

# オゾン層破壊物質に対する洗浄評価調査研究1

## オゾン層破壊物質に対する代替洗浄力法の評価技術—

高萩 泰\* 浅野 俊之\* 酒井 洋一\*

### 1. はじめに

オゾンホール拡大や濃度の低下によってオゾン層破壊の進行が確認され、モントリオール議定書締結国会合によって1995年末、特定フロン・トリクロロエタン等のオゾン層破壊物質(以下フロン等)が製造禁止となり、その消費の大半を洗浄関連で占める日本では、今後代替洗浄力法への転換や排水・消防法等の規制や対応に迫られる現状にある。

ワークや製品の製造工程においてパーツや加工品の洗浄は数多く行われているが、その目的は以下の通りである。プリント基板に半田付けをする場合、半田がよく付くようにフラックス(ヤニ)を塗ったり、ヤニ入り半田が使われるが、これを洗浄せずに使用した場合フラックス中の塩素イオンが基板を侵したり、ショートさせてしまうため洗浄が必要となる。機械部品では、プレスの際の金型の磨耗防止、あるいは金型からの剥離性向上のため、また機械加工の際の工具の長寿命化と焼付き防止、ネジ切りの加工性向上、また、材料の防錆など行程に応じて様々な油が使われているが、工程によって加工油が異なり前行程の油が邪魔になるため洗浄が行われている。

洗浄力が強力で一般的な材料のほとんどすべてに使い、人体に無害もしくは有害性がきわめて低く、不燃性であったため多くのフロン等が使われてきた。その洗浄力の高さから清浄度の保証のようにとらえられている現状にある。

代替が進む中、洗浄後の清浄度の評価が不可欠となってきた。しかしながらその実情は、目視や触感などの数値化しにくい方法で評価されていることが多く、精密洗浄のレベルにおいては複雑な手法によらなければできなかった。

### 2. 洗浄評価の必要性

洗浄評価は、洗浄後の残存している汚れの定量であるが、評価方法や基準は規格や公定法には規定されておらず、電子用基板においてMIL規格に規定されているのみである。

これまでの評価は、一部で精密分析が行われていたが、ほとんどの場合数値化できにくい目視検査や感覚的な手法で行われてきた。しかしフロン等が手に入らなくなるため洗浄工程の変更が必要となっており、様々な油や洗浄剤についての検討が不可欠となった。

分析・測定という面から汚れを検討した場合、その評価をするパラメータはあまりにも多く、広範囲に及んでいる。後工程や製品時に油が問題になるときは油を、イオン性物質が問題になるときはイオン性物質を測定する。しかし、一般的に行われている洗浄工程では、汚れの対象を絞り込まず、表面についた付着物すべてを汚れとして行っている。しかも汚れは加工工程における圧力や熱等によって、変性や分解を起こし初めと同じものではなくなることが多い。

これらの物質は最新の分析機器や分析技術を駆使すれば、解析は可能だが、その時間とコストはかなりかかる。

簡単で精度良くコストも時間もかからない分析評価方法はないだろうか、ということから、洗浄評価装置を県内企業と共同で研究開発を行うことになった。これによって、洗浄工程の検討のみならず、清浄度の管理や簡略化による洗浄工程のコストダウンの検討も可能になると考えられる。

### 3. 現在までの評価方法とメリット

人の手による感覚的なデータ採取と機械によるデータを比べると次表のようになる。

表1 現在までの清浄度の評価方法

	人間の能力	機械の能力
総合的判断	○	
微量・微小		○
個人差		○
再現性		○
定量性		○
イニシャルコスト	○	
ランニングコスト		○
数値による管理		○

総合的判断やイニシャルコストを除けば機械による評価の方に優位性があり、数値による客観的な評価が出来るため管理を行うには好都合である。しかし、総合的な判断や汚れ以外の異常には対応が難しいため、最終的には人間による判断で補完しなくてはならない。分析方法を比較すると次表のようになる。

\*機械金属部

表2 分析方法の比較

分析方法	長 所	短 所
目視・触感	<ul style="list-style-type: none"> <li>・コストが安い</li> <li>・全体的にも部分的にも評価できる</li> <li>・評価に要する時間が短い</li> <li>・キズ、へこみ等の数値化しにくいものも可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・個人差が大きい</li> <li>・熟練を要する</li> <li>・微量、微小レベルは不可</li> <li>・数値化できない</li> </ul>
器具・用具	<ul style="list-style-type: none"> <li>・コストが安い</li> <li>・簡便である</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・微量レベルの評価は難しい</li> <li>・全体的に評価できない</li> </ul>
n-ヘキサン抽出	<ul style="list-style-type: none"> <li>・コストが比較的安い</li> <li>・簡便である</li> <li>・数値化が可能</li> <li>・測定者のトレーニングが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・測定誤差が大きい</li> <li>・微量測定はできない</li> <li>・恒温器や微量天秤がないときはイニシャルコストは比較的高い</li> </ul>
排水中油分測定器	<ul style="list-style-type: none"> <li>・他の機械に比べてイニシャルコストが安い</li> <li>・小型である</li> <li>・個人差が少ない</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・メンテナンス、管理が必要</li> <li>・検出されるのは油分のみではない</li> <li>・抽出溶媒に四塩化炭素が必要</li> <li>・四塩化炭素に溶出するものは測定不可</li> </ul>
赤外分光光度計	<ul style="list-style-type: none"> <li>・微量測定が可能</li> <li>・油に的を絞った分析ができる</li> <li>・再現性が良い</li> <li>・定量性が良い</li> <li>・他の目的にも使用できる</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・イニシャルコストが高い</li> <li>・操作に熟練を要する</li> <li>・操作が難しい</li> <li>・自動化できない</li> <li>・溶媒に四塩化炭素を用いる</li> </ul>
高速液体クロマトグラフ法 (HPLC法)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・測定が早い</li> <li>・再現性が良い</li> <li>・個人差が無い</li> <li>・微量測定が可能</li> <li>・操作が容易</li> <li>・自動化ができる</li> <li>・メンテナンス、管理が容易</li> <li>・他の目的にも使用できる</li> <li>・分析機器にしてはイニシャルコストが安い</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・条件検討が大変</li> <li>・データを読むのが難しい</li> </ul>

比較表からHPLC法には多くのメリットがあり、定型処理となる洗浄評価では2つのデメリットはなくすることができる。

#### 4. 汚れの種類と性質

表面に付着している汚れを評価するには、それがどんな性質で、どの様に分析すれば最大の効果が得られるのかを検討する必要がある。

必要清浄度が粗脱脂程度では、主に加工工程で付着したものの洗浄と評価を行えば良いが、精密洗浄の場合には洗浄工程も複雑となり、評価も複合的に行う必要がある。

汚れには次のように油溶性物質と水溶性物質に大別できる。

##### 油溶性物質

- ・加工油: プレス油, 切削油, 圧延油, 油性洗浄剤等  
基本骨格に -CH<sub>2</sub>-を持つ炭化水素系化合物
- ・機能油: 絶縁油, 防錆油等  
基本は -CH<sub>2</sub>-であるが, シリコン系, 炭環化合物もある
- ・環境性の油分: エアロゾル, 油煙, 有機物等  
複雑な有機化合物, 不飽和脂肪酸, 有機酸等を含む油性物質, 樹脂等

##### 水溶性物質

- ・イオン性物質: 陰イオン, 陽イオン, 有機酸塩, 低分子量の有機酸, 酸, アルカリ, 脂肪酸  
油脂分解酸化物等
- ・その他: 洗浄剤残漬等

##### 不溶性物質

- ・切り粉, ほこり等

これらの物質を全て分析・評価するには時間とコストがかかる。

そこで、これらのうち、残存していることにより問題となり、その汚れの主体を占めているものを適切な方法で分析することによって時間とコストの削減になり、表面清浄度が測定できることになる。

#### 5. 管理する汚れの範囲

これまでの洗浄工程の変更時には、いかに安い洗浄機・洗浄剤を買うかによってイニシャルコスト、ランニングコストの低減を図ることができた。しかしフロン等のような万能な洗浄剤の使えない状況ではこれまでのような形での洗浄工程の見直しが難しい。

清浄度とコスト・工程の相関をみると、清浄度が上がるほど洗浄に要する工程が複雑になり、同時にコスト上昇にもつながっている。つまり、清浄度を問題が発生しない程度に低く設定できれば工程の単純化、コストの低減に結びついてくる。

従来からのフロン等と同程度の清浄度が確保できれば、後工程での問題が生じることはない。しかしこの清浄度を要求すれば、従来よりも工程の複雑化とコスト上昇を招くた

清浄度	粗洗浄	通常洗浄	精密洗浄
工程	簡単	多少複雑	複雑
コスト	安い	多少高い	高い

め、要求清浄度の見きわめが必要である。

洗浄液は一般的に洗浄量に比例して汚染され、清浄度はそれに反比例して悪くなる。洗浄液の交換時期の設定は、液の汚れによる不良の発生から総量管理によって行われるのが実情である。

これでは、設計変更などによる材質・形状変更で試験と実物が異なり、使えない洗浄剤を使用していたり、使用できるものを廃棄することもある。これを防ぐために、洗浄物の清浄度を残留汚れ量の幅(閾値)によって管理することが必要である。閾値の上限は、不良発生直前の清浄度、下限は採算に見合う最大の清浄度に設定する。この幅が広いほど洗浄液の交換頻度が少なく管理も容易であり、要求が厳しくなるにつれ幅が狭まり、管理も難しくなる。また、洗浄剤の洗浄力や洗浄手法によってもこの幅は変わる。

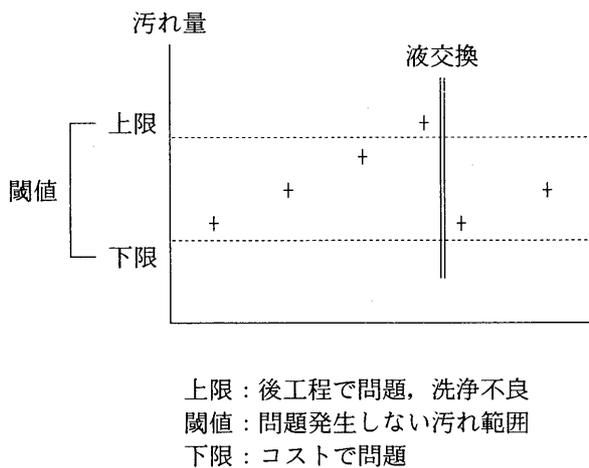


図1 閾値

閾値を決定するにあたっては、清浄度の限界をつかむこととコストをいくら掛けられるかによる。清浄度の限界は、不良品を測定・評価したり、汚れたものを工程に流すことによって、又下限値はどれだけ高度の洗浄工程を採用できるかによって決定できる。不良品評価の場合、小さなものはそのまま測定できるが、大きいものでは測定できないものもある。その場合にはテストピースを実ワークと同様の工程を経させ、それを測定することでワークの清浄度を確認でき、同時に洗浄液の閾値管理も可能である。そのうえ、洗浄液や洗浄機に変更があっても、同じレベルでの評価が可能となる。

### 6. 赤外分光光度計による測定法

測定方法には様々な方法があるが、前述したようにそれぞれ長所と短所があるが、油分測定で従来から行われ、データの信頼性の高い手法に赤外分光光度計による測定法

がある。これは、油の基本骨格である -CH<sub>2</sub>-結合の吸収帯を利用して定量する。測定手順は、分光器を立ち上げたのち、使用している油分で検量線を作成する。抽出は-CH<sub>2</sub>-を持たない四塩化炭素(赤外吸収用)を使用し、石英セルに入れ、2925cm<sup>-1</sup>付近にあるピークを測定する。この場合、感度はおよそ3~5ppm程度が限界で、これ以下になると予想される場合は濃縮が必要である。器具の汚れなどには十分な注意が必要となり、操作にはある程度の熟練が必要となる。また、アルコール等の油分以外の有機物の付着によっても正確な定量ができなくなる。

この問題点としては前述の欠点以外にオゾン層破壊物質で製造規制のかかっている四塩化炭素を使用することにある。

必要な装置・器具

- ・赤外分光光度計(分散型、フーリエ変換型共に可)
- ・10mm角セルホルダー
- ・赤外用 石英セル
- ・ドラフトチャンパー
- ・ロータリーエバポレータ
- ・その他 ハンドリング用必需品

測定の条件

- ・四塩化炭素にワークが溶けないこと
- ・表面状況や形状によって抽出時間が変わる。適正な抽出条件とする。
- ・測定したい油分で検量線を作成する前処理上の注意
- ・油分測定用のテストピースは直接手でぶれない
- ・熱等の外力を加えない
- ・測定までの時間をあまり長く置かない
- ・器具・用具は清浄にしておく  
(コンタミは大敵)

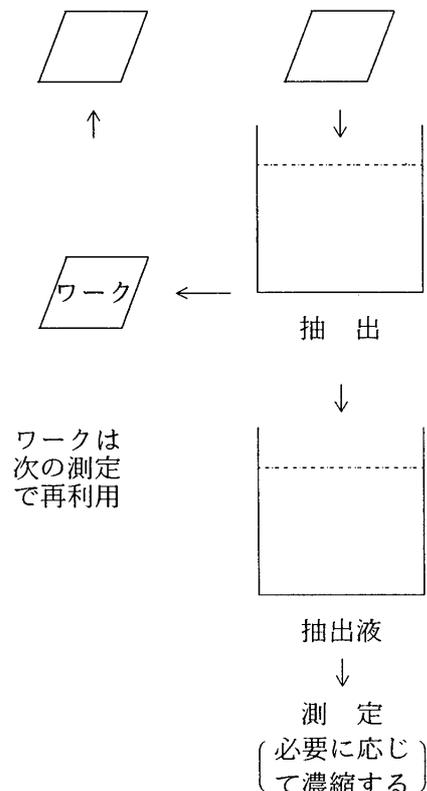


図2 洗浄評価の流れ

この手法では、残留フラックスの測定を行うことはできない。これにはオメガメータによる測定法がMIL規格にある。

## 7. HPLCによる測定法

HPLC法は前述のように、比較的イニシャルコストも安く、定量的にも優れた手法と言える。油分を測定する場合、一般的な切削油やプレス油、防錆油などは紫外光での検出が可能である。これで検出できない物質もいくつかあるが、視差屈折法などの他の検出器を使うことによって可能である。赤外分光光度計と違い、1つの物質や結合基にターゲットをあてた検出方法ではないため、従来測定できなかったフラックスなど様々な物質の測定に応用できる。

一般的なHPLCの使用法としてはサンプルコンデンスカラム(カラム)により物質を分離して定性・定量を行うが清浄度の評価をする際には問題点がある。1つは、分離することにより、カラム内部や配管中への分散が起こる。又分離した一つのピークの絶対量が減少することによる検出感度の低下を招き、検出できない物質がある可能性がある。もう1つは、検出された物質のうち、どのピークを汚れとして認識するかという点である。これらの問題点を解消するために本法では、分離をせずに濃縮だけを行うカラムを用いた。

この方法によってフラックスや油分の残存と高い相関が得られ、従来の複雑な分析手法によらず、簡便な評価が可能となった。

## 8. 開発した洗浄評価装置の概要

装置はサンプル抽出部および測定部からなる。抽出槽で抽出された汚れは、一定量サンプルインジェクターに導入され、カラムを通ったあと検出器に入り、汚れ量として信号化され、データ処理装置に送られる。データ処理部では、得られた信号から汚れ量を計算して数値化される。

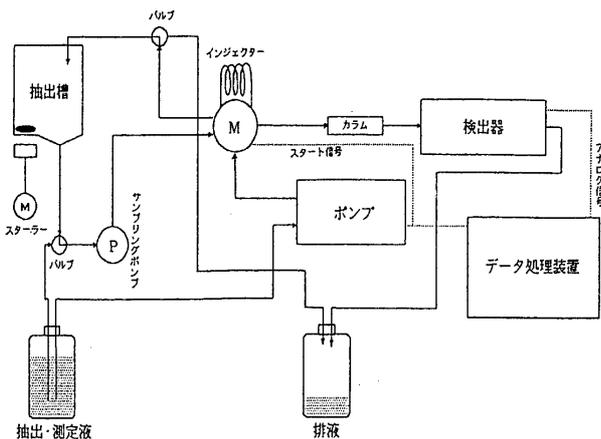


図3 洗浄評価装置概要図

### A) サンプル抽出部

- a) 抽出槽
- b) サンプルポンプ
- c) 循環・廃液切り替えバルブ
- d) 抽出液新液導入バルブ

### B) 測定部

- a) サンプルインジェクター
- b) 送液ポンプ
- c) カラム
- d) 紫外光検出器または視差屈折率検出器
- e) データ処理装置

## 9. 測定方法

測定液(抽出液及び溶離液)の調整

### A) 油分の場合

CH<sub>3</sub>OHとCHCl<sub>3</sub>の混液で、抽出液と溶離液は同じものを用いる。

溶離液は使用する直前に超音波で十分に脱気を行う。(減圧脱気では液の組成が変化するため使用できない) 抽出液と溶離液は濃度変化による誤差を避けるため、同時に調製したものを使用する。

### B) フラックスの場合

CH<sub>3</sub>OHとCHCl<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oの混液で、抽出液と溶離液は同じものを使用する。

溶離液は使用する直前に超音波で十分に脱気を行う。(減圧脱気では液の組成が変化するため使用できない) 抽出液と溶離液は濃度変化による誤差を避けるため、同時に調製したものを使用する。

### 抽出

抽出槽にテストピースを投入し、抽出を開始します。以後本装置の場合自動で設定した抽出後、分析が開始され、データを取得できる。

抽出を手で行う場合は、シャーレやサンプル瓶などの密閉できる容器を使用し、一定条件で抽出を行う。

この際、抽出容器は前もって十分に洗浄し、接液する部分は汚染を避けるため直接手でぶれてはいけない。

抽出液も汚染に注意し、量も正確に取り扱うことが必要である。

液量は少ないほど検出下限を小さくできるが、少量すぎて抽出が不十分であった場合には再現性の低下をきたす。攪拌や撓動など条件は一定行う必要がある。

フラックスの測定で基板上に多量のフラックスが残存していたり、作成後長時間たった物は、抽出液で白化現象を起こすことがある。この場合は、機械による評価以前の段階で目視で十分見分けることができる。

つまり、未洗浄品などのサンプルでは、再現性・相関性に低下し、データの信頼性が低くなる。

長時間たったサンプルではフラックス成分が変質し、再現性と定量性が低下します。

### 分析

抽出した液を一定量システムに注入し分析を開始する。5分から15分で分析が終了し、チャートには、検出された物質がピークとなって表示される。全てのピークの積算面積から汚れの量を評価できる。

標準濃度で検量線を作成し装置を校正する。尚、測定条件は一定にして行う。

## 10. 留意点

### 標準物質の選定

付着している汚れが一般的な加工油であればそのまま標準物質として使用できる。

汚れが複合していたり不明な場合には、検出器によって検出でき、性質の似ている物質を用いて、汚れの量に換算

し評価する。

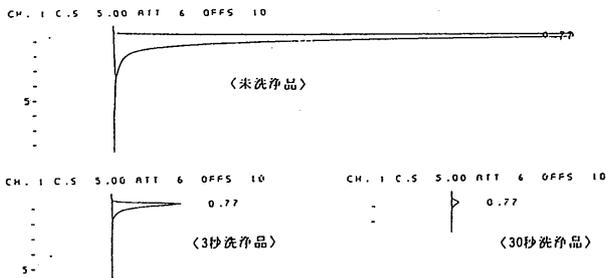
検出方法の選定

一般的な加工油であれば紫外光検出器を用いることによって測定できるが、直鎖系の炭化水素やシリコンオイルなど汚れの種類によっては十分な感度が低く、測定できない。その場合には、視差屈折率検出器を使用することにより、可能となる。

テストピース

油分では、短冊状のテストピースや一定の加工疑似ワークを、フラックスではJISに規定されている楕形基板などを使用する。その際、材質は抽出液に侵されないものを使用し、試験前にあらかじめ十分に洗浄しておく必要がある。

11. 分析結果等



12. 結 論

高速液体クロマトグラフ法を応用することによって、赤外分光光度計を用いる従来法では欠かせずしかも熟練度を必要とする濃縮工程がカラムを用いることによって省略でき、容易に精度の良い洗浄評価が可能となった。この評価方法では従来の油に加え、フラックスの測定も可能であり、感度的にも低いものではppbレベルの分析が可能である。しかし加工油の中に一音K検出感度の低いものがあり、これらの物質をどう検出していくか今後の課題である。

13. 最後に

本洗浄装置は、中山商事株式会社と共同開発したもので現在特許申請中である。