

活性炭布吸着 / 熱分解 GC/MS による HDD アウトガスの半定量測定  
日立製作所 (株) 勝本正之

1. 緒言 コンピュータの外部メモリとして用いられるハードディスクドライブ (以下単に「HDD」と記す) は, 記録再生を行うヘッドと記録媒体である磁気ディスク (以下単に「ディスク」と記す), 及びこれらの駆動系と信号処理系から構成されている。ヘッドとディスクは停止時には接触しており, 稼働時には  $0.1 \mu\text{m}$  前後の浮上高さを保って相対する。ディスクの回転数が数千 rpm であるので相対速度は十数 m/s に達する。

このような HDD 内部にある種のガスが存在すると障害の原因となる【1】。残留微小塵埃が高速で相対運動しているヘッド・ディスク間に侵入して接触部の温度が著しく上昇するような事態が起きた場合, ジメチルシロキサンに代表される有機シリコンガスは瞬時に二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) に変性し記録膜損傷の原因となる。又, 高沸点ガスが, 内部温度の低下する装置停止時にヘッド・ディスク間に凝縮すると, 再稼働時にヘッドがディスクに粘着して回転不能になる場合がある。

HDD 内部のガスは, 構成部品や接着剤等から極微量, 長時間に亘って放出されるアウトガスに由来する。材料自体に含有されている場合もあれば, 製造工程や組立工程の環境雰囲気から吸着によって HDD 内部に持ち込まれる場合もある。数十 ml の内容積しかない 2.5" HDD 内に僅か 1ppb 存在するオクタメチルシクロテトラシロキサン ( $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}] : \text{D4}$ ) が全て酸化されて固体化すれば  $0.1 \mu\text{m}$  角の  $\text{SiO}_2$  を  $10^8$  オーダー生成することになる。浮上高さが  $0.1 \mu\text{m}$  前後で稼働する HDD 内部のアウトガスの問題は極めて厳しい。次々と高性能なプラスチック材料や接着剤・粘着剤が開発される昨今, 可塑剤や表面処理剤・安定剤等の添加物, 或いは残存する中間体や触媒などがアウトガスとして HDD 内へ放出されるケースが多く, 従来にまして HDD の内部環境制御が重要課題となる所以である。

2. 測定方法 布状の活性炭を HDD 内ガスや構成部材アウトガスの吸着剤として用い, 所定時間後に回収, これを GCMS に直結したキューリポイントパイロライザー内で瞬時加熱して吸着ガスを脱離せしめ, アウトガスの定性と半定量をおこなう本手法は, 多くのデータを短い時間で取得することを目的に考案したものである。

活性炭は吸着剤として一般によく用いられ, 大別して粒状のものと布状 (フェルト状も含む) のもの, およびハニカム状のものがある。従来, 微量成分ガス分析において吸着濃縮用に用いられてきたのは, 粒状のものであり, 吸着

物を溶剤で抽出してから分析に供するのが一般的である。荒又ら【2】は活性炭充填カラムにジメチルシロキサンガスを吸着捕捉し、四塩化炭素で抽出して GCMS により分析する方法を報告している。本手法では有機溶剤による抽出の手間も省いた。

布状活性炭はクラレケミカル社製クラクティブ CH700-20 (細孔半径平均 16 , 比表面積 2000m<sup>2</sup>/g) を用いた。測定はヒューレット・パッカード (HP) 社製 HP5890A/5970B 型 GCMS に直結した日本分析工業社製 JHP - 2L 型及び JHP-3 型 キューリポイントパイロライザー , ないしは HP6890/5972 型 GCMS に直結した JPS-330 型キューリポイントパイロライザ - により行った。なおパージ&トラップによるアウトガス測定は HP5890A/5970B に直結した日本分析工業社製 JHS-100A ヘッドスペースサンプラーによった。

カラムは HP 社製長さ 12m , 内径 0.2mm , 架橋メチルシリコン 100% 0.33 μm 厚 , の HP-1 及び Ultra-1 , 或は , 長さ 30m , 内径 0.25mm , 5%メチルフェニルシリコン 0.25 μm 厚の HP-5MS を用いた。カラムは 40 に 2 分保持した後 300 迄 , 20 /分で昇温している。布状活性炭約 10mm 程度に裁断し , 必要ならフィルターペーパーに包んで HDD 内の適当な箇所に設置する。所定時間経過後取り出し , 定性を目的とする場合キューリ温度 358 のパイロfoil<sup>R</sup> に , 定量を目的とする場合は 590 のパイロfoil<sup>R</sup> に包み込み 6 秒間高周波誘導加熱した。ジメチルシロキサンの半定量では標準として D<sub>4</sub>0.2 μl をマイクロシリンジで布状活性炭に滴下し , 同様に測定した。

3. 結果と考察 図 1 に本法によるアウトガスのガスクロマトグラムを , ヘッドスペースサンプラーを用いた測定と比較して示す。布状活性炭へのアウトガス吸着は常温であり , ヘッドスペースサンプラーによる測定では試料が 70 に加熱されていることを考慮すれば , 両クロマトグラムは良く一致していると言えよう。

図 2 にジメチルシロキサンで汚染された部品及び多量のアウトガスを放出する接着剤を HDD に組み込み , 布状活性炭を設置して 150 時間稼働後 , 活性炭から 358 加熱で脱離した成分のガスクロマトグラムを示す。ヘキサメチルシクロトリシロキサン[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>3</sub> : D3 ) , オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4 ) を含め 61 成分が検出されている。主なものは , 十数種のアルキルベンゼン , ベンズアルデヒド , アセトフェノン , 安息香酸メチル , プチルヒドロキシトルエン , ビフェニル等の芳香族化合物 , 飽和・不飽和の炭化水素及び脂環式化合物 , アクリル酸エステル等である。これらのガスは HDD では一般的に捕捉されるものである【3,4】。

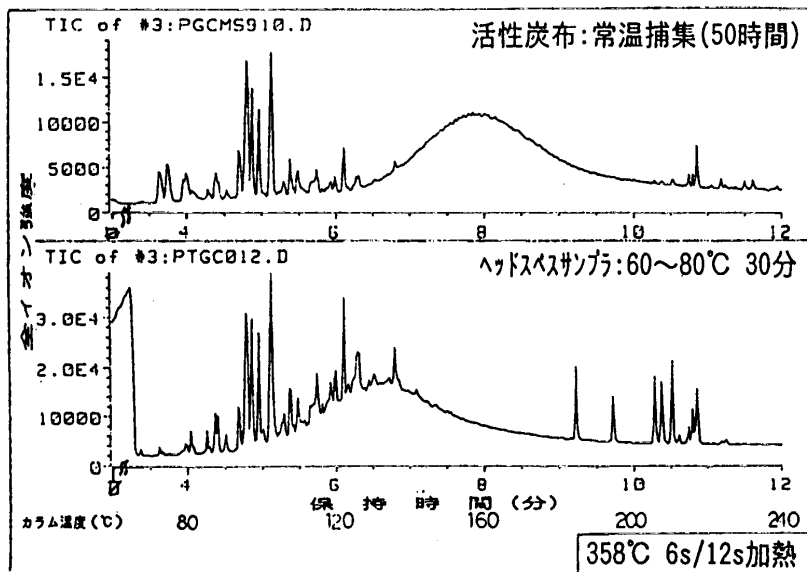


図1 布状活性炭吸着-熱分解GCMSとヘッドスペースサンプリングGCMSとの比較

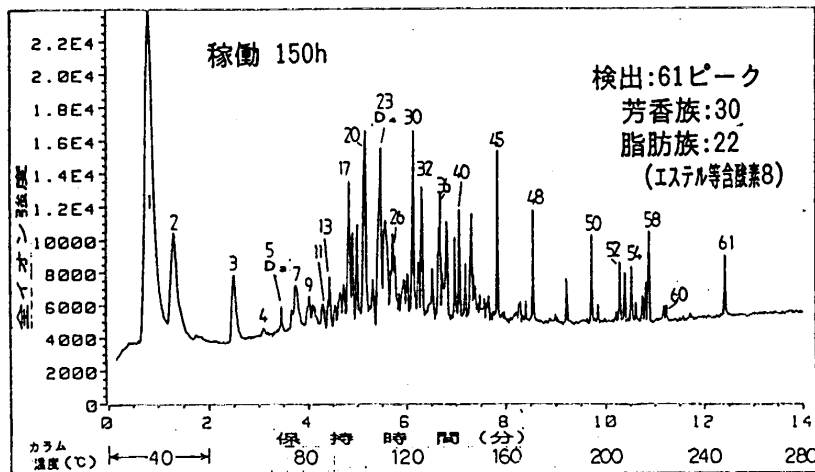


図2 シメジ川中の汚染部品組み込み HDD 内ガス分析

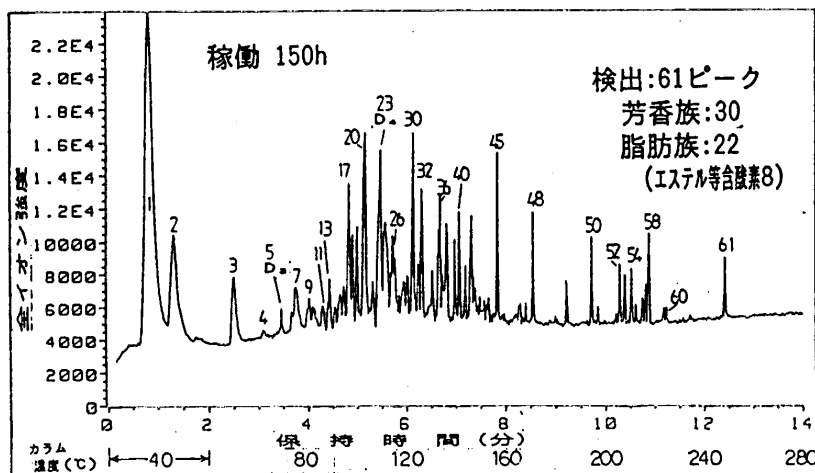


図3 回収後1週間後分析と1年後分析比較

活性炭は有機ガスの良好な吸着剤であると同時に酸化等の触媒作用も有することが知られている【4】。図3に活性炭回収後1週間で測定した場合のクロマトグラムと、1年間保存後再測定した場合のクロマトグラムを示す。1年間の間にカラムと質量選択性検出器の間の接続方式の変更（オープンスプリット方式からダイレクト方式へ）と、データ処理のワークステーションの変更を行ったので、流出ピークの保持時間が異なり、ピーク幅もシセーフになっていて、一見両クロマトグラムは異なるように見えるが、マススペクトルの比較から両者は殆ど差が無いことを確認してある。即ち、活性炭を回収後かなり放置しても定性分析には差し支えがない。

さて、布状活性炭に吸着したジメチルシロキサンを定量する為には、なるべく吸着ガスの全量を脱離させた方が望ましい。そこで所定の大きさに切り出した布状活性炭に0.5 µlのオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)を滴下し、脱離温度を変えて脱離量を測定した。結果を図4に示す。脱離には500℃以上に加熱することが必要である。

長時間稼働させたHDDから回収した布状活性炭を590℃に加熱すると図5のトータルイオンクロマトグラムのように多数のピークが重畳して一本一本の解析は不可能である。そこで定量はヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)及びオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)の[M-15]<sup>+</sup>イオン(それぞれ質量イオン数207と281)の抽出イオンクロマトグラムに依った。固定相がメチルシリコン100%キャピラリカラムを用いた場合、ジメチルシロキサン類の保持時間は同程度の質量数の化合物に比べてかなり短く、昇温ガスクロでも高温側でもカラムブリードとは明瞭に区別できる。なおセブタムやパイロライザー側からのジメチルシロキサンの流出がないことを、測定に先立って確認する必要がある。図5の例の場合、約5 µg、汚染部品を組み込んだ図2の例の場合は約1mgのジメチルシロキサンが活性炭に捕捉されている。

4. 結言 以上、活性炭吸着/熱分解GCMS法によるHDD内のアウトガス測定について述べた。本方法の特徴は(1)布状の活性炭を用いるので取り扱いが容易(10mm程度を切り出して用いれば良く、持ち運びも容易な上、測定時には裁断するだけでパイロフオイル<sup>R</sup>に包み込める)、(2)吸着をオフラインでおこなうので吸着時間を任意にとれる上GCMSの稼働率が高い、ことにある。一方、活性炭表面での吸着捕捉物の急速加熱時の変性については、本測定での化合物以外には確認していないので今後継続的に検討したい。

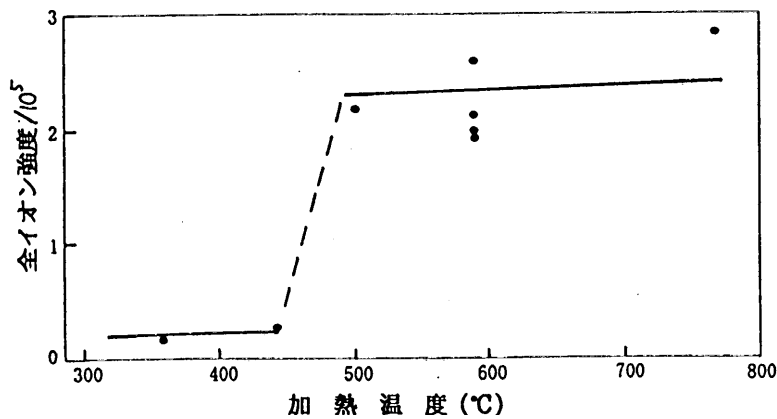


図4 布状活性炭からのD<sub>4</sub>脱離の加熱温度依存

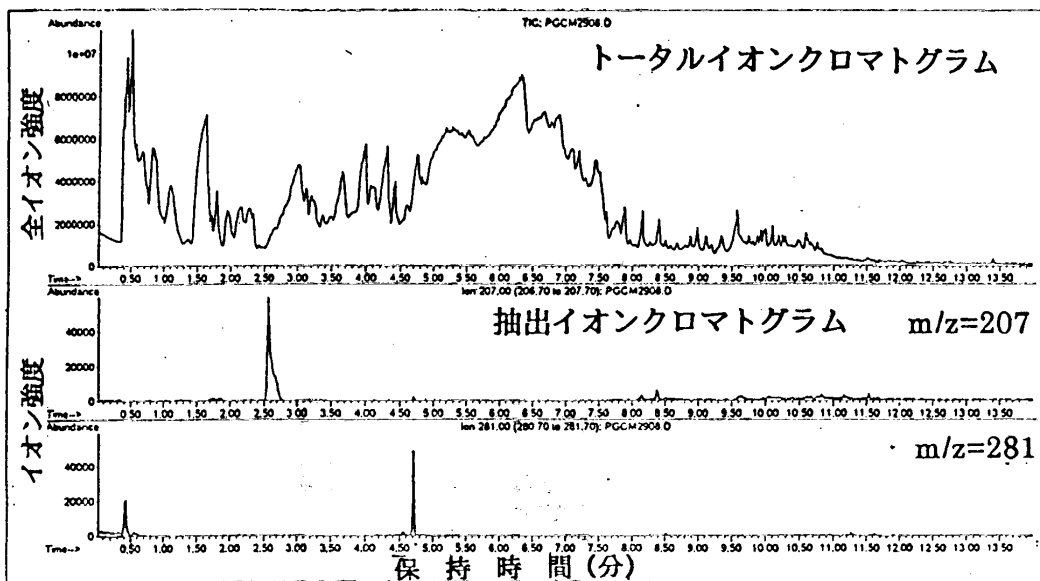


図5 HDD から回収した布状活性炭からの590 加熱脱離ガスのトータルイオンクロマトグラムと m/z=207 及び 281 の抽出イオンクロマトグラム

参考文献

- 【1】 T . Yamamoto et.al., "Influence of component outgassing on head-disk Interface" Tribology and Mechanics of Mag.Storage System STLE Spec.Pub.,SP-29('90)
- 【2】 荒又ほか, 「活性炭吸着法と熱分解ガスクロマトグラフィーを用いる揮散ポリジメチルシロキサン定量」: BUNSEKI KAGAKU, 40, T37-T40, (1991)
- 【3】 J.T.Smith " External Contamination considerations for Disk Drive" Micro Contamination in the Disk Drive Industry IDEMA May 10 1995 ('95)
- 【4】 J .H .Smith " Drive Contamination Revealed "1995 Head / Media Technology Review
- 【5】 真田雄三他 3 名編: 新版活性炭基礎と応用: pp17 - 18, PP88 講談社 (1992)