

Selected Article

一般論文

蛍光X線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析 —RoHS指令を遵守するための分析技術—

坂東 篤

近年、あらゆる分野において環境への配慮が要求される中、欧州連合(EU)が施行したRoHS指令を発端に、電気・電子機器や自動車などの製品に含有される有害物質の分析ニーズが高まってきた。このような動きの中で蛍光X線分析装置(XRF)は、部品や材料などに有害物質が含有されていないことを確認するためのスクリーニング装置として大きな役割を担っている。本稿では、RoHS指令の概要とHORIBAが有害物質分析用に開発したXGT-WRシリーズを用いたスクリーニング分析の実際を紹介する。

はじめに

2006年7月1日に欧州連合(EU)が電気・電子機器中の有害物質を規制する指令^[1](RoHS指令: Restriction of the use of certain Hazardous Substances)を施行した。この指令は、2001年末にオランダにおいて発生した日本製家庭用ゲーム機の一時出荷差し止め事件(ケーブルから基準値以上のカドミウムが検出され、約130万台が一時出荷を差し止められた)をきっかけに各方面で注目されるようになり、さまざまな対応方法が模索されてきた。また、EUはRoHS指令に先駆けて自動車を対象とする使用済み自動車(End-of-Life Vehicles)に関する指令^[2](ELV指令)を施行しており、中国も2007年3月1日に電子情報製品を対象とする電子情報製品汚染防止管理弁法(中国版RoHS)を施行するなど、製品に含有される有害物質を規制する動きが各方面に広がっている。

HORIBAに対しても2002年夏頃、大手家電メーカーから“電気・電子製品や部品中の微量有害元素のスクリーニングを蛍光X線分析装置で迅速に行いたい”との要望が寄せられ、電子部品など微小部の有害元素分析に対応したXGT-1000WR、5000WRシリーズを開発することとなった。RoHS指令は、既に施行されているにも関わらず、未確定な部分や不明確な部分が多く残されている。従って、指令に対応するためには分析装置の機能だけではなく、規制内容やコンプライアンス手法を理解することが重要と

なる。これらの問題を解決するために、HORIBA分析センターでは、ユーザ向けセミナーや装置トレーニングを通じて、分析技術だけではなく規制内容の解釈、コンプライアンス手法の考え方などを紹介してきた。

本稿では、ユーザ向けセミナーなどで紹介しているRoHS指令の概要や製品含有有害物質の分析手法と課題について述べた後、XGTを用いたスクリーニング分析の実例を紹介する。

RoHS指令の概要

RoHS指令は、電気・電子製品に有害物質を使用することを制限する指令で、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)を原則使用禁止としている。表1にRoHS指令において規制されている有害物質と各物質の最大許容値を示す。なお、最大許容値は質量濃度比で示されている。含有量を質量濃度比で定義する場合、“どの部分に対する比率なのか?”すなわち含有量の分母が重要になる。RoHS指令は、それを“均質材料(Homogeneous Materials)あたりの含有量”と定義している。RoHS指令の中では、均質材料の定義を詳しく述べていないが、欧州委員会が発行したRoHS指令のFAQ文書^[3]には均質材料の定義が以下のように示されている。

- ①均質材料とは、異なる材料に機械的に分離できない材料
- ②均質とはすべて均一の構成物のこと
- ③機械的分離とは機械的に分解すること、例えば、ビスはずし、切断、粉碎、研削、研磨工程などの機械的行為により分離されること

表1 RoHS指令規制物質の最大許容値

物質	最大許容値(質量%)
鉛(Pb)	0.1
水銀(Hg)	0.1
カドミウム(Cd)	0.01
六価クロム(Cr ⁶⁺)	0.1
ポリ臭化ビフェニール(PBB)	0.1
ポリ臭化ジフェニールエーテル(PBDE)	0.1

また、FAQ文書には更に詳しい以下のような均質材料の例が示されている。

- ①プラスチックカバーは、多種材料でコーティングされていない、または多種材料が接着(または内側接着)されていない種類だけの材料からなる場合に“均質材料”となる。この場合、指令の最大許容値がこのプラスチックに適用される。
- ②非金属絶縁材料で巻かれている金属ワイヤからなる電気ケーブルは、“均質材料”ではないものの一例である。なぜなら、機械のプロセスによって異なる材料に分離され得るからである。この場合、指令の最大許容値は分離した材料それぞれに個別に適用される。
- ③半導体パッケージには、プラスチック形成材料、リードフレームに施される、スズの電気コーティング、リードフレーム合金及び金ボンディングワイヤなど多くの均質材料が含まれている。

図1に均質材料の例を示す。

これらの例を参考にすると、RoHS指令はかなり詳細なレベルの含有量確認を要求していることがわかる。

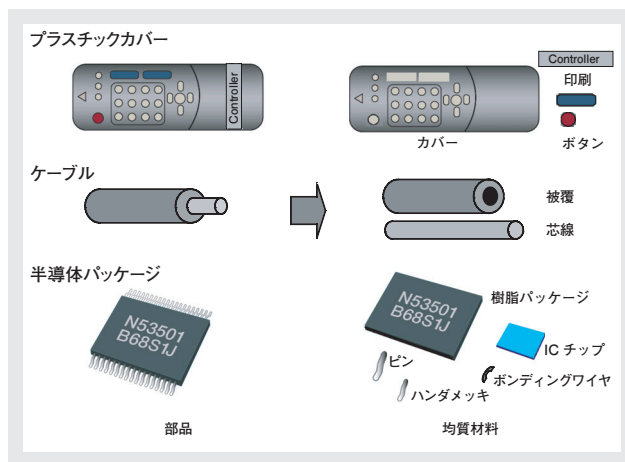


図1 均質材料の例示

製品含有有害物質の分析手法と課題

RoHS指令に対応するために生産者は、製品に規制物質が含有されていないことを自ら調査して、EUに上市する製品が指令に適合していることを確認し、自己適合宣言(Self Declaration)を行う必要がある。

一般的な製品含有有害物質の管理は、

- ①設計段階：部品採用時の非含有調査、分析による確認
- ②調達段階：サプライヤからの非含有証明書、分析結果の入手、納入品の分析確認
- ③生産段階：混入防止のための工程管理

などを組み合わせて行うことが多い。

多くのメーカーが書類上の調査だけではなくサプライヤに対して分析結果提出の義務づけや、受け入れ時の分析確認を実施しているのは、書類上は非含有とされている部品や材料に規制物質が含有されるケースが多く発生しているためである。

分析手法に関しては、現在IEC(国際電気標準会議)TC111(環境配慮)WG3(製品含有化学物質測定法WG)が“IEC62321:電気・電子機器中の有害物質測定法^[4]”の策定を進めている。この規格の特長は、蛍光X線分析法(XRF)をスクリーニング分析に導入することにより、分析の効率化を図っている点にある。

表2 IEC62321で検討中の主な分析法

物質	スクリーニング分析	詳細分析		
		樹脂	金属	電子部品
カドミウム(Cd)	蛍光X線分析法(XRF)	誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-OES)		
鉛(Pb)		誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)		
水銀(Hg)		原子吸光分析法(AAS)		
六価クロム(Cr ⁶⁺)	蛍光X線分析法(XRF)* ¹	アルカリ分解/比色法	熱水抽出法 スポットテスト法	アルカリ分解/比色法
ポリ臭化ビフェニール(PBB)	蛍光X線分析法(XRF)* ²	ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)		ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC-MS)
ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)		適用外		

★1：蛍光X線分析法(XRF)では全クロム(Cr)分析のみが可能 ★2：蛍光X線分析法(XRF)では全臭素(Br)分析のみが可能

表2にIEC62321が検討している主な分析手法を示す。また、コンプライアンス手法に関しては、2006年5月に英国貿易産業省(UK Department of Trade and Industry : DTI)が⁵，“RoHS Enforcement Guidance Document Version 1 - issued May 2006^[5]”を発行した。この文書においてDTIは、RoHS指令のコンプライアンスは“Presumption of Conformity(適合しているという仮定)”を基に取り組みられると述べているが、生産者は執行当局から要求された場合に備えて、有害物質非含有を示す証明書や分析結果などをエビデンスとして準備しておく必要がある。更に、サンプリングの方法として、以下の手法を提案している。

- ① “危険度の高い”とわかっている材料と用途の試料に絞る。
 - ② 通常の工具を用いて機器から分離できる試料に絞る。
 - ③ 多数の均質材料で構成されており、機械的に分離ができないコンポーネントや部品及び、個々の均質材料の分析が不可能なものに関しては均質化の技術を用いる。
- ③に関しては、“どの程度の大きさの部品から均質化の技術を使用してよいのか？”と言う点が問題となる。ガイドンス文書では、“チップコンデンサなどの小さな部品に対して③の方法を検討してもよい”としており、“テレビ、携帯電話、洗濯機などの完成品や、高密度プリント基板、完成品としてのケーブル(ワイヤハーネス)などは均質材料と見なされない”としている。なお、中国版RoHSの業界標準“電子情報製品中の有害物質制限技術の要求(SJ/T 11363-2006)”においては、4 mm³以下の部品に関して③の技術を用いてもよいと定めている。いずれにしても執行当局が要求する場合や、上市した

製品に何らかの疑義が生じた場合は、執行当局に対して当該製品が指令を遵守していることを示す技術文書を迅速に提出する必要がある。このような要求を満たすためには、サプライチェーンを管理するシステムを構築し、設計段階での環境負荷物質の調査情報、調達段階での確認情報などをエビデンスとして残すことが重要である。電気・電子機器分野では、グリーン調達共通化協議会(JGPSSI:Japan Green Procurement Survey Standardization Initiative)が策定した調査回答ツール、自動車分野では、社団法人日本自動車工業会(JAMA)が定めた統一データシート、IMDS(International Material Data System:有害物質情報収集システム)などが有害物質管理のデータベースとして利用されている。

スクリーニング分析の実際

製品含有有害元素のスクリーニング分析には、ハンディ型、卓上汎用型、卓上顕微鏡型などのXRFが使用されており、HORIBAでは卓上汎用型のXGT-1000WRシリーズ、卓上顕微鏡型のXGT-5000WRシリーズをラインナップしている。

XGT-1000WR

XGT-1000WRは、主に短時間で数多くの部品の分析が必要となる受け入れ現場などにおいて使用されている。図2にXGT-1000WRの外観、図3に測定部の構造を示す。XGT-1000WRは、直径1.2 mmのXGT(X-ray Guide Tube:X線集光プローブ)を装備しており、微小な電子部品に関しても分析位置を決めた後、数百秒程度の測定時間で有害物質の有無を判定することができる。



図2 XGT-1000WRの外観

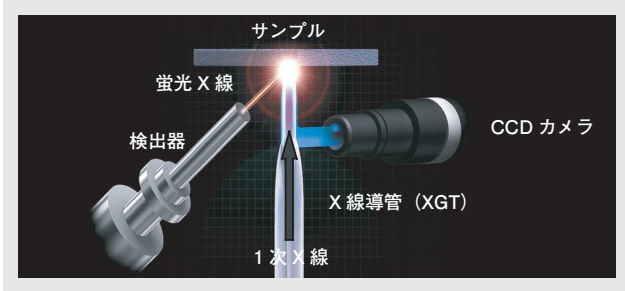


図3 測定部の内部構造

図4にビニールタイ(針金入り結束バンド)の測定例を示す。測定の結果3種類のビニールタイは、それぞれ“最大許容値以上の鉛を含有するもの”、“微量の鉛を含有するもの”、“有害物質を含有しないもの”、に分かれた。これらのビニールタイの外見はまったく同じであるため、測定を行う以外に有害物質の含有有無を確認することはできない。ビニールタイのような樹脂は、顔料や安定剤としてカドミウムや鉛を含有する可能性が高い材料で管理が難しいハイリスク材料である。

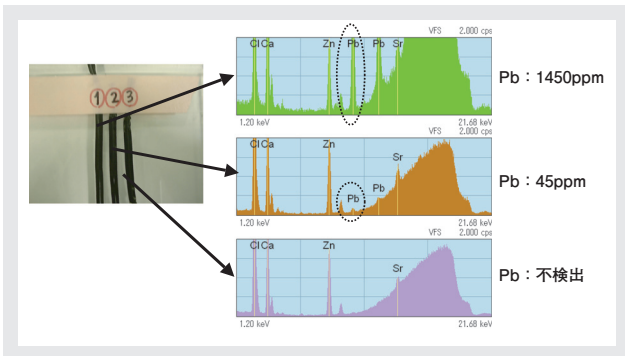


図4 ビニールタイの分析例

図5に各種の樹脂試料を蛍光X線とICPで分析した結果の相関を示す^[6]。

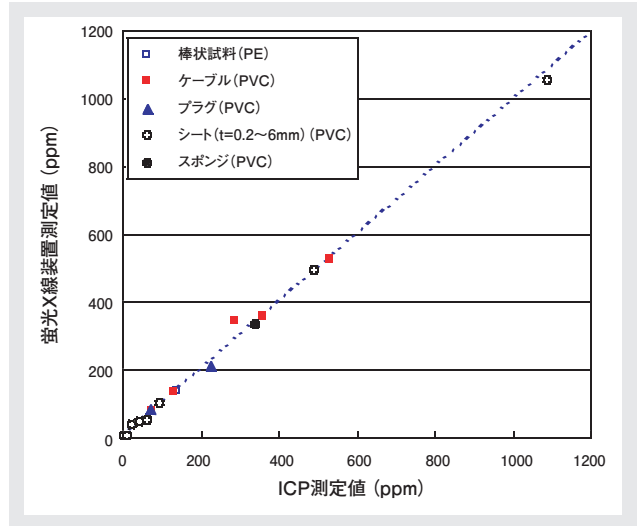


図5 樹脂試料のICPとの相関

XGT-5000WR

次に、顕微鏡タイプのXGT-5000WRを紹介する。図6にXGT-5000WRの外観、図7にマッピングの概念図を示す。



図6 XGT-5000WRの外観

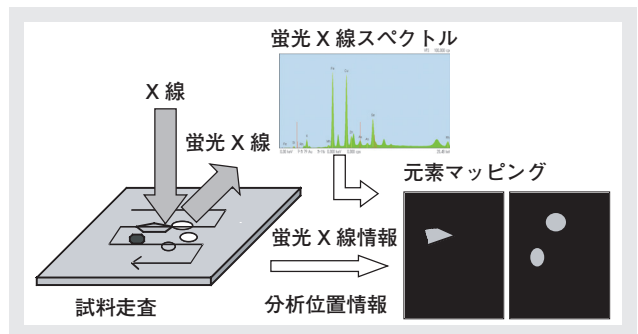


図7 マッピング分析の概念図

Selected Article 一般論文 蛍光X線分析装置を用いた有害元素のスクリーニング分析

XGT-5000WRは、1000WRで紹介したポイント分析の機能に加えて、元素マッピングと呼ばれる面での分析が可能である。マッピングとは、元素の分布を画像として知ることのできる機能である。図8にACコードの分析例を示す。ACコードのマッピングを行うと、3種類のACコードがそれぞれ別の部分に有害物質(Pb)を含有していることがわかる。このような部品は、測定部位を誤ると(例えば、左端のACコードのケーブル部分だけをポイント分析して判定すると有害物質は検出されない)有害物質の含有を見落とす可能性が高い。このように、マッピング機能を用いると分析時の見落としのリスクを減らすことができる。

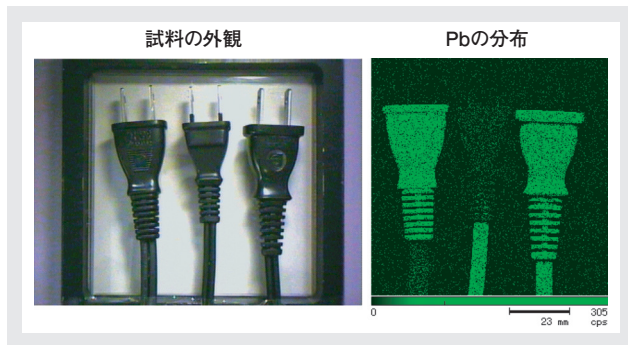


図8 ACコードの分析例(Pb分布)

また、プリント基板のように集積度の高い部品は、有害物質を含有した部品が混入する割合が高くなる。図9はテレビ用プリント基板(縦32 cm×横20 cm)の分析例である。分析した基板はサプライヤからはRoHS指令に対応済みとして納入されたものであり、この基板に対策の不備がないかを確認するためマッピングを行った。測定の結果、試料5-4のリード線の両端(手ハンダ部)及び、試料5-6のICピン部からPbが検出された。この結果より、この基板を生産しているサプライヤのPbフリー化への対応は完全ではなく、手ハンダを行う工程や、部品の管理において従来品が混入する可能性が残されていることが判明した。マッピング機能を用いるとポイント分析ではわかりにくい生産工程上の問題点やサプライヤの意識レベルまで知ることができる。なお、今回の基板はサイズが大きいため、縦横10 cm角に基板を分割してマッピングを行ったが、大型試料室タイプを用いると縦20 cm×横20 cmまでを一度に分析することが可能である。

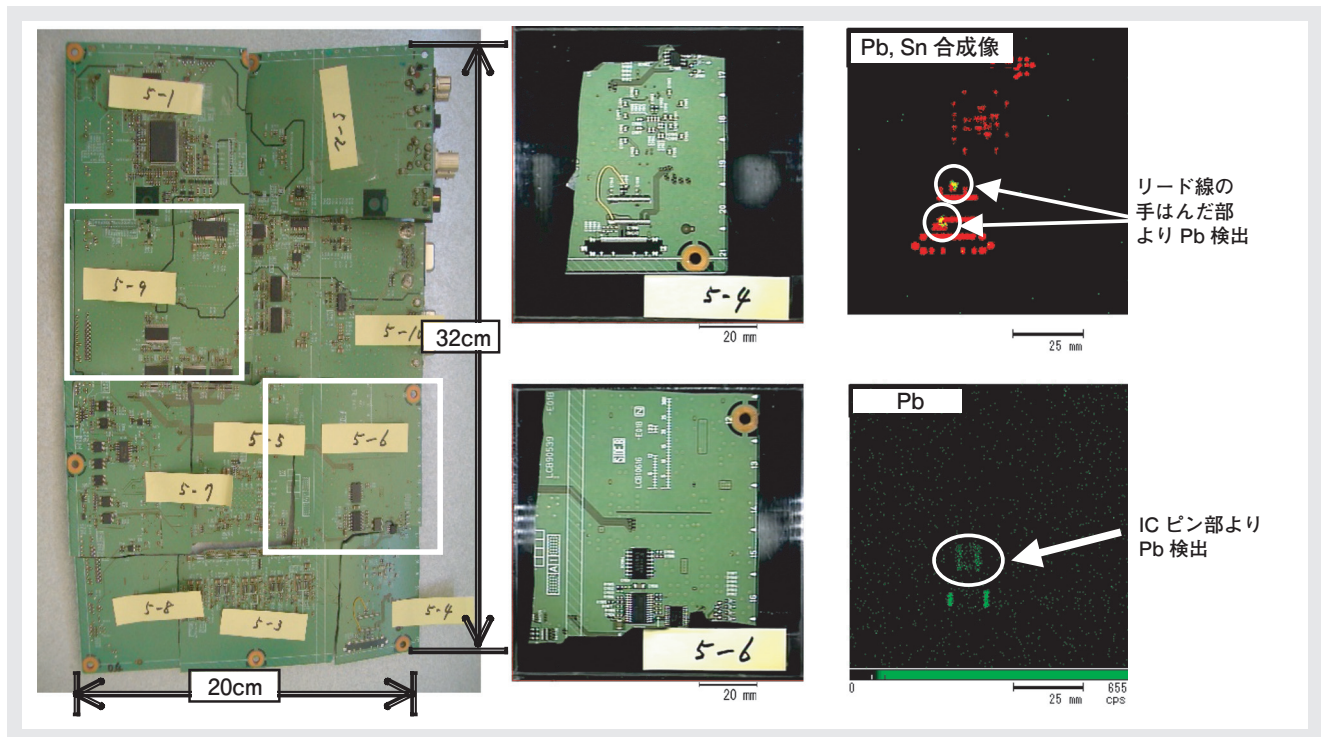


図9 テレビ用プリント基板の分析

おわりに

EUが施行したRoHS指令は、技術的な要求事項に不明確な点が多く残されていた。このような状況の中で、指令に対応するための分析機器(XRF)を提供するにあたり、HORIBA分析センターでは単に分析技術の提供だけでなく、規制の解釈、コンプライアンス手法などのソリューションを提供することを心がけてきた。

有害物質の使用制限はEU以外の国々にも波及する動きを見せており、製品に含有される有害物質の削減は今後更に重要性を増すと考えられる。今後とも、ユーザが必要とする分析技術や情報を的確に提供できるように努力して行きたい。

また、現在多くの日本メーカーが非常に苦労しながらこの問題に取り組んでいるが、この努力は今後環境技術のアドバンテージとして実を結ぶことになると確信している。

参考文献

- [1] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, EUROPEAN COMMISSION.
- [2] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles, EUROPEAN COMMISSION.
- [3] Frequently Asked Questions on Directive 2002/95/EC on the Restriction of the Use of certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS) and Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE); Last updated August 2006, p16-p17, EUROPEAN COMMISSION.
- [4] IEC 62321 Ed1/CDV; Procedures for the Determination of Levels of Six Regulated Substances (Lead, Mercury, cadmium, Hexavalent Chromium, Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers) in Electrotechnical Products, May 2006, TEC TC111 WG3.
- [5] RoHS Enforcement Guidance Document Version 1 ? issued May 2006, EU RoHS Enforcement Authorities Informal Network.
- [6] 大澤澄人, WEEE/RoHS指令に対応した有害元素蛍光X線検査装置, プラスチックス, 54(11), 45-50 (2003).



坂東 篤

Atsushi Bando

分析センター
マネジャー