

Feature Article

特集論文

中国におけるX線分析顕微鏡の展開 —有害化学物質測定技術の開発—

X-ray analytical microscope in China

— Development of the measurement technology for hazardous substances —

坂東 篤, 横田 佳洋

Atsushi BANDO, Yoshihiro YOKOTA

X線分析顕微鏡の技術は、中国における有害化学物質管理のニーズに対応することで多様な進展を見た。新たな機能や技術には、プリント基板に部品を実装した状態で鉛はんだの混入を一目で確認する視覚化アプリケーション。さらにシリコンドリフト検出器(SDD)を採用し、その高計数率特性に合わせて最適な1次X線フィルタを選択して、50 mm角の領域の鉛フリーハンダ中の鉛含有1000 ppmを、30分でマッピングし検出する迅速測定などである。また、測定対象の微細化に合わせて、400 μmの有害元素測定用のX線ビームが開発された。ハロゲン規制に対しては、最適な1次X線フィルタとX線透過部の真空排気により、ポリエチレン中の塩素の検出下限は1.2 mmのX線照射条件において、約100 ppm(200秒測定)となり、ハロゲンフリー規格の確認に使用できるものとなった。

Technologies of the x-ray analytical microscope have variously developed by dealing with the needs of the hazardous substances management in China. By the application of visualization, lead solders can be checked at a glance, in the condition that parts are mounted on the printed circuit board. Lead 1000 ppm in lead free solder is detected with mapping 50 mm square in 30 minutes, by selecting the primary X-ray filter which is optimal for the high count rate characteristics of the Silicon Drift detector (SDD). In addition adjusting to miniaturization of measuring objects, the X-ray beam of 400 micrometer was developed. For halogen regulation, depending on the optimum primary X-ray filter and the vacuum of the X-ray pass section, the detection lower limit of Chlorine in the polyethylene became approximately 100 ppm (200 second measurement) in 1.2 mm X-ray beam conditions, became something which can be used for the verification of halogen free standard.

はじめに

近年、発展が目覚ましい中国は世界の工場と呼ばれ、さまざまな製品の生産が活発に行われている。これに伴い、製品の品質管理や開発に用いられる分析・計測機器も数多く導入されている。特に、製品に含有されている有害化学物質を測定するための蛍光X線分析装置は、欧州連合(EU)が施行したRoHS指令^[1]をきっかけに、2005年ご

ろから中国国内に爆発的な勢いで普及した。

本稿では、その一翼を担ったHORIBAのX線分析顕微鏡に対して、中国の顧客などからの要求で付加された、電気・電子製品や部品などに含有される有害化学物質を測定するための機能および分析技術を紹介する。

有害化学物質規制の動向

1992年に国際連合の主催により、ブラジルのリオ・デ・ジャネイロで開催された地球サミットにおいて、地球環境問題に取り組む行動計画である“アジェンダ21”が採択された。“アジェンダ21”は、有害化学物質の環境上での適正な管理への取り組みを要求しており、有害化学物質のリスク低減はグローバルな問題として認識され、欧州をはじめ、日本、韓国、米国など多くの国々において製品に含有される有害化学物質を規制する法令が施行された。

中国においても、2007年に電子情報製品汚染管理弁法（中国版RoHS）が施行され、中国国内で上市される電子情報機器に含有されている有害化学物質の規制が開始された。鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、6価クロム(Cr⁺⁶)、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)の6物質が規制対象として定められている。中国版RoHSは、2010年9月現在、第1段階として規制物質を含有する製品に関して表示義務を課しているが、将来的には第2段階として携帯電話、固定電話、プリンターなどの機器をCCC制度(China Compulsory Certificate system)による製品認証にすることが計画されている。製品認証が開始されると、完成品に有害化学物質が含有されていないことを迅速に分析する技術の重要性がさらに高まると考えられる。

また、規制対象物質以外にも塩素(Cl)などのハロゲン類は、焼却した際に人体に有害なダイオキシン類などを発生する可能性があり、環境への影響が懸念されている。

このため市民団体などが、ハロゲン類の使用削減を求めており、米国を中心としたパソコンメーカーや携帯電話メーカーなどが、電子機器の受託生産を専門に行なう大手EMS(Electronics Manufacturing Service)企業に対して塩素の管理を要求し、分析ニーズが高まっている。これらの要求に対応するために、従来の欧州RoHS指令に対応した分析技術に加えて、新たな技術の開発が必要となっている。

X線分析顕微鏡の原理と特長

X線分析顕微鏡^[2]は微細X線ビームを試料に照射し、発生する蛍光X線を検出して元素分析を行う装置である。X線ビームは電子線ビームのように簡単に走査することはできないが、試料を水平面で走査することによって電子線マイクロアナライザ(EPMA)と同じように元素のマッピング(2次元元素分布像の取得)を行うことができる。また、同時に透過X線強度を検出することで試料の2次元密度分布、すなわち透過X線像を取得することも可能である。図1にX線分析顕微鏡の模式図を示す。

HORIBAのXGTシリーズは、X線ガイドチューブを使用してX線の照射範囲を絞っている。有害化学物質を測定する場合は、標準的な部品に対して最適な直径1 mm程度のものを使用している。X線ガイドチューブは極めて滑らかな内表面を持つガラス細管(モノキャピラリ)に、X線管から放射状に発生したX線(1次X線)を導入し、内面で全反射させることでX線を集光する。X線ガイドチューブの内面形状を制御することによって最小10 μmまでX線

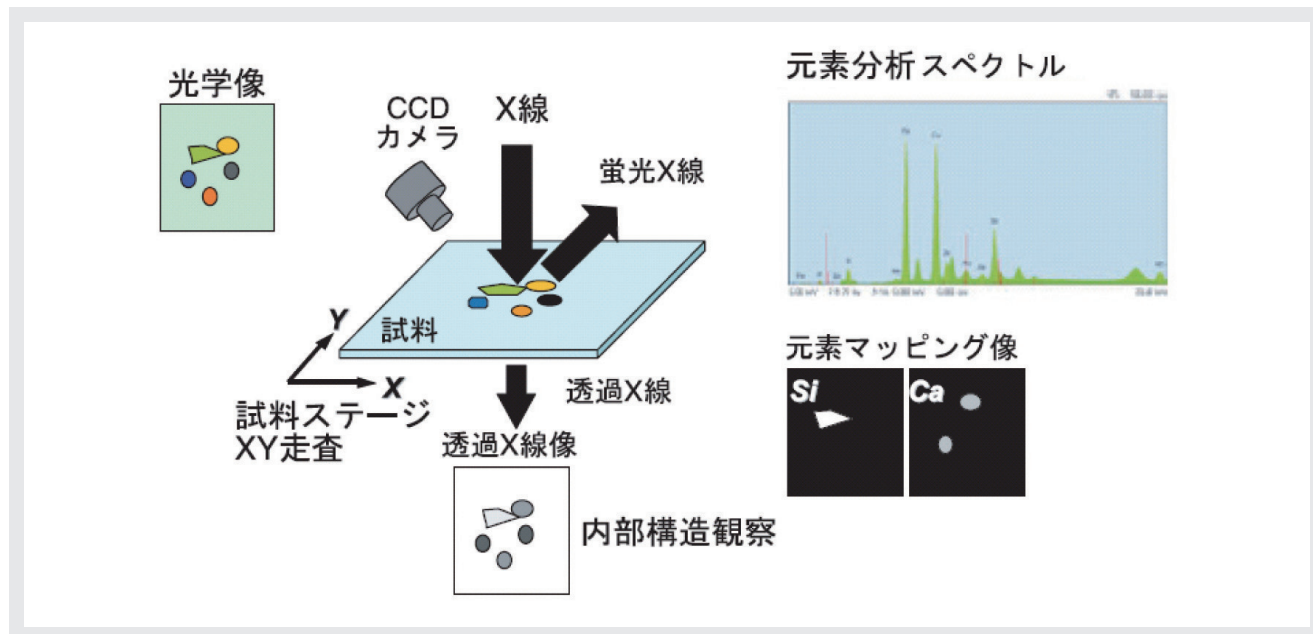


図1 X線分析顕微鏡の概要
試料ステージを走査することで、蛍光X線スペクトルから元素分布像が得られ、透過X線強度から透過X線像が得られる。

Feature Article 特集論文 中国におけるX線分析顕微鏡の展開

を絞ることが可能である^{[3], [4]}。1次X線の有効立体角が拡大することにより、単純なピンホールでX線を制限した場合と比較して、高い強度を実現する(照射径10 μmの場合、強度は100倍以上高い)。

有害化学物質の分析においては、規制の最大許容値レベルを迅速に分析でき、ケーブルや電子部品などの小さな部品も前処理なしで測定する機能が求められる。このため、精度向上に効果のある1次X線フィルタとX線ガイドチューブを組み合わせ、1次X線フィルタ付きのX線ガイドチューブを開発した。このプローブを用いることにより、微小部の有害化学物質の分析、マッピングが迅速に行える。

有害化学物質分析のための新技術

完成品のスクリーニング分析

先に述べたように中国版RoHSの第2段階が開始されると、認証機関においてサンプル品を完成状態で検査する必要が生じる。通常の生産現場においては、部品単位でのスクリーニング分析が基本になるため、納入された部品を照射径の大きな汎用型の蛍光X線分析装置を用いて分析することも可能であるが、限られた数の完成状態のサンプル品しかない場合は、分解しても測定に必要な試料の量を確保することが困難で対応が非常に難しくなる。特にプリント基板は、鉛フリーはんだへの共晶はんだ(鉛はんだ、鉛40%)の混入、鉛フリー非対応部品の混入が懸念されており、プリント基板に部品を実装した状態で迅速に有害規制物質を検出する技術の開発が求められていた。

HORIBAは、XGT-5000WRによりプリント基板をマッピングし、基板上に存在する鉛を視覚化して鉛はんだの混入を一目で確認するアプリケーションを開発し、多くのユーザーから好評を得てきた。さらに、従来は共晶はんだの混入や鉛フリー非対応部品の混入など比較的高濃度の鉛の分析が主体であったが、近年さらに低濃度の鉛の検出へのニーズが高まっている。また、製品の認証のためには、規制の最大許容値である1000 ppmに近い数百 ppm程度の混入を見分けることが必要となる。そこで、このような分析要求を受けて、XGT-5200WRを新たに開発した。XGT-5200WRには、検出器として液体窒素が不要で高計数率特性に優れたシリコンドリフト検出

器(SDD)を採用した。ペルチェ素子による電子冷却で、100 kcpsを超える高計数率の蛍光X線を検出することができる。

検出器の高計数率特性に合わせて1次X線フィルタの見直しも行った。プリント基板中の鉛の検出に最適化したフィルタを新規に搭載し、50 mm角の領域の鉛フリーハンダ中の鉛1000 ppmを30分のマッピングで検出することを可能としている。また、表面実装部品の微細化に合わせて、400 μmの有害元素測定用のX線ビームも搭載可能とした(図2)。

塩素(Cl)分析

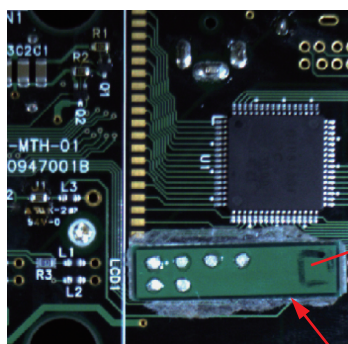
近年、ハロゲン、特に塩素の分析要求が高まっている。現在、塩素は法律で規制された元素ではないが、プリント基板においてはハロゲンフリーの規格(定義)が定められている。JPCA(社団法人日本電子回路工業会)やIEC規格の61249-2-21(国際電気標準会議)において、塩素含有率900 ppm以下、臭素含有率900 ppm以下、塩素および臭素の含有率総量1500 ppm以下というものである。将来の規制化に備えて海外の大手電気メーカーが自主規制を始めており、これに倣いアジアの大手EMSが対応を始めている。

XGTシリーズは、X線発生部にロジウム(Rh)ターゲットのX線管を採用している。X線管から発生するRhのL α 線のエネルギー(2.696 keV)が、ClのK線のエネルギー(2.63 keV)と非常に近いため、微量塩素の検出は難しかった。そこで、RhのL線をカットする1次フィルタを使用することでClとの干渉を低減させた。またX線パス部(X線管からX線ガイドチューブを通る1次X線経路と、試料からX線検出器への蛍光X線入射経路の大部分)を真空にして、試料は大気中で測定できるように、真空保持膜を試料とX線パス部の間に設けている。X線パス部が大気の場合、大気中に含まれるアルゴン(Ar)が大きなピーク(Ar K α : 2.957 keV)として検出され塩素分析の精度に影響を与えるため、X線パス部は真空排気した状態で分析をおこなうようにした。

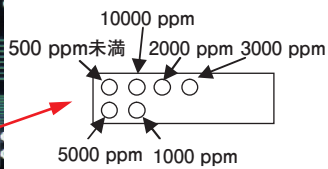
図3に塩素の標準試料を用いて作成した検量線を、図4に大気中と真空中でのスペクトルを示す。ポリエチレン中の塩素の検出下限は1.2 mmのX線照射条件において、約100 ppm(200秒測定)となり、ハロゲンフリー規格の確認に使用できる。

測定条件 X線管電圧：50 kV
X線管電流：1.0 mA
測定時間：360秒×5回積算

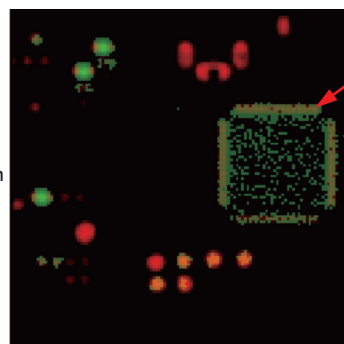
マッピングエリア：50 mm×50 mm



光学像



見本試料



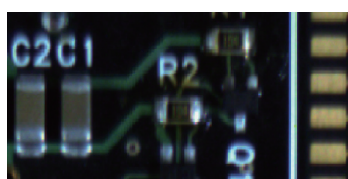
Pb (緑), Sn (赤) 合成像

鉛フリー
非対応部品

【400 μmプローブで拡大マッピング】

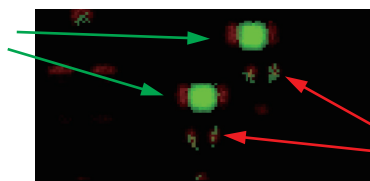
測定条件 X線管電圧：50 kV
X線管電流：1.0 mA
測定時間：360秒×5回積算

マッピングエリア：20 mm×10 mm



光学像

鉛フリー対応部品
*鉛ガラスは適用除外



Pb (緑), Sn (赤) 合成像

鉛フリー
非対応部品

図2 プリント基板上の鉛、スズの検出例
プリント基板上の50 mm角の領域をX線ビーム径1.2 mmでマッピング。鉛(Pb)を緑色、スズ(Sn)を赤色に表示することで、両方が存在する共晶はんだ部分が黄色に表示される。ICチップの電極部が黄色に表示されており、共晶はんだが使用されていることが分かる。また、基板に乘せられている鉛フリーハンダの小片(鉛0 ppm~10000 ppm)を並べた見本試料のマッピング像から1000 ppmの鉛が検出されていることが分かる。
X線ビーム径が1.2 mmの場合、鉛ガラス(有害化学物質規制の適用除外)に近接している部分などは測定が難しい(右上の図)。400 μmのX線ビームを用いると、鉛ガラスと近接している部分を分離して測定できる(右下の図)。

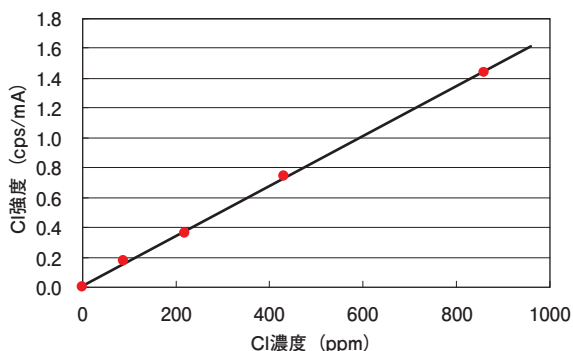


図3 塩素標準試料による検量線
測定条件：X線ビーム径1.2 mm, 管電圧15 kV, 管電流1 mA
測定試料：塩素(0~860 ppm)を含むポリエチレン試料

まとめ

有害化学物質のリスク低減は、世界的に重要な課題となっており、製品からの有害化学物質排除が進められている。これに伴い、製品や部品に含有されている有害化学物質を分析するための技術に対する要求も高まっている。また、世界の工場と呼ばれる中国においても中国版RoHSが施行され、第2段階として製品認証の準備が進められており、規制物質以外のハロゲンフリーへの対応の要求も増加している。今回、X線分析顕微鏡に中国の顧客などからの要求で付加された分析技術を紹介した。今後も分析に対する新たなニーズが予想されるため、分析装置の改良に努めて更に高精度で使いやすい装置の開発に努めたい。

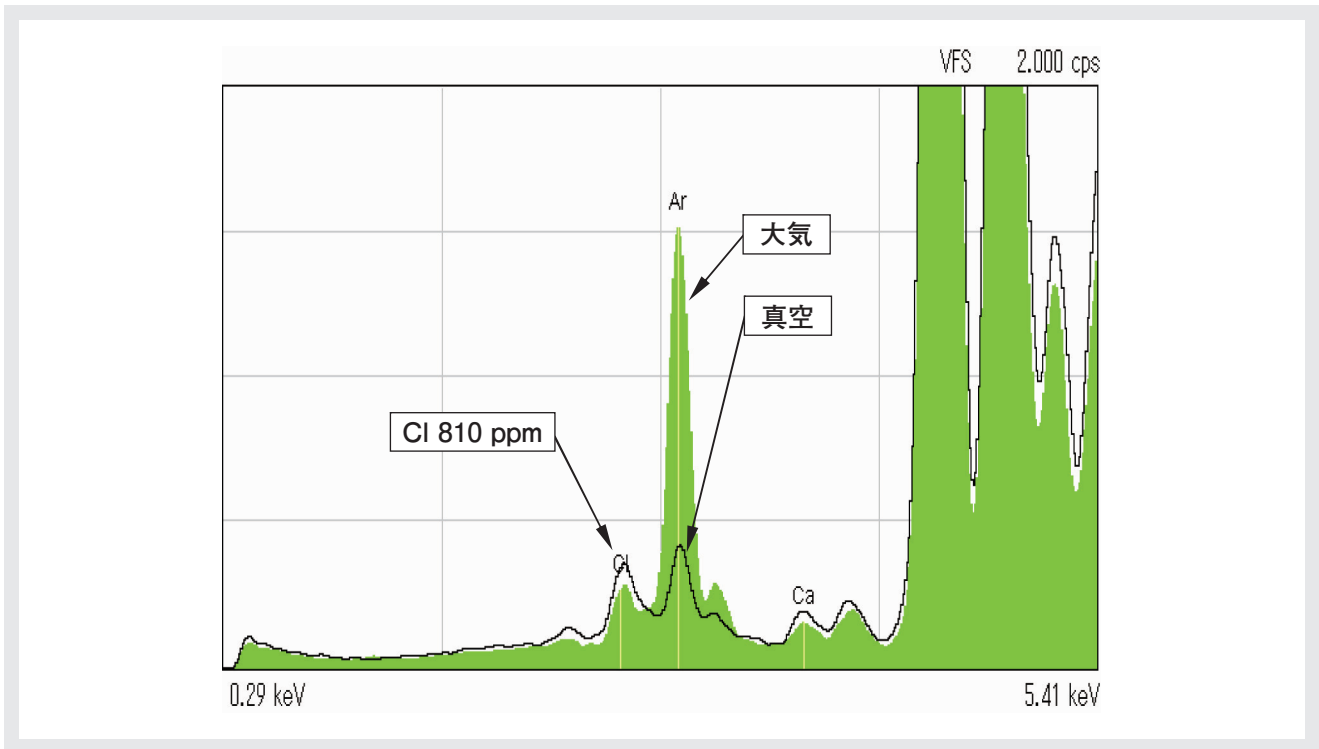


図4 減圧による塩素検出の効果
 X線バス部を真空排気することでArピークが減少する。
 測定条件：X線ビーム径1.2 mm、管電圧15 kV、管電流1 mA
 測定試料：塩素(810 ppm)を含むポリエチレン試料(BCR-680)

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] Readout No.30 P70 XGT-5000の開発
- [3] Y. Hosokawa, S. Ohzawa, H. Nakazawa, Y. Nakayama, An X-ray guide tube and a desk top Scanning X-ray analytical microscope. X-ray Spectrometry, 26, 380-387, (1997)
- [4] Readout No.33 P70 X線ガイドチューブの開発



坂東 篤

Atsushi BANDO

株式会社堀場製作所
分析アプリケーションセンター



横田 佳洋

Yoshihiro YOKOTA

株式会社堀場製作所
科学・半導体システム統括部
理化学機器開発部