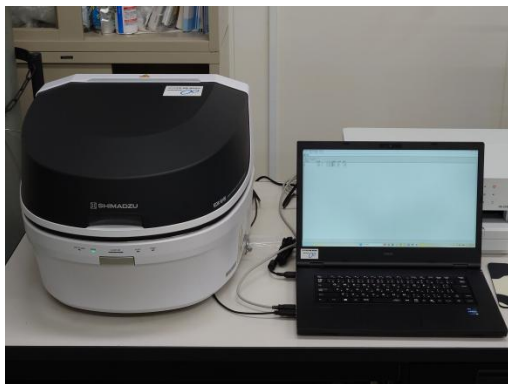
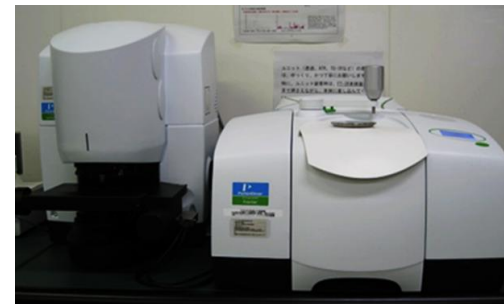
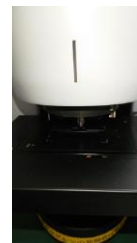




異物に対する解析の手順

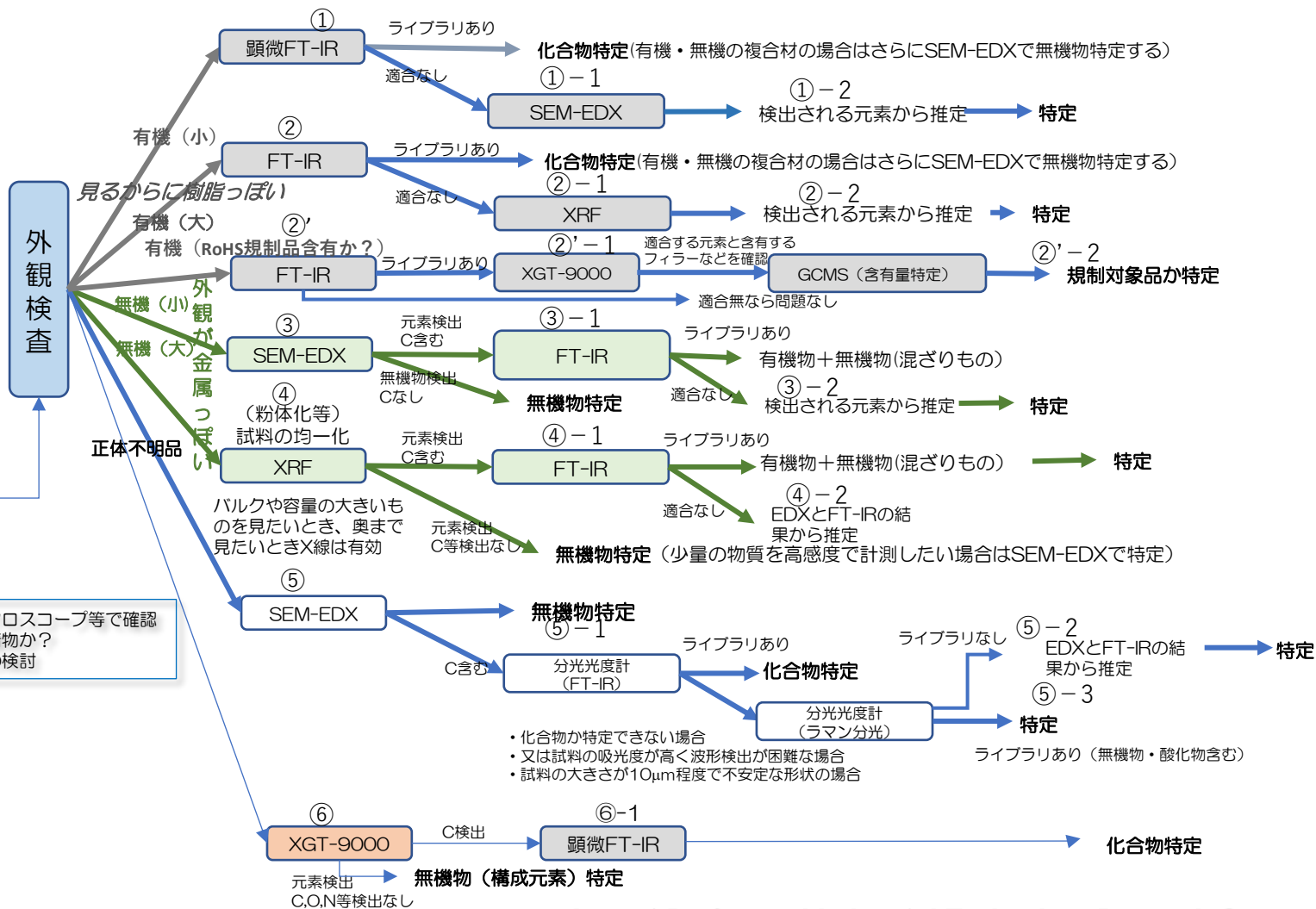


青森県産業技術センター
工業総合研究所
技術支援部



異物検査での解析の流れ

異物が何でできているか確認するために、以下のような手順で解析を行っている
 (試料に対応して手順に変更あり) ⇒ 異物の特定に足りない機能を互いに補い合っている



試料の確認（マイクロ스코ープ等使用）

試料の状態を目視又は拡大して確認する

1. 計測対象は何か？

- 試料そのものか？
- 付着物か？
- 混合状態でないか？



目視・顕微鏡・マイクロ
スコープ等で外観を確認



マイクロSCOPEで拡大して確認する

2. 試料を前処理する必要があるか？

- 試料をクリーニングする必要があるか？
（試料が食品から出ている場合や工程途中で確認不要な付着物がある場合）
- 試料を基材と付着物に分離する必要があるか & 分離させる必要があるか
（どちらかが明確な計測対象であることが解っている場合）

3. 計測方法は接触式で大丈夫か？非接触の必要があるか？

有機化合物の場合

非接触：顕微FT-IR(顕微反射法)、顕微FT-IR透過法

接触式：FT-IR(ATR)、FT-IR(顕微ATR)

無機物の場合

非接触：SEM-EDX（試料が小さい場合：Φ30mm以下）、蛍光X線分析装置（電子ビームでの破損を避けたい場合や試料が1 mm以上の場合）

試料が微量で有機物とみられる場合 (①)

赤外分光光度計 (FT-IR) の顕微モードによる計測が有効⇒形状・大きさに合わせてATR・透過法・反射法を選択

- ・ 試料の大きさ又は太さが1mm以下の場合 (極小の繊維状や破片など)
- ・ 試料の形状が通常の試料台でクリスタルに密着させられない場合
- ・ 試料が金属棒等の無機物表面に付着している場合



顕微モードでの計測が有効な例

- ・ 試料が微小または微細な計測位置決めが必要な試料
- ・ 不安定な形状で通常のATR計測用プローブ (旧型: $\phi 100\mu\text{m}$ 、新型 $\phi 20\mu\text{m}$ まで対応可) を接触させて計測するのが困難な場合

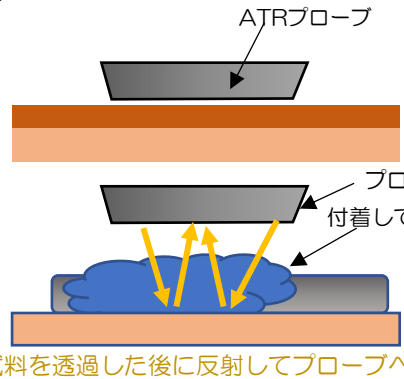


試料に上記の問題がある場合、①か②の計測方法で各波長での吸光度又は反射のデータを取得する



※ピークを検出できない場合は試料が無機物か、クリスタルにデータが届いていない場合有り

ライブラリを検索して、得られた波形と類似するピークを持つ有機物を確認する
適合率80%を超えると極めて近い物質と考えられる
(適合率が高くても、波形の比較を行い類似性の確認を行うことは必要)



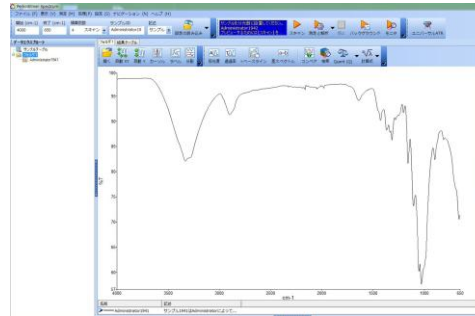
①顕微ATR法:

微小な試料に対してプローブ先のクリスタルを密着させて計測

②顕微反射法:

試料が不安定な形状だったり、プローブを密着させると試料の損傷や回収不能が発生する場合に、非接触で試料を透過後の反射光を計測

(得られるピークは低下するので注意)



検出された波形



顕微モードで使用する計測ユニット

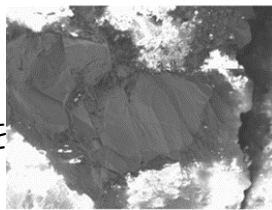
試料が有機物の他に無機物も含む場合 (①-1⇒①-2)

- ・化合物がFT-IRで検出されなかった場合、どのような物質で構成されているか⇒元素単位で確認
- ・試料を構成する元素とその割合の確認をSEM-EDXで実施する

○計測の流れ

1,試料の表面を観察

- ①SEMを試料台にセットする。
- ②試料をSEMにセットする。計測条件を調整後、表面を観察する。



最初にSEMで試料の表面状態を確認する



EDX分析部

SEM-EDX分析装置

2,分析領域の選択・分析・レポート出力

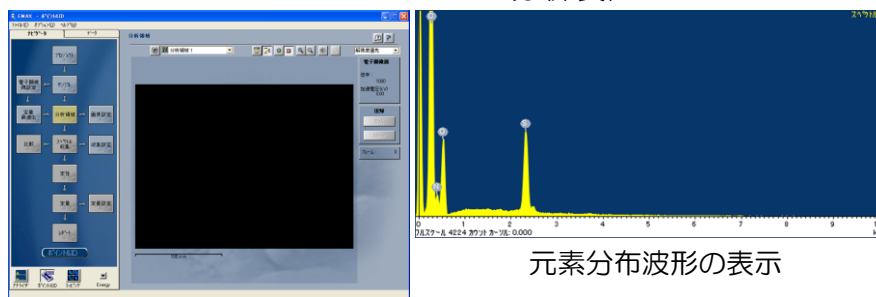
- ①試料の元素分析を行う場合は、EDXの分析モードを選択する。
- ②SEMの画像で分析領域を決定する。
- ③EDX分析部に分析領域のデータを取り込む。
- ④X線スペクトルを収集・分析する。



検出できた元素とその割合から推測する
(場合によってレポート出力)

※①導電性試料は、高真空SE、BSE-EDXで行う

②非導電性試料(高分子、生物系、食品、チャージアップする場合は、
低真空BSE-EDXで行うこと。(必要に応じてAu/Pdコーティングを実施)



EDX計測の設定画面

元素分布波形の表示

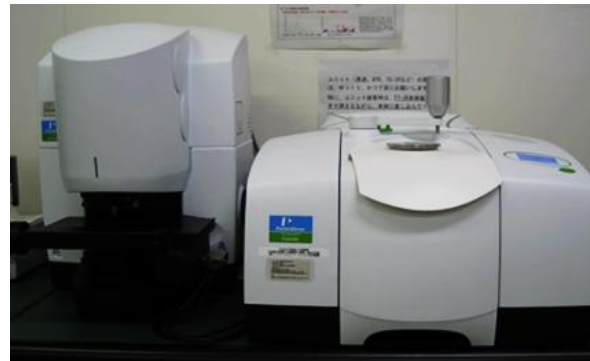
試料が直径1mm以上のサイズで、有機物とみられる場合 (②)

赤外分光光度計 (FT-IR) による吸光度の計測

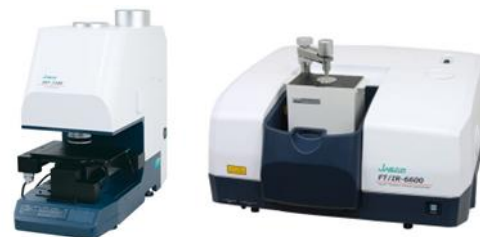
• 形態観察の結果、樹脂、繊維などの有機物系の異物であると推定された場合は、FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計) で化合物の同定を行う。

豊富なライブラリーによって、プラスチック、樹脂、合成繊維など、様々な有機物の同定が可能。

サイズが直径1mm以上の場合であれば、通常のATR法で本体試料台のクリスタルで計測可能⇒試料が小さければ、顕微モード (プローブMAXが (旧型) $\Phi 100\mu\text{m}$ (新型) $\Phi 20\mu\text{m}$ 程度)



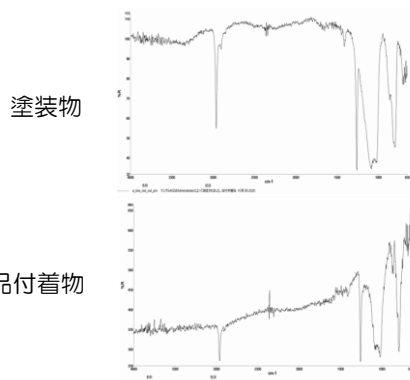
赤外分光光度計 (FT-IR)



分光光度計装置 (FT-IR (新型))

例) FT-IRの使用例：正規品と不具合品のピーク比較

• 顕微モードの反射法で、正規品塗装物と不具合品の付着物を計測した結果 (波形)



波形の比較

同じ吸光度のピークを持つ波形を持っている



共通の有機化合物の化学構造式を持つ可能性高いと判断



確認のためライブラリから同じ波形の有機化合物を検索



蛍光X線分析装置による定性・定量分析 (②-1⇒②-2)

非接触でFT-IRが検出できなかった、試料を構成する元素を確認したい場合や、FT-IRで化合物が検出されなかった場合⇒蛍光X線分析装置で計測する (真空・大気圧での計測共に可能)

測定方法：エネルギー分散型

測定対象：固体・液体・粉体

測定範囲：C～U

試料の設置方法：

計測用試料ケース



リングと本体の間にppフィルムを張り、試料を宙刷りにする

微小試料の場合



ケース底に張ったppフィルム上において宙刷りにする

粉体試料の場合

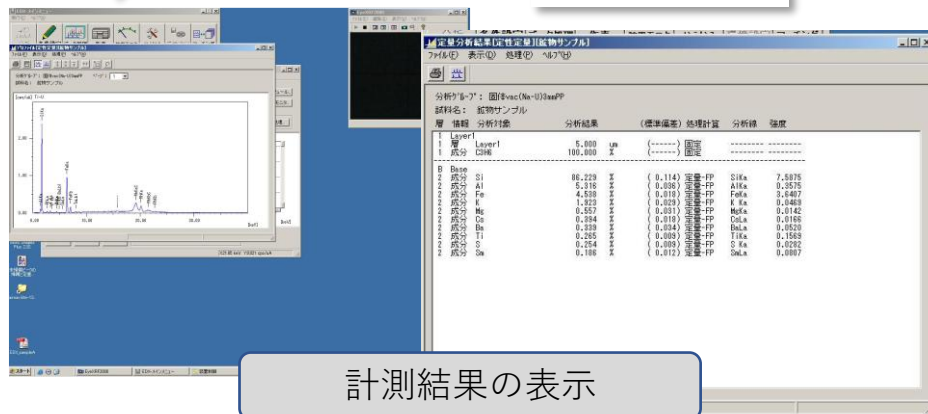


ケース底に粉体試料を敷き詰める

試料を機器内部へ設置



蛍光X線分析装置



計測結果の表示

上記のように試料が小さな場合は、容器内に試料を入れて計測を実施する⇒小さな試料や粉体にも対応可能

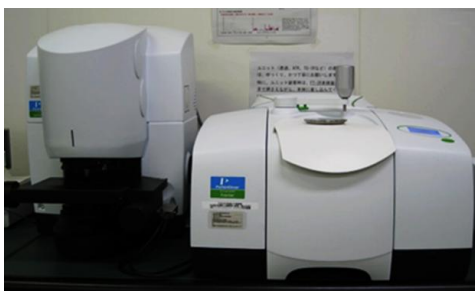
なお、RoHS指令に対するスクリーニング計測も可能

試料が樹脂で、フタル酸エステルや臭素系難燃剤を含有するとみられる場合 (②' ⇒②' -2)

外観から素材が樹脂とみられ、RoHS規制物質であるフタル酸エステル（成形プラスチック品に多い）または臭素系難燃剤（多くは電子回路基板に含まれている）などの指定有害物質を含有していないか確認を希望された場合
⇒FT-IR（又は分光光度計のFT-IR）・蛍光X線分析、GCMSを組み合わせで計測

①FT-IRで非検出か確認

計測結果の波形とライブラリの波形ピークで比較して確認 (②')



②XGTで関係する元素が存在しないか、他の軽元素の存在も確認

計測結果で以下の結果となるか確認する (②' -1)

フタル酸エステル→C,Hのみの構成のため検出なし (又は金属フィラーのみ検出)
臭素系難燃剤：Br(臭素)



③ ①と②が共に成り立った場合：

FT-IRとXGTで規制物質が含有していることを確認後に質量あたりの含有量(wt.%)をGCMSで計測する



・少量の樹脂材料から含有量を確認してRoHS指令やREACH規制の指定する値よりも低い値となっているか確認する (②' -2)

試料が規制に適合している物質が判断する

試料が無機物を含む場合 (③)

走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面計測後、SEM-EDXによる
元素ごとの計測⇒元素毎の分布を確認



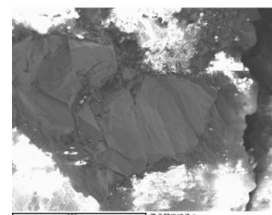
無機物を含む試料



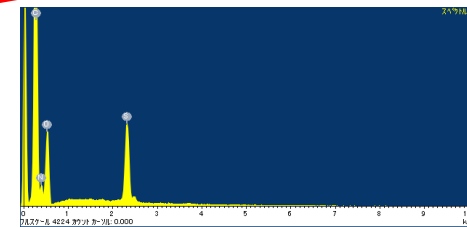
試料を試料台に載せる



走査型電子顕微鏡で試料を計測する



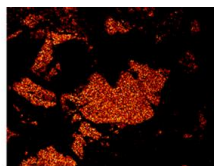
試料の表面状態を確認する



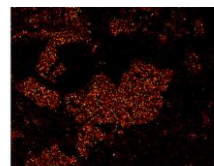
蛍光エックス線分析で元素の定量の状態を確認する



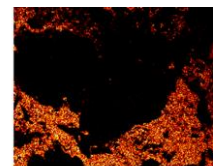
C (又はOやN) といった元素が検出される場合は有機物が存在する可能性がある
ので、FT-IRによる計測を実施する (③-1へ)



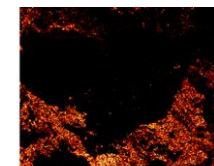
S Ka1



Fe Ka1



Si Ka1



O Ka1

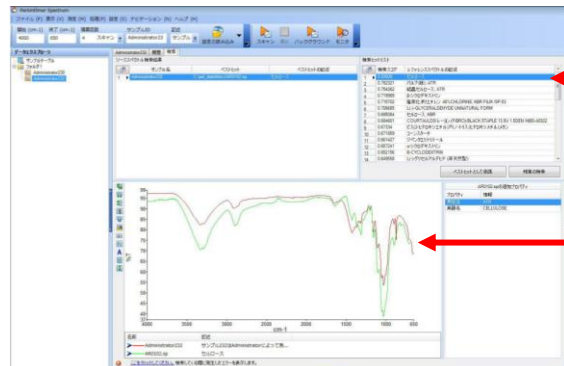
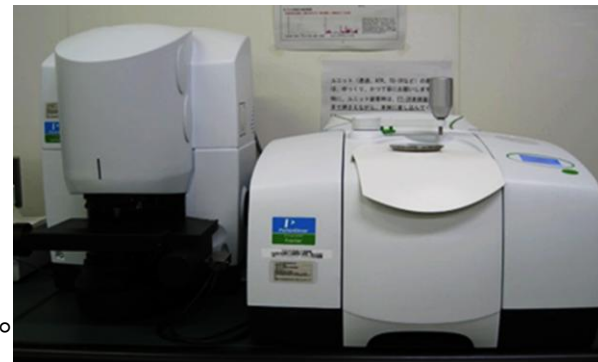
元素の分布を画像化

試料が無機物を含む場合 (③-1)

SEM-EDXによる元素分析で、C (又はOやN) といった元素が多く検出される場合は、無機物と一緒に有機化合物が存在している可能性がある。⇒FT-IRでの計測で確認

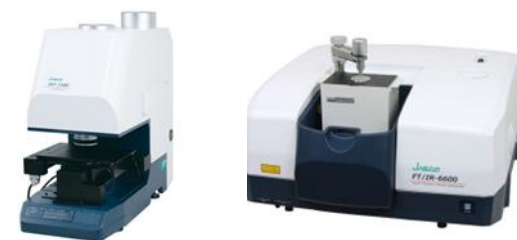
注意点:

- ①ATR法で計測する場合には、クリスタルによる密着で検出する波形のピークが変化する場合もあるので取付⇒波形モニタの際には波形変化に気を付ける。
- ②有機化合物が表面に付着していて検出されている場合もあるので、非接触計測である顕微反射法で行う必要がある。
- ③計測対象が基材上の薄膜の場合はラマン分光による計測も有効。(酸化物や一部の無機物にも対応可能)



類似する有機化合物 (候補) の検索結果を確認

計測結果と化合物候補の波形のピーク位置を比較する (ピーク位置が一致して適合率が80%以上であれば、かなり類似している物質の可能性が高い)



分光光度計装置 (FT-IR: 新型)

大量の無機物・有機物内の微量物質を検出 (④)

蛍光X線分析装置による無機物計測

試料内の微小物質を検出したい場合は、粉体化が必要
偏った元素の分布状態を均一化する



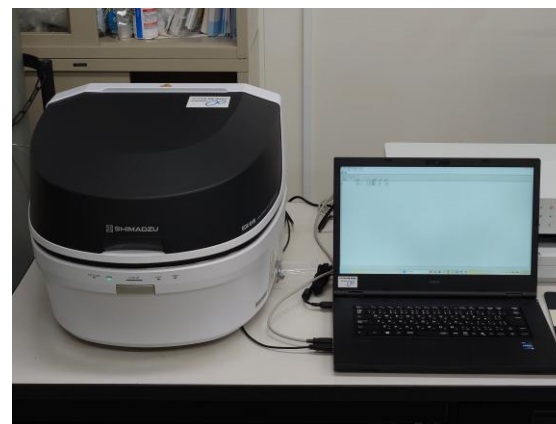
無機物を含む試料



異物を破碎する
(3~5mm以下の大きさへ)



試料をこの容器内に詰める
(均一に敷き詰め上下をppフィルムで蓋をする)



微量物質の存在が推測される場合は走査型電子顕微鏡で試料を計測する



【ミニカップミル】
定量分析する場合は粉体化して試料を均一化する



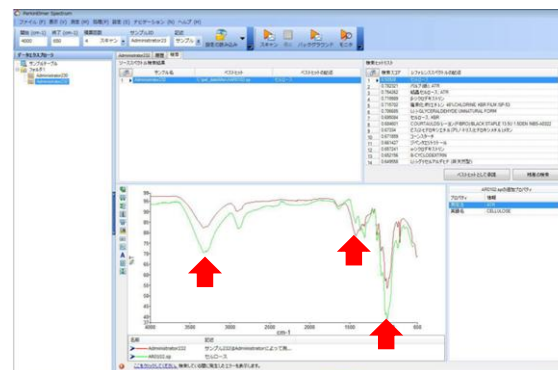
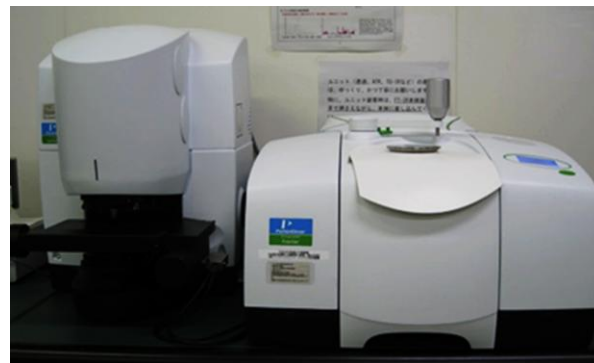
検出した元素を確認する

C (又はOやN) が検出された場合は有機物も存在の可能性あり⇒FT-IR (④-1へ)

FT-IRによる有機化合物混在の確認 (④-1 ⇒ ④-2)

- ①粉体化した試料を本体のATR計測法のクリスタルの上に載せて、クリスタルに密着するよう押し当てた状態で計測
- ②試料に有機化合物が存在する場合は、クリスタルが密着した時点で吸光によるピークが波形に発生する
- ③計測結果の波形と類似する吸光度の波形を、ライブラリの検索で確認
 - ・ (ライブラリでの適合率が低い場合は主要な有機化合物でない可能性が高い) ➡ 類似する波形の物質があれば、混在している可能性が高い
 - ・ 波形が発生しない場合は、試料に有機化合物が含まれていない可能性が高い ➡ 蛍光X線で検出された無機物のみと考えられる

蛍光X線分析とFT-IRの計測結果から混在する有機化合物の有無を判断する



強いピークを有する波形であれば何等かの化合物の存在の可能性あり

異物を構成する物質が不明の場合（⑤ ⇒ ⑤-1）と（⑥ ⇒ ⑥-1）

- ①異物を構成する物質が不明の場合は、Φ30mm以内に収まる形に試料を加工して、SEM-EDX又は蛍光X線分析装置で内在する元素の確認を行う
- ②C（炭素）の検出割合が高い場合は、FT-IRによる化合物の有無に関する測定を行い、特定できる化合物が無いか検索を行う。
- ③試料が大きかったり、加工が困難な場合は100mm×100mm以内のサイズなら、R2年度導入した新型の蛍光X線分析装置（XGT-9000）で計測が可能。
（⑥）C（炭素）が検出されたらFT-IRで計測（⑥-1）⇒有機化合物検索へ
 - ・試料の部分毎に組成の違いが見られた場合、各部ごとに定量分析を行う。
 - ・異物が試料に対する付着物の場合は、X線が異物を貫通して試料と混在した状態の元素分布データになるので異物判別の際には注意
 - ・一般に蛍光X線分析でX線は数ミリの深さまで到達しているとの情報あり（均一化している試料なら、表面だけでなく数ミリの層全体から正確な割合で元素分布のデータが取得できる）

以上の流れで、異物と類似した有機化合物の検索や、検出される元素の割合から、異物が何でできているかを推定するための情報を集める。



SEM-EDX



XGT-9000(堀場製作所)

異物を構成する物質が不明の場合（⑤⇒⑤-1）

①異物が何で構成されているか、有機物か無機物（又は混合のものか）を確認するために元素分析をSEM-EDXで行う

- C(炭素)が多く検出される場合は有機物の可能性が高いのでFT-IRを用いた計測で化合物の特定を行う

②FT-IRによる化合物の特定を行う

- 異物の大きさが $\Phi 100\mu\text{m}$ よりも小さな場合は、分光光度計装置（FT-IR側）の顕微ATR機能が $\Phi 15\mu\text{m}$ の大きさまで対応できるので、計測を実施して化合物の特定を行う（⑤-1）
- 反射法を使用した際に表面形状の影響で検知器に反射が返らず波形ピークが捉えにくい場合や、ATR計測法では試料の付着・欠損が発生する場合⇒分光光度計装置のラマン分光分析を用いた計測を行い、化合物の特定を行う
- カーボンなどを含み、吸光度のピークを検出しづらい試料の場合には、分光光度計のラマン分光分析を用いて計測を行い、化合物の特定を行う



SEM-EDX



分光光度計装置(FT-IR:顕微ATR計測部)

異物と同じ素材と想定される試料があれば一緒に計測して波形を比較する方法も有効



分光光度計装置(FT-IR:計測部本体)

異物を構成する物質が不明の場合（⑤-2および⑤-3）

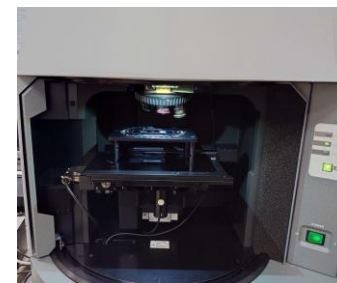
③分光光度計装置でラマン分光分析を行う

- ゴムや炭素繊維材料など、カーボンを含むために波形のピークを検出することが難しい試料の場合は、ラマン分光分析を用いた計測によって、化合物の特定を行う（⑤-3）⇒無機物が検出される場合もある
- 計測結果の波形を検索して適合する化合物が無い場合は、①～③の計測結果を元に化合物を推定する（⑤-2）

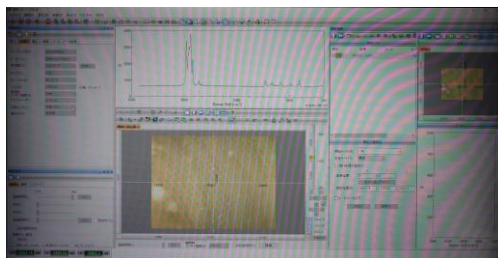


分光光度計装置（ラマン分光計測部）

今後は、有機物・無機物の混合物である場合も視野に入れて、異物を構成する物質の特定と規制物質に対する検出・定量化を行えるようにする必要があります



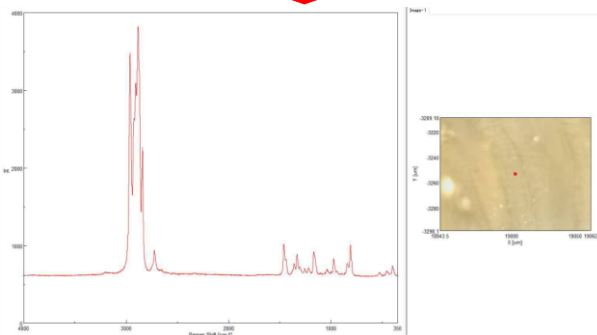
計測部内部



計測条件の調整



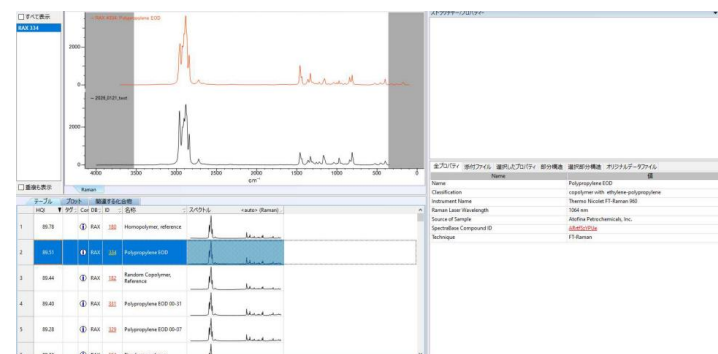
試料に対してラマン散乱光が発生するようレーザー光の照射レベルとセンサの処理条件を設定



検出波形



適合物質を検索



検索結果

工総研での県内企業の支援サービス事業

