

信頼度を高める異物分析のための前処理技術に関する試験・研究開発

－プラスチック中の有機および無機系異物分析のための前処理法－

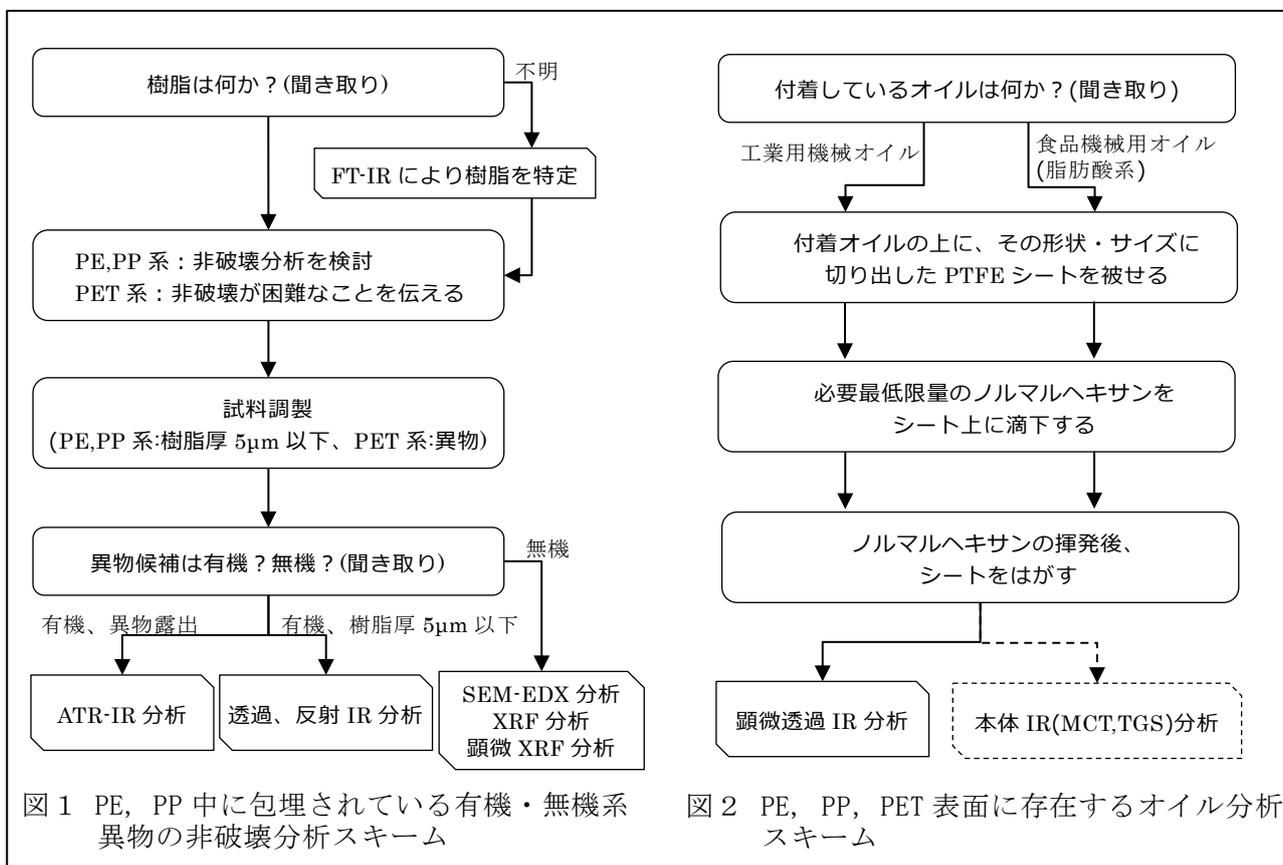
Development on pretreatment technology for foreign matter analysis

- Pretreatment method for the analysis of organic and inorganic foreign matter in resin -

菊地 徹

近年、世界のものづくり産業において原料や部品の調達先や製造品の流通範囲がグローバル化しているため、県内のものづくり産業の製造品の部材に含まれる RoHS2 等の国際的規制物質や異物の混入・付着などについて、高度かつ厳格な品質管理が求められている。しかし、原料等の調達先が広いことから品質管理の対象物の数も極めて多く、また、品質管理のための分析には高価な分析機器と前処理を正確かつ迅速に実施するスキルと経験が求められることから、自社内での品質管理は難しいのが現状である。本研究では製品中の規制物質や異物等を簡易、かつ高精度に分析するための前処理法を確立する。令和 2 年度は樹脂系の製品中の有機・無機系異物をできるだけ破壊せずに分析、製品の曲面上やキズ中の有機系液状異物を分析するための前処理方法の検討を行った。

研究結果として、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)樹脂中の異物では樹脂や金属系の異物を覆う樹脂厚を 5 μ m 以下にすることで非破壊分析が可能であり、PE、PP、ポリエチレンフタレート樹脂上のキズ中や曲面上に存在する有機系液状異物は、ポリテトラフルオロエチレンシートを付着物上に被せてノルマルヘキサンを滴下浸透し、揮発後に剥がす操作により分析可能になる結果を得た。



1. はじめに

近年、世界のものづくり産業において原料や部品の調達先や製造品の流通範囲がグローバル化しているため、県内のものづくり産業の製造品の部材に含まれる RoHS2 等の国際的規制物質や異物の混入・付着などについて、高度かつ厳格な品質管理が求められている。しかし、原料等の調達先が広いことから品質管理の対象物の数も極めて多く、また、品質管理のための分析には高価な分析機器と前処理を正確かつ迅速に実施するスキルと経験が求められることから、自社内での品質管理は難しいのが現状である。

本研究では、製品中の規制物質や異物等を簡易、かつ高精度に分析するための前処理法を確立するために、樹脂系の製品中の有機・無機系異物をできるだけ破壊せずに分析するための前処理方法の検討を行った。

2. 樹脂中に包埋されている有機・無機系異物分析の前処理方法の検討

2. 1 有機系異物分析のための顕微フーリエ変換赤外分光光度計（顕微 FT-IR）用試料の検討

2. 1. 1 実験方法

2. 1. 1. 1 樹脂中有機系異物試料

持ち込み試料として比較的多いポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET) の樹脂の中に有機系異物としてナイロンが包埋されているものを樹脂中の有機系異物試料のモデルとして設定し、検討した。詳しくは、直径 5mm 程度の棒状 PE、PP、PET から、スライスマスター (HW-1、日本分光(株)社製) を用いて厚さの異なるフィルム状樹脂試料を調製し、直径 20 μ m の線状ナイロンにフィルム状樹脂試料を被せたものを、ナイロン上の樹脂被覆厚が異なる樹脂中有機系異物試料とした。

2. 1. 1. 2 顕微 FT-IR 分析

スライドガラス様のガラス上に金を蒸着した金蒸着ミラーの上に、2. 1. 1. 1 で調製した樹脂中有機系異物試料の端をテープで固定し、顕微赤外分光光度計 (Frontier Gold + Spotlight200、パーキンエルマー社製) を用いて、反射方式で赤外吸収スペクトルの取得を行った。樹脂中有機系異物試料内の分析領域においてナイロンを含む赤外吸収スペクトルとナイロンを含まない赤外吸収スペクトルとの差スペクトルを、ナイロンだけの赤外吸収スペクトルパターンと比較し、ナイロンの判別可否により評価を行った。なお、予め積算回数を 10 回~100 回、アパーチャサイズを 10 \times 10~100 \times 100 μ m の間で各々評価した結果、本試料では積算回数、アパーチャサイズともに赤外吸収スペクトルへの影響は極めて小さかったため、本研究では積算回数 10 回、アパーチャサイズを (ナイロンの直径 20 μ m) \times (アパーチャの最大サイズ 100 μ m) の条件で、赤外吸収スペクトルの取得を行った。

2. 1. 2 結果および考察

図 1 に、厚さ 5, 23, 45, 53, 88, 130, 208 μ m それぞれの PE 樹脂中有機系異物試料の差スペクトルを示した。厚さ 88 μ m 以上の差スペクトルには 2900 cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動、1650 cm^{-1} 付近のアミド I と 1550 cm^{-1} 付近のアミド II、1500 cm^{-1} 以下の指紋領域のピークに崩れ、厚さ 23~53 μ m の差スペクトルには C-H 伸縮振動、アミド I, II、指紋領域に僅かな崩れが認められ、厚さ 5 μ m の差スペクトルはナイロンの赤外吸収スペクトルとの類似が認められた。図 2 に、厚さ 5, 9, 20, 24 μ m それぞれの PP 樹脂中有機系異物試料の差スペクトルを示した。厚さ 20 μ m 以上の差スペクトルには C-H 伸縮振動、アミド I, II、指紋領域のピークに崩れ、厚さ 9 μ m の差スペクトルには C-H 伸縮振動、アミド I, II、指紋領域に僅かな崩れが認められ、厚さ 5 μ m の差スペクトルはナイロンの赤外吸収スペクトルパターンとの類似が認められた。図 3 に、厚さ 5, 15, 35, 50 μ m それぞれの PET 樹脂中有機系異物試料の差スペクトルを示した。厚さ 5 μ m の差スペクトルにおいても C-H 伸縮振

動、アミド I, II、指紋領域に一部崩れが認められた。以上のことから、分子構造が簡単な PE と PP は、ナイロン上の厚さを $5\mu\text{m}$ 程度まで薄くするとナイロンの赤外吸収スペクトルパターンを確認でき、非破壊での分析が可能であることが、PET ではナイロン上の厚さが $5\mu\text{m}$ でも同スペクトルパターンの確認が困難で非破壊分析が難しいことが示唆された。

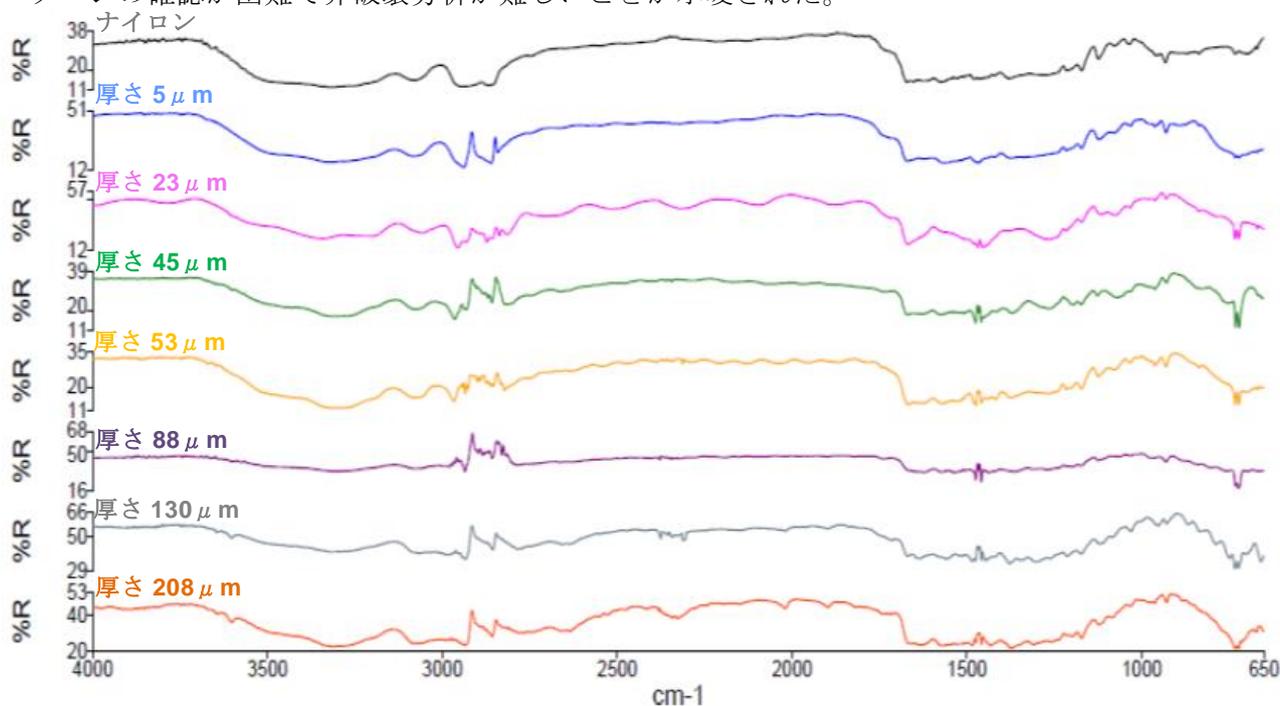


図 1 PE 樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

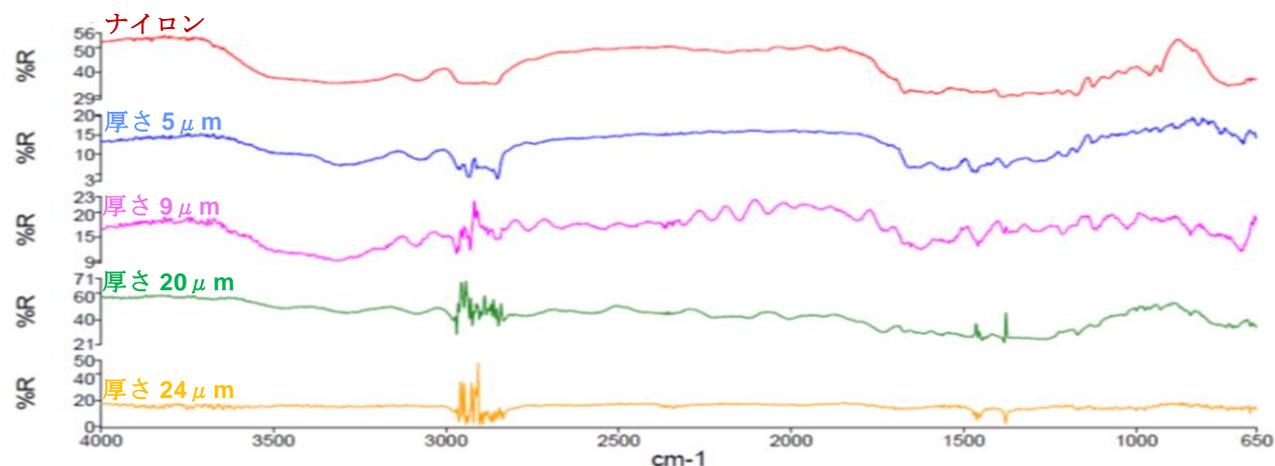


図 2 PP 樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

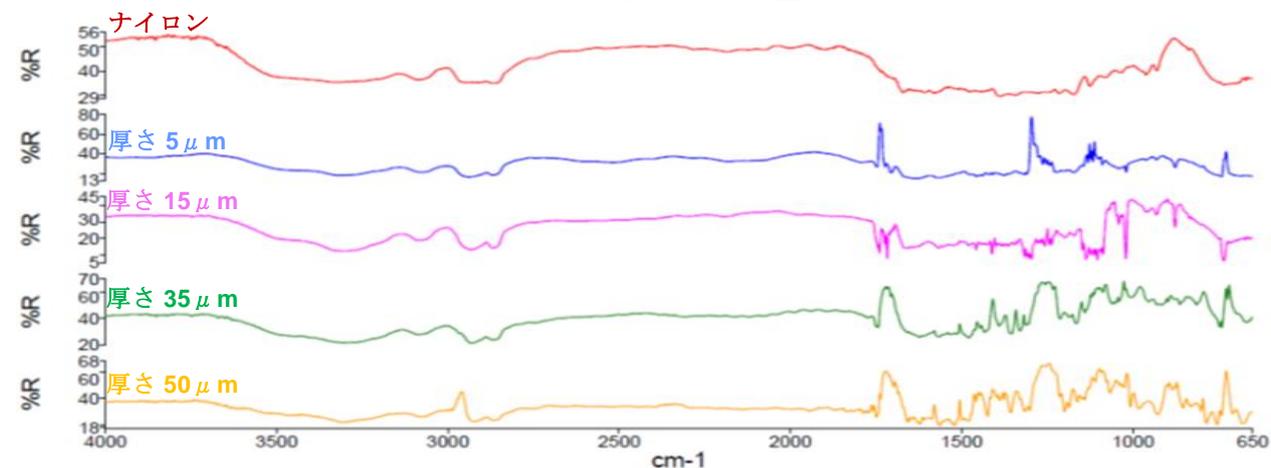


図 3 PET 樹脂中有機系異物試料の差スペクトル

2. 2 無機系異物分析のための走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (SEM-EDX) 用薄片試料の検討

2. 2. 1 実験方法

2. 2. 1. 1 樹脂中無機系異物試料

2. 1. 1. 1と同様に、持ち込み試料として比較的多い PE、PP、PET の樹脂中に、無機系異物として黄銅が包埋されているものを樹脂中無機系異物試料のモデルとして設定し、検討した。詳しくは、2. 1. 1. 1と同じ方法で調製した厚さの異なるフィルム状樹脂試料を、大きさ $150 \times 700 \mu\text{m}$ 程度の黄銅の切削屑に被せたものを、黄銅上の樹脂被覆厚が異なる樹脂中無機系異物試料とした。

2. 1. 1. 2 SEM-EDX 分析

直径 32mm のアルミニウム製 SEM 用試料台に貼ったカーボン製両面テープ上に、2. 1. 1. 1で調製した各樹脂中無機系異物試料を貼付、固定し、SEM-EDX (SU-6600+EMAX EX250 X-act、日立製作所社製) を用いて、黄銅が含まれる領域の蛍光 X 線分析を行い、銅 (Cu) と亜鉛 (Zn) の元素マッピングを取得した。元素マッピングにおいて黄銅の元素成分 Cu と Zn が同位置かつ黄銅と同形状で確認されるかにより黄銅の判別可否の評価を行った。なお、分析条件は、加速電圧 20kV、ライブタイムの最大時間 200 秒で行い、予め無機系異物試料で金/パラジウムコーティングの有無によるマッピング結果を評価したところ Cu と Zn のマッピング結果に大きな違いが認められなかったことから、コーティングなしで元素マッピングの取得を行った。

2. 1. 2 結果および考察

図 4 に、厚さ 5,23,45,53,88, μm それぞれの PE 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピングを示した。厚さ 53 μm 以上のマッピングには Cu、Zn ともに認められず、厚さ 23、45 μm のマッピングには Cu、Zn ともに僅かに認められているが、黄銅の形状は確認できず、厚さ 5 μm のマッピングは Cu、Zn ともに認められ、かつ黄銅の形状も確認できた。

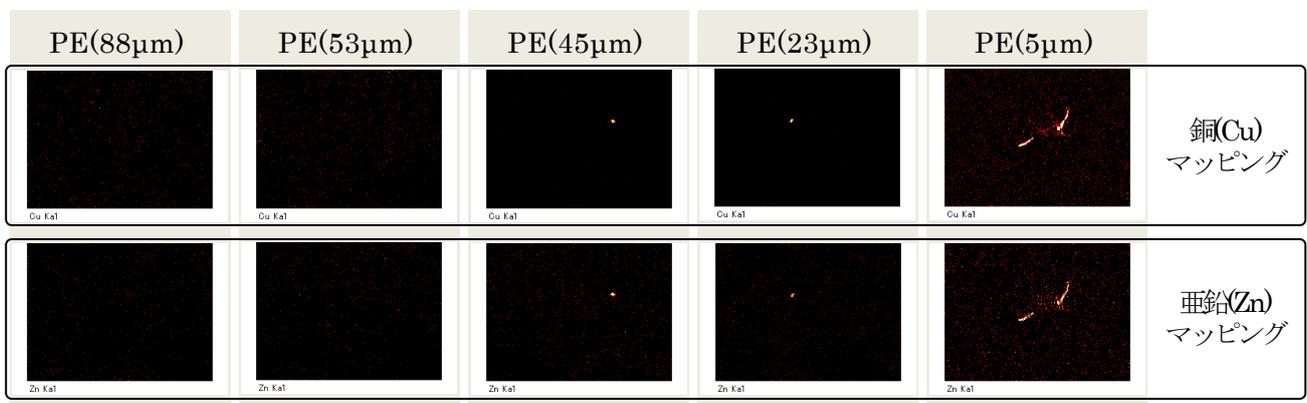


図 4 PE 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピング

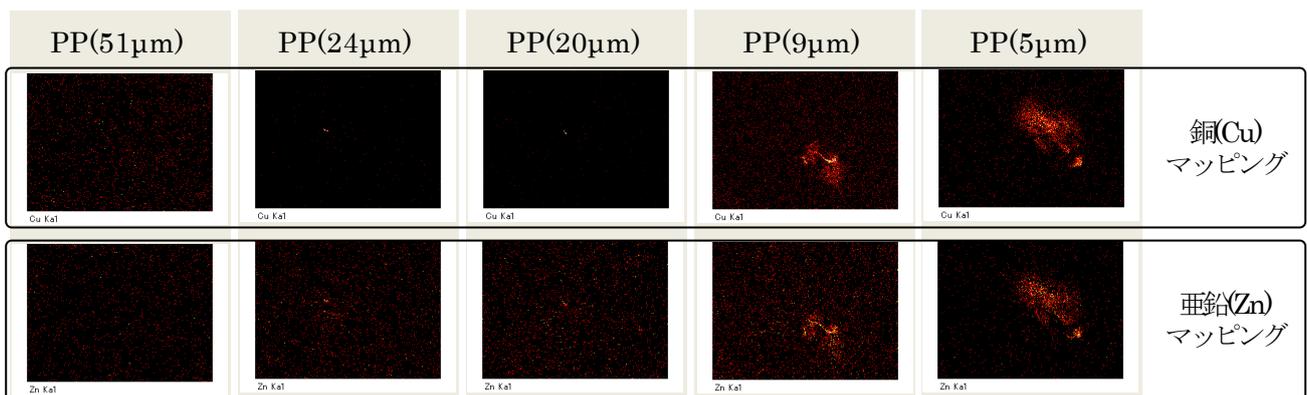


図 5 PP 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピング

図5に、厚さ 5,9,20,24,51 μm それぞれの PP 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピングを示した。厚さ 51 μm のマッピングには Cu、Zn とともに認められず、厚さ 9~24 μm のマッピングには Cu、Zn が、形状の一部が確認できる程度に認められ、厚さ 5 μm のマッピングは Cu、Zn とともに認められ、かつ異物の形状も確認できた。図6に、厚さ 5,11 μm それぞれの PET 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピングを示した。厚さ 5、11 μm とともに Cu、Zn とともに認められなかった。以上のことから、分子構造が簡単な PE と PP は黄銅上の厚さを 5 μm 程度まで薄くすると黄銅の主元素の Cu、Zn を形状とともに検出でき、非破壊での分析が可能であることが、PET では黄銅上の厚さが 5 μm でも Cu、Zn の検出が困難で、非破壊分析が難しいことが示唆された。

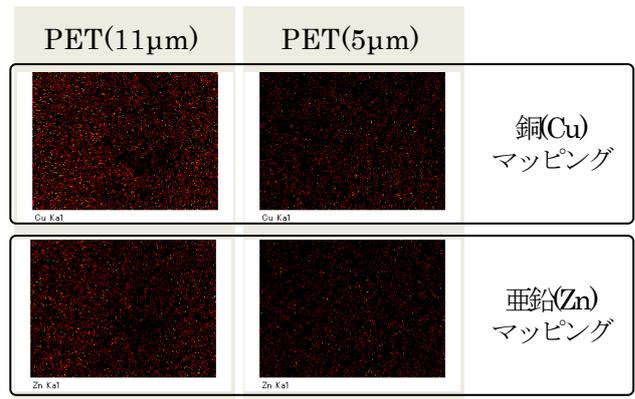


図6 PET 樹脂中無機系異物試料の Cu、Zn マッピング

4. 樹脂表面上に付着する有機系液状異物分析の前処理方法の検討

4. 1 実験方法

4. 1. 1 樹脂表面上に付着する有機系液状異物試料

樹脂表面上に付着する有機系液状異物のモデルとして、オレフィン系である鉄鋼用ドリルオイル（エーゼット社製）、脂肪酸系である食品機械用潤滑オイル（クリューバーL40、NOK クリューバー社製）を使用した。

4. 1. 2 FT-IR 分析

赤外分光光度計（Frontier Gold、パーキンエルマー社製）または顕微赤外分光光度計（Frontier Gold + Spotlight200、パーキンエルマー社製）を用いて、透過法にて試料の赤外吸収スペクトルを取得した。詳しくは、有機薄膜でバックグラウンドを取得した後、試料を含浸させた有機薄膜の赤外吸収スペクトルを取得し、解析用ソフト（PerkinElmer Spectrum Ver.10.5.4、パーキンエルマー社製）で解析を行った。また、TGS、MCT 検出器は積算回数 4 回、顕微 MCT 検出器はアパーチャサイズ 100×100 μm 、積算回数 10 回の条件で行った。そして、有機薄膜は、試料の赤外吸収スペクトルを適切に取得するために 4000~650 cm^{-1} の範囲の吸収ピークが少なく、かつ有機溶媒とオレフィン、脂肪酸系オイルに対し耐性と含浸性を有するポリテトラフルオロエチレンメンブレンフィルター（PTFE フィルター）（H050A090C、アドバンテック社製）を用いた。

4. 1. 3 有機系液状異物試料濃度が異なる PTFE フィルター試料の調製

鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルを用いて調製した濃度が異なるヘキサン溶液 10 μL を、直径 10mm の PTFE フィルターに滴下した後、ドライヤーでノルマルヘキサンを揮発させて単位面積当たりに含まれる有機系液状異物濃度が異なる PTFE フィルター（液状異物含浸 PTFE フィルター）を調製した。

4. 1. 4 ノルマルヘキサン転写による樹脂曲面上のキズに入り込んでいる有機系液状異物を含む PTFE フィルターの調製

カッターを用いて直径 20mm の棒状 PE 上に作製した幅 20 μm ×長さ 10mm のキズに、鉄鋼用ドリルオイルを入れた。次に幅 2mm×長さ 12mm の PTFE フィルターを、キズを覆うように被せ、マイクロシリンジによりノルマルヘキサン 100 μL を複数回に分けて PTFE フィルター上に滴下浸透させ、最後にピンセットを用いて PTFE フィルターを棒状 PE から剥がし、ドライヤーでノルマルヘキサンを揮発させ、鉄鋼ドリルオイル含浸 PTFE フィルターを調製した。また、鉄鋼用ドリルオイルの代わりに食品機械用潤滑オイルを使って、同様の操作を行い、食品機械用潤滑オイル含浸

PTFE フィルターを調製した。

さらに、棒状 PE の代わりに棒状 PP、棒状 PET を使って同様の操作を行い、それぞれの鉄鋼ドリルオイル含浸 PTFE フィルター、食品機械用潤滑オイル含浸 PTFE フィルターを調製した。

4. 2 結果および考察

表 1 に、4. 1. 3 で調製した鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルの液状異物含浸 PTFE フィルターを、各検出器を用いて取得した赤外吸収スペクトルの検索スコアを示した。なお、検索スコアは解析ソフトが算出する値で、鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑油を臭化カリウム (KBr) の板に塗布し、取得した赤外吸収スペクトルと液状異物含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトルとの一致度を示し、完全一致では 1 となる。鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルともに、全ての検出器で、単位面積当たりのオイル含有量が増加するに従い検索スコアも増加する傾向が認められた。また、検出器ごとの検索スコアをみると、鉄鋼用ドリルオイルは TGS、MCT 検出器が顕微 MCT より高い傾向が、食品機械用潤滑油は TGS、顕微 MCT 検出器が MCT 検出器より高い傾向が認められ、これらの傾向は鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑油ともに単位面積当たりのオイル含有量が低い方が顕著であった。

表 1 鉄鋼用ドリルオイル、食品機械用潤滑オイルの単位面積当たりのオイル含有量と検出器ごとの検索スコア

オイル含有量 [pL/mm ²]	検出器					
	鉄鋼用ドリルオイル			食品機械用潤滑オイル		
	TGS	MCT	顕微MCT	TGS	MCT	顕微MCT
127.4	0.622	0.641	0.480	0.530	0.452	0.524
318.5	0.918	0.935	0.877	0.766	0.759	0.784
1274	0.989	0.980	0.895	0.829	0.833	0.859
6369	0.985	0.962	0.958	0.864	0.848	0.901

図 7 に鉄鋼用ドリルオイル含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル、図 8 に食品機械用潤滑オイル含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトルを示した。鉄鋼用ドリルオイル含浸 PTFE フィルター、食品機械用潤滑オイル含浸 PTFE フィルターのどちらの赤外吸収スペクトルともに、各々のオイルの赤外吸収スペクトルと類似しており、検索スコアは順に 0.77、0.70 であった。また、棒状 PP、棒状 PET の鉄鋼用ドリルオイル含浸 PTFE フィルター及び食品機械用潤滑オイル含浸 PTFE

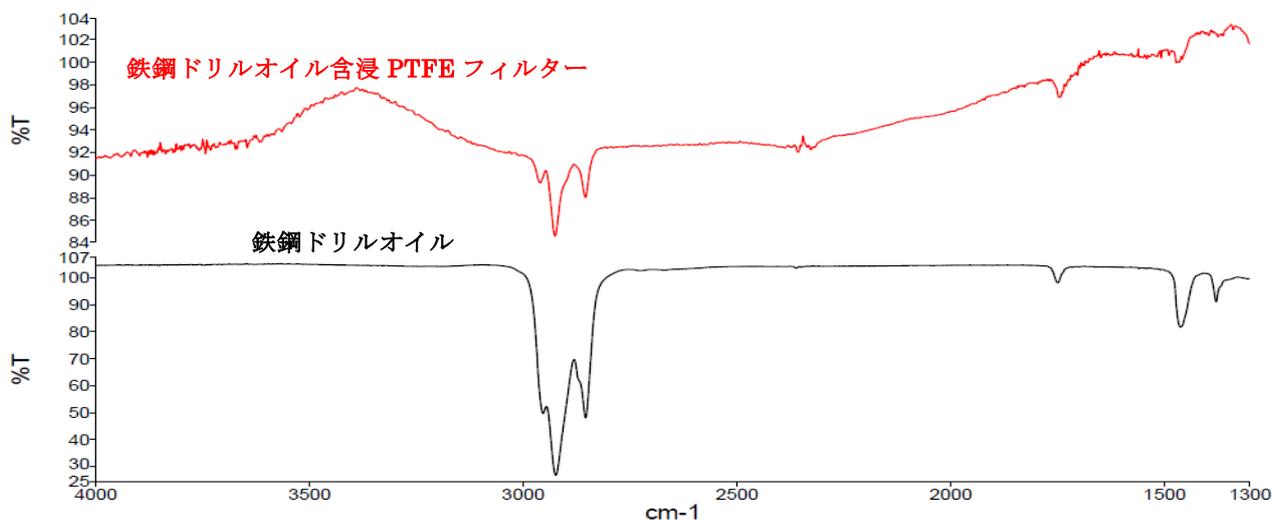


図 7 鉄鋼用ドリルオイル含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル

フィルターの赤外吸収スペクトルも、前記の棒状 PE のものと同様の結果が認められた。以上のことから、棒状の PE、PP、PET の表面の溝に入り込んでいるオレフィン系オイル、脂肪酸系オイルとともに、オイルが存在する領域を覆うように PTFE フィルターを被せ、PTFE フィルター上にノルマルパラフィンを複数回滴下浸透させることにより、オイルを PTFE フィルターに転写、含浸させられ、各オイルと同定可能な赤外吸収スペクトルを得られることが明らかになった。

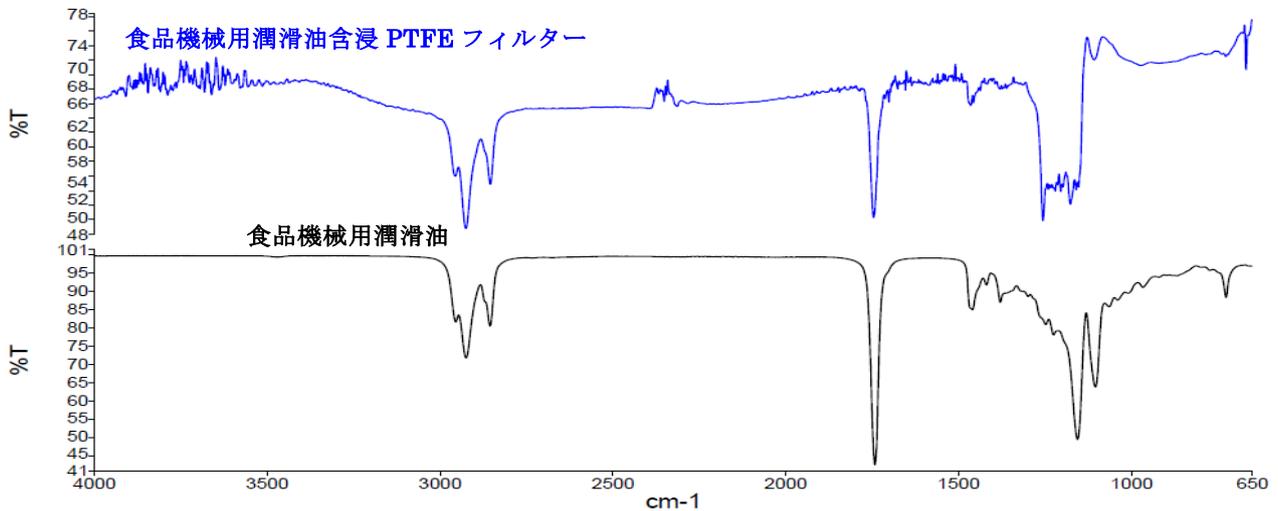


図 8 食品機械用潤滑油含浸 PTFE フィルターの赤外吸収スペクトル

5 まとめ

本研究では、製品中の規制物質や異物等を簡易、かつ高精度に分析するための前処理法を確立するために、樹脂系の製品中の有機・無機系異物をできるだけ破壊せずに分析するための前処理方法の検討を行い、次の結果が得られた。

- 樹脂中に包埋されている有機・無機系異物の非破壊分析の前処理法の確立
PE、PP の場合は異物（樹脂、金属）を覆っている樹脂の厚みが $5\mu\text{m}$ 程度までは非破壊での分析が可能であったが、PET の場合は非破壊での分析が困難であるという結果が得られた。
- 樹脂表面上に付着する有機系異物分析の前処理法の確立
PE、PP、PET 上の有機系異物部分に PTFE フィルターを被せてノルマルヘキサンを滴下浸透した後、剥がす操作により、異物のオイルだけが転写されることが明らかになった。