



GC-PDD による不安定ガス成分の定量分析

Quantitative analysis of unstable gas components using GC-PDD

東海林 征*

TOUKAIRIN Susumu

浜野 美咲*

HAMANO Misaki

長谷川 美紀子**

HASEGAWA Mikiko

張 云超***

ZHANG Yunchao

1. はじめに

当社では産業ガスの品質保証の一環として、ガスクロマトグラフによる製品ガス中の各種ガス状不純物成分の分析を行っている。ガスクロマトグラフは、ガス中成分を分離するカラムと各成分を検出する検出器の適切な選択により、多様な測定対象ガスおよび不純物成分に対応できる。ここでは、多様な不純物成分を ppb オーダーで分析できるガスクロマトグラフパルス放電型検出器（以降、GC-PDD）に関して、分析可能な不純物成分種を拡大するための取組みについて紹介する。

当社では従来、GC-PDD を用いて酸素などのエア成分、炭化水素などを分析してきた。しかしながら近年、品質保証に対するユーザー要求が多様化しており、その要求項目として不安定な成分の保証が求められる機会が増えている。GC-PDD での定量分析には標準ガスを用いて作成した検量線が必要不可欠であり、標準ガス製造が難しい不安定成分の分析はこれまで困難であった。このような背景から、安定な代替ガス成分（以降、安定標準成分）を用いて検量線を作成することで、GC-PDD による不安定ガス成分の定量分析方法を開発したので報告する。

2. GC-PDD について

2-1 GC-PDD の原理

GC-PDD は、複数成分を時間分離させるクロマトグラム部と各成分の強度を計測する検出部から構成される。検出器はパルス放電型検出を原理とし、一般的に放電ガスとしてヘリウム（He）ガスを使う。検出器の放電部位に導入された He ガスはパルス放電によって励起されて He^{*}になり、基底状態の He に戻る際に波長 70~90nm の発光を生じる。この際に放出される光子エネルギーは 1301~1701kJ/mol である。GC-PDD では、この光子エネルギーより小

さいイオン化エネルギーを持つガス状不純物成分がイオン化され、イオン化により生じた電子をバイアス電極により捕集電極へ集め、この電流を電子増倍管にて増幅して計測・演算することで、イオン化されたガス状不純物成分量を検出する(図 1,2)。すなわち、GC-PDD では測定対象成分の濃度が、He の発光で得られた光エネルギーと分析対象成分のイオン化エネルギーとの差（以降、 ΔIE ）に基づく強度として検出される。

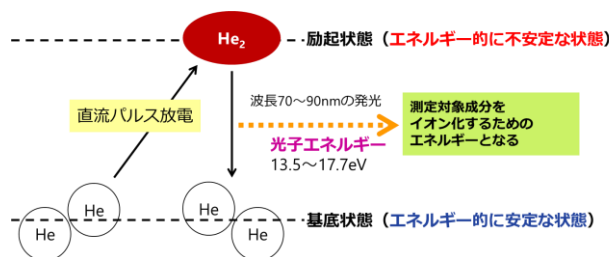


図 1. パルス放電を利用した光子エネルギー発生原理

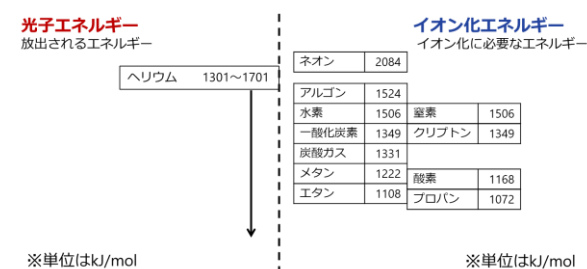


図 2. He の光エネルギーと各種ガス成分のイオン化エネルギー¹⁾

2-2 GC-PDD を用いた分析例

1 章に記載の通り、当社では標準ガスを用いて検量線を作成することで、GC-PDD による製品ガス中ガス状不純物成分の定量分析を行っている。一例として、メタン（CH₄）の検量線を図 3 に示す。横軸は GC-PDD に導入したガス中 CH₄ の濃度であり、縦軸は GC-PDD で検出された電気信号の積分値（以降、

* 技術開発ユニット つくば開発センター 分析技術部 分析開発課

** 技術開発ユニット つくば開発センター エレクトロニクス開発部 評価技術開発課

*** 技術開発ユニット つくば開発センター 分析技術部 受託分析課

ピーク面積)である。検量線が2次関数になっており、標準ガス中CH₄濃度の精度が非常に重要であることがわかる。CH₄を始めとしたエタン(C₂H₆)、プロパン(C₃H₈)、ベンゼン(C₆H₆)、トルエン(C₆H₅-CH₃)、スチレン(C₆H₅-CHCH₂)といった炭化水素は、定常状態で安定であるため、標準ガスの製造、すなわち検量線の作成を適切に行え、高精度で分析することが可能である。

2-1節にてΔIEが成分によって異なることを述べたが、ピーク面積も成分によって異なる。図4は、前記6成分を100ppm含んだ標準ガス(ベースガスはHe)をGC-PDDで分析した際に得られたピーク面積とΔIEとの関係を示す。分子量が大きいほどピーク面積もΔIEも大きな値を示すこと、ピーク面積とΔIEに高い相関関係にあることがわかる。

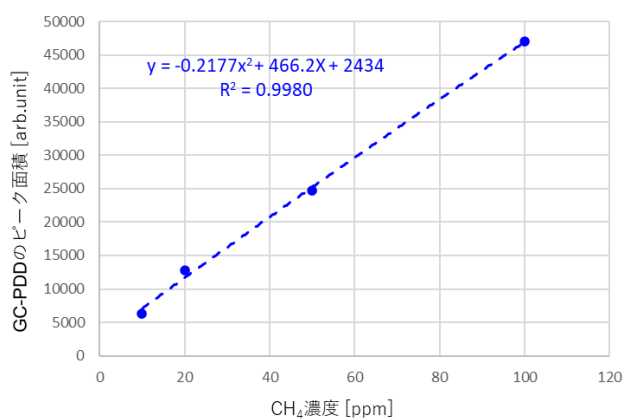


図3. CH₄の濃度とピーク面積の検量線

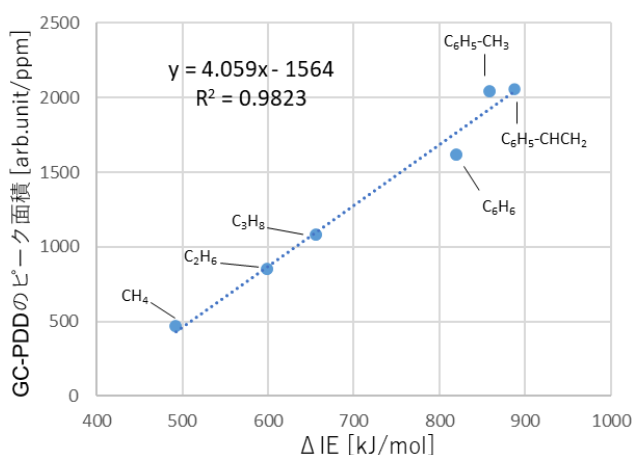


図4. 安定標準成分のΔIEとGC-PDDで測定した時の1ppmあたりのピーク面積の関係

3. GC-PDDを用いた不安定ガス成分分析

近年、分析依頼を受ける不安定成分の1つとして、テトラフルオロエチレン(C₂F₄)が挙げられる。C₂F₄

は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の合成原料であると共に、PTFEにレーザー光を照射するとC₂F₄が発生することが知られている²⁾。また、パーフルオロカーボンの一つであるオクタフルオロシクロブタン(C₄F₈)は温室効果ガスとして知られる安定ガス成分であるが、高いエネルギーを印加するとC₂F₄へ分解することが知られている³⁾。

3-1 不安定ガス成分のイオン化エネルギー推算

C₂F₄のイオン化エネルギーは978±6.8kJ/mol⁴⁾(ΔIE=729±6.8kJ)であることが知られており、ばらつきを含んでいる。これは不安定であるがゆえに、標準ガスの準備が難しいだけでなく、イオン化エネルギーの評価実験におけるばらつき抑制が難しいためである。そこで、シミュレーションにより不安定ガス成分のイオン化エネルギーを算出することを試みた。

具体的には、密度汎関数法として「B3LYP」、基底関数として「cc-pVDZ」を用いた量子力学計算法によって算出した。安定標準成分および不安定ガス成分のイオン化エネルギーは、基底状態構造のエンタルピー(電荷が0の場合のエンタルピー)と、正電荷構造のエンタルピー(電荷を+1とした場合のエンタルピー)とを算出し、正電荷構造のエンタルピーから基底状態構造のエンタルピーを差し引くことで算出した。

はじめに、Heの光子エネルギーは1701kJ/molと計算された。次に、2-2節で言及した6つの安定標準成分のΔIEを計算した。この結果、図5に示す通り、文献値と計算値のΔIEには高い相関性が得られ、このシミュレーションによるイオン化エネルギー推定の妥当性が確認できた。また、本シミュレーションにてC₂F₄のΔIEを計算したところ784kJ/molとなった。C₂F₄の文献値のΔIEより、安定標準成分候補の検量線に近く、かつC₆H₆に近い箇所にプロットされることが分かった。

以上の通り、本シミュレーションを用いることで文献値が無い不安定成分のΔIEを推定できることが示唆された。

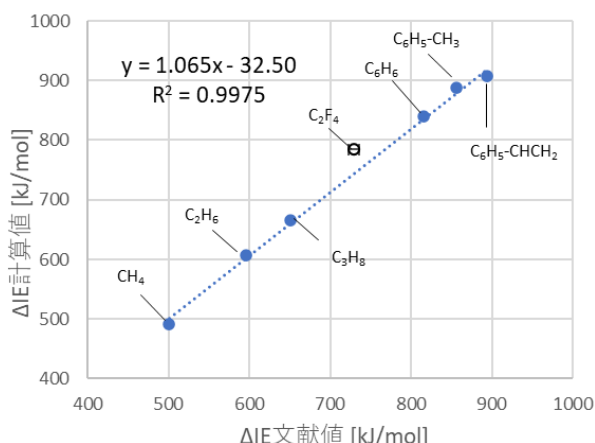


図 5. 安定標準成分及び C_2F_4 のイオン化エネルギーの文献値と計算値の関係

3-2 安定標準成分を用いた C_2F_4 の検量線の作成

3-1 節に記載した通り、シミュレーションにて計算した C_2F_4 の ΔIE は C_6H_6 に近い。このことから、 C_6H_6 の ΔIE 計算値 (839kJ/mol) の濃度とピーク面積の検量線を作成し、そのピーク面積を両成分の ΔIE の比で補正することで C_2F_4 の検量線を作成した (図 6)。

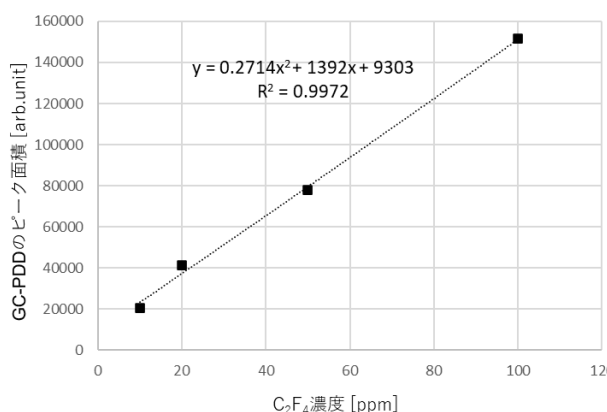


図 6. C_6H_6 標準ガスを用いて作成した C_2F_4 の検量線

4. おわりに

GC-PDD による分析可能成分の拡大を目的に、標準ガスの製造が困難な不安定ガス成分の検量線作成方法 (下記 3 ステップ) を提案した。

1. 量子化学計算法にて、不安定ガス成分および安定標準成分の ΔIE を算出
2. 安定標準成分の標準ガスを用いて、安定標準成分の検量線を作成
3. 両成分の ΔIE の比率で補正することで、不安定ガス成分の検量線を作成

ここでは、PTFE および C_4F_8 から分解発生する C_2F_4 を不安定ガス成分、 C_6H_6 などの炭化水素ガスを安定標準成分として、 ΔIE 算出方法およびその妥当性、並びに検量線作成方法を説明した。また、本技術は C_2F_4 以外にも応用展開が可能であると判断した。

今後、本技術で作成する検量線の精度および適用可能なガス成分に関する検証に取り組む予定である。

参考文献

- 1) 日本化学会編. 化学便覧基礎編 II 改訂 4 版. 丸善株式会社, 1993, P621-623.
- 2) 堀 勝, 高橋 俊次. 新規エッチングガスを用いた半導体微細加工プロセス. 化学工学. 2006, 57(3), P223-226.
- 3) Marcos J. Barela.; Harold M. Anderson.; Gottlieb S. Oehrlein. Role of C_2F_4 , CF_2 , and ions in C_4F_8/Ar plasma discharges under active oxide etch conditions in an inductively coupled GEC cell reactor. J. Vac. Sci. Technol. A. 2005 23(3), P408-416
- 4) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.

<https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C116143&Mask=20#>

Ion-Energetics, (参照 2025-01-20)