外線照射により光重合反応が起こり、液体から固体となる樹脂材料です。半導体プロセスなどの工業利用のほか、歯科治療用のレジン、化粧品などにも使用される身近な材料です。UV 硬化材料はモノマーやプレポリマーのほか、光重合開始剤、希釈剤、添加剤からなる複雑な混合物であり、UV 硬化材料中に混入した不純物の解析もまた複雑です。混入物がポリマーの場合、熱分解させることで複数の熱分解物が生成し、不純物の特定がより難しくなります。

本アプリケーションノートでは UV 硬化材料に複数種のポリマー不純物が混入したことを想定し、混入物の特定を行いました。測定には熱分解-GC/MS を使用し、解析には MassHunter ソフトウェアを用いました。

2. 実験方法

装置

加熱炉型熱分解装置を GC/MS のスプリット/スプリットレス注入口に直結して用いました。

分析条件

(熱分解装置：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D)

熱分解温度 : 550 °C

PY-GC インターフェース温度 : 300 °C

(GC : Agilent 8890)

カラム : HP-5ms UI (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm)

(部品番号 : 19091S-433UI)

カラム流量 : 1 ml/min (定流量モード)

スプリット比 : 1/20

注入口温度 : 300 °C

オープン温度 : 40 °C - 20 °C /min - 300 °C (7 min)

(Total 20 min)

(MS : Agilent 5977B Inert Plus、シングル四重極)

イオン源温度 : 230 °C

イオン化法 : EI (etune)

四重極 : 150 °C

測定モード : スキャン

スキャン範囲 : m/z 40-400

スレッシュホールド : 10

ゲイン係数 : 1

試料

UV 硬化材料にはウレタンアクリレート系の市販のジェルネイル材料を使用しました。添加する不純物として、マイクロプラスチック校正標準試料(フロンティア・ラボ株式会社製)を使用し、そのうち環境中に混入しやすい 10 種類のポリマーを対象としました。

3. 結果と考察

評価方法

各ポリマーに特徴的な熱分解生成物を 1 つ決定し、それらを不純物添加した UV 硬化材料中から検出することを試みました。表 1 に熱分解生成物の情報や、およそのポリマー添加濃度を示します。^[1]

図 1 に UV 硬化材料のみ(無添加品)と、UV 硬化材料にポリマー不純物を添加した試料(添加品)の拡大トータルイオンクロマトグラム(TIC)および、m/z=91 の選択イオンクロマトグラム(EIC)を示します。TIC 上では、差異を見つけることは困難でしたが、PS の熱分解生成物であるスチレン三量体に着目すると、添加品の EIC (m/z=91) の 13.58 min にスチレン三量体の検出が確認されました。

表 1. 添加したポリマー不純物の情報^[1]

ポリマー名	略称	熱分解生成物	m/z	およその添加量[ppm]
ポリメタクリル酸メチル	PMMA	Methyl methacrylate	69	7.4
ナイロン 66	N-66	Cyclopentanone	84	22
ポリプロピレン	PP	2,4-Dimethyl-1-heptene	70	46.4
ポリエチレンテレフタレート	PET	Benzoic acid	121	17.9
ポリ塩化ビニル	PVC	Naphthalene	128	56.3
ナイロン 6	N-6	Caprolactam	113	6.4
アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂	ABS	2-methylene-4-phenylbutanenitrile	91	15.1
ポリエチレン	PE	1,20-Heneicosadiene	96	188.4
ポリカーボネート	PC	Bisphenol A	213	3.5
ポリスチレン	PS	Styrene trimer	91	5.5

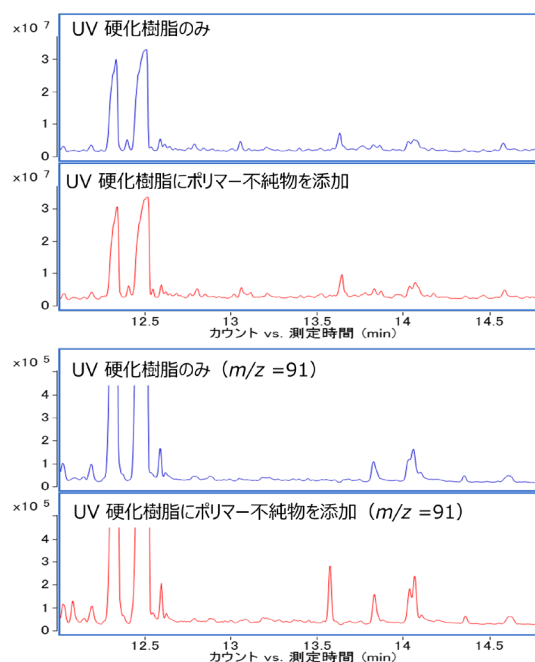


図 1. UV 硬化材料にポリマー不純物を添加した際の TIC(上) と m/z=91 の EIC(下)

このように、ターゲットとなるピークを決めて探すことで、各ポリマーの熱分解生成物の混入の有無を確認することができます。しかし、ピークを1つずつ探すのは多くの手間と時間を要します。

MassHunterの標準機能を用いることで、簡単かつ迅速に不純物を探し出すことができます。ここでは次の順に紹介します。

1. 不純物ライブラリ作成
2. ライブラリ検索
3. 化合物クロマトグラムの一覧表示

3-1. 不純物ライブラリの作成

最初に、マイクロプラスチック校正標準試料を測定し、各ポリマーの熱分解生成物の情報を登録した不純物ライブラリを作成しました。(図2)

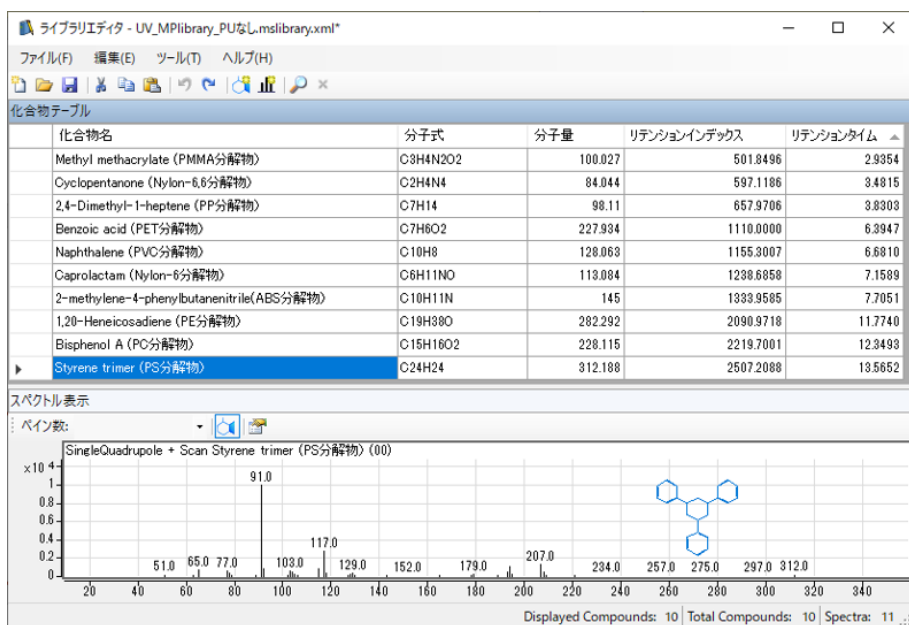


図2. ライブラリ編集機能により作成した不純物ライブラリ (Styrene trimerの構造は複数あるが、ここでは便宜上1,3,5-triphenylcyclohexaneの構造式を採用する)

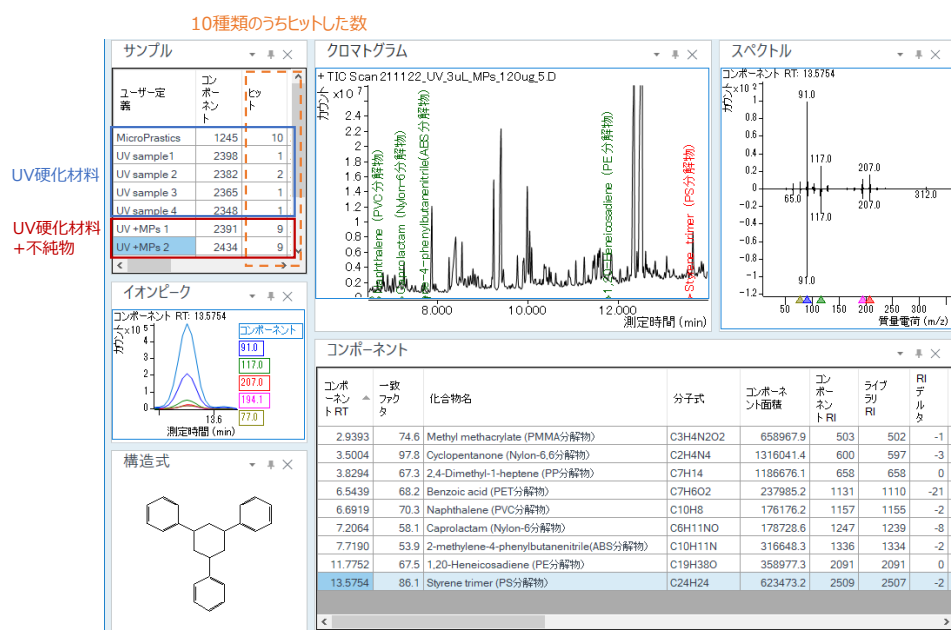


図3. 不純物ライブラリによる化合物検索結果

3-2. ライブラリ検索

不純物ライブラリを用いて化合物検索した結果を図3に示します。添加品からは、10種類のポリマー熱分解生成物のうち、9種類を検出することができました。N-66は添加品と無添加品の両方に検出されたため、もとの硬化樹脂に含まれていたと考えられます。

ピークの検出には、重なりが生じていても個々のピークを抽出することができるデコンボリューション機能を使用しました。

3-3. 化合物クロマトグラムの一覧表示

化合物クロマトグラムの一覧は、サンプルごと、化合物毎にピークを一覧表示する機能です。図4に示すのは、上2段が無添加品、下2段が添加品についての各熱分解生成物の定量イオンです。添加品のみ、PMMA、PP、PVC、PSの熱分解生成物が検出されていることがわかります。

4. まとめ

UV硬化材料にポリマー不純物が混入したことを想定し、混入物の特定を行いました。ポリマー10種類をUV硬化材料に添加し、各ポリマーに特徴的な熱分解生成物の検出を試みました。MassHunterソフトウェアを用いて熱分解生成物の情報を予め登録したライブラリを作成し、ライブラリ検索をすることで、簡単に不純物を探し出すことができました。

5. 参考文献

1. M. Matsueda et al, J. Anal. Appl. Pyrolysis 154 (2021) 104993.

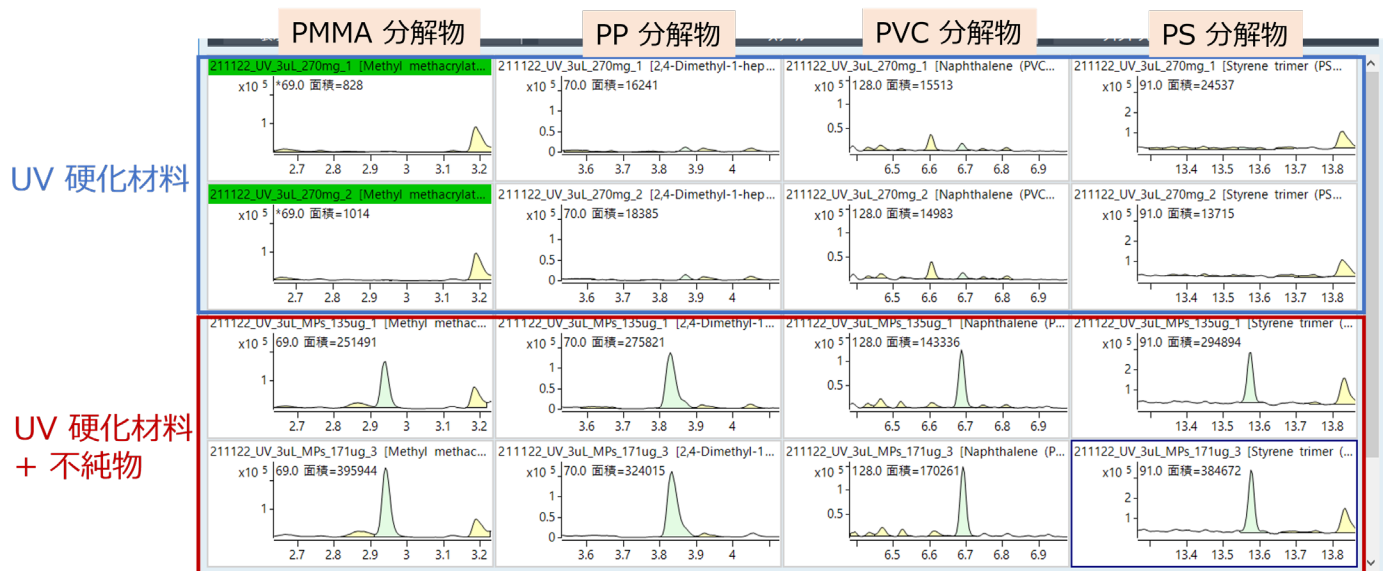


図4. 化合物クロマトグラムの一覧表示結果

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おりません。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。

DE13631418

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, October 24, 2022

5994-5479JAJP