

論文

電子部品からのイオン成分の溶出と定量

栗田 恵子^{*1)} 杉森 博和^{*1)} 田熊 保彦^{*1)}

Measurement and extraction of ionic contaminants on electric parts

Keiko Kurita^{*1)}, Hirokazu Sugimori^{*1)}, Yasuhiko Takuma^{*1)},

The method for evaluating ionic contamination on electric parts has been examined to better understand the causes of corrosion accidents. Firstly, a simple procedure to provide a clean area is proposed in the situation when clean room facilities are not available for pretreatment in the analysis of trace components; clean air blown into the area enclosed by sheets of polyvinyl chloride. In this area, environmental contaminants were analyzed and demonstrated to be 1/10 to 1/5 of the values in the laboratories at normal conditions. Secondly, the container and bag material for extraction was examined and polypropylene is most suitable, having least impurities and high transmission property of ultrasonic waves. To compare the method of extraction in pure water, plates of copper, stainless steel etc. with equal amount of ionic contaminants were prepared. Contamination was implemented by exposing the sample plates to acidic and alkali gases. The samples were immersed in high purity water in polypropylene containers and ionic contaminants were extracted. As a result, an extraction time exceeding 30 minutes is preferable. The extracted amounts at 60°C are stabilized rapidly rather than at room temperature. On the other hand, to obtain stable extraction from real samples, a longer extraction time is needed. This is probably due to the complexity of the components and the shape of the real samples.

キーワード：イオン成分，溶出，イオンクロマトグラフ，クリーンエリア

Keywords : ionic component, extraction, ion-chromatograph, clean area

1. はじめに

電子部品材料等の腐食事故の原因として，材料へのイオン成分の付着が挙げられる。付着したイオン成分を評価するために材料の溶出試験が行われるが，この溶出試験方法は，公定法が定められておらず，それぞれの機関が独自の方法で溶出及び定量を行っており^(1,2,3)，多くの場合それらの方法は公開されていない。このため異なる機関で実施された結果を比較し，その数値を評価することはできない。このような状況を解決するためには，溶出方法を一般化する必要がある。今回，材料の溶出に関して基本的な検討を行ったので，報告する。

2. 実験

2.1 定量下限値 イオン成分の定量はイオンクロマトグラフ(IC)分析で行った。使用した装置と分析条件を表1に示す。

2.2 クリーンエリアの確保 室内空気を酸化触媒と活性炭，シリカゲル，フィルターに通して得られた清浄空気を 20 l/min で塩化ビニール(PVC)シートで覆われた領域(500×500×700 mm)に導入した。図1に清浄空気発生装置の流路図を示す。この領域と実験室内に純水 10 ml を入れた

直径 90 mm のシャーレを 24 時間放置し，その後この液を回収して IC 分析した。

2.3 容器材質の検討 ステンレス，ガラス，ポリプロピレン(PP)，ポリエチレン(PE)，テフロン[®]の各チューブ型容器と PE，PP，内面 PE コーティングアルミニウムの各袋に純水 10 ml を入れ，70 °C の温水中で 30 分間溶出させ，その液を IC 分析した。

表1. イオンクロマトグラフ分析条件

装置	ダイオネクス イオンクロマトグラフ ICS-3000
分離カラム	ダイオネクス IonPac AG17 + IonPac AS17
溶離液	0.3 ~ 45 mM KOH 0 ~ 5 min : 0.3 mM KOH (保持) 5 ~ 8 min : 1 mM KOH (リニア) 8 ~ 10 min : 10 mM KOH (リニア) 10 ~ 12 min : 35 mM KOH (リニア) 12 ~ 12.1 min : 45 mM KOH (リニア) 12.1 ~ 15 min : 45 mM KOH (保持)
送液	1.3 ml/min
サンプル注入	25 µl
検出器	電気伝導度検出器

2.4 模擬汚染試料の作成 塩酸，酢酸，アンモニアの各水溶液を入れたシャーレを底に置いたデシケーターにステンレス(16×22×0.4 mm)，銅(16×22×0.5 mm)，ポリエチレン(16×22×0.5 mm)，ベークライト(16×22×1.0 mm)の試験片及びガラス(カバーガラス:16×22×0.5 mm)を入れ蓋をし，24 時間暴露した。暴露はそれぞれの水溶液毎に行った。そ

*1) 資源環境グループ

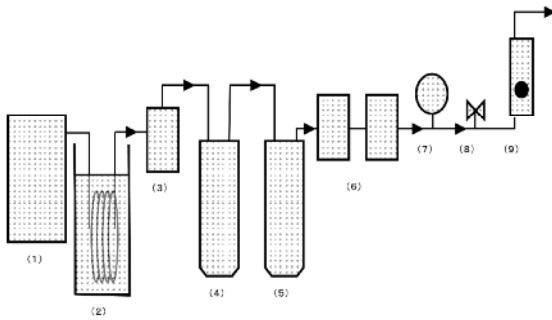


図1. 清浄空気発生装置流路図

(1): コンプレッサー, (2): 冷却管, (3): スナップドレイン, (4): 酸化触媒+活性炭, (5): シリカゲル, (6): フィルター, (7): レギュレーター付圧力計, (8): ニードルバルブ, (9): 流量計

の後, 各試験片を取り出し, PP の容器に入れて数日間放置後, 5 ml の純水を加え室温で 15 分間溶出し, この液を IC 分析した。

2.5 溶出方法の検討 暴露後の試験片について, 室温および 60 °C で純水 10 ml への浸漬溶出を行った。浸漬時間を変えて実験を行い, 溶出量の変化を IC 分析で調べた。

2.6 実試料の分析 溶出試験評価用の実試料として, プリント基板 (BS), USB 端子 (USB), IC チップ (IC) を用いた。模擬汚染試験片と同様に塩酸, 酢酸, アンモニアガスにこれらの電子部品を暴露した。実試料については酸に暴露した後 24 時間放置し, その後同じ試料をアンモニアに暴露してその後 24 時間放置した。この実試料を室温および 60 °C で純水 10 ml への浸漬溶出を行った。浸漬時間を変えて実験を行い, 溶出量の変化を IC 分析で調べた。

3. 結果と考察

3.1 定量下限値 たとえば, 電子部品において要求される清浄さとして, イオン成分の付着量を 4 ng/cm² 以下とし, 100 cm² の試料片を 50 ml の純水で溶出する場合, $4 \text{ (ng/cm}^2) \times 100 \text{ (cm}^2) / 0.05 \text{ l} / 1000 = 8 \text{ (}\mu\text{g/l)}$ となる。この場合, イオンクロマトグラフで必要な定量下限値は 8 $\mu\text{g/l}$ 以下である。

使用した装置の定量下限値を求めた結果を表 2 に示す。陽イオンの定量下限値はすべて 2 $\mu\text{g/l}$ 以下であり, 陰イオンについてもギ酸, 酢酸, 硫酸, リン酸を除いて 8 $\mu\text{g/l}$ 以下となっており, 上述の基準を満たす測定は可能である。表 1 の分析条件に示したようにここでのサンプル導入量は 25 μl である。これを 10 倍大きくすることにより定量下限値を 1/10 に下げることができる。IC 分析では KOH 系の溶離液を使用しているので, サンプルの導入量を大きくすることに特段の問題はない。

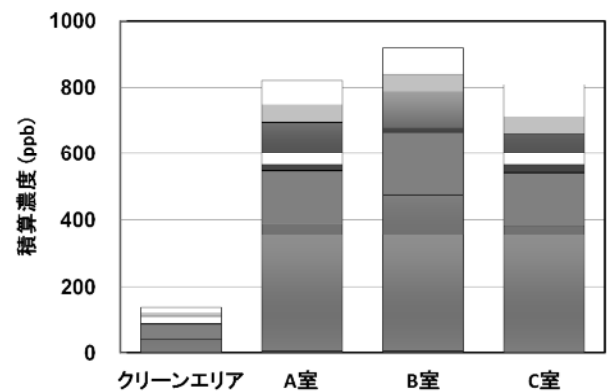
3.2 クリーンエリアの確保 微量成分の分析においては試料を扱う環境からの汚染が懸念される。通常は前処理などをクリーンルーム内で行うが, 今回は簡易的に PVC シートで覆った領域に清浄空気を吹き込むことでクリーンエ

リアを設置した。清浄空気は実験 2.2 の項で述べた方法で発生させ, 20 l/min でクリーンエリア内に導入した。エリア内での清浄度を実験室内と相対的に比較した結果を図 2 に示す。これよりクリーンエリア内では, イオン成分による汚染が, 実験室内の 1/10 ~ 1/5 であることがわかる。このような簡易な方法でもある程度の清浄度を保てることばかり, 以後の実験では前処理をこのクリーンエリア内で行った。

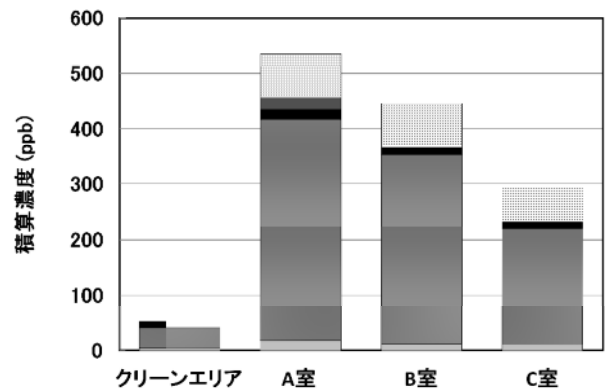
3.3 容器材質の検討 次に溶出に用いる容器の材質の選定を行った。各容器と袋に純水を入れ, 実験手順通りに溶

表 2. ICS3000 の定量下限値(25 μl サンプルループ使用)

カチオン	Conc. [$\mu\text{g/l}$]	アニオン	Conc. [$\mu\text{g/l}$]
Li ⁺	0.35	F ⁻	1.9
Na ⁺	0.02	CH ₃ COO ⁻	13.
NH ₄ ⁺	0.36	HCOO ⁻	13.
K ⁺	0.55	Cl ⁻	2.9
Mg ²⁺	0.95	NO ₂ ⁻	3.4
Ca ²⁺	1.5	Br ⁻	5.5
		NO ₃ ⁻	3.8
		SO ₄ ²⁻	9.7
		PO ₄ ³⁻	23.



□SO₄²⁻ ■NO₃⁻ ■NO₂⁻ ■Cl⁻ ■HCOO⁻ ■CH₃COO⁻ ■F⁻



■Na⁺ ■NH₄⁺ □K⁺ ■Mg²⁺ □Ca²⁺

図 2. クリーンエリアの汚染度

出させた結果を図3に示す。これより材質がPPのものが溶出成分が少ないことが分かった。溶出方法として超音波を照射する方法もあるが、一般的に照射条件の制御が難しい。超音波を利用する場合は、溶出試験用の容器が超音波を透過することを確認する必要がある。図3(c)は超音波を照射した実験の結果であるが、容器f, gは亜硝酸(NO₂⁻)が生成しており、超音波の透過性が良いことが分かる。以後の実験はPPの材質の容器を使用して行った。

3.4 模擬汚染試料の作成 溶出方法を検討するためには同程度に汚染された多数の試料が必要である。汚染試料の作成方法として水溶液を一定量滴下する、水溶液を噴霧

するなどいろいろな方法が考えられるが、ここでは汚染ガスに暴露することにより試料を作成した。これにより、複雑な形状の試料に対してもより均一で、実際の汚染機構により近い状態の汚染を再現することが、可能と考えられる。暴露方法を図4に示す。

作成した模擬汚染試料を用いた溶出試験の結果を図5に示す。各材質10試料の溶出量のばらつきを標準偏差として図中に示した。これよりある程度均一な模擬汚染試料が得られていることが分かる。

3.5 溶出方法の検討 3.4で得られた試料を用いて、溶出方法の検討を行った(図6参照)。アンモニアに曝露した銅の溶出試験では、室温(R.T.)および60℃共におよそ15分後には溶出量が安定した。一方、塩化物イオン(Cl⁻)の溶出試験では、室温、60℃共に、15分以降でも溶出量がやや増加する傾向にあった。また、室温と60℃における実験結果を比較すると、60℃の方が、溶出量が早い段階で安定する傾向が見られた。これらの結果から、溶出時間について、室温では30分以上、60℃でも30分程度必要であると考えられる。ステンレスやガラスを用いた溶出試験でも、ほぼ同様の結果が得られた。

3.6 実試料の分析 模擬試料と同様にガスに暴露したプリント基板(BS)、USB端子(USB)、ICチップ(IC)の溶出試験結果を図7に示す。酢酸(CH₃COO⁻)の溶出試験結果では、30分~60分程度で溶出量が比較的安定していたが、アンモニア(NH₄⁺)は溶出量が安定するのが60分以降であった。このことから、実試料では模擬汚染試料よりも長時間溶出試験を行う必要があると考えられる。また、ア

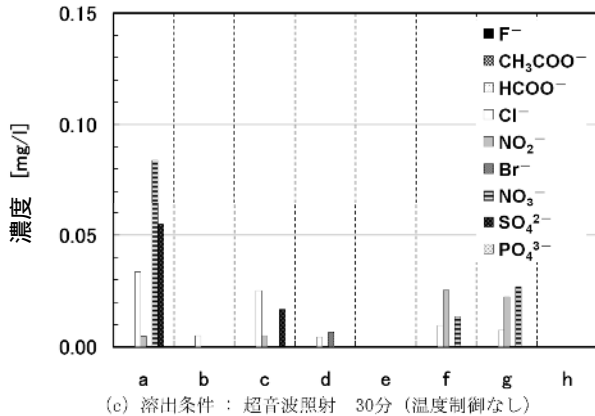
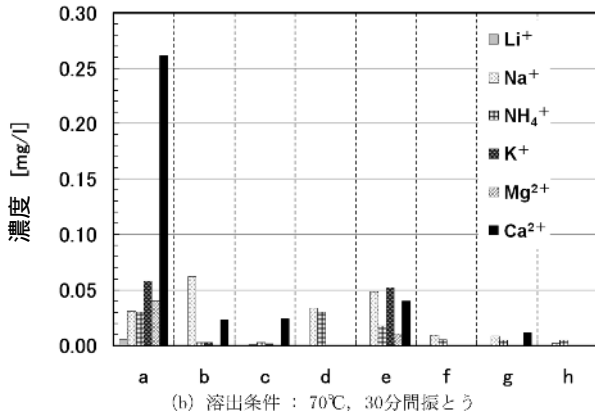
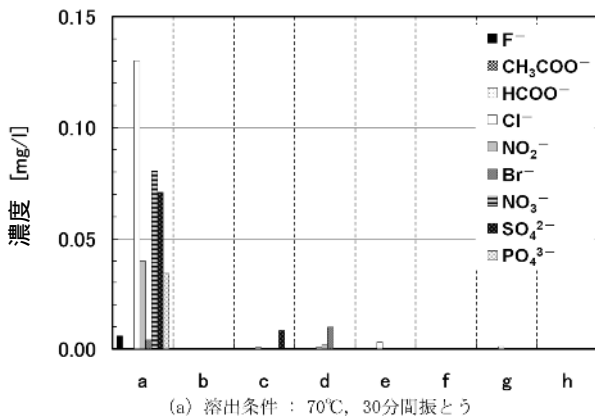


図3. 容器材質の検討

a : ステンレス, b : ガラス, c : PP-10 ml, d : 高密度PE, e : 内面テフロンコーティング, f : PP-アイボリー, g : PP-SCR-50 ml, h : テフロンボトル

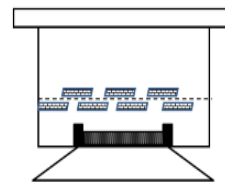


図4. 模擬汚染試料暴露

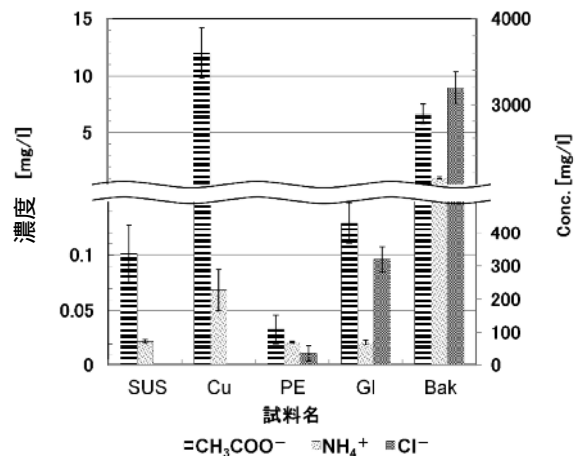


図5. 模擬汚染試料の均一性の確認

SUS : ステンレス, Cu : 銅, PE : ポリエチレン, GI : ガラス, Bak : ベークライト

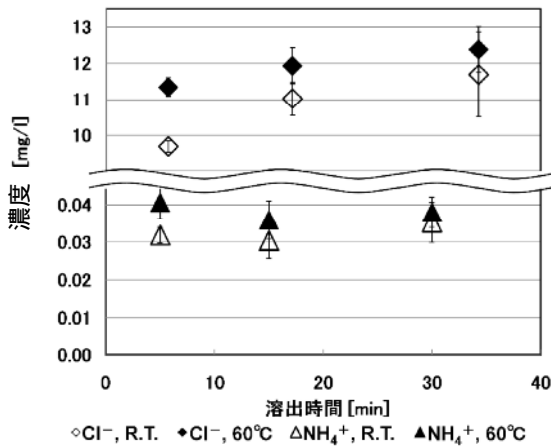


図 6. 溶出方法の検討
 模擬汚染試料：銅 (Cu) 純水 10 ml への浸漬溶出, RT:室温

ンモニアの結果では,室温と 60°C で溶出量に違いが見られた。この理由は明らかではないが, 実試料の材質や形状の複雑さが関係している可能性があり, 実際の溶出の際には個々に検討が必要と考える。

4. まとめ

部品材料等の腐食事故の原因究明のための材料の溶出試験方法について検討した。先ず, ポリ塩化ビニールシートで覆った領域に清浄空気を吹き込むことによりクリーンなエリアを確保するための簡易的な手段を示した。この領域のイオン成分による汚染は実験室の 1/10 ~ 1/5 であった。

次に溶出容器の材質の検討を行い, ポリプロピレンがイオン成分の溶出が少なく, また超音波の透過率も高いことから, 試験に適していることが分かった。

溶出方法については銅やステンレスなどに酸やアルカリのガスを暴露し模擬汚染試料を作成し, 純水への浸漬溶出方法を検討した。その結果, 溶出時間は 30 分以上に設定することが望ましいことがわかった。また, 室温よりも 60°C で溶出する方が, 短時間で溶出量が安定することがわかった。一方実試料では, 安定した溶出を得るのにおよそ 60 分程度必要であった。これは実試料の材質や形状の複雑さに依るものと推定される。

実際の溶出の際には個々に検討が必要ではあるが, 今回の研究で溶出の基本となる手法を確立することができた。

(平成 21 年 6 月 25 日受付, 平成 21 年 8 月 31 日再受付)

文 献

- (1) 百地加奈, 飯川玲子, 今井 眞, 竹田菊男: 「シリコンウェーハ表面上の酸性物質のイオンクロマトグラフィーによる微量定量」, 第 61 回分析化学討論会要旨集 2D01, p.60 (2000)
- (2) 橋本芳美, 林勝, 岡田章: 「イオンクロマトグラフィーによる超大規模集積回路用有機材料中の微量陰イオンの定量」 分析化学 Vol.49, No.8, pp.611-617(2000)
- (3) 田辺健二: 「電子材料分野でのイオン分析」 ダイオネクスセミナー-2007 要旨集, pp.58-70 (2007)

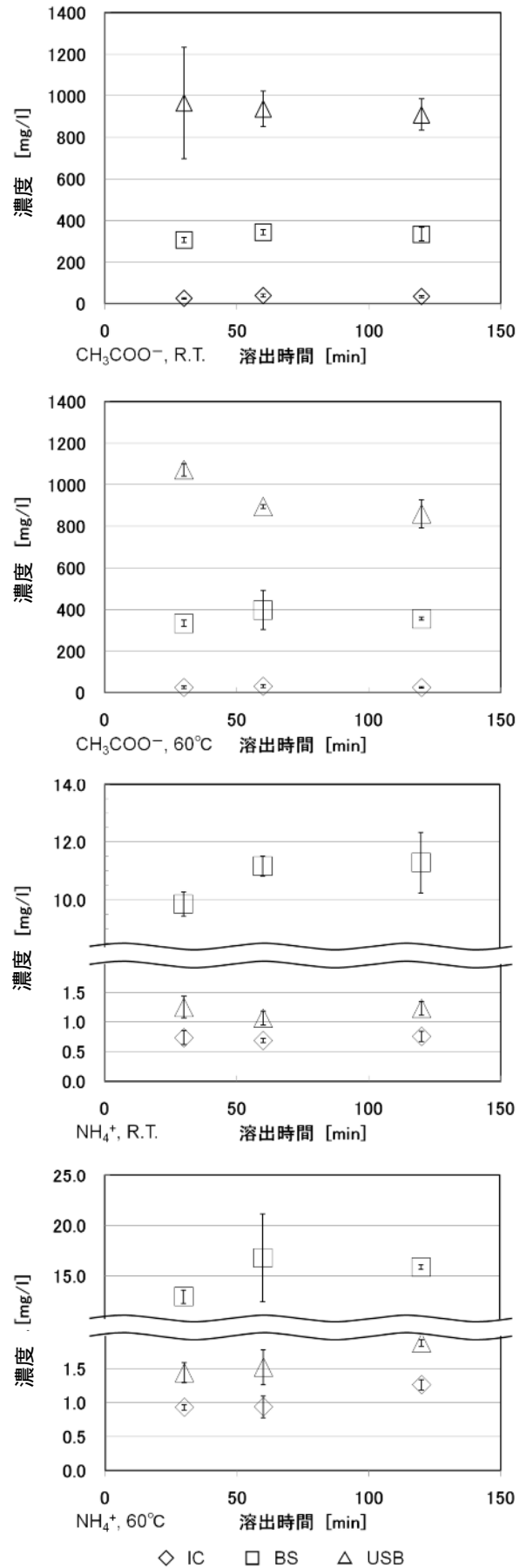


図 7. 実試料の溶出 RT:室温 (25)