

ピンポイント濃縮/顕微FT-IR、MALDI-MSによる微量添加剤分析

有機分析化学研究部 森脇 博文
野田明日香

1. はじめに

デバイスの高性能、小型化に伴い、構成材料の微小化、軽量化が進んでおり、材料分析においても試料のサイズ、重量は微小かつ微量になりつつある。そのため、適用可能な分析手法が限られることが多いが、その中で顕微FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR) は、比較的よく用いられる手法である。その前処理方法の一つとして、微量有機物を効率よく回収する方法にピンポイント濃縮法がある¹⁾。最近では、フッ素樹脂がコーティングされたポリエステルフィルムを用いてEDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX) 測定を実施した事例²⁾などがあるように、ピンポイント濃縮に用いるプレート、分析に用いる手法との組み合わせは、それぞれの目的に応じて多様化している。

弊社では、シリコン基板の表面を撥水加工処理したものをピンポイント濃縮用のプレートとして使用しており、顕微FT-IRを中心に適用してきた。

本稿では、このピンポイント濃縮法をMALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Mass Spectrometry : MALDI-MS) 測定に適用し、これまでに実施してきた顕微FT-IR、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) と組み合わせた分析事例を紹介する。

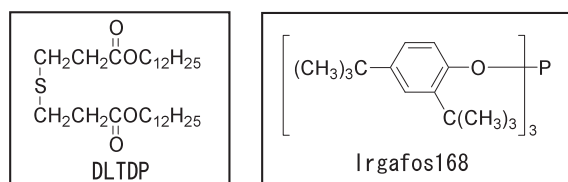
2. 分析例

2. 1 微小高分子片中の添加剤分析

一般的に高分子材料の添加剤分析を行う際、添加剤を

回収するために有機溶媒で抽出 (ソックスレー抽出など) を行う。一方、数100 μm サイズ (数 μg) の微小試料片から添加剤を抽出する場合は、ピンポイント濃縮プレート上で直接溶媒抽出 (溶液スポット抽出法) を行い、抽出液をその場で濃縮し、測定する手順で分析を行っている。その手順の一連の流れを図1に示す。

実際に約200 μm 角のポリプロピレン (PP) (約1 μg) の添加剤分析の事例を紹介する。プレート上でPP片をクロロホルムで抽出し、抽出液の濃縮スポットについて、顕微FT-IR、EPMAならびにMALDI-MS (マトリックス試薬 : Dithranol) 測定を行った。顕微FT-IRよりエステル結合など官能基、EPMAよりS、Pなど添加剤由来の元素に関する情報が得られ、図2のMALDI-MS測定のマスペクトルより、添加剤に関する分子量情報を得ることができた。これらにより、下記2成分のngオーダーの添加剤をそれぞれ同定することができた。



2. 2 実装後のはんだフラックス中の添加剤分析

実装後のはんだフラックス残渣は、はんだ表面を覆うように存在している。このフラックス残渣中にわずかに存在している添加剤等の成分により、長期的な使用においては金属腐食などの問題が生じる可能性がある。この観点から、添加剤の定性、定量分析は電子機器の信頼性確保のために重要である³⁾。

長期使用後のパソコン基板から採取したフラックス残渣中の添加剤を調べるために、熱分解GC/MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometer : GC/MS) と、ピンポイント濃縮 / MALDI-MS測定を行った分析事例を紹介する。

まず、フラックス残渣のTMAH (Tetramethyl ammonium Hydroxide : TMAH) 添加型熱分解GC/MS測定を行った。本手法では、下記スキームに示すようにエステル結合が分解してメチルエステル化、また一部水酸基もメチルエーテ

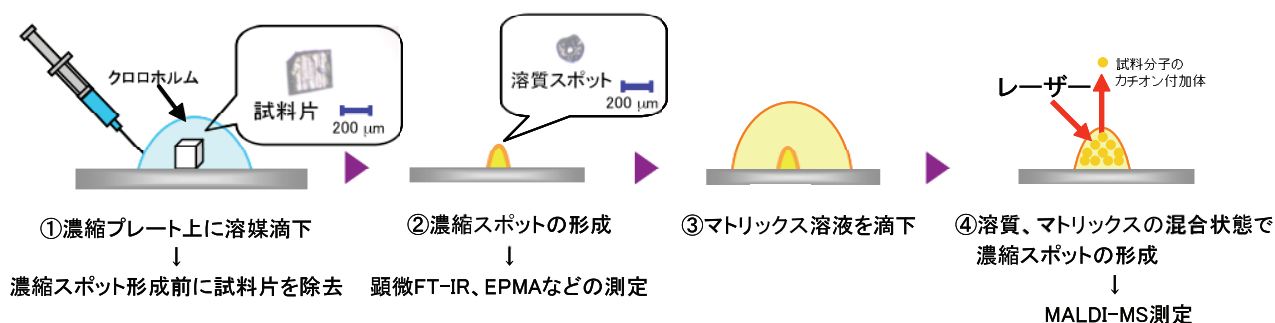


図1 溶液スポット抽出～各種測定までの手順

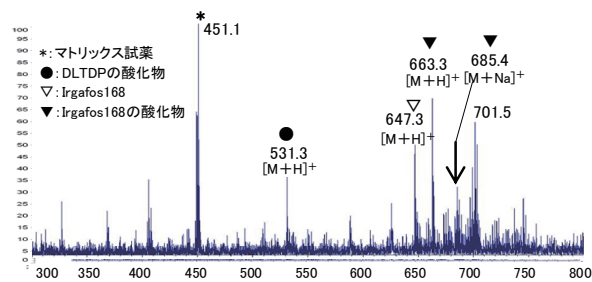


図2 微小PP片一溶液スポット抽出物のMALDI-MS測定によるマススペクトル

ルとなる⁴⁾。測定結果より、ロジンの構成成分であるデヒドロアピエチン酸や、活性剤と推定されるグルタル酸などが推定された。さらに、パルミチン酸などの脂肪酸と、グリセリンの存在も推定され、チキソ剤としてグリセリドが存在していると考えられた。

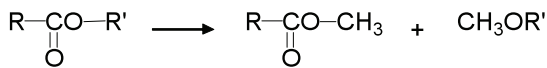


図3に示すように、微量のフラックス残渣をピンポイント濃縮プレートに回収し、その上にマトリックス溶液を滴下して、フラックス残渣とマトリックスの混合した状態で濃縮スポットを形成し、MALDI-MS測定を行った。得られたマススペクトルを図4に示した。

マススペクトル上で、 m/z 829にNa付加イオンが観測され、分子量が806であることがわかる。前述のTMAH



図3 フラックス残渣のピンポイント濃縮手順

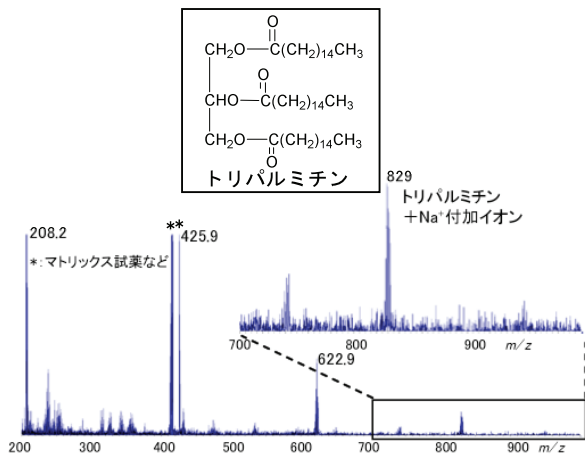


図4 フラックス残渣の濃縮スポットのMALDI-MS測定によるマススペクトル

添加型熱分解GC/MS測定の結果と併せると、トリパルミチンが存在すると推定された。

3. おわりに

本稿では、ピンポイント濃縮/MALDI-MS分析を用いた、微小試料の添加剤分析事例を中心に紹介した。本手法は、これまでGC/MS等で検出困難であった比較的高い分子量の添加剤の分析に有効である。さらに、広い面積にごく薄く存在している有機物を溶媒で洗浄回収し、小さなスポットに濃縮することで各種スペクトル測定を可能にすることができるという特長も有するため、洗浄後のガラス表面に残存している微量の洗浄剤残渣(界面活性剤)の分析などにも活用できる⁵⁾。

今後は、(1)プレート上で抽出を行う「溶液スポット抽出法」を応用し、極性の異なる溶媒を用いて順次抽出する方法の検討、(2)HPLC自動分取とピンポイント濃縮プレートの組み合わせによる高感度分析手法の開発などを行い、更なる微小・微量な試料の有機組成分析を充実させていきたいと考えている。

4. 参考文献

- 1) M Ikeda・H Uchimura, *Applied Spectroscopy*, **46**, 1431(1992)
- 2) 大野ひとみ・内原博・坂東篤・辻田幸右, 第44回X線分析討論会 講演要旨集, p63(2008)
- 3) 高橋義之, *電子材料*, **1**, 153(2010)
- 4) J.M.Challinor, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 323(1989)
- 5) 荻野純一, *産業洗浄*, **8**, 18(2011)



■森脇 博文 (もりわき ひろふみ)
有機分析化学研究部
有機分析化学第1研究室
研究員
略歴: 1991年入社
趣味: サッカー



■野田 明日香 (のだ あすか)
有機分析化学研究部
有機分析化学第1研究室
研究員
略歴: 2002年入社
趣味: ドライブ (助手席)