

電子部品の有害物質管理や食の安全、グリーンイノベーションを支えるX線技術

X-ray Technology for Green Innovation, Food Safety, and Hazardous Substances Management of Electronic Components

的場 吉毅

Matoba Yoshiaki

篠原 圭一郎

Shinohara Keiichiro

深井 隆行

Fukai Takayuki

田村 浩一

Tamura Koichi

高橋 正則

Takahashi Masanori

近年、電子・電気機器や自動車部品に含まれる有害物質の管理が世界的に行われ、食品に関しても安全・安心を確保するための有害物質の管理が望まれている。株式会社日立ハイテクサイエンスは、保有する蛍光X線分析技術をベースに、その分析性能を向上させ、これらの有害物質管理に必要な性能を実現し、簡便かつ迅速な有害物質管理の提案をしている。

一方、低炭素社会を支えるリチウムイオン二次電池や燃料電池の安全性と品質の確保は、社会的に重要な課題である。これに対しても、高速で高解像度なX線透過イメージング技術を開発、蛍光X線分析技術と融合させ、高速異物検査装置として提案し、歩留りと品質の確保に貢献している。

1. はじめに

蛍光X線分析法（XRF：X-ray Fluorescence Analysis）は、物質にX線を照射し、二次的に発生するX線（蛍光X線）を用いて元素の定性・定量分析を行う方法である。蛍光X線分析法の特徴は非破壊かつ迅速な測定にあり、その手軽さが受け入れられ、さまざまな材料の評価分析に定常的な分析手法として確立したものとなっている。さらにその特徴を生かして、「鉄鋼の組成管理」や「機能性材料の組成管理」などの工程管理に広く用いられる。

株式会社日立ハイテクサイエンスは、1978年にX線管球とコリメータを用いた卓上型の蛍光X線膜厚計を世界で初めて商品化した。この装置は、微小な電子部品における薄いめっき厚の管理を可能にし、電子部品業界の品質とコストの両立を支えてきた。1986年には半導体検出器を搭載した卓上型エネルギー分散型蛍光X線分析装置を国内で初めて製品化し、一般の材料評価、工程管理への展開に加え、ナノメートルオーダーの極薄めっきの厚み管理も可能にしてきた。

ここでは、安全・安心社会とグリーンイノベーションを

支える蛍光X線分析装置について述べる。

2. 電子・電気機器の有害物質管理と蛍光X線分析装置の進歩

2000年代に入り環境破壊対策の一環としてヨーロッパを中心に有害物質の使用制限活動が始まった。電子・電気機器ではRoHS（Restriction of Hazardous Substances）指令^{※1）}が、自動車ではELV（End-of-Life Vehicles）指令^{※2）}が施行され、電器・自動車などのセットメーカーから部品メーカー、原材料メーカーに至るまで、製品に含有される有害物質についての現場レベルでの定期的な管理が必要になった。当初は原子吸光法やICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析^{※3）}などの溶液分析法によって管理が行われていたが、これらの分析法は前処理が複雑で時間がかかるため、それを実施するためには膨大なコスト負担が必要であった。このような状況の中、2006年のRoHS指令施行を前に、測定点数の膨大な増加を危惧して、前処理不要で迅速な濃度管理が期待された。

2.1 RoHS指令に対応した蛍光X線分析装置の開発

エネルギー分散型蛍光X線分析（EDXRF：Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence）はその非破壊で簡便な特徴から、有害物質管理ツールとしての適用が模索されたが、RoHS／ELV指令で求められるCd（カドミウム）やPb（鉛）の管理濃度は数十ppmであるのに対し、エネルギー分散型蛍光X線分析の定量限界は数千ppmであり、飛躍的な性能向上が必要であった。

蛍光X線分析装置メーカー各社は、一次フィルタの追加

※1）特定有害物質の使用制限に関する欧州連合（EU）による規制である。

※2）使用済み自動車の環境に与える負荷を低減するための欧州連合（EU）による規制である。

※3）ICPによってサンプルを原子化・熱励起し、これが基底状態に戻る際の発光スペクトルから元素の同定・定量を行う方法である。

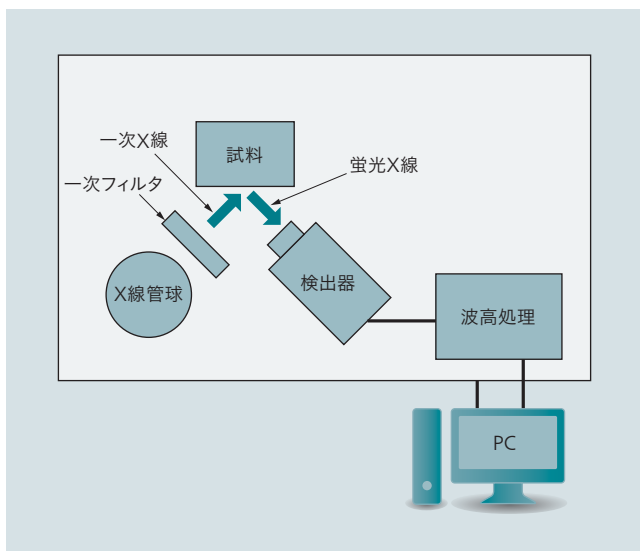


図1 | エネルギー分散型蛍光X線分析装置の模式図

試料に一次X線を照射するためのX線管球と試料から発生した二次X線を検出するための検出器と、その出力信号を処理する波高処理器で構成される。

やX線管球の出力向上などの改良を図ることにより定量限界を下げることに成功し、エネルギー分散型蛍光X線分析が材料の有害物質管理スクリーニングに適用されるようになった(図1参照)。この時、「JIS K 0119:2008 蛍光X線分析通則」にスクリーニングの項目が追加されている。

当初、RoHS/ELV指令の管理対象は樹脂材料が多かったが、エネルギー分散型蛍光X線分析によるスクリーニングが普及するにつれて、管理対象が拡大し、金属材料の測定も要求されるようになった。

ここで問題となったのが測定時間である。エネルギー分散型蛍光X線分析は樹脂材料の測定の方が得意であり、代表的な例では、樹脂材料1個あたり約5分の測定時間で管理できるのに対して、金属材料では1個あたり約20分が

必要であり、この測定時間の短縮が次の課題となった。

定量限界の式を図2に示す。定量限界は測定時間の平方根に反比例するので、測定時間の短縮は定量限界の悪化を招く。一方、Sは単位濃度当たりの蛍光X線の強度を意味し、装置感度に相当する。装置感度(S)を大きくすると、それに比例してバックグラウンド強度(BG)も大きくなるため、同図の式より、装置感度の平方根に反比例して定量限界が向上する。つまり、定量限界を確保しながら測定時間を短縮するためには、測定時間に反比例した装置感度の向上が必要となる。そのために、さらにX線管球の出力を上げ、検出器の面積を大きくすることによって、検出器に入射する二次X線の量を増やす試みがなされる。しかし、X線検出器では個々のX線のエネルギーを計測する時間が必要であるため、単位時間内に処理できるX線の個数(計数率)には制限があり、この制限が装置感度を向上させるための限界となっていた。

この限界を打開するため、日立ハイテクサイエンスは半導体製造技術を利用したシリコンドリフト検出器(SDD: Silicon Drift Detector)の検出素子の開発をいち早く行った。SDDは従来のSi(Li)検出器やSi-PIN検出器と違った構造を持っている(図3参照)。入射X線によって生成された電子・正孔のうち、電子は検出器内に面方向に中心に向かって作られた電場に沿って移動し中心電極に達した時に信号を発生する。この構造にすることにより、中心の収集電極(アノード)の大きさを小さくでき、電極の静電容量を非常に小さくできる(0.1 pF以下)。このため、X線のエネルギーを計測する時間を大幅に短縮でき、X線検出器の高計数率化が実現できる。

この検出器により、処理できる計数率を従来から1桁以

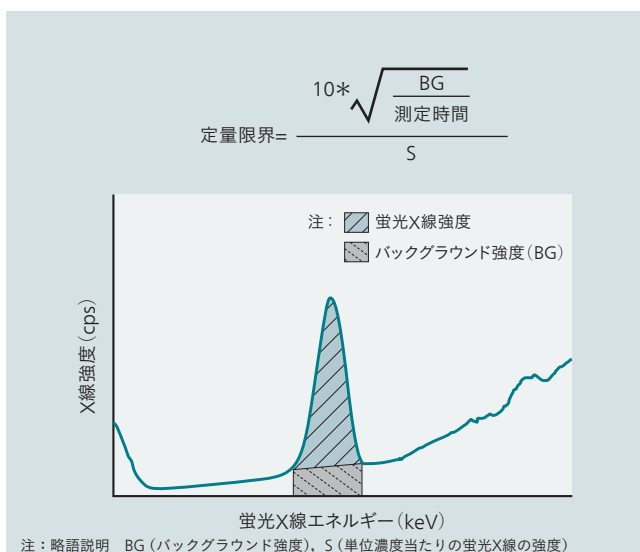


図2 | 定量限界

定量結果が十分な信頼性を有することのできる最小量を意味する。最もよく用いられるのはBGの10σ値である。

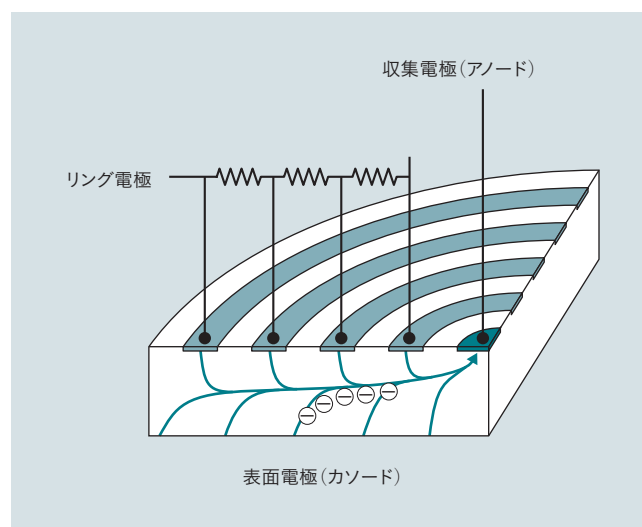


図3 | シリコンドリフト検出器(SSD)とその構造

入射したX線によって発生した電子は中心の収集電極に達したときに信号を発生する。この構造によって収集電極の静電容量を非常に小さくでき、検出器の高計数率化が実現できる。

上向上することが可能になった。そのほか、検出器以外のシステムの改良も加え、金属系の有害物質管理の測定時間を3分程度に短縮でき、RoHS／ELV指令における管理対象部材の効率的な拡大に寄与することができた。

3. 食の安全と蛍光X線分析装置の進歩

2013年5月のウォールストリートジャーナルに中国広東省広州市周辺の流通米のCd汚染が報道されたのを一例として、近年は食品中のCdの危険性に対する関心が高まっている。コーデックス委員会などによって策定されるCdの濃度基準は、RoHS／ELV指令の基準よりもさらに低濃度であり、0.1 ppm～0.4 ppmである。

その基準に対する測定法は、ICP発光分光分析や原子吸光による化学分析が一般的であり、ここでも前処理の時間・コストが課題となっている。

3.1 食品中の有害物質に対応した蛍光X線分析装置の開発

RoHS指令の規制対応で微量元素に対する検出感度の改善は進んだが、エネルギー分散型蛍光X線分析装置におけるCdの定量限界は、最良でも数ppm程度であり、0.1 ppm～0.4 ppmレベルの定量は不可能であった。

定量できる限界をさらに1桁下げするためには、図2の式で説明したとおり、感度をさらに2桁大きくする必要がある。検出器で処理できる計数率はSDDの開発によって達成していたが、さらに感度を上げるためには検出器に入るX線の数を増やす必要があった。しかし、X線は可視光と異なりその屈折率が1よりもわずかに小さいだけなのでレンズなどを利用した集光が難しい。これによって、試料から放射される蛍光X線を効率よくX線検出器に入れるためには試料と検出器を近づける必要がある。

汎用型エネルギー分散型蛍光X線分析装置の構造を図4に示す。汎用装置はX線を透過しにくい金属などの重元素も測定対象となるため、X線管球からの一次X線を試料表

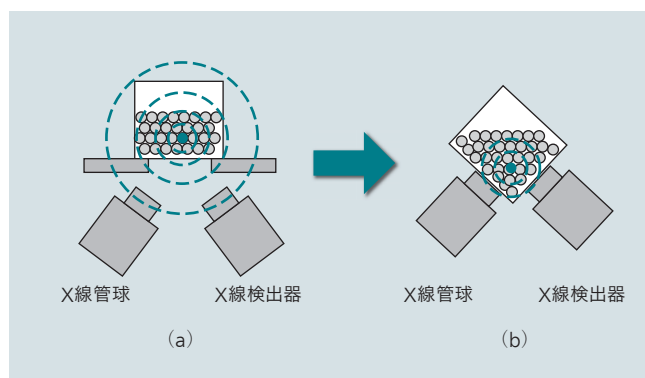


図4 | 食品中の有害物質検査に特化した蛍光X線分析装置
従来の汎用型エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (a) と、食品中のCd検査に特化したエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (b) の概要を示す。

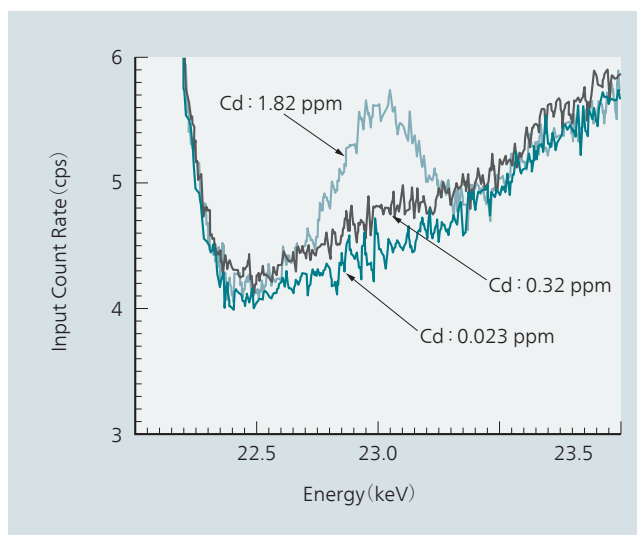


図5 | 玄米粉末中の微量Cdのスペクトル
Cd : 1.82 ppmはもちろん、Cd : 0.32 ppmのピークが確認できる。

面に照射し、X線検出器はその試料表面を検出するように配置される(図4 (a) 参照)。そのため、X線管球とX線検出器を試料に近づけるのには限界がある。一方、図4 (b) のような配置をとると、試料に対してX線管球とX線検出器を極限まで近づけることが可能になる。

食品は軽元素であるため、X線管球から発生した一次X線は試料全体を励起可能であり、試料中のCdから発生した蛍光X線も、試料にあまり吸収されずに検出器に到達する。このように、食品に適した構造を持たせたエネルギー分散型蛍光X線分析装置「EA1300VX」を上市し、検出器に入射するX線の量を二桁向上させ、0.1 ppm～0.4 ppmレベルのCdの定量を可能とした。

EA1300VXで取得した玄米粉末中のCdのスペクトルを図5に示す。Cd : 1.82 ppmはもちろん、Cd : 0.32 ppmのピークが確認できる。従来の汎用型エネルギー分散型蛍光X線分析装置ではCd : 1.82 ppmのピークの検出も困難であったため大きな進歩である。

このようにアプリケーションを絞った最適化によって、前処理不要で迅速かつ低コストの検査が可能となった。農業協同組合や食品加工メーカーでは既に導入が進んでいるが、国・県の実証試験を加速させて、国内はもとより、報道などにより危惧されている海外の流通米への管理提案を行っていく。

4. リチウムイオン二次電池 (LIB) の信頼性を支えるX線装置の開発

4.1 LIBにおける金属異物の影響

近年、急速なテクノロジーの進歩とともに環境・資源問題への対応が求められる中で、低燃費で低排ガスであるHEV (Hybrid Electric Vehicle) やEV (Electric Vehicle) の普及への期待は高い。HEVやEVには高いエネルギー密度

を有するリチウムイオン二次電池（Lithium Ion Battery）（以下、LIBと記す。）の採用が進んでいる。しかしLIBの安全性の確保は難しく、民生器機において発熱・発火事故などが報告されている。この原因の1つに、金属異物の混入による内部短絡がある。LIBの安全性の確保と歩留り向上のためには、金属異物の管理が重要項目の1つである。

4.2 金属異物の高速検出と元素同定

日立ハイテクサイエンスのエネルギー分散型蛍光X線分析装置のラインアップの中に、試料を二次元に駆動させながら各微小エリアの蛍光X線を測定して元素分布の把握を可能にした装置がある。広い面積についての元素分布を迅速に確認できる蛍光X線マッピング装置である（図6参照）。

この蛍光X線マッピングのアプリケーションの1つとして金属異物の解析がある。主に食品や医薬品業界で市場クレーム品の異物の組成解析として利用されてきた。近年はLIB業界においても利用が広がっており、不良電池に対しての金属析出物の解析や、工程内から採取した金属異物の解析が行われている（図7参照）。

しかし、LIB製造現場では、採集された金属異物の解析だけではなく、材料や工程途中の部材から金属異物を見つけだすことを要望されていた。例えば、A4サイズ程度のLIBの正極板から20 μm 以上の金属異物を迅速に検出して欲しいといった要望である。さらに表面だけでなく内部の

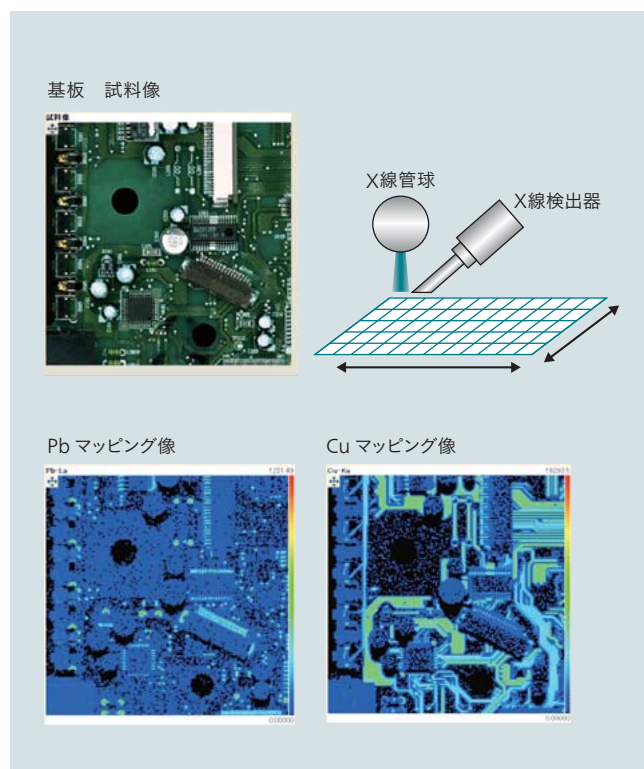


図6 | 蛍光X線マッピングの例

広い領域にわたる元素分布を確認することができる。電気基板に対してのマッピングではPb含有部品の特定やCu配線の確認などに利用されている。

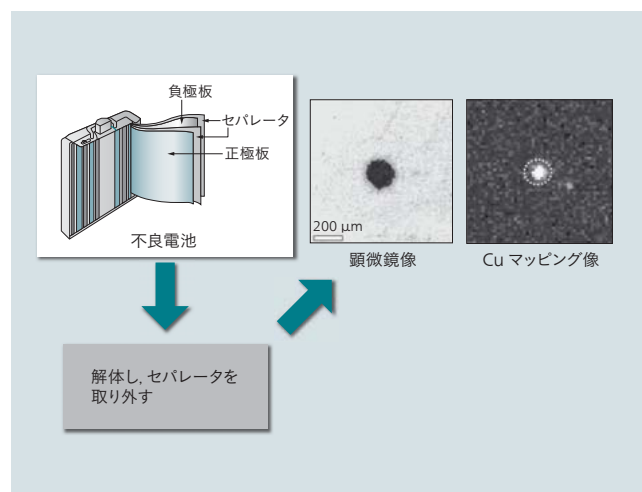


図7 | リチウムイオン二次電池（LIB）での蛍光X線マッピングの利用
不良電池の原因解析として利用されている。

金属異物も検出する必要があった。蛍光X線技術を利用すると表面の金属異物を検出することに限っても約10時間が必要である。さらに、内部の金属異物を検出しようとすると、金属異物からの蛍光X線が試料自体で吸収されるという原理的な限界があり困難であった。

そこで、物質中のX線透過率の違いを利用して金属異物を検出することを目的に、レントゲンなどで利用されるX線透過イメージング法の利用を検討した。しかし、通常数十 μm の異物を検出するためにはマイクロフォーカスタイプのX線イメージング装置が必要となり、A4サイズからの検出には10時間程度の撮像時間が必要であった。

以上のことから、従来のX線イメージング装置で利用されているX線要素部品の利用を断念し、高速撮像と高解像度の両立を目標に、X線発生器とX線デジタルセンサーの独自開発を行った。開発したX線発生器と高解像度X線デジタルセンサーを用いて撮像した20 Lp（1 mm幅に20組のライン・スペースペアが存在する。）の結果を図8に示す。A4サイズを数分で撮像できる撮像スピードでも、十分な空間分解能が得られている。

この、独自に開発したX線透過イメージング技術によ

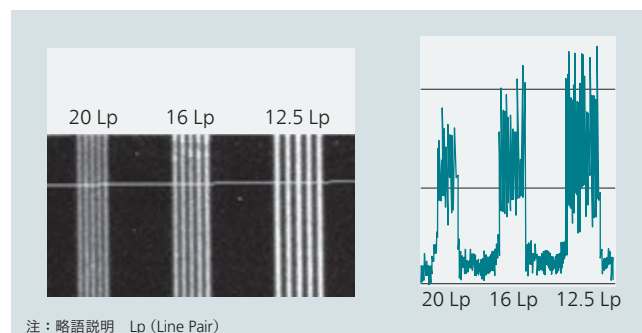


図8 | 高解像度X線デジタルセンサーの空間分解能

開発したX線デジタルセンサーを用いてX線チャートを撮像した。20 Lpについてもはっきりと分解できている。

り、A4サイズの範囲から20 μm 程度の金属異物を迅速に検出することに成功した。さらにX線透過イメージングシステムと蛍光X線マッピングシステムを同一のXYZ駆動ステージに搭載することによって、金属異物の検出から組成分析までを行うX線異物解析装置「EA8000」を製品化した(図9参照)。

EA8000は、20 μm の空間分解能を有する250 mm $\times$ 200mmの範囲のX線透過像を、数分間から20分間(試料の種類による)で取得する。その後、画像処理によって周辺部よりも透過X線強度が小さくなっている部分を自動検出し、金属異物が存在する可能性がある位置を記録する。その位置情報を基に、その位置の顕微鏡撮像と、その位置周辺の蛍光X線マッピング分析を自動で行う。ここで必要な時間は1か所当たり1分~3分程度である。

これらの測定の結果、トータルで20分~30分程度の検査時間で、試料中に含まれる20 μm 以上の金属異物の数とその組成が全自動で得られる。さらにX線透過像の影の大きさから金属異物の大きさも把握できるため、不良につながる大きさの金属異物に絞った管理も可能になる。

4.3 EA8000によるLIB中の異物管理

EA8000はLIB製造において原材料管理、工程管理、不良解析の3点で活用されている。

(1) 原材料管理

材料の受け入れでは、活物質、導電助剤などの粉系材料に対し1回の測定で15 g~30 gが処理可能である。複数回

の測定結果による異物個数、サイズ、組成の統計処理から、ロットごとの異物レベルを把握することによって、製品不良率が予測でき、必要に応じた対策を行うことで、歩留りの確保に寄与している。

(2) 工程管理

電極板の製造工程では、混練・塗工や裁断などのプロセスで金属異物が混入する可能性がある。工程途中の電極板を抜き取り検査することで、不良率を予測するとともに異物混入経路を特定し、工程改善の判断材料を得ることができる。

(3) 不良解析

工程内、あるいは製品の不良解析のため、解体した電池のセパレータなどの全面を詳細解析することができ、目視確認できないような内部短絡の発見と不良の原因を特定できる。

従来これらは、多数の手順による熟練者の労力が必要であり、特に検査数量が求められる原材料管理では、有効な実施手段がなかった。EA8000によって初めて実現可能となり、LIB製造現場で適用が広がりつつある。このようにEA8000の開発は、LIB製造における信頼性の確保と歩留りの改善に貢献し、低炭素社会実現のための一翼を担っている。

EA8000の特徴は、広範囲から数十 μm の異物や欠陥を高速に見つけだし、自動的に元素同定するところにある。同様な課題を有する燃料電池や機能性フィルム、医薬品の製造現場でも既に適用が拡大し始めている。

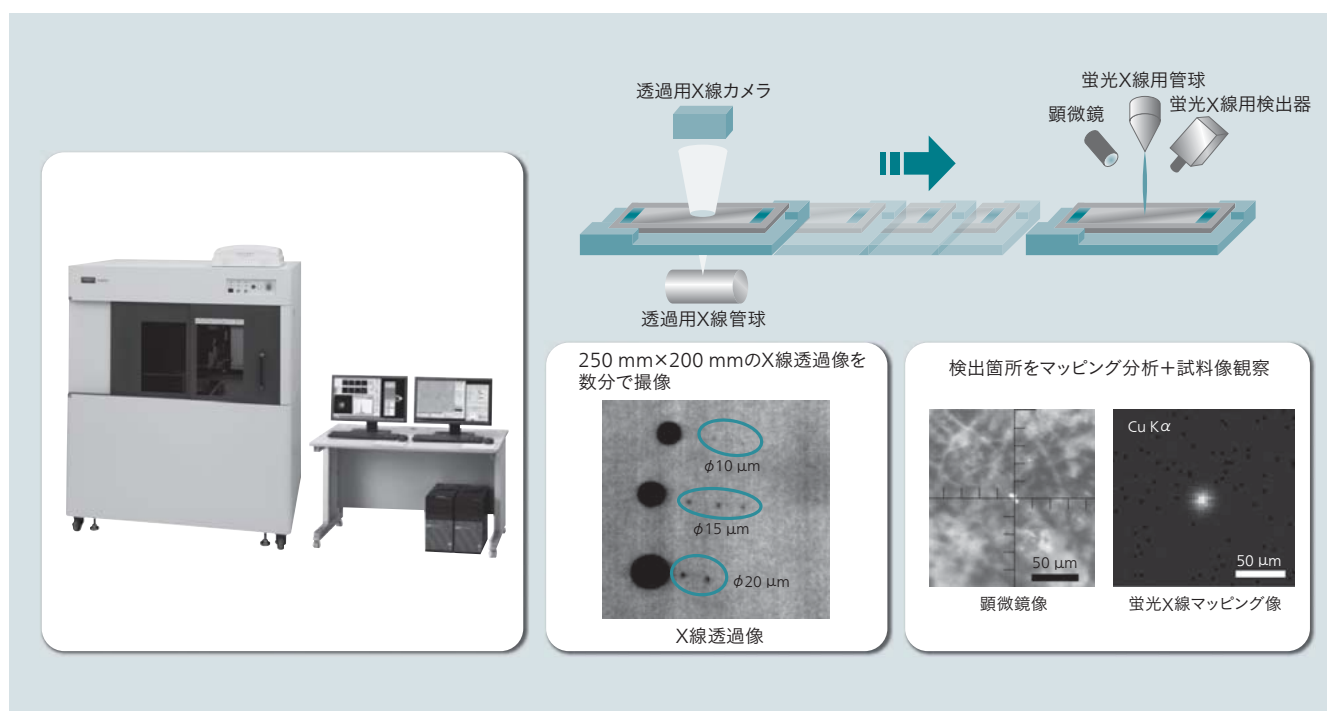


図9 | X線異物解析装置「EA8000」とその概要

250 mm $\times$ 200 mmから数分で微小金属異物を検出し、自動で顕微鏡像と蛍光X線マッピング像を取得する。

5. おわりに

ここでは、安全・安心社会とグリーンイノベーションを支える蛍光X線分析装置について述べた。

日立ハイテクサイエンスは、蛍光X線分析技術の高感度化に加え、独自の半導体検出器の開発による高速化も実現し、電子・電気部品や食品中の有害物質を迅速に計測管理することを可能とした。また、X線透過イメージング技術も組み合わせることで、LIBや燃料電池などキーデバイスの製造・流通現場における品質管理の効率化や高精度化も可能となった。

各種分析技術の最適な融合による品質管理・製造現場で起きている課題の解決に、今後も大きな期待が寄せられている。

参考文献

- 1) JIS K 0119：2008蛍光X線分析通則
- 2) 農林水産省「食品中のカドミウムに関する国際基準値」
http://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_cd/kizyunti/
- 3) 保倉：玄米中subppmレベルのCdの定量、蛍光X線分析の実際、p178-179
- 4) Y.Matoba, et al：High Sensitivity, Nondestructive Determination of Toxic Trace Heavy Metals in Food by EDXRF Using a High Throughput Silicon Multi-Cathode Detector, Book of Abstracts of 55th Annual Denver X-ray Conference (2008)
- 5) 経済産業省「リチウム電池の安全確保について」
<http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g70403b04j.pdf>

執筆者紹介



的場 吉毅

1999年セイコーインスツルメンツ株式会社入社、株式会社日立ハイテクサイエンス 技術本部 分析技術部 所属
現在、X線分析／検査装置の開発に従事
応用物理学会会員



篠原 圭一郎

2006年セイコーインスツルメンツ株式会社入社、株式会社日立ハイテクサイエンス 営業本部 分析応用技術部 所属
現在、蛍光X線分析のアプリケーション開発に従事



深井 隆行

2005年セイコーインスツルメンツ株式会社入社、株式会社日立ハイテクサイエンス 営業本部 分析応用技術部 所属
現在、蛍光X線分析のアプリケーション開発に従事
日本分析化学学会会員



田村 浩一

1986年セイコー電子工業株式会社入社、株式会社日立ハイテクサイエンス 技術本部 分析技術部 所属
現在、X線分析／検査装置の開発に従事
日本分析化学学会会員



高橋 正則

1972年株式会社第二精工舎入社、株式会社日立ハイテクサイエンス 技術本部 所属
現在、X線分析／検査装置の開発に従事