TECHNICAL REPORT

昇温脱離質量分析法における H₂O のパターン係数の決定Determination of H₂O Pattern Coefficients for Temperature Programmed Desorption Mass Spectrometry常盤聡子^{a)}・西出利一^{*b)}・橋詰昭夫^{c)}・宮林延良^{c)}Satoko TOKIWA, Toshikazu NISHIDE, Akio HASHIZUME,
and Nobuyoshi MIYABAYASHI

(Received August 26, 2003; Accepted November 28, 2003)

Pattern coefficients (PC) of H₂O using temperature programmed desorption mass spectrometry (TPDMS) were determined by using TPD curves of m/z 1, 16, 17, and 18 generated from H₂O adsorbed on silica gels. TPD curves of m/z 1, 16, 17, and 18, which corresponded to H₂O and its fragments were obtained by a quadrupole mass spectrometer (QMS) equipped with the TPDMS apparatus. The H₂O pattern coefficients for m/z 1, 16, 17, and 18 were determined to be 16.8, 2.12, 26.4, and 100, respectively. The values were different from those supplied by QMS company especially for m/z 1. Our PC data determined for the TPDMS reasonably explain the TPD curves for CaC₂O₄·H₂O.

1. 緒 言

物質の熱による変化を調べる方法として、熱分析法は広く活用されている。その中でも加熱により試料から発生したガスを分析する方法を、発生気体分析 (EGA: Evolved Gas Analysis) と総称している。この方法には加熱条件や分析手法によりさまざまなものがあるが、その中で、制御された条件下で加熱された試料から脱離するガスを質量分析計で検出・分析する方法を、昇温脱離質量分析法 (TPDMS: Temperature Programmed Desorption Mass Spectrometry) という。TPDMS は、もともと試料の吸着ガスを分析する方法として発展し、すでに 1960 年代に触媒の分析に用いられて、触媒の表面解析では有用な手法となっている^{1)~3)}。現在は、吸着物質の解析のみならず、物質の表面や表面近傍の状態、薄膜の吸着物質や表面および内部の状態を解析する方法として広く用いられ、半導体の清浄度や固体材料の表面状態の解析にも多用されている^{4)~8)}。

TPDMS においては、放出されるガスの分析は四重極質量分析計 (QMS) を一般に用いており、多くの解析例がある^{1)~10)}。TPDMS 測定による脱離ガスに関する情報は、加熱温度に対する脱離ガスのイオン電流値として得られる (TPD カーブ) が、この中には、対象となる脱離ガスのみならずそのフラグメントの情報も含まれている。一般的には、QMS を用いる場合には脱離ガスに対してフラグメントの生成率を示す数値としてパターン係数 (PC: Pattern Coefficient) が QMS メーカーより提供されている。そこで、分析試料から脱離するガスのフラグメントに関する情報は、この PC を用いて検討することになる。すなわち、ある物質の TPD カーブに対するフラグメントのそれを PC を用いて求め、観測データと比較することにより、得られた TPD カーブがある物質のフラグメントであるか否かを調べていくのである。

しかし、TPDMS 装置を用いた昇温脱離実験では試料からの水素原子の脱離に関して、その脱離温度と同じ温度領域で、フラグメントとして水素原子を生成する分子が共に脱離すると、試料から直接脱離した水素原子を特定することが困難になる。そこで、測定を阻害する脱離分子を実験系から排除する必要がある。多くの阻害分子は、注意深く試料を調整し、実験系を制御すれば除去することができる。しかし水分子だけは、いかに細心の注意を払って実験しても除去することができない。したがって、H の発生源が試料自身と H₂O のみであると考えてよい場合には、実験データを解析する際に H₂O のフラグメントである H の PC を考慮して、 m/z 1 の実測された TPD カーブから H₂O の H フラグメント (m/z 1) による寄与分を差し引いて、真の H による TPD カーブを求めねばならない。すな

^{a)} 日本大学工学部次世代工学技術研究センター (〒963-8642 郡山市田村町徳定字中河原 1)

Worldwide Research Center for Advanced Engineering & Technology, College of Engineering, Nihon University (Tamura, Koriyama 963-8642, Japan)

^{*b)} 日本大学工学部物質化学工学科 (〒963-8642 郡山市田村町徳定字中河原 1)

Department of Materials Chemistry and Engineering, College of Engineering, Nihon University (Tamura, Koriyama 963-8642, Japan)

^{c)} 電子科学(株) (〒100-0013 東京都武蔵野市西久保 1-3-10)

ESCO Ltd. (Nishikubo, Musashino, Tokyo 180-0013, Japan)

わち下式による。

$$\begin{aligned} & \text{[真の H による TPD カーブ]} \\ &= [m/z \ 1 \text{ の実測 TPD カーブ}] \\ & \quad - [\text{H}_2\text{O} \text{ の TPD カーブ}] \times \text{PC}/100 \end{aligned}$$

ここで、H フラグメントの PC は主に QMS メーカーから提供されておりその数値を用いることが多い。

一方、セラミックスおよびその薄膜は、多くの機能性を発現し、機能性材料として有用である。その表面や近傍の状態や吸着種の解析は、セラミックスの材料化学として重要である。一般に、セラミックスは焼成や焼結プロセスを経ることによりバルク体や成形体を得ることができる。また、セラミックスの化学的作製法であるゾル-ゲル法においては、焼成プロセスを経てセラミックス粉体や薄膜を作製する。したがって、TPDMS をセラミックス研究に用いることにより、焼成プロセスの解析や表面およびその近傍の状態などについての知見が得られる^{11)~13)}。

ゾル-ゲル法によるゲル膜や金属酸化物薄膜の TPDMS 測定において、信号強度の大きな $m/z \ 1$ に関する TPD カーブが、水の脱離に伴い観測されることが多い。このカーブは、 H_2O の H フラグメントと試料から脱離した H から成り立っているとして、QMS メーカーより提供された H_2O に関する PC を用いてデータを処理すると、観測された $m/z \ 1$ の TPD カーブに対して H_2O の H フラグメントによる寄与は小さな強度となる。したがって、観測された TPD カーブから H_2O の H による寄与を差し引くと、強度の大きな TPD カーブが得られることが多い。これは、TPDMS 実験においてはゲル膜や金属酸化物から多くの H が脱離するというを示すことになる。しかし、ゾル-ゲル法による作製工程や薄膜の構造などから、真空中における加熱により H の脱離を合理的に説明できないことが多く、TPD カーブの解釈が困難になってしまう。

ところで、QMS においては H など質量数が小さい場合、その感度に関して以下のことが言われている^{14), 15)}。第一に、QMS の感度曲線は、質量数が小さいとき高感度になる。第二に QMS は有機物の測定に用いられることが多いため、有機物の解析に活用できるように質量数 10 以上で安定した PC を与えるように調整されている。その結果、H ($m/z \ 1$) などにおいては調整のばらつきなどにより、それぞれの QMS 分析管ごとの PC は異なっていると考えられる。

したがって、QMS メーカーより提示された PC をそのまま使用して良いとは判断できないので、それぞれの TPDMS 装置において H_2O に対する $m/z \ 1$ の PC を決める必要があると考えられる。

H_2O の PC を求めるには、何らかの方法で TPDMS 装置の分析室内に H_2O を供給する必要がある。例えば標準ガス導入口から H_2O を注入する方法が考えられるが、この方法は H_2O の注入量を制御することが困難であり大量に注入してしまうと装置の破損につながるため、好ましくない。

そこで、本研究においては、シリカゲルに物理吸着され

た H_2O を用いることとし、TPDMS 装置内における脱離を室温で行うこととした。物理吸着された H_2O は基材であるシリカゲルとの相互作用がほとんどないと考えられ、室温で脱離させるから、 H_2O を直接 TPDMS 装置内に注入することと同等であると考えられる。シリカゲルは、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む青いシリカゲル（青シリカゲル）とそれを含まない白いシリカゲル（白シリカゲル）を用いて研究した。青シリカゲルを用いたのは、実験の都合上目視により H_2O の吸着を確認できるようにするためであるが、塩化コバルトの結晶水による影響を調べるため、白シリカゲルも用いて検討することとした。

したがって、本研究の目的は、①昇温脱離法の実験において使用できる H_2O の PC、特に $m/z \ 1$ のそれを求める方法として、 H_2O を吸着させたシリカゲルを用いる方法（シリカゲル法）を提案する、②その方法を用いて TPDMS 装置に設置されている QMS の H_2O に関する PC を求める、ことである。

2. 実 験

2.1 試料の作製

2.1.1 シリカゲル試料 まず、シリカゲルの熱による履歴をなくすために、青色粒子を含む中粒状のシリカゲル（青シリカゲル）（関東化学）と白い小粒状のシリカゲル（白シリカゲル）（関東化学）を適量取り別々の清浄なシャーレに入れ、 150°C に加熱しておいたオープンに同時に入れ 1 時間加熱した。加熱したシリカゲルをオープン内で 1 時間放冷し青シリカゲルが青色になったことを確認して取り出した。次項で示す方法により試料の一部を TPDMS 装置内に設置し、 $m/z \ 1$ 、16~18 の TPD カーブ強度が 10^{-12} A 以下であることを確認した。

次に、イオン交換水をしみ込ませておいたクリーンルーム用ワイパー（ベンコット、M-3、旭化成）をシリカゲルに接触しないようにしてそれぞれのシャーレ内に置いた。シリカゲルの入ったシャーレに蓋をして約 24 時間室温で保管した。青シリカゲルが薄いピンクになったことを確認したら、白シリカゲルの場合は、シャーレの中から約 2 mg の白シリカゲルを破砕せず 1 粒取り出し精秤した。青シリカゲルの場合は、中粒粒子をアルミホイルで包んで、ペンチでシリカゲルを破砕し、その中から約 2 mg の青シリカゲルを 1 粒取り出して精秤した。ついで、青シリカゲルの重量を 0.62~4.28 mg まで変化させた。

2.2 測定

H_2O の TPD カーブの測定は Fig. 1 に示す昇温脱離質量分析 (TPDMS) 装置 (EDM-WA1000S/W, 電子科学) を用いた。分析室 (Analysis Chamber) やロードロック・チャンバーはターボ分子ポンプ (TMP) で高真空中になっている。通常状態で分析室は 10^{-7} Pa オーダーの超高真空中に保持されている。解析する試料はロードロック・チャンバーより、分析室内のサンプルステージにマニピュレーターで移載した。

まず石英試料皿をベーキングした。清浄透明石英試料皿

Fig. 1. A scheme of a TPDMS apparatus.

を清浄なシリコンチップで蓋をして分析室に移載し、20°C/minの昇温速度で室温より800°Cまで加熱した。800°Cになったら加熱を終了し分析室内で放冷し、温度が下がったことを確認しロードロック・チャンバーに透明試料皿とシリコンチップを移動した。試料皿のシリコンチップを取り除いた。

次に試料の測定を行った。イオン交換水を吸着させたシリカゲル試料約2 mgを試料皿に載せた。ロードロック・チャンバーの排気を開始し、分析室に移載可能な真空度に達したら、直ちに分析室のゲートバルブを開放して試料皿を迅速に分析室のステージ上へ移載し、ゲートバルブを閉鎖した。TPDカーブの測定は、ゲートバルブを解放して試料を移載すると同時に開始した。

測定は以下の条件で行った。すなわち、H₂Oとそのフラグメント関連の質量数として、 m/z 1, 16, 17, および 18のTPDカーブを測定した。ステージの温度は室温のままとして、1時間測定した。

QMS分析管による差異を調べるため、TPDカーブは同一型式のTPDMS装置でQMS分析管の異なる2台を用いて行った。それらをNo. 1およびNo. 2とした。

3. 結果と考察

3.1 白および青シリカゲルを用いて得られたPC

シリカゲルは実験操作の都合上約2 mgの粒子を用いた。オープンで加熱後、 m/z 1, 16~18のTPDカーブ強度が 10^{-12} A以下であることを確認した。その後、シャーレ内においてシリカゲルとH₂Oを接触しないようにして、シリカゲルにH₂Oを吸着させた。これは不必要に大量のH₂Oがシリカゲルに吸着しないようにするためである。このとき目視により吸着を確認できるようにCoCl₃・6H₂Oを含む青シリカゲルも用いた。したがって、得られたTPD

Fig. 2. Observed TPDMS curves of m/z 1, 16, 17, and 18 corresponding to H₂O desorbed from silica gels.

カーブは吸着させたH₂Oおよびそのフラグメントのみであると考えて良い。

白シリカゲルにH₂Oを吸着させて、No. 1のTPDMS装置を用いてTPDカーブを測定した。異なる試料を用いて6回実験を繰り返した。典型的な m/z 1, 16, 17, および 18のTPDカーブをFig. 2に示す。TPDカーブの測定直後の急峻な立ち上がりは、試料移載時のゲートバルブの開放に対応している。その後、TPDカーブの強度は上昇し最大値となった後、緩やかに減少した。PCの解析に用いたTPDカーブは、ゲートバルブの開放に伴う部分を除いたものであり、図中に破線の矢印で示した。測定時間は1時間とした。 m/z 1, 16, および 17のPCは、 m/z 18の矢印に対応するTPDカーブ面積を100として、その相対面積値とした。得られたPCおよび標準偏差 σ をTable 1にAとして示す。なお、この実験に用いたシリカゲルの重量は1.83~2.53 mgであった。表には、QMSメーカーから示されたPCも併せて示す。

m/z 1のPCの平均値は16.8であり、メーカーから示された値2.4より約7倍も大きい。 m/z 16のそれは2.13で

Table 1. Pattern Coefficients (PC) of H₂O Determined in This Study

Sample No.	Types of silica gels	TPD apparatus	m/z				Weight of silica gels (mg)
			1	16	17	18	
A	White silica gel	No. 1	16.8	2.13	26.4	100	1.83–2.53
σ of A			0.11	0.054	0.087	—	—
B	Blue silica gel	No. 1	16.8	2.10	26.4	100	2.23–2.76
σ of B			0.12	0.03	0.10	—	—
Average values of A and B	—	—	16.8	2.12	26.4	100	—
Pattern coefficients by the QMS company	—	—	2.4	1.8	26	100	—

Table 2. Pattern Coefficients (PC) of H₂O for Two Types of QMS (No. 1 and No. 2)

Sample No.	Types of silica gels	TPD apparatus	m/z				Weight of silica gels (mg)
			1	16	17	18	
B	Blue silica gel	No. 1	16.8	2.10	26.4	100	2.23–2.76
σ of B			0.12	0.03	0.10	—	—
C	Blue silica gel	No. 2	4.64	1.73	25.1	100	1.26–2.45
σ of C			0.086	0.023	0.12	—	—

あり、メーカーからの値 1.8 よりやや大きい。 m/z 17 は 26.4 であり、メーカーのそれと同等である。また、 m/z 1, 16, および 17 の σ は 0.087~0.11 であり、小さい。

PC を求める実験の都合上、シリカゲルに H₂O が吸着されている状態を目視で確認できれば便利である。そこでシリカゲルに CoCl₂·6H₂O を含む青シリカゲルを用いることができればよいが、塩化コバルトに含有されている結晶水が TPDMS 測定に影響を与えることも考えられる。そこで、青シリカゲルを用いて上と同様の実験を行った。結果を Table 1 に B として示し併せて対応する σ も載せた。

得られた PC は、白シリカゲルを用いたそれらとほぼ同等であり、 m/z 1, 16, および 17 の PC の平均値は、それぞれ 16.8, 2.10, および 26.4 となった。その結果、青シリカゲルにおいても求めた PC は同様であることがわかった。

すなわち、本研究で得られた H₂O の PC は、 m/z 1 では QMS メーカーより提供されたそれとは大きく異なっていることがわかった。一方、 m/z 16 についてはメーカー値よりやや大きく、 m/z 17 のそれはメーカー値とほぼ同様であった。そこで、白および青シリカゲルを用いて得られたデータの平均値を、本装置の新たな H₂O の PC とした。すなわち、 m/z 1, 16, および 17 に対して、それぞれ 16.8, 2.12, および 26.4 である。

3.2 QMS 分析管の違いによる PC の変化

本研究においては、同一型式の TPDMS 装置で QMS 分析管の異なる 2 台 (No. 1 および No. 2) を用いて H₂O の PC を求め、QMS 分析管の違いによる PC の変化を調べた。このとき、シリカゲルは青シリカゲルを用いた。得られた H₂O の PC を Table 2 に示す。B として示されたデータは Table 1 の B (No. 1 の QMS 分析管) であり、C は No. 2 の QMS 分析管によるものである。

No. 2 の QMS 分析管で得られた m/z 16, および 17 に

よる PC は、No. 1 のそれらよりやや小さい値となったが、ほぼ同様と考えられる。しかし、 m/z 1 の PC は両者で大きく異なっていた。すなわち、No. 1 のそれ (16.8) は大きく、それに対して No. 2 では 4.64 となり小さい値であった。QMS 分析管は製品ごとに信号強度を調整して出荷している。このときの調整は m/z 10 以上の元素を対象として行っているの、それより小さい m/z の物質に対しては調整が行われていないと考えられる。このために、両者の値は大きく異なると考えられる。以上の結果は、QMS 分析管が異なれば、H₂O の PC も異なることを示しており、TPDMS 装置ごとに H₂O の PC を求める必要があると考えられる。

3.3 H₂O 量変化による PC 値

次に、シリカゲルに吸着された H₂O 量による PC 値の差異を調べた。青シリカゲルを 0.62~4.28 mg まで変化して上と同様の実験を行った。シリカゲルの重量変化に対応して、H₂O の吸着量は 2.68×10^{-8} mol から 4.78×10^{-6} mol まで変化し、両者にはほぼ相関関係が得られた。

H₂O 量に対する m/z 1, 16, および 17 の PC 値を Fig. 3 に示す。それぞれの PC 値は H₂O 量によらずほぼ一定であった。すなわち、本研究における H₂O 量の範囲では得られた PC 値はほぼ一定の値であり、差異がないことがわかった。用いるシリカゲルの上記重量変化に対しては、得られる PC 値はほぼ一定である、とも言える。

3.4 シュウ酸カルシウムの水に関する TPD カーブ

熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) などの熱分析ではシュウ酸カルシウム 1 水和物 (CaC₂O₄·H₂O) が標準物質としてよく用いられる。そこで、この結晶水に関する TPD カーブ (m/z 1, 16, 17, および 18) を測定して、新たに得られた PC を用いて解析した。シュウ酸の熱分解に関する TPD カーブは 200℃ 以上で観測されるので、室温から

Fig. 3. Pattern coefficients of m/z 1, 16, and 17 for H₂O as a function of amount of H₂O. ■, ●, and ▲ denote pattern coefficients of m/z 1, 16, and 17, respectively.

Fig. 4. TPD curves of m/z 1 corresponding to H₂O from CaC₂O₄·H₂O. ① Observed; ② Calculated using a new pattern coefficient for m/z 1 determined in this study; ③ Calculated using a pattern coefficient for m/z 1 informed from the QMS company.

150°C までの脱離はすべて結晶水に対応しているとして以下の考察を行った。

m/z 1 に関する TPD カーブを Fig. 4 に示す。新たに決めた PC を用いて H₂O の H フラグメントの TPD カーブを計算で求め②として示す。 m/z 1 の実測カーブ①は、②より若干大きいものの両者は類似しているといえる。それに対して、①と QMS メーカーの PC によって得られた H フラグメントのカーブ③とは差異が大きい。このことより、本研究により得られた PC は実験データを合理的に説明できるものであることがわかった。

m/z 16 に関する TPD カーブを Fig. 5 に示す。 m/z 16 の実測 TPD カーブ①と新規 PC を用いて求めた H₂O の O フラグメントの TPD カーブ②は、類似していた。それに対して、メーカーの PC を用いて得られたカーブ③は②より強度が小さく、①との差異は大きい。

さらに、 m/z 17 に関する TPD カーブを Fig. 6 に示す。 m/z 17 の実測値①と本研究による PC を用いた H₂O の OH フラグメントのカーブ②、およびメーカーの PC によるそれ③は、よく一致した（図ではすべてほとんど重なっている）。

以上の結果より CaC₂O₄·H₂O の結晶水の脱離に関する TPD カーブの解析においては、本研究で得られた PC を用

Fig. 5. TPD curves of m/z 16 corresponding to H₂O from CaC₂O₄·H₂O. ① Observed; ② Calculated using a new pattern coefficient for m/z 16 determined in this study; ③ Calculated using a pattern coefficient for m/z 16 informed from the QMS company.

Fig. 6. TPD curves of m/z 17 corresponding to H₂O from CaC₂O₄·H₂O. ① Observed; ② Calculated using a new pattern coefficient for m/z 17 determined in this study; ③ Calculated using a pattern coefficient for m/z 17 informed from the QMS company.

いる方が、より妥当であることがわかった。

したがって、TPDMS 装置においては、設置してある QMS 分析管ごとに H₂O のパターン係数を決定する必要性があることがわかった。

4. 結 論

昇温脱離質量分析 (TPDMS) 装置における H₂O のパターン係数 (PC) は、H₂O を吸着させたシリカゲルを用いる方法 (シリカゲル法) により簡便に求められることがわかった。シリカゲルは白および青シリカゲルを用いても同等の値が得られた。本研究で用いた TPDMS 装置について得られた m/z 1, 16, および 17 の PC は、それぞれ 16.8, 2.10, および 26.4 であった。 m/z 1 の PC については、QMS メーカーから提供された値 2.4 とは大きく異なっていた。また、 m/z 16 のそれは、メーカー値 (1.8) よりやや大きく、 m/z 17 については本研究の値は、メーカーのそれ (26) と同様であった。

同一型式であるが QMS 分析管の異なる 2 台の TPDMS 装置を用いて、H₂O の PC を求めたところ、 m/z 1 において異なる値が得られた。このことは QMS 分析管ごとに H₂O の PC を求める必要があることを示している。

シュウ酸カルシウム 1 水和物 (CaC₂O₄·H₂O) の結晶水

に関する TPD カーブを、上で得られた新規 PC を用いて解析した。 m/z 1 および 16 については、新規 PC により求めた H_2O の H および O フラグメントのカーブと実測された TPD カーブとはほぼ同様であった。また、 m/z 17 については、実測カーブと、新規 PC および QMS メーカーからの PC による H_2O の OH フラグメントのカーブはよく一致した。したがって、本研究におけるシリカゲル法は有効であることがわかった。

文 献

- 1) R. J. Cvetanović and Y. Amemiya, *Adv. Catal.*, **17**, 103 (1967).
- 2) R. J. Cvetanović and Y. Amemiya, *Catal. Rev.*, **6**, 21 (1972).
- 3) S. H. Kim and G. A. Somorja, *Appl. Surf. Sci.*, **161**, 333 (2000).
- 4) 平下紀夫, 内山泰三, 分析化学, **43**, 757 (1994).
- 5) N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, N. Hirashita, and J. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2020 (1992).
- 6) Y. Miyakawa, J. Hashimoto, N. Ikegami, T. Matsui, and J. Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2145 (1994).
- 7) J. B. Hudson, "Surface Science, an Introduction," John Wiley & Sons, New York (1992), p. 220.
- 8) H. Lüth, "Solid Surface, Interfaces and Thin Films," Springer, Berlin (2001), p. 526.
- 9) 広畑優子, 真空, **33**, 488 (1990).
- 10) 戴本周邦, 表面技術, **46**, 249 (1995).
- 11) M. Kawamoto, K. Ishizaki, and C. Ishizaki, "Handbook on Characterization Technique for the Solid-Solution Interface," ed. by J. H. Adair, J. A. Casey, and S. Venigalla, The American Ceramic Society, Ohio (1993), p. 283.
- 12) 中 哲也, 石崎幸三, セラミックス, **32**, 646 (1997).
- 13) 津越敬寿, セラミックス, **37**, 81 (2002).
- 14) 不破敬一郎, 藤井敏博編著, "四重極質量分析計原理と応用", 講談社サイエンティフィック (1977), p. 15.
- 15) 土屋利一編著, "GC-MS とその応用", 講談社 (1978), p. 35.

Keywords: Temperature programmed desorption, Pattern coefficient, TPDMS apparatus, H_2O , m/z 1