

低分子シロキサンによる 接点障害の解析・評価サービス

高貫 智久

接点障害の原因は種々報告されている、そのうちのひとつである低分子シロキサンによる接点障害解析事例として、材料から発生するシロキサン量の測定、装置設置環境雰囲気中のシロキサン濃度の測定、シロキサン雰囲気における暴露試験方法などを紹介する。

接点障害

(1) 歴史

低分子シロキサンが電子部品などに及ぼす接点障害は、30年以上前から報告されている。

交換機などでは、リレー接点周囲使用材料から低分子シロキサンが発生し、リレー接点に導通不良を起こし問題となった事例や、20年程前には半導体の製造工程で工場建材から発生する低分子シロキサンがウェハの表面に付着し不具合を起こした事例が報告されている。

これらの不具合は、リレーにおいては材料の改善や電流・電圧変更などの設計変更により、半導体製造工場では使用する建材の改善により、克服していった。

10年程前から、シロキサン解析事例が増加傾向にある。接着剤などの新たな電子部品材料の使用や、パッケージの小型・軽量化などに加え、技術の継承が不十分で、未検証の不適切な材料採用なども、その要因とも考えられる。

最近では車載の部品の解析も増えてきた。これは、エンジンエレクトリックコントロールユニット(エンジンECU)などの開発・設計の進化に伴うものと考えられる。

(2) 小型化・軽量化問題

車載用ECUでは、リレー等が収められたパッケージ容積はどんどん小さくなってきている。

シロキサン関連障害の一因は、この小型化・軽量化に問題があると推測している。

シロキサンによる接点障害の発生は、設置雰囲気中のシロキサン濃度に大きく依存するといえる。

パッケージの小型化により、発生シロキサン量と同じでも、容積(濃度換算するときの分母)が小さくなったこ

とにより、パッケージ内では高い濃度となっている。

また、軽量化や居住空間確保のため、小型化した車載ECU設定場所を車室内からエンジンルームに移設している。これにより、耐候条件・温度条件が厳しくなり、シロキサン発生量が増加していると考えられる。

低分子シロキサンとは

(1) 低分子シロキサン

ケイ素と酸素が交互に連なった結合をシロキサン結合といい、ケイ素のもつ4本の結合手のうち、2本は酸素と結合し、残りの2本にメチルやフェニルなどのアルキル基がついているものをオルガノポリシロキサンという。そのうちでケイ素原子数が少ないものを低分子シロキサンという。

低分子シロキサンのケイ素原子数の定義については、ケイ素原子10以下を指す場合と20以下を指す場合があるが、依頼される解析の中では、10以下のものを指している場合が多い。

(2) 低分子シロキサンの構造

シロキサンは大別すると、鎖状骨格をもつ鎖状シロキサンと環状骨格をもつ環状シロキサンの2種類がある。図1に構造例を示す。

低分子のシロキサンの由来は、シリコーンポリマー製造時に除去し切れなかった低分子量物に由来するもの、劣化などの要因でシリコーンポリマーの分解が起こり低分子量のシロキサンが生成されるものと考えられる。解析の経験上、材料などから発生するアウトガスの場合は、環状シロキサンであることが分かっている。

図1にシロキサン4量体の構造例を示すが、珪素原子を50持つ重合した50量体の場合はシロキサン骨格末端として機能するMユニット2個と直鎖を構成するDユニットを48個持つ。重合不十分な場合や分解した場合は、Dユニットのみから構成される環状シロキサン4量体から20量体(D4~D20)が発生する。

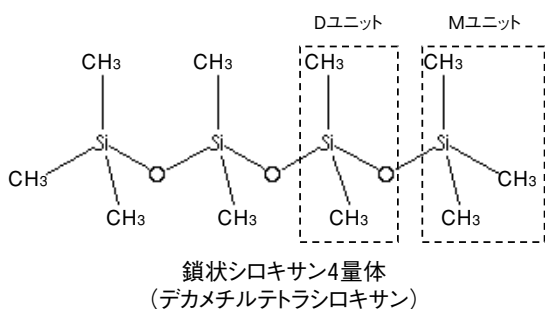
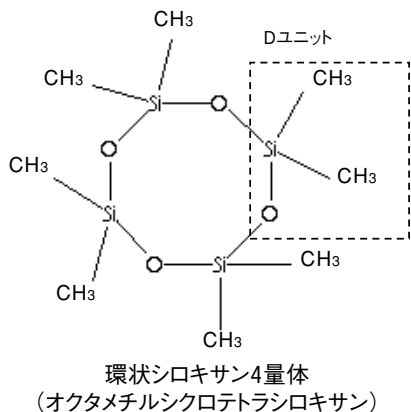


図1 低分子シロキサン構造例

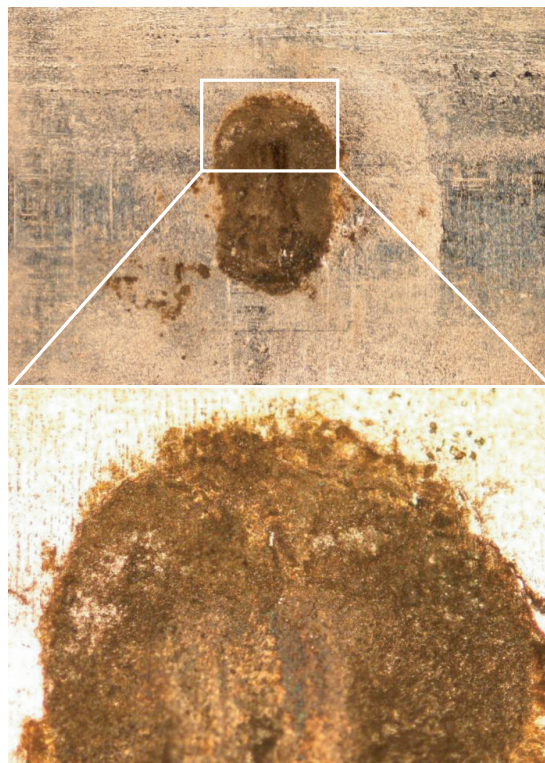


図2 接点光学顕微鏡像

- 環状シロキサン5量体80ppm
- 50万回通電開閉 (2Hz)

(3) 接点障害のメカニズム

リレーなどの接点の周辺雰囲気中に低分子シロキサンが存在すると、接点開閉時の様々なエネルギー(主に開閉時のアーク)によって酸化分解され、二酸化ケイ素(SiO₂)となって、接点表面上に堆積し、接点障害に至る。

図2に、低分子シロキサン雰囲気下で50万回通電開閉を繰り返したリレーの接点表面の光学顕微鏡像を示す。上段の写真中央の変色部分が、シロキサンの酸化分解生成物である二酸化ケイ素の堆積物である。

接点上に堆積するためには、ある程度のシロキサン濃度に加えて、接点開閉時の適当なエネルギーが必要となってくる。接点開閉時のエネルギーが微小な場合(電流・電圧が低い)はシロキサンが分解せず、二酸化ケイ素が発生しないため、接点の障害も発生しない。逆に接点開閉時エネルギーが大きい場合(電流・電圧が高い)、堆積した二酸化ケイ素が接点開閉時のエネルギーにより、飛散し堆積しづらくなるため、接点の障害が起こりにくい。

(4) 解析の必要性

接点障害の原因を特定し、発生を抑制するためには、以下の解析が必要となってくる。

- 接点の観察 (障害主原因解析)
光学顕微鏡観察・SEM像観察・元素分析など

- 材料評価 (障害起因物の評価)
アウトガス分析、含有量分析など
- 動作試験 (対策良否確認)
暴露試験

解析事例

接点障害解析事例を以下に紹介する。

(1) 接点の観察

接点障害が起きたとき、原因を調査するために最初に行うことは、不具合部分の観察である。

図2に示した障害を起こした接点表面のSEM像を図3(次ページ)に、元素分布図を図4に示す。

図2で示した光学顕微鏡観察や、図4(次ページ)のSEM-EDXによる元素分布図作成などにより、シロキサンの障害であるか否かを確認する。

図2と同様に、図3では変色している部分が二酸化ケイ素堆積箇所である。拡大していくと表面に堆積物を生成していることがわかる。

そして、その堆積部分の元素分布図を作成したのが、

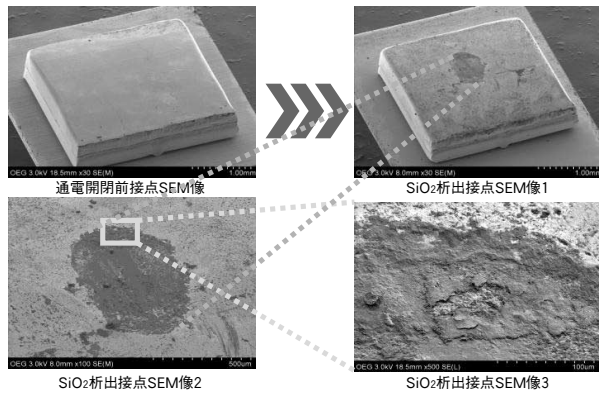


図3 障害接点のSEM観察像

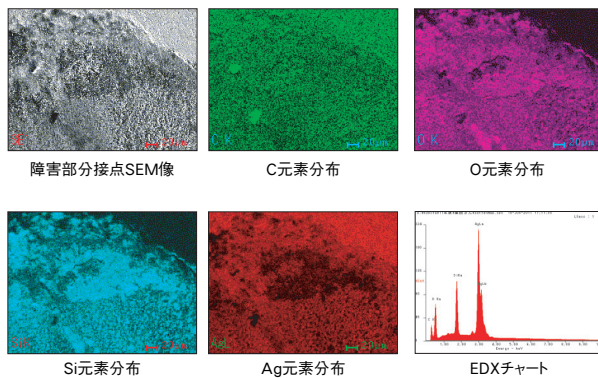


図4 二酸化ケイ素堆積部分の元素分布図

図4である。ケイ素(Si)と酸素(O)の分布が堆積物のSEM像と同じ分布を示すのに対し、銀(Ag)と炭素(C)は全体に分布している。これは、堆積物がSiとOの化合物であり、炭素を含まない(有機物=シロキサンではない)ことを示している。よって、堆積している物質はSiとOだけの化合物=SiO₂であるとわかる。また、Agが全体に分布しているのはAgが接点表面の材料を示している。

(2) 材料評価

二酸化ケイ素の堆積物が接点障害の原因であったときに、発生源となる部品や材料を特定するために、部品や材料から発生する低分子シロキサンを測定する。またシリコン樹脂などを使用している部品について、事前に低分子シロキサンがどれくらい発生するか、確認することもある。

試料を、任意の温度に加熱したときに発生する低分子シロキサン量を図5に示す、熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置で行う。

試料を熱脱離管に入れ、不活性ガスを通気させながら熱脱離管を炉で加熱し、発生したガスを直接ガスクロマ

トグラフ質量分析装置で分析する。

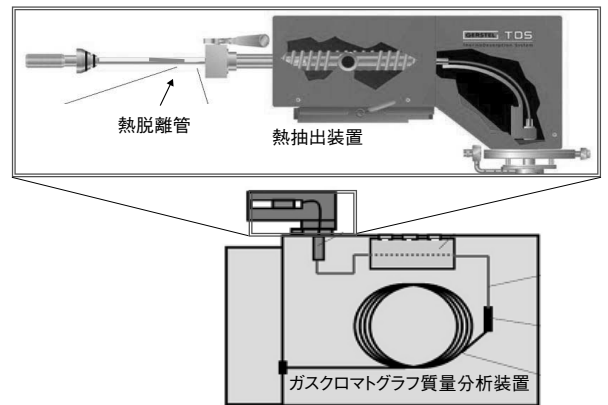


図5 熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置概要

図6に、シリコンゴムを300℃に加熱したときに発生する低分子シロキサンを熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置で測定したトータルイオンクロマトグラムを示す。

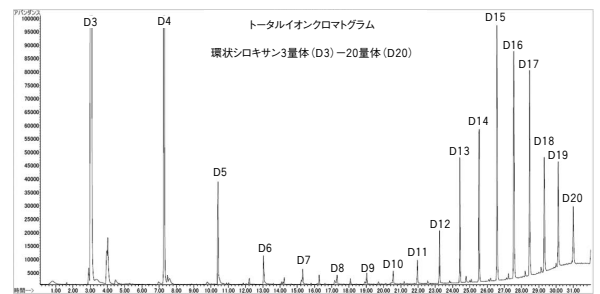


図6 シリコンゴム加熱時の発生ガス
トータルイオンクロマトグラム

環状シロキサン3量体(D3)から20量体(D20)まで、検出が確認できる。

既知濃度の環状シロキサン5量体標準物質を、図6と同一条件で測定したトータルイオンクロマトグラムを図7に示した。

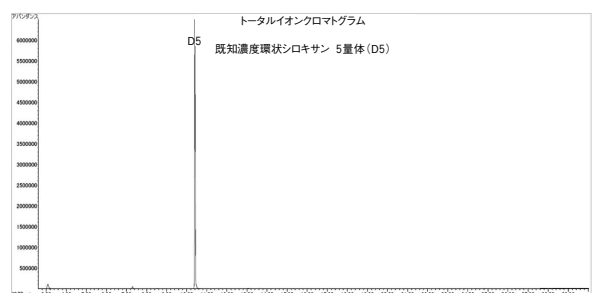


図7 環状シロキサンD5 標準物質
トータルイオンクロマトグラム

この標準物質のピーク面積と、試料の量体ごとのピーク

面積の比から低分子シロキサン発生量を算出し、試料重量で除することでその濃度を求めている。

なお、環状シロキサン7量体から20量体は、分析試薬標準は販売されていないため、OKIエンジニアリングでは5量体を標準物質とし、相対濃度値としてそれぞれの濃度を決定している。

試料から低分子シロキサンを熱抽出し、採取する方法はその試料サイズにより選択している。

資料サイズが4mmφ×50mm以内の場合、図5に示したように、試料を熱脱離管に直接装着し、加熱ガス発生させ分析することができる。4mmφ×50mm以上の場合、図8のように試料を入れた試料チャンバを恒温槽内に設置し、内部を加熱しながら、チャンバ内を窒素パージする。パージしたガスを、吸着剤を充填した熱脱離管に捕集し、捕集された低分子シロキサンを熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置で分析する。

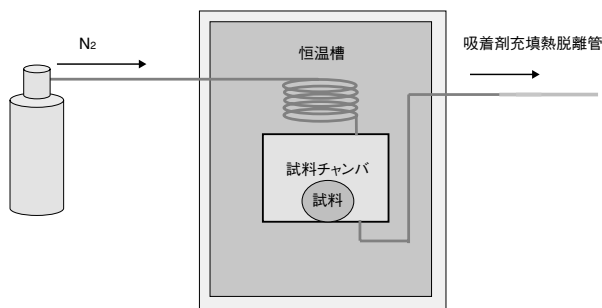


図8 加熱発生ガス採取概要

また、この吸着剤を充填した熱脱離管を応用し、環境雰囲気採取することにより、設置環境中の低分子シロキサン濃度を測定することも可能である。

(3) 暴露試験

電子部品などが、低分子シロキサン環境下で影響を受けるかどうか、加速試験を行っている。

写真1に図2～図4に示す二酸化ケイ素堆積物のデータ取得に使用した暴露試験槽の写真を示す。

試験槽内にリレーをセットし、環状シロキサン5量体の試験槽内濃度を一定にし、一般的なリレー試験の評価条件である50万回開閉にて行った。

低分子シロキサン濃度負荷は任意であるが、多くの場合、比較試験としてシロキサン単量体を用いて、数～20ppmオーダーで24時間連続試験後に、接点表面の評価を行っている。

暴露試験槽内部の低分子シロキサン濃度は、熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置で確認している。



写真1 暴露試験槽例

あ と が き

このように、シロキサンに係わる接点障害は30年以上前から問題視されていたが、小型・軽量化を起点として、評価の最重要性が認識されている。

本稿ではシロキサンにフォーカスを当てて、説明したが、構成材料からの発生ガスの影響はシロキサンだけではなく、他の有機溶剤なども接点障害の原因となる場合も考えられる。

OKIエンジニアリングでは、顧客のニーズに合わせ、シロキサンに限定せずに広い視野での提案を実施している。

顧客の製品にて、接点障害防止の一助となれば幸いである。 ◆◆

参考文献

- 1) 有機汚染物質/アウトガスの発生メカニズムとトラブル対策事例集, 技術情報協会著

筆者紹介

高貴智久 : Tomohisa Takanuki. OEG 環境事業部 調査分析グループ