

ANALYTICAL NEWS

JEOL

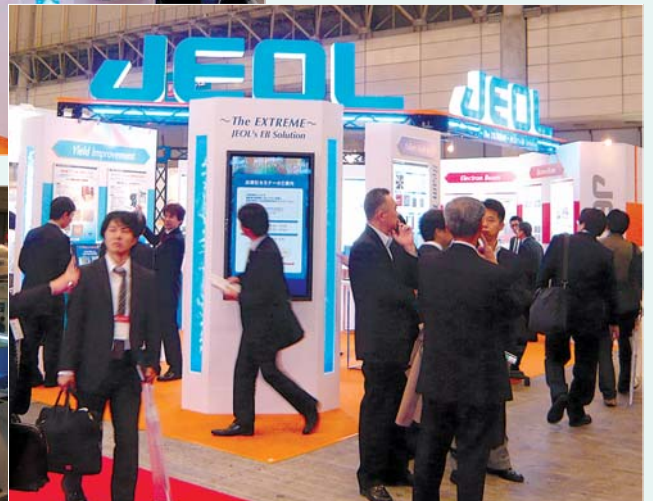
No.082

日本電子株式会社



- トピックス
- アプリケーションノート
固体NMRプローブ ^{19}F MAS Probe
- 新製品紹介
断面試料作製装置 IB-09010CP
クライオイオンポリッシャ IB-09060CIP
- 技術情報
SEMを使うための基礎知識……その3
キャピラリーカラムZB-1を用いた
GC/MSによる二酸化炭素などの分析
熱分解GC/TOFMS測定、
誘導体熱分解GC/TOFMS測定による
高分子量臭素化難燃剤測定例
- JEOL DATUM INFORMATION
- 講習会スケジュール

『第33回セミコンジャパン2009』 出展のご報告



半導体製造装置・材料に関する世界最大の国際展示会『第33回セミコンジャパン2009』が2008年12月2日(水)～4日(金)幕張メッセで開催されました。

本年度は来場者総数約6万4000人、出展社総数924社、2203小間の規模となり、景気を反映した結果となりました。

弊社ブースでは、『～The EXTREME～ JEOL's EB Solution』をコンセプトに、ウエハプロセス評価装置JWSシリーズ、電子ビーム描画装置JBXシリーズ、複合ビーム加工観察装置JIB-4600F、サーマル電界放出形走査電子顕微鏡JSM-7600F、フィールドエミッションオージェマイクロプローブJAMP-9500Fなどをパネル展示しました。

新製品としては、原子分解能分析電子顕微鏡JEM-ARM200F、断面試料作製装置New CP IB-09010CP、薄膜作製装置(冷却)クライオイオンポリッシャ IB-09060CIPをパネル展示で紹介しました。

ご来場いただいたお客様からは、電子ビーム描画装置JBXシリーズへのお問い合わせが多く、半導体市場の回復の兆しを感じられました。

弊社ブースにご来場いただきましたお客様に心より御礼申し上げます。

出展者セミナーでは、『半導体解析における最新電子顕微鏡によるプロセス管理へのアプローチ』をテーマとして、操作性を向上させた高分解能透過電子顕微鏡の紹介と、近年トレンドの歪解析へのアプリケーションの発表を行いました。

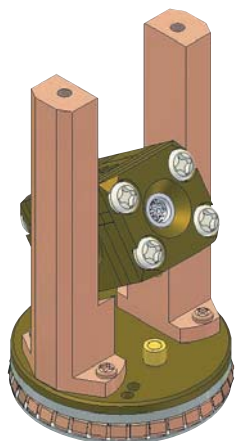
次回のセミコンジャパンは2010年12月1日(水)～3日(金)に幕張メッセで開催される予定です。

弊社では、来るべき半導体市場の景気回復に備え、出展準備いたします。

微量なフッ素試料の測定を可能に！ —固体NMRプローブのご紹介—

JEOL

^{19}F MAS Probe



^{19}F MASプローブは、こんな貴方にお勧めです！

^{19}F 固体NMR測定で、

- 微量な ^{19}F を観測したい
- スピニングサイドバンド信号の影響を低減したい
- できるだけ定量性を向上させたい

といった方々に、非常にお役に立ちます。

^{19}F MASプローブの3つの特長！

① ^{19}F バックグラウンド信号の大幅な低減

・微小な ^{19}F 信号を、バックグラウンドに埋もれることなく、高いダイナミックレンジで測定できます。

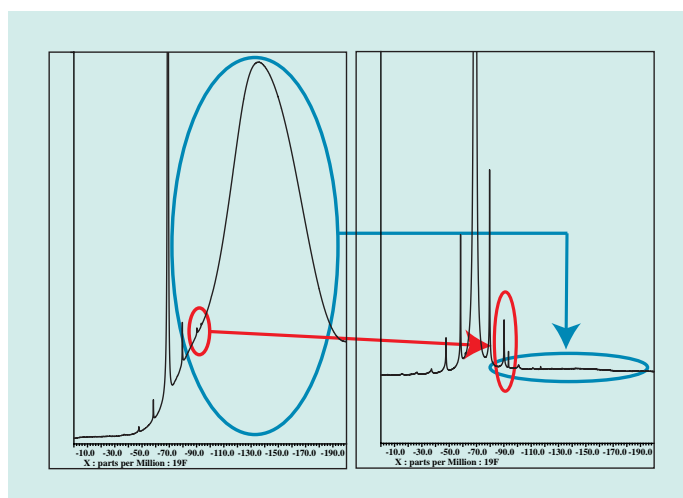
② 従来プローブと同等の高速回転 (2.5mm : 35kHz, 3.2mm : 24kHz, 4mm : 19kHz)

・ ^{19}F - ^{19}F 間の同種核相互作用、スピニングサイドバンド信号の影響を大きく低減し、スペクトルの質を向上させます。

③ 高いRF強度

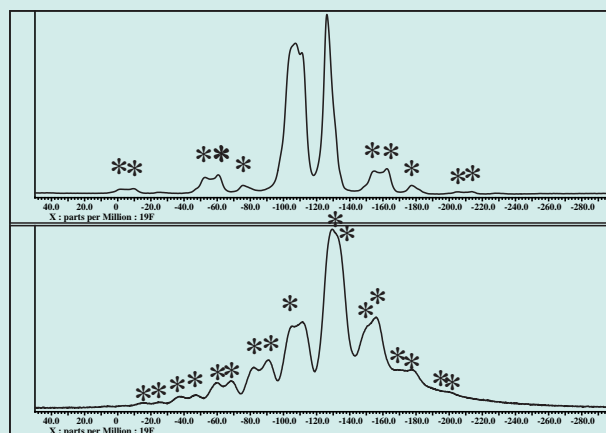
・幅広い ^{19}F の化学シフト範囲を励起し、定量性を向上させます。

従来のCPMASプローブとの比較



フッ素ゴム1粒の ^{19}F MAS スペクトル
CPMASプローブ(左図)と ^{19}F -MASプローブ(右図)の比較

高速回転の効果



ダイフロンの ^{19}F MAS スペクトル
500MHz-3.2mm ^{19}F -MASプローブ使用
回転速度：24kHz(上図)と10kHz(下図)の比較
10kHzではメインピークとSSB(*)が重なっている

^{19}F バックグラウンド信号が、
従来プローブに比べて1/100に！

高速回転によって、
SSBの影響を大幅に低減！

●機械の研磨法で難しかった試料でもきれいな断面が作れます。

硬いものと柔らかいものが混在している複合材料でもきれいな断面が作れます。

●きれいな鏡面仕上げができます。

機械研磨法と比べて加工による歪が少なく、試料の結晶構造を壊しにくいので、結晶方位解析 (EBSD) の前処理に最適です。

●カラー液晶タッチパネルによる操作

加工条件はカラー液晶表示で見やすく表示されたタッチパネルからセットします。

●加工位置確認用 CCD カメラを標準装備

見やすい画面で容易に加工位置を合わせることができます。

●イオン加速電圧 最大8kV(オプション)

ミリングスピードが向上します。標準は最大6kVです。



主な仕様

イオン加速電圧	2~6 kV
イオンビーム径	500 μm以上 (半値幅)
ミリングスピード	100 μm/H (2時間の平均値、加速電圧：6 kV、 シリコン換算、エッジ距離：100 μm)
最大搭載試料サイズ	11 mm (幅) × 10 mm (長さ) × 2 mm (厚さ)
試料移動範囲	X軸 ± 10 mm Y軸 ± 3 mm
試料回転角度調節範囲	± 5°
試料加工スイング角	± 30° (特許申請中)
操作法	タッチパネル
使用ガス	アルゴンガス (マスフローコントローラによる流量制御)
圧力測定	ペニング真空計
主排気装置	ターボ分子ポンプ
補助排気装置	ロータリーポンプ
寸法、質量	
本体	545 mm (幅) × 550 mm (奥行) × 420 mm (高さ) 64kg
ロータリーポンプ	150 mm (幅) × 427 mm (奥行) × 230 mm (高さ) 16kg
オプション	加速電圧 8 kV ユニット 試料回転ホルダ 位置高精度 CCD カメラ 大型試料ホルダ

設置条件

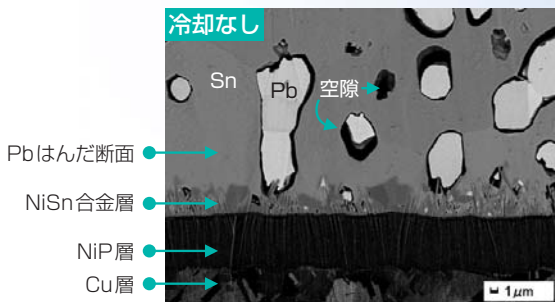
電源	単相 100~120V ± 10%、 50/60Hz、0.5~0.6kVA
接地端子	D種接地 (100 Ω以下)
アルゴンガス	使用圧力：0.15 ± 0.05MPa (1.0~2.0kg/cm ²) 純度 99.9999%以上 (アルゴンガス、ガスボンベおよび レギュレータはお客様準備) ホース接続口：JIS B0203 Rc1/4
室温	15~25℃
湿度	60%以下

- 液体窒素冷却により熱ダメージを軽減できます。
- 熱に弱い試料の薄膜／断面作製が容易にできます。
- TEM/SEM断面観察の試料作製が可能です。*
*最大試料サイズは2.8mm(長さ)×1.0mm(幅)×0.1mm(厚さ)となります。
- 冷却保持時間が長く、ダメージをしっかり抑えます。
- 液体窒素を入れたまま試料交換が可能です。



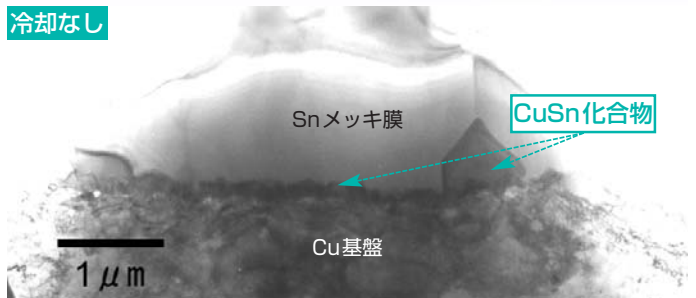
“Cryo IP”

SEM観察【Pbはんだの断面(反射電子組成像)】

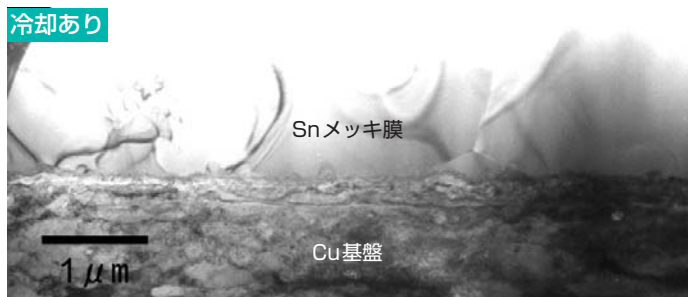


試料冷却によりPb-Sn界面の空隙を抑えることができます

TEM観察【Snメッキ膜の断面】



Cu基盤とSnメッキによるCuSn化合物の生成が見られます。



CuSn化合物の生成はなく、温度上昇によるSnメッキの構造変化は見られません。

データご提供：東北大学教授 寺内 正己 先生
試料ご提供：大阪大学教授 菅沼 克昭 先生

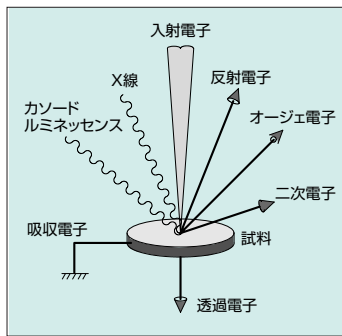
主な仕様

イオン加速電圧	1～8 kV
イオンビーム径	500 μm以上(半値幅)
ミリングスピード	5 μm/min(加速電圧8 kV Si換算)
試料サイズ	
最大試料サイズ	2.8 mm(長さ)×1.0 mm(幅)×0.1 mm(厚さ)
試料ホルダ冷却温度	-120℃
冷却到達時間	1 時間
冷却保持時間	8 時間
試料取り出し時間	30分
冷媒	液体窒素
使用ガス	アルゴンガス
圧力測定	ペニング真空計
主排気装置	ターボ分子ポンプ
補助排気装置	ロータリーポンプ
寸法、質量	
本体	500 mm(幅)×600 mm(奥行)×542 mm(高さ) 63kg
ロータリーポンプ	150 mm(幅)×427 mm(奥行)×230 mm(高さ) 16kg
ディスプレイ	326 mm(幅)×173 mm(奥行)×380 mm(高さ) 3.7kg

設置条件

電源	単相100～120V±10%、50/60Hz、 0.5～0.6kVA
接地端子	D種接地(100Ω以下)
アルゴンガス	使用圧力：0.15±0.05MPa(1.0～2.0kg/cm ²) 純度99.9999%以上 (アルゴンガス、ガスボンベおよびレギュレータはお客様準備) ホース接続口：JIS B0203 Rc1/4
室温	15～25℃
湿度	60%以下

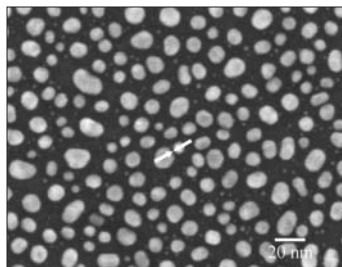
SEM像は肉眼でものを見たような感じに見えるため、取りつきやすい感じがします。しかし、よく見ていくと説明の付きにくいコントラストが観察されることがあります。このような場合、SEM像がどうして見えるのか、何故このような見え方をするのか、といったことを理解していなければなりません。右図は、電子が試料に入射したときに、電子、光、X線などが放出される様子を示したものです。これらを利用して、試料表面を観察したり、分析する装置がSEMです。ですから、SEMは単純な形態観察装置ではなく、小さな領域の元素分析をしたり、状態を調べることができる、多くの機能を持った装置であるといえます。



試料からの種々の電子・電磁波の放出

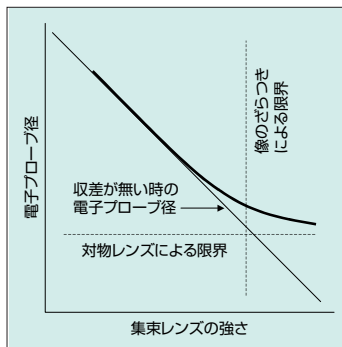
分解能と解像力

電子プローブが細ければシャープな像を得ることができます。このシャープさを分解能と言います。正確には、“その装置で識別できる2点間の最小距離”と定義されています。SEMでは慣用的に2つの物体の隙間を測定して分解能としています。図1は、カーボンの板上に作った金粒子のSEM像ですが、矢印で示したように2金粒子の隙間を測定します。ここでは約1nmの分解能が得られています。分解能測定用の試料としては、できるだけ安定で、見やすい試料が用いられますが、各電子顕微鏡メーカーによって試料が異なります。また、測定条件、測定法についても統一されたものが無いのが現状です。分解能はその装置を最高の条件で使ったときに得られるものですが、似たものに“解像力”という言葉があります。これは得られたSEM像に対して、“像の上で識別できる2点間の最小距離”がどのくらいか？という定義です。したがって、装置の状態、試料の構造、倍率など色々な要素が絡んできます。ただし、分解能と解像力は厳密には使い分けされず、混同して使われています。

図1 カーボン板上の蒸着金粒子
矢印で示した間隔は約1nm

分解能を上げるには

SEMの分解能は電子プローブの太さで決まります。実際には、電子銃から放出された電子線を、集束レンズと対物レンズを使って細くしますが、普通、対物レンズは一定の強さで使いますから、集束レンズの強さを変えて電子プローブの太さを変えます。図2は、集束レンズの強さを変えた時の電子プローブ径の変化を示すものです。集束レンズを強くしていくと、電子源の像の大きさ、すなわち電子プローブ径も小さくなりますが、対物レンズで決まる値以下にはなりません。また、試料に照射される電流量が減ります。熱電子銃では、対物レンズで決まる限界に到達する前に画像のざらつきが大きくなり、像を観察することができなくなります。電子銃に電界放出電子銃のような高性能のものをを使うと、このカーブは左に移動し、画像が見える範囲でも対物レンズで決まる限界値に到達します。対物レンズの性能が上がると、このカーブは下方に移動します。すなわち、より高い分解能が得られることとなります。すなわち、電界放出電子銃と高性能の対物レンズを組み合わせれば、極めて高い分解能が得られることとなります。

図2 集束レンズの強さを変えた時の
電子プローブ径の変化

対物レンズの種類と性能

対物レンズは、電子プローブを作るための最終段のレンズで、SEMの分解能を決める重要な構成要素です。ここでは、対物レンズの性能と分解能の関係について述べましょう。理想的なレンズでは、1点から放射された電子線はレンズを通った後で1点に集まりますが、実際のレンズではボケた像となってしまいます。このボケを収差と呼びますが、球面収差、色収差、回折収差といった収差が混じったものです。球面収差を小さくするにはレンズの開き角を小さくする（光軸付近のみを使う）必要がありますが、回折収差は大きくなってしまいます。したがって、これらのバランスから最適な使用条件（開き角）が決まり、最小プローブ径が決まってしまう。図3にその様子を示します。一方、加速電圧が低い場合は色収差の影響が大きくなるので、これを考慮に入れる必要が出てきます。

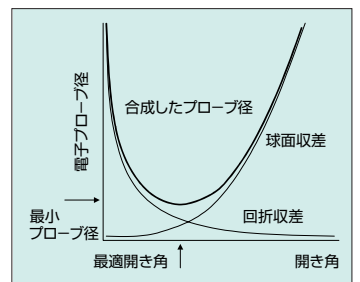


図3 対物レンズの収差と電子プローブ径

対物レンズには汎用形対物レンズと高分解能を目的とした強励磁対物レンズがあり、メーカーではそのSEMの使用目的に合わせて、最適な性能が得られるようなレンズを作っています。

汎用形対物レンズ

汎用形対物レンズは、アウトレンズとも呼ばれますが、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)等の分析装置を含めて最も多く使われているものです。図4に示すように、大きな試料を傾斜してもレンズにぶつからないように、試料は対物レンズの下方に置かれています。自由度が高い代わりに、試料とレンズの距離が長くなり（焦点距離を長くする必要があります）、収差が大きくなります。この結果、高い分解能を得ることができません。

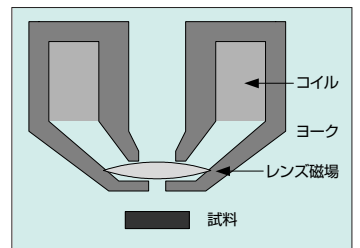


図4 汎用形対物レンズの構造

高分解能用強励磁対物レンズ

試料をレンズ磁場の中に置くことで試料とレンズの距離を短くして、レンズの性能を上げ、高い分解能を得ようとするものです。このようなレンズとしては、インレンズ形対物レンズ、シュノーケル形対物レンズ(セミインレンズ形対物レンズとも呼ばれます)の2種類の対物レンズがあります。図5に示すインレンズ形対物レンズは、透過電子顕微鏡の対物レンズのようにポールピースの磁場空間に試料を入れるもので、試料の大きさは数mmに制限されます。一方、シュノーケル形対物レンズは、図6に示すように、ポールピースの形状を工夫することで対物レンズ下部の空間に強磁場を漏洩させてレンズを形成するもので、大きな試料が扱えます。いずれのレンズでも、二次電子検出器はレンズの上方の空間に置かれるので、像のコントラストが汎用形対物レンズとは若干異なります。

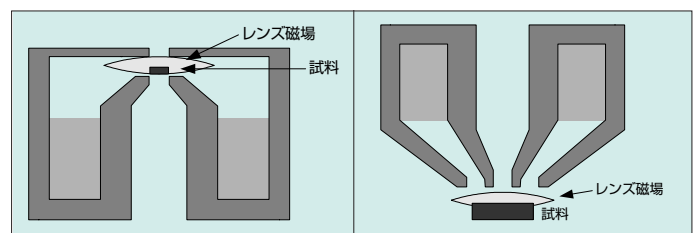


図5 インレンズ形対物レンズの構造 図6 シュノーケル形対物レンズの構造

対物レンズ絞りの役割

対物レンズの開口部全体を使うと、レンズの収差のために細い電子プローブを作ることができません。このため、薄い金属板に小さい孔があいた“絞り”でレンズの中心部だけを電子線が通るようにします。この絞りを対物レンズ絞りと呼ぶ

うための基礎知識……その3

子顕微鏡 JSMシリーズ

ですが、この絞りが対物レンズの中心からずれると対物レンズの取差が大きくなり細い電子プローブを得ることができません。したがって、対物レンズ絞りはレンズの光軸上にきちんと置かれていなければなりません。

実際のSEMの分解能

図7に、実際のSEMの加速電圧と分解能の関係を示します。ここでは汎用形SEM、汎用形FESEM、超高分解能FESEMという3種類のSEMの分解能が示してあります。いずれのSEMでも、加速電圧が高くなると分解能は上がり、加速電圧が数kV以下になると急激に分解能が低下します。低加速電圧での分解能の低下は主に色収差の影響によるものです。なお、ショットキー電子銃を搭載したSEMは、汎用形FESEMとほぼ同じカーブになります。

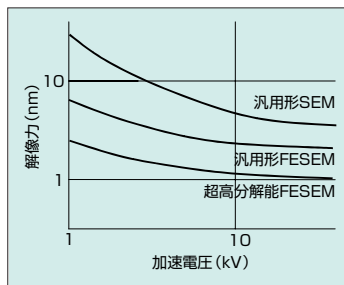


図7 加速電圧と分解能の関係

- 汎用形SEM：熱電子銃＋汎用形対物レンズ
- 汎用形FESEM：FE電子銃＋汎用形対物レンズ
- 超高分解能FESEM：FE電子銃＋高分解能用対物レンズ

図8には加速電圧20kVにおけるプローブ電流とプローブ径の関係を示します。プローブ電流を大きくすると、熱電子銃の場合は比較的一様なカーブでプローブ径が増加しますが、FE電子銃の場合、ある範囲ではプローブ径は比較的一定しており、1nA程度で急激にプローブ径が大きくなります。また、それ以上のプローブ電流は得られません。ショットキー電子銃の場合、もっと大きなプローブ電流が得られ、プローブ径の増加もそれほど急激ではありません。これが、ショットキー電子銃が分析に向いている理由の一つです。

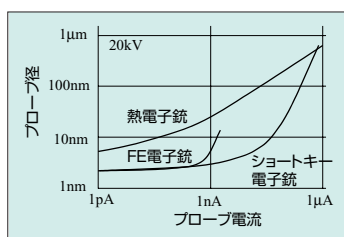


図8 プローブ電流とプローブ径の関係

帯電現象とは

試料に入射した電子はエネルギーを失って試料中に吸収されます。試料が導体であれば、電子はそのまま試料ステージに流れますが、非導電性試料の場合は試料中に止まり、いわゆる帯電が起きます。この様子を図9に示します。この状態では、試料に入射する電子の数と流出する電子の数は等しくありません。一般には、流入する電子の数が上回っており、試料はマイナスに帯電します。そのまま電子線の照射を続けると、照射されている場所にはどんどん負の電荷が溜まっていき、その場所の電位は大きくマイナスになっていきます。そしてある値を超えると放電を起し、また元の電位に戻ります。一方、何らかの理由で試料に入射する電子の数より流出する電子の数が多くなると、試料はプラスに帯電します。

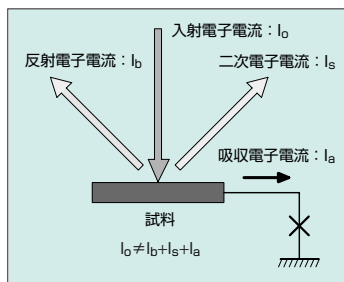


図9 非導電性試料での電気の流れ

帯電のSEM像への影響

試料表面を走査する電子プローブは帯電した電荷の反発を受けて曲げられ、本来の照射位置からずれてしまいます。この結果、像が歪んでしまいます。放電すると瞬間的に本来の場所に電子プローブの走査位置が戻るため、SEM像が切れたように見えます。その様子を図10に示します。電子プローブの走査が影響を受けない程度のわずかな帯電の場合はどうなるのでしょうか？局所的な帯電によってエネルギーの小さな二次電子が影響を受けます。その影響は、帯電による検出効率の違い、あるいは二次電子軌道の乱れとして現

れ、その結果、画像が部分的に明るくなったり、暗くなったりする現象が観察されます。検出効率の違いは、いわゆる電位コントラストを生じます。すなわち、試料がマイナスに帯電すると二次電子検出器と試料との間の電位差が大きくなり、より多くの二次電子が検出器に入射するので、明るくなります（検出効率が高くなります）。試料がプラスに帯電すると、逆に検出効率は低くなってその部分が暗くなります。一方、局所的な帯電が起きると周辺には大きな電界が生じます。この電界は、二次電子検出器からの電界よりはるかに大きいのが普通で、放出された二次電子はこれによって偏向され、軌道が乱されてしまいます。この結果、二次電子は検出器に入らず、像が暗くなってしまいます。その様子を図11に示します。

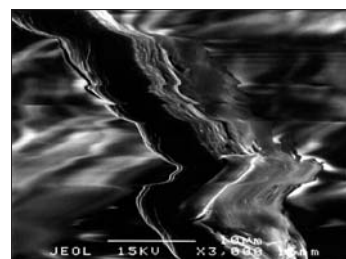


図10 帯電による像の歪み

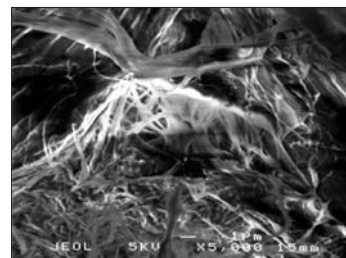


図11 帯電による異常コントラスト

帯電を防止するには

●コーティング

最も良く用いられるのは、非導電性試料を導電性の優れた金属の薄い膜で覆う方法です。イオンスパッタあるいは真空蒸着といった方法で、Au、Pt、Au-Pd、Pt-Pdなどの貴金属を数nm～10nm程度の厚さの膜として試料表面に付着させます。これらの貴金属を使う理由は、安定であるほか、二次電子放出率が高いことによるものです。試料表面の形を忠実に再現するためにはなるべく薄い膜が良いのですが、複雑な表面形態の場合は膜を薄くすると連続膜にならないところが出てしまい、しばしば帯電を起すことがあります。

●低加速電圧観察

帯電している状態では、試料に入射する電子の数と試料から流出する電子の数が異なるわけですが、入射電子線の加速電圧を低くしていくと二次電子放出率が増えていき、加速電圧1kV付近では、図12に示すように、入射電子の数より二次電子の数が多くなり、帯電しない条件が見つかります。すなわち、非導電性試料でも帯電することなく像を観察できることとなります。図13は無コーティングのセラミックスを観察した例です。加速電圧10kVでは、凹凸感も少なく、部分的に画像が歪を引いていますが、加速電圧1kVでは、凹凸感が得られているだけでなく画像が歪を引くような様子も見られません。

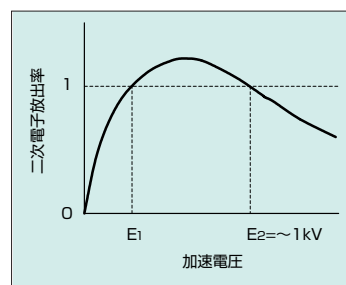


図12 加速電圧と二次電子放出率の関係

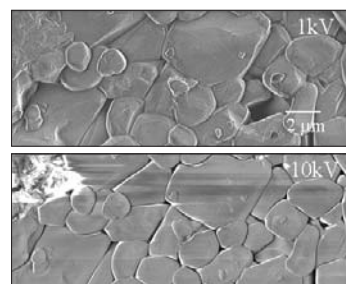


図13 加速電圧を変えて観察したセラミックス(無コーティング)の二次電子像

●傾斜観察

試料表面に斜めに電子線が入射すると、二次電子放出量が増加します。この現象を利用して、非導電性試料を帯電することなく観察できることとなります。この方法は凹凸の比較的小さい試料に有効な方法です。

概要

最適なGC/MSのクロマト条件設定のために、「液相の種類」、「液相の膜厚」、「カラム長さ」、「カラム内径」、「製造メーカー」などの諸条件を検討する。標準的なカラムとしてはメチルシリコン系の液相をコーティングしたもので、内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ mのカラムが多用されるが、二酸化炭素などの低沸点成分の分析には不向きである。

そのために液相膜厚3 μ mと大きくし、さらにカラムの長さを60mと大きくして、大気中の二酸化炭素やエタノールなどの低沸点成分の分析について検討した。併せて水素の検出例を紹介する。測定に用いたカラムは弊社から販売しているZB-1(パーツ番号[P/N]780359500)である。

測定条件

装置：日本電子製JMS-700(MStation)

イオン化：EI

イオン化電圧：70eV

カラム：ZB-1、0.32 ϕ x 60m、膜厚3 μ m

カラム温度：40 $^{\circ}$ Cで5分間保持、150 $^{\circ}$ Cまで10 $^{\circ}$ C/minの条件で昇温、流量：1.5mL/min

ここで掲載したクロマトグラムやマススペクトルはワークステーションで取り込んだデータを変換してWinfinity^{*)}システム上で処理したデータである。

1. 二酸化炭素の分離

二酸化炭素(CO₂)は地球温暖化の起因物質として取り上げられ、削減のために種々の政策が打ち出されている。この11月にはデンマークのコペンハーゲンにてCOP15(国連気候変動枠組み条約第15回締約国会議)が開催され、参加国は温室効果ガスの排出削減のために種々の政策を議論している。政府は温室効果ガスの排出削減に関する数値目標として2020年までに1990年比25%を掲げている。

しかし、これらの政策を実施した成果として二酸化炭素が減少するのか疑問は残る。化学分析の観点からは分析方法を確立しなければならないと思われる。

二酸化炭素の検出をGC/MSにより試みた。二酸化炭素は分子量44.01、大気中に約400ppm(0.04%)の濃度で存在し、窒素(N₂)75.5%、酸素(O₂)23.0%、アルゴン(Ar)1.3%に次ぐ。装置の周辺空気1mLをガスタイトシリンジにて採取しGC/MSに導入した。その結果を図-1に示す。質量数28、32、44、18

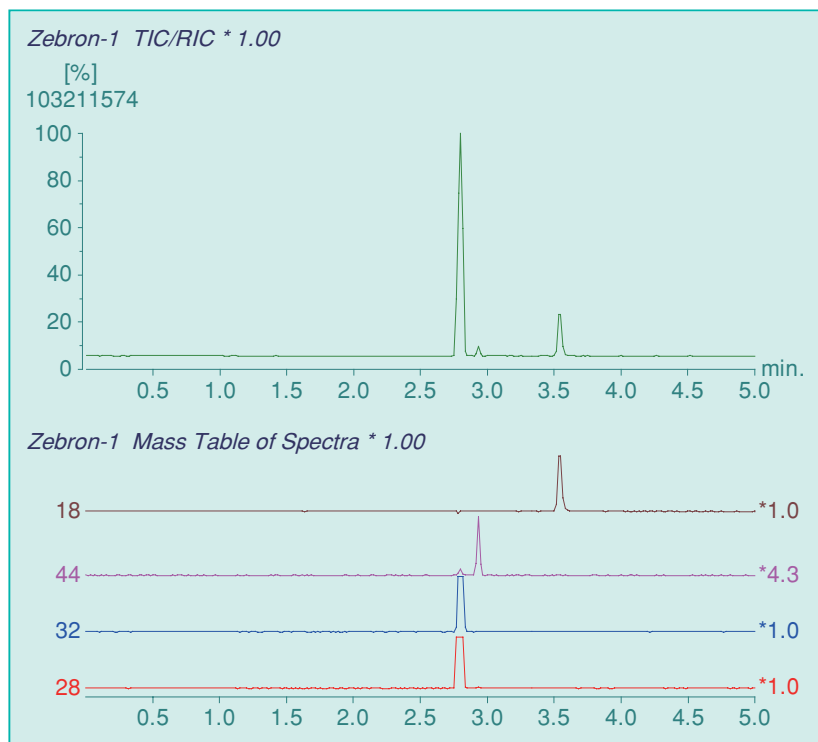


図-1 大気中の窒素 (m/z 28)、酸素 (m/z 32)、二酸化炭素 (m/z 44)、水 (m/z 18) 成分の分離

のマスクロマトグラムである。それぞれN₂、O₂、CO₂、H₂Oの存在を示している。二酸化炭素は2.9分に溶出し、N₂とO₂と完全に分離検出することができた。また、クロマトグラムのピーク位置を精査するとO₂はN₂よりも1秒遅れて溶出している。分析に用いたカラムZB-1の液相でも十分にこれらの不活性ガス成分の分析に活用できると考える。

2. 水素(H₂)の検出

H₂は燃料電気自動車などの供給源として注目されている。分子量2であり、最も分子量が小さい化学物質である。NISTライブラリーに登録されており、スペクトルは利用できる。分子量が2と小さいために、有機物質のマススペクトルはほとんどが質量数10以上のスペクトルであり水素のフラグメントイオンまで評価されていない。水素の分析を検討するときは、有機物質から生成するH₂⁺のフラグメントイオンを検討する必要がある。また、市販のGC/MS用質量分析装置では質量範囲が2以上と装置性能の制限があり、水素の質量まで測定できない。そのため弊社の磁場型質量分析計であるMStationの装置を用いた。質量範囲はゼロから測定することができる。測定に用いたGC/MS用の分離カラムは上述した膜厚3 μ mのZB-1である。水素をGC/MSで検討する場合、キャリアーガスとしてHeを用

用いたGC/MSによる二酸化炭素などの分析

お困りの分析があれば解決いたします

いるので H_2^+ と He^{2+} と整数質量で重なり、水素の存在を評価するときは He^{2+} と間違えないように注意が必要である。それぞれの正確な質量を求めると2.0157と2.0013であり、計算すると質量分解能150の条件が必要となる。質量校正については標準試料PFKの質量テーブルにHeの質量4を加えて校正を行った。

市販の水素ガスをガスタイトシリンジにて採取して導入し、クロマト条件を検討した。その結果を図-2に示す。水素は保持時間2.9分の位置に出現した。水素分子は N_2 や O_2 と比べて拡散しやすくより早く出現すると推察したが、 N_2 の位置と同じに溶出した。水素の分析に影響を与えると思われるメタンのスペクトルとクロマト分離を検討したが、 m/z 2にフラグメントイオンを与えず、また水素と十分に分離することができた。

3. エタノールの分離

組成は C_2H_6O 、分子量46の化合物である。お酒の主成分でもあり、殺菌剤として食品に添加して使用されることもある。最近では自動車燃料として注目されている。

図-3にエタノールのトータルイオンクロマトグラムとスペクトルを示す。エタノールは保持時間6分に溶出しており十分に分離検出することが判明した。

おわりに

窒素、酸素、二酸化炭素などの分離には吸着型の担体を充填したカラムが多用されるが、溶出時間は長い。液相膜厚 $3\mu m$ 長さ60mのZB-1のカラムを用いることにより二酸化炭素や水素を分離検出することができた。しかも測定時間は3分と短い。この条件下でエタノールなどの低沸点物質も分析することができた。

* ZB-1 膜厚 $3\mu m$ 、内径 0.32ϕ 、長さ60mのキャピラリーカラム
P/N 780359500 価格：120,500円

* Winfinity ウィンドウズで動作するレポート支援を重視して開発されたMassデータ処理ソフトウェア。

* お困りの分析があれば遠慮なくご相談ください。
TEL:042-542-5502 担当：松浦

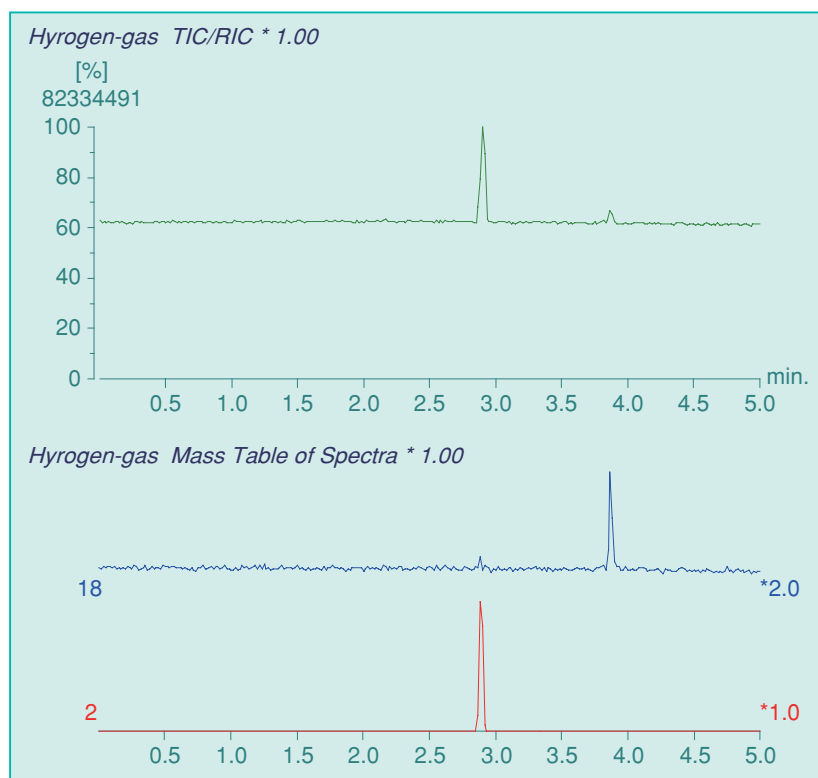


図-2 水素の分離 (m/z 2 : 水素、 m/z 18 : 水)

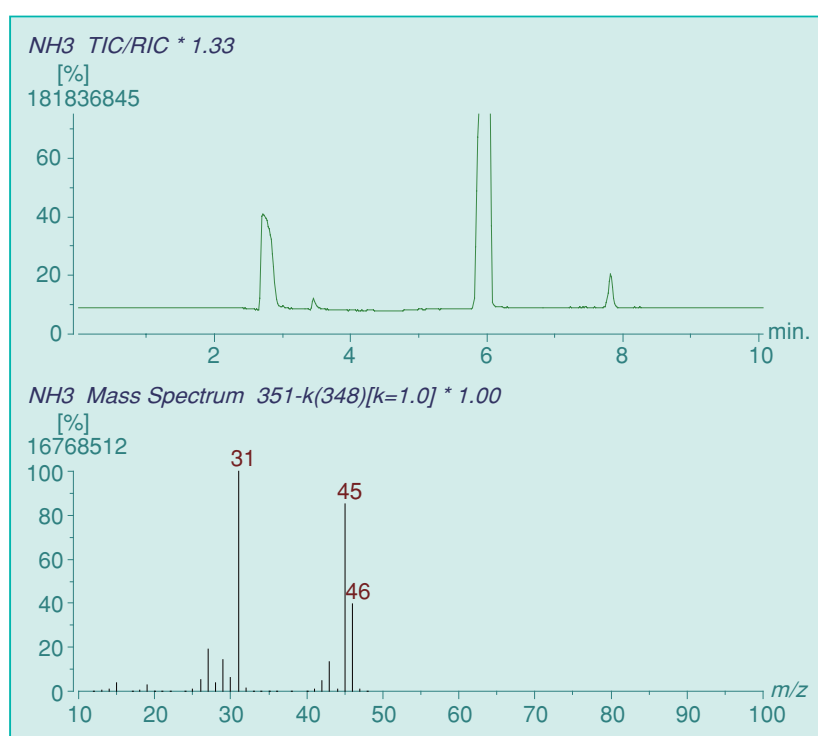


図-3 エタノールのトータルイオンクロマトグラム(上段)とマススペクトル

熱分解GC/TOFMS測定、誘導体化熱分解GC/TOFMS測定
による高分子量臭素化難燃剤測定例

JEOL

JMS-T100GCV

はじめに

テトラプロモビスフェノール-A (以下 TBBP-A) は、RoHS 指令における使用規制物質の1つである。TBBP-A はプラスチック材料の難燃剤として広く使用され、また、TBBP-A を重合した TBBP-A 型臭素化ポリカーボネート (以下 FRPC) は、高分子量難燃剤としてプラスチック材料の添加剤として利用されている。臭素化難燃剤の分解物は有害性が懸念されているが、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造の解析事例は、文献検索の限りでは報告されていない。そこで今回、熱分解GC/MS及び誘導体化熱分解GC/MS測定により、市販FRPCの構造に関する有用な知見が得られたので報告する¹⁾。

試料及び条件

試料には、芳香族系ポリマー材料用の代表的な難燃剤であるFRPCを用いた。このFRPCは、TBBP-Aがカーボネート結合により、高分子量化した化学構造を有することは既知であるが、その末端基化学構造、副生成物の有無、分子量分布などは不明である。試料はTHFに溶かして調整した(10mg/mL)。また誘導体化試薬は、水酸化テトラメチルアンモニウム(以下TMAH)の25%メタノール溶液を用いた。熱分解GC/MS測定は、FRPC溶液のみを2 μ L導入し、誘導体化熱分解GC/MS測定はFRPC溶液とTMAHを共に2 μ L導入し実施した。Fig.1にFRPCの構造式を、Table1に測定条件を示す。

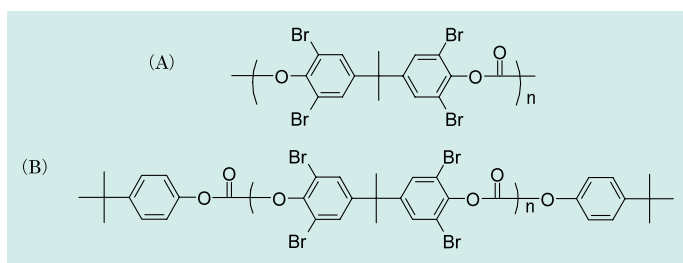


Fig.1 Structural formula of sample compounds.

- (A): Sample (main chain structure)
(B): Typical structure of FRPC

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
	PY2020D (Frontier Laboratories Ltd.)
Pyrolysis temp.	600°C
Injection mode	Split 200:1
Injection temp.	320°C
Oven temp. program	50°C (1min) → 20°C/min → 320°C (5.5min)
Injection volume	FRPC: 2 μ L, TMAH: 2 μ L
GC column	DB-1HT, 15m × 0.25mm, 0.1 μ m
Carrier gas	He, 1.2mL/min (Constant flow mode)
Ionization mode	EI+ (70eV, 300 μ A)
m/z range	m/z 45-1000
Data acquisition speed	0.3 sec

結果及び考察

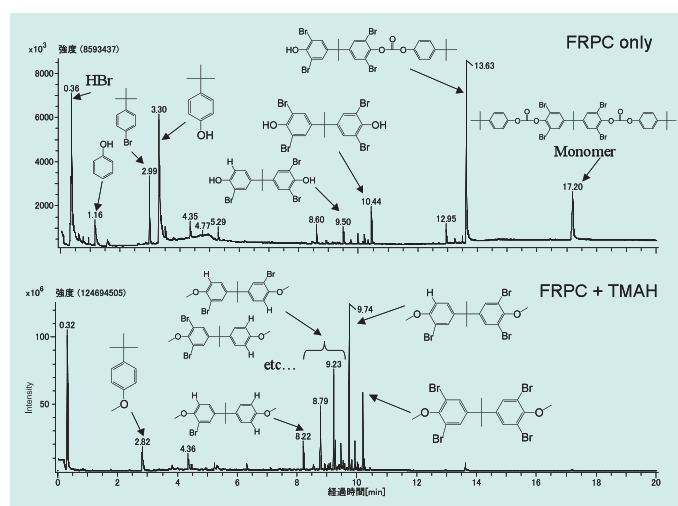


Fig.2 TIC Chromatograms

(Upper: Pyrolysis GC/MS, Lower: Derivatization-pyrolysis GC/MS)

Fig.2上段はFRPCの熱分解GC/MS測定の結果であり、下段はFRPCとTMAHを共に導入した誘導体化熱分解GC/MSによって得られたTICクロマトグラムである。

上段のTICクロマトグラムでは、保持時間17.20分付近にFig.1に示した典型的なFRPCのモノマーと思われるピークが観測され、さらに保持時間の早い時間帯ではTBBP-A由来の熱分解生成物が多数観測された。

TMAHを用いた誘導体化熱分解法では、試料中のエステル結合、アミド結合、エーテル結合が切断され、同時にメチル誘導体化が行われる。今回の試料であるFRPC中にはエステル結合が存在しており、それが切断することによって、種々のメチル誘導体化合物が生じたものと推察された。下段誘導体化熱分解GC/MSのTICクロマトグラムでは、保持時間2.82分付近にFRPCの末端構造を示す1-tert-Butyl-4-methoxybenzeneや、TBBP-A由来のメチル誘導体化合物が多数観測された。

以上から今回測定した市販のFRPCの構造は、Fig.1(B)であることを強く示唆する結果が得られており、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造解析に、熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定が有効であった。特にTMAHによる誘導体化熱分解GC/MS測定は、試料とTMAHを共に熱分解炉に供するだけの簡単な測定手法にも関わらず、構造に関する多くの知見が得られており、高分子量化合物の構造解析において簡便で有用な手法であった。

参考文献

- 1) 佐藤 浩昭ら, 第14回高分子分析討論会 講演要旨集 IV - 18 (2009).

謝辞

FRPCの熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定に際し、試料の御提供並びに御指導をいただきました独立行政法人産業技術総合研究所 佐藤 浩昭 様に深謝致します。

キャンペーンのお知らせ

NMR測定用溶媒・NMR試料管特別価格キャンペーン

NMR装置をご使用のお客様を対象にISOTEC製NMR測定用溶媒および各社NMR試料管を特別価格にてご提供いたします。

期 間：2009年12月15日(火)～2010年3月12日(金)

対象商品：ISOTEC社製NMR測定用溶媒 **全品28%OFF**

Wilmad社製NMR試料管 **全品18%OFF**

Wilmad社製NMR試料管 **定価合計10万円以上25%OFF**

和光純薬製/Norell製/シゲミ社製NMR試料管 **全品18%OFF**

キャピラリーカラムZebronシリーズ特別価格キャンペーン

MS装置をご使用のお客様を対象にphenomenex社製キャピラリーカラムを特別価格にてご提供いたします。

期 間：2009年12月15日(火)～2010年3月12日(金)

対象商品：キャピラリーカラムZebronシリーズ

特別価格① **全品18%OFF**

特別価格② **お買上金額定価合計15万円以上 28%OFF**

シリコンカンチレバ特別価格キャンペーン

プローブ顕微鏡をご使用のお客様を対象にナノワールド社製およびマイクロマッシュ社製シリコンカンチレバを特別価格で提供いたします。

期 間：2009年12月1日(火)～2010年2月26日(金)

対象商品：シリコンカンチレバ **全品18%OFF**

DiATOME社製ダイヤモンドナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロトムをご使用のお客様を対象にDiATOME社製ダイヤモンドナイフを特別価格でご提供いたします。

期 間：2009年12月1日(火)～2010年2月26日(金)

対象商品：DiATOME社製ダイヤモンドナイフ **全品28%OFF**

住友電気工業(株)製スミナイフ特別価格キャンペーン

日本電子製品およびマイクロトムをご使用のお客様を対象に住友電気工業製スミナイフを特別価格でご提供いたします。

期 間：2009年12月1日(火)～2010年2月26日(金)

対象商品：住友電気工業製スミナイフ **全品18%OFF**

ラテックス手袋特別価格キャンペーン

日本電子製品をご使用のお客様を対象にラテックス手袋を特別価格にてご提供いたします。

期 間：2009年12月1日(火)～2010年2月26日(金)

対象商品：ラテックス手袋 **全品18%OFF**

お問い合わせ先は

日本電子(株) データムソリューション事業部 ソリューションセールス本部
TEL.042-526-5098 FAX.042-526-5099

セミナー開催のご案内

フリーズフラクチャセミナー

【凍結試料作製装置の応用～最新の装置について～】

と き：2010年2月26日(金)

ところ：日本電子(株) 開発館記念ホール
(JR青梅線 中神駅より徒歩10分)

定員 30名
参加費 無料

第6回千葉大学分析センター講習会

「NMR基礎の基礎講座(その2)」

～きっかけをつかんだあなたのステップアップに～

と き：2010年3月4日(木)～5日(金)

ところ：キャンパス・イノベーションセンター 多目的室3
(JR山手線・京浜東北線 田町駅前)

講 師：関 宏子先生(千葉大学分析センター)

田代 充先生(明星大学理工学部)

加藤 敏代(日本電子(株))

定員 35名(但し、10名に達しない場合は延期となりますのでご了承下さい)
参加費 (事前登録制のみ) 一般30,000円・学生15,000円

●お問い合わせは

日本電子(株) データムソリューション事業部

ソリューションセールス本部

TEL.042-526-5095 FAX.042-526-5099

ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp>)にて、
セミナー日程を掲載しています。

*日程・会場などが変更される場合もございます。ご了承ください。

2009分析機器ユーザーズミーティング開催

昨年の11月に、JEOL分析機器ユーザーズミーティングを開催いたしました。1,000名を越えるユーザーの方々にご参加いただき、本当にありがとうございました。2009年は東京でのNMRユーザーズミーティングからスタートし、東京で4日間、大阪で2日間開催をいたしました。講師を招いた講演では、各界でご活躍の先生方より貴重な講演をいただきました。また、弊社技術員から応用技術や解析法などを紹介させていただく場として、また参加された方々の意見交換や弊社技術員との情報交換の場としても有効に活用していただきました。さらに、講演会場に併設してポスター発表と装置展示コーナーも設け、最新の技術やお客様に利用いただける情報を提供する場としてもご活用いただきました。このユーザーズミーティングがNMRやMSを使った分析技術に大いに役立つミーティングとなったことと思います。今後、

ますます回を重ねると共にお客様への情報提供の場として充実したミーティングを開催して行きたいと念じております。またの参加をお待ちしております。



INFORMATION

講習会スケジュール

■ 場所：日本電子(株)本社・昭島製作所 日本電子(株) データムソリューション事業部
 ■ 時間：9:30～17:00

●電子光学機器 ●計測検査機器

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
TEM	基本	(1)TEM共通	TEMの基礎知識				
		(2)1010TEM標準	JEM-1010の基本操作	17~19	17~19		
	応用	(3)電子回析標準	電子回析の基本操作	25~26			20~21
		(4)IS試料作製	ISによる各種薄膜試料作製				
SEM	基本	(1)6700F FE-SEM標準	FE-SEMの基本操作	3~5		14~16	
		(2)7000F TFE-SEM標準	TFE-SEMの基本操作		3~5		11~13
		(3)6000シリーズSEM標準	JSM-6000シリーズSEM基本操作				
	応用	(4)6510/6610SEM標準	JSM-6510/6610 SEM基本操作	16~18	9~11	20~22	18~20
		(5)LV-SEM標準	LV-SEM基本操作	19		23	21
		(6)EDS分析標準	JED-2100EDS基本操作	23~24	16~17	27~28	25~26
		(7)CP試料作製*	CPによる断面試料作製技法と実習	25~26	18~19	27~28	27~28
EPM A	基本	(1)定性分析標準	JXA-8000シリーズEPMA基本操作	23~26		13~16	25~28
		(2)定量分析標準	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	1~2	1~2	19~20	
		(3)カラーマップ標準	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作	3~4	3~4	21~22	

*全く新しい断面試料作製法で従来までのFIB法、機械研磨法よりも精度の高い断面が簡単に得られます。
 ・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行ないます。
 ・上記コース以外にも特別コースを設定することは可能です。

●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
NMR	基本	(1)ECA/ECX/ECSシリーズ	1D/2Dの ¹ H、 ¹³ Cの基本操作	16~18	16~18	13~15	11~13
		(2)NMRビギナーズ	NMR装置の基礎知識の整理				27~28
	応用	(1)NOESY(1D&2D)	NOE測定知識の整理と確認				
		(2)NMR緩和時間測定	緩和時間測定と注意点				
		(3)固体NMR(Delta)	固体NMR測定基本操作	25~26			
		(4)DOSY(Delta)	DOSY測定と注意点			27	
MS	基本	(5)多核NMR測定	多核測定のための知識と基本操作				
		(6)No-D NMR	No-D NMRの概要・測定操作				
		(1)T100LC/CS/LP基本	T100LPシリーズの基本操作			8~9	
		(2)T100GC基本	T100GCの基本操作			10~11	12~13
		(3)Q1000GCMkII基本	MSの定性・定量測定	24~25	17~18	15~16	19~20
		(4)Q1000GCK9基本	MSの定性・定量測定		25~26		
	応用	(5)MStation基礎	MS700の低分解能測定	17~19			
		(6)GC/MSビギナーズ	GC/MSの基礎知識				
MS	基本	(1)T100GC(FD)	T100GC FDの基本操作			12	14
		(2)MS700/800定量	MSの基礎的なSIM測定			10~12	
		(3)MS-700精密質量測定	EI/FABの精密質量測定				
		(4)Q1000GC MKII CI/DI	化学イオン化および直接導入による測定				
	応用	(5)Q1000GCMkII定量応用	Escrimeの応用操作	26	19		21
		(6)Escrime基礎	Escrimeの基本操作	18			
		(7)Escrime応用	Escrimeの応用操作	19			
		(8)ヘッドスペースStrap	H.S.法によるVOC分析			5	

- 「GC/MSビギナーズコース」と「NMRビギナーズコース」では、装置に関する基礎知識の解説を行います。操作実習は行いません。
- NMR応用コースは、ECA/ECX/ECSシリーズ(Delta)対象です。その他の装置の基本と応用コースについては別途お問い合わせください。
- 各コースの詳細については、ホームページをご参照ください。

講習会のお申し込みは日本電子(株) データムソリューション事業部
 ホームページにての受付をご利用下さい。

ホームページ <http://www.datum.jeol.co.jp>

電子光学機器・計測検査機器・分析機器講習会のお問い合わせは
 日本電子(株) データムソリューション事業部 総合企画推進室 R&Dビジネスサポート部
 講習受付 荻野まで
 TEL 042-544-8565 FAX 042-544-8461



日本電子は高い技術で品質と環境に取組んでいます。



このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。

JEOL ANALYTICAL NEWS
 2010年1月発行 No. 082

編集発行/日本電子(株) データムソリューション事業部

ご意見・ご質問・お問い合わせ
 日本電子(株) 営業統括本部 営業企画室
 e-mail: sales@jeol.co.jp FAX: 042-528-3385

日本電子株式会社 本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2
<http://www.jeol.co.jp>
 営業統括本部：〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3・新鈴春ビル3F TEL(042)528-3381 FAX(042)528-3386
 支店：東京(042)528-3261・札幌(011)726-9680・仙台(022)222-3324・筑波(029)856-3220・横浜(045)474-2181
 名古屋(052)581-1406・大阪(06)6304-3941・関西応用研究センター(06)6305-0121・広島(082)221-2500
 福岡(092)411-2381

データムソリューション事業部 <http://www.datum.jeol.co.jp>
 〒196-0022 東京都昭島市中神町1156
 TEL(042)542-1111 FAX(042)546-3352
 サービスサポートセンター：
 東京(042)526-5020・札幌(011)736-0604・仙台(022)265-5071・筑波(029)856-2000・横浜(045)474-2191
 名古屋(052)586-0591・大阪(06)6304-3951・広島(082)221-2510・高松(087)821-0053・福岡(092)441-5829
 No. 1201A067C (Kp)