2011 OEGセミナー

製品の小型・軽量化による接点障害の解析事例 (低分子シロキサン解析)

2011年7月12日

沖エンジニアリング株式会社

環境事業部 高貫 智久



目 次

- 1. シリコン製品の用途
- 2. 接点障害の歴史
- 3. 低分子シロキサンとは
- 4. シロキサン解析事例 発生ガス分析・暴露試験・異物解析
- 5. 小型・軽量化による新たな問題点について
- 6. まとめ



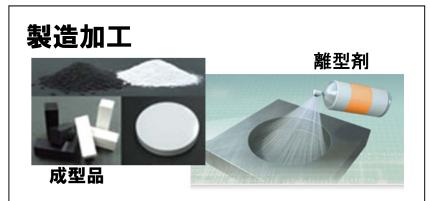
1. シリコーン製品の用途

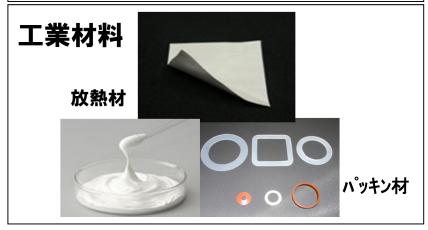
身近に使われているシリコーン製品の用途(オイル、グリース、パウダー、シート、スプレー、成型品)













過去~現在まで、あらゆる用途に使用され、使用量は年々増加



2. 接点障害の歴史

30年前

20年前

10年前

現在

交換機リレー接点

30年以上前から、低分子シロキサンによる接点障害は報告されている対策品や代替品への材料変更、電流・電圧などの設計変更で解決

半導体製造工程 クリーンルームに使用された建材から、低分子シロキサンが発生し、ウェハ上に付着して、不具合を起こしていた。 建材を対策品に変更し、解決

小型・軽量化による新たな問題 技術の忘却による不適切な材料の使用

小型電子部品

車載関連での依頼が増加傾向 解析については、周辺材料からの発生確認依頼が増加

車載部品



本発表は、この部分のシロキサン解析による問題解決へのアプローチです





シリコン Silicon





シリカ Silica ソフトイメージ (SiO₂)



シリコーン Silicone

ケイ酸塩は、さまざまな形で地殻上に存在している 天然に存在するケイ素化合物のほとんどすべてが二酸化ケイ素およびケイ酸塩である。

工業的にも広く用いられ、ガラス、陶磁器など、枚挙に暇がない。

アスベストも、繊維状のケイ酸塩鉱物であり、その耐薬品性や耐火性から以前は建材など に広く用いられた。(いまは、撤去で問題を抱えている)

金属珪素(Silicon)として、半導体製造には欠かせない物質である。

有機基を有するケイ素の二次元および三次元酸化物はシリコーンと呼ばれる。 優れた耐熱性、耐薬品性、低い毒性などの有用な性質を示す

OIL 油状のものはワックス、熱媒体、消泡剤などに用いられる。

ERASTOMER ゴム状のものはホースやチューブ

RESINE 樹脂状のものは塗料や絶縁材、接着剤など各種の用途に利用される。



シロキサン=有機ケイ酸化合物 ⊂ シリコーン=有機ケイ素化合物

シリコーン=有機ケイ素化合物 ≠ シリコン=ケイ素単結晶

シロキサン=オルガノポリシロキサンの略 オルガノ(有機)+ポリ(重合体)+シロキサン(ケイ酸化合物)

- 重合体が直線状態に連なったものを鎖状シロキサンといい、Mnで表す
- 重合体が閉鎖した円をなすものを環状シロキサンといい、Dnで表す (nは、重合している分子数)

主に、重合した分子数nが、10までのものを、低分子シロキサンという

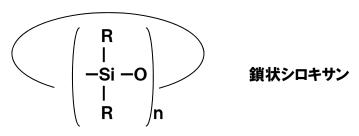
© Copyright 2011 Oki Engineerig Co., Ltd. 沖エンジニアリング株式会社 All rights reserved 6

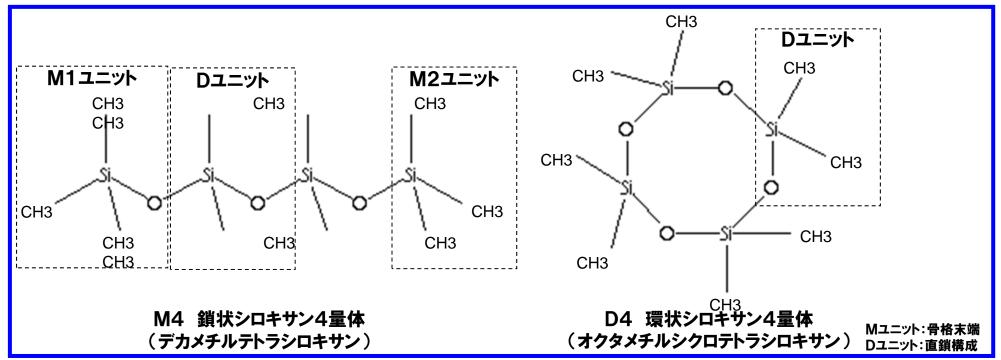


シロキサンの構造式は、次のとおりに表される

鎖状・環状の2種類があり、解析の際に検出されるものは、環状であることが多い

分子量の大きさの割に沸点が低く、且つ蒸気圧が高い (気化しやすい)





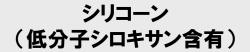


低分子シロキサン一覧表

名称	略称	成分名称	分子式	分子量
鎖状メチルシロキサン2量体	M2	ヘキサメチルジシロキサン	(CH ₃) ₆ Si ₂ O	162
鎖状メチルシロキサン3量体	М3	オクタメチルトリシロキサン	$(CH_3)_8Si_3O_2$	236
鎖状メチルシロキサン4量体	M4	デカメチルテトラシロキサン	$(CH_3)_{10}Si_4O_3$	310
鎖状メチルシロキサン5量体	M5	ドデカメチルペンタシロキサン	(CH ₃) ₁₂ Si ₅ O ₄	384
鎖状メチルシロキサン6量体	M6	テトラデカメチルヘキサシロキサン	(CH ₃) ₁₄ Si ₆ O ₅	458
鎖状メチルシロキサン7量体	М7	ヘキサデカメチルヘプタシロキサン	(CH ₃) ₁₆ Si ₇ O ₆	532
鎖状メチルシロキサン8量体	M8	オクタデカメチルオクタシロキサン	(CH ₃) ₁₈ Si ₈ O ₇	606
鎖状メチルシロキサン9量体	M 9	エイコサメチルノナシロキサン	$(CH_3)_{20}Si_9O_8$	680
鎖状メチルシロキサン10量体	M10	ドコサメチルデカシロキサン	$(CH_3)_{22}Si_{10}O_9$	754
環状メチルシロキサン3量体	D3	ヘキサメチルシクロトリシロキサン	$(CH_3)_6(SiO)_3$	222
環状メチルシロキサン4量体	D4	オクタメチルシクロテトラシロキサン	$(CH_3)_8(SiO)_4$	296
環状メチルシロキサン5量体	D5	デカメチルシクロペンタシロキサン	(CH ₃) ₁₀ (SiO) ₅	370
環状メチルシロキサン6量体	D6	ドデカメチルシクロヘキサシロキサン	(CH ₃) ₁₂ (SiO) ₆	444
環状メチルシロキサン7量体	D7	テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン	(CH ₃) ₁₄ (SiO) ₇	518
環状メチルシロキサン8量体	D8	ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン	(CH ₃) ₁₆ (SiO) ₈	592
環状メチルシロキサン9量体	D9	オクタデカメチルシクロノナシロキサン	(CH ₃) ₁₈ (SiO) ₉	666
環状メチルシロキサン10量体	D10	エイコサメチルシクロデカシロキサン	(CH ₃) ₂₀ (SiO) ₁₀	740



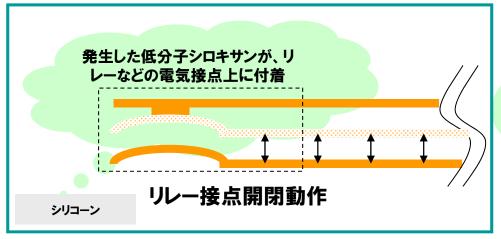
低分子シロキサンが起こす接点障害 接点上に低分子シロキサンが付着したときに接点の開閉によるアーク火 花で酸化分解し、接点上に二酸化ケイ素を生成・堆積し、障害を起こす



周辺温度上昇

低分子シロキサンガス発生 (シリコーンより脱離)

シリコーン (低分子シロキサン含有)

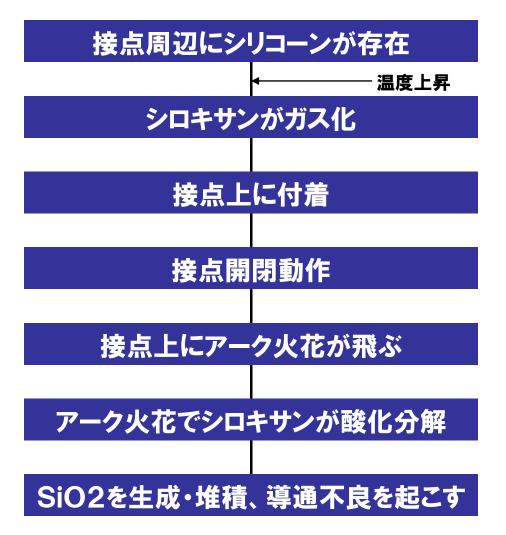


接点開放時(接点が離れるとき)に、 接点間に火花が飛び、接点上に付 着したシロキサンを酸化分解する

酸化分解で生成した二酸化ケイ素 は接点開閉をおこなう度、徐々に 接点上に堆積し、絶縁物となり 導 通不良障害を起こす。

© Copyright 2011 Oki Engineerig Co., Ltd. 沖エンジニアリンス株式会社 All rights reserved 9





○ 障害を起こすトリガー シリコーンなどの材料から、シロキサンがガス化して、 接点上に付着すること

シロキサンがガス化する温度環境であれば、鎖状・ 環状の形態は問わない シロキサンがガス化する温度環境であれば、分子量 (量体数)は問わない 導通不良を起こすには、ある程度のシロキサン濃度 であることが必要(D4 20ppm以上=文献値)

○ 現在の問題点ガス化可能な温度環境

従来の電子部品の使用温度・保管温度は、概ね 50℃~100℃程度であった

昨今では、車載などで150℃程度の使用想定温 度が設定されているものある

© Copyright 2011 Oki Engineerig Co., Ltd. 沖エンジニアリング株式会社 All rights reserved 10



4. シロキサン解析事例

加熱発生ガス分析(材料などから、任意の温度で発生するシロキサン量を測定する)

二次加硫とは、製造したシリコーンゴムを恒温槽に入れ、ある程度の温度まで加熱し、一 定時間放置することによって、低分子のシロキサンを追い出すことを目的としている

解析事例として、低分子シロキサン対策品といわれているシリコーンゴムについて、それぞれ50°C・100°C・150°C・200°C・250°C・300°Cの6温度条件で加熱したときに発生するシロキサン量を測定した結果を紹介する

測定は、熱抽出ガスクロマトグラフ質量分析装置を使用

試料を適量分取し、専用のガラス管(熱脱離管)に入れ、ガラス管内に不活性ガスを流しながら、ガラス管を試料とともに加熱する。加熱により発生したガスは、不活性ガスに搬送され、ガスクロマトグラフ質量分析装置に直接導入される。

ガスクロマトグラフに導入された試料は、分離カラムで分離され、検出器(質量分析器) に導入される。

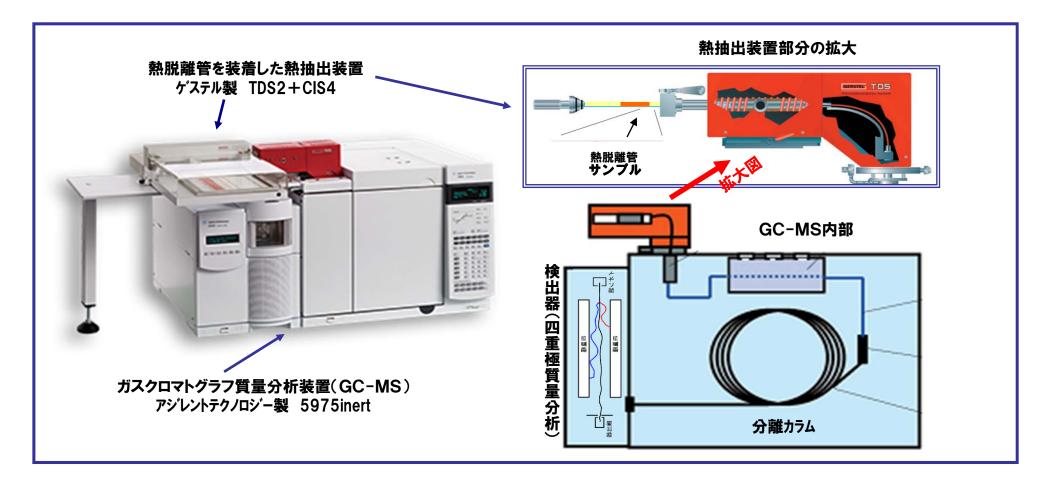
その結果、装置に導入してから検出器にいたるまでの時間(保持時間)を横軸とし、検出器の強度を縦軸とした、クロマトグラムが取得できる。

クロマトグラム上のピーク面積がそのピークに相当する成分量である。



4. 解析事例<<シロキサン測定装置

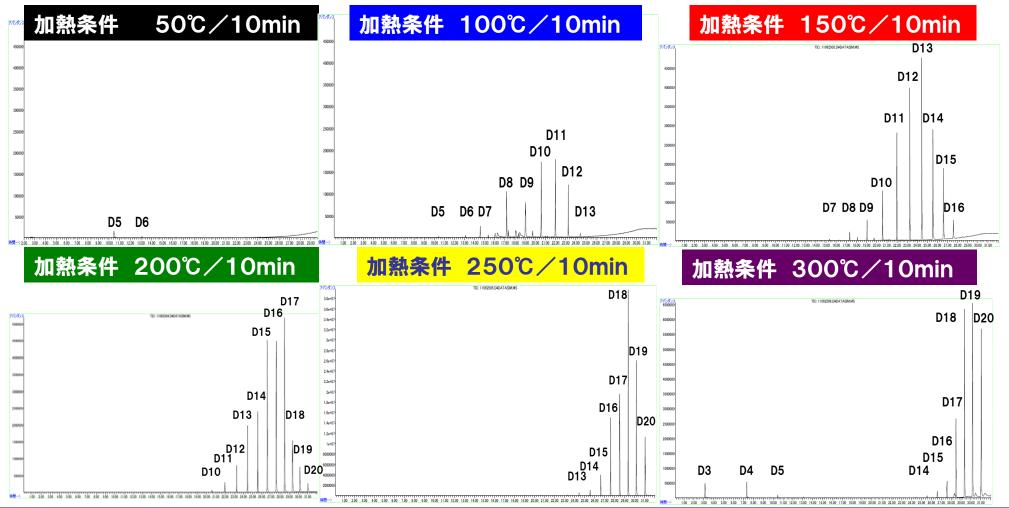
ガスクロマトグラフ質量分析装置 アジレントテクノロジー製 5975inert 熱抽出装置ゲステル製TDS2+CIS4





シリコーンゴム 加熱温度ごとのシロキサン発生分布

評価手法 A法: 試料を交換せずに、冷却後温度条件ごとに再加熱



単位:ng



4. 解析事例>>材料評価(障害起因物の評価) シロキサン濃度測定

シリコーンゴム 加熱温度ごとのシロキサン発生分布

泪曲ブレイ)発生量精算値-	E C
温冷してひ)来生重殖县唯一	- =

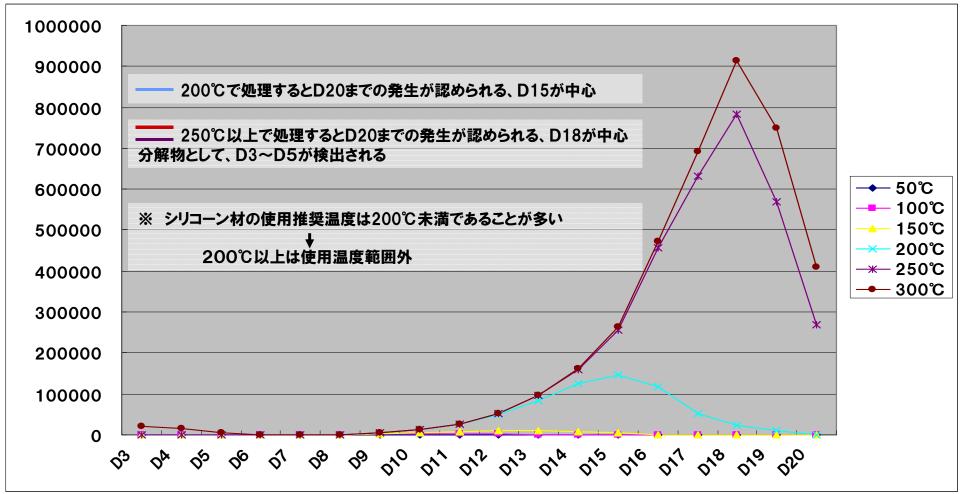
	50℃	100℃	150℃	200℃	250℃	300℃
D3	<10	<10	<10	<10	1300	21300
D4	25	25	25	95	755	14755
D5	600	686	696	741	1071	5071
D6	94	194	212	230	300	1060
D7	<10	140	234	258	292	572
D8	<10	270	860	1011	1042	1242
D9	<10	2800	3800	4166	4207	4296
D10	<10	3500	6100	12262	12402	12445
D11	<10	3600	9100	25362	26112	26197
D12	<10	2500	10600	49263	52463	52643
D13	<10	170	10170	84783	96783	97243
D14	<10	<10	9000	124994	158994	160794
D15	<10	<10	4900	146352	256352	262452
D16	<10	<10	1300	116815	456815	473815
D17	<10	<10	<10	52993	632993	690993
D18	<10	<10	<10	24162	784162	914162
D19	<10	<10	<10	9578	569578	749578
D20	<10	<10	<10	<10	270000	410000



シリコーンゴム 加熱温度ごとのシロキサン発生分布

温度ごとの発生量積算値グラフ

単位:ng

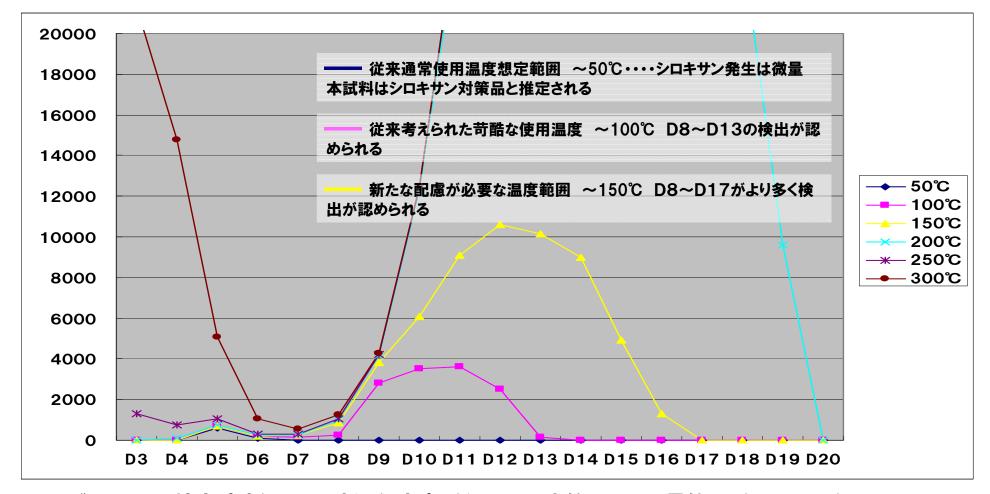




シリコーンゴム 加熱温度ごとのシロキサン発生分布

温度ごとの発生量積算値グラフ

単位:ng



このグラフから、接点障害について新たに考慮が必要な温度範囲、分子量範囲があることがわかる

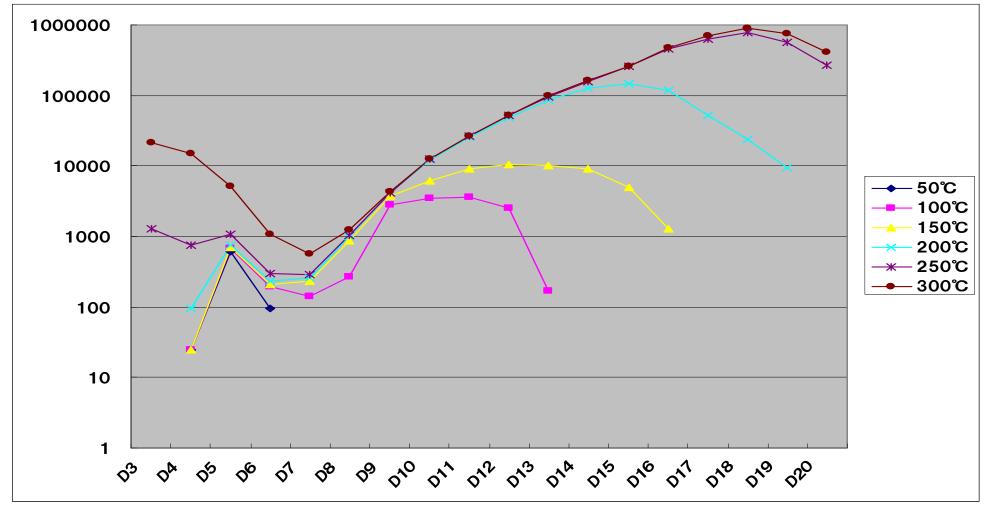
© Copyright 2011 Oki Engineerig Co., Ltd. 沖エンジニアリング株式会社 All rights reserved 16



シリコーンゴム 加熱温度ごとのシロキサン発生分布

温度ごとの発生量積算値グラフ(縦軸対数)

単位:ng



このグラフから新たに考慮が必要な、接点障害を発生させる温度と分子量範囲があることがわかる



4. シロキサン解析事例

接点障害の原因特定と、シロキサン負荷を低減に必要な解析

- 材料評価(障害起因物の評価)
 - ・ 含有シロキサン分析
 - ・ 発生低分子シロキサン測定
- 動作試験(対策良否の確認)
 - 暴露試験
- 接点観察(障害主原因の解析)
 - 光学顕微鏡観察
 - SEM像観察
 - 元素分析
 - ・成分分析



4. 解析事例>>暴露試験

暴露試験槽内にリレーをセットし 室温にて開閉試験を実施



曝露試験チャンバ

条件

・使用シロキサン:D5

(デカメチルペンタシロキサン)

·試験槽内部濃度:40ppm

·試験槽設定温度:室温(25°)

·試験槽設定湿度:35%(除湿剤置、湿度計確認)

・内部強制循環ファン付:内部を十分に攪拌

・内部濃度測定方法 吸着剤充填熱脱離管に、内部雰囲気を一定量採取 し、熱抽出ガスクロマトグラフで定量分析

・リレー開閉動作 2Hz × 50万回 24V 5mA



4. 解析事例>>接点詳細分析(障害主原因の解析)

(暴露試験サンプルを使用)

接点光学顕微鏡像





暴露試験後接点状状態 光学顕微鏡像

左写真拡大像

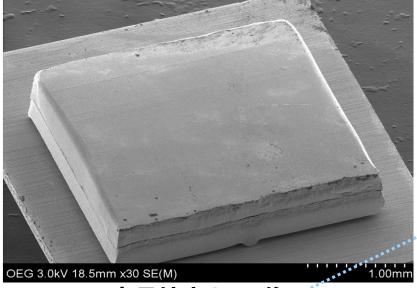
暴露試験後の接点を分解して、光学顕微鏡観察をおこなったところ、接点上に異物が付着していることがわかった。

さらに、当該個所に関してSEM像観察、SEMEDXによる元素分布分析をおこなった結果を以降に示す。

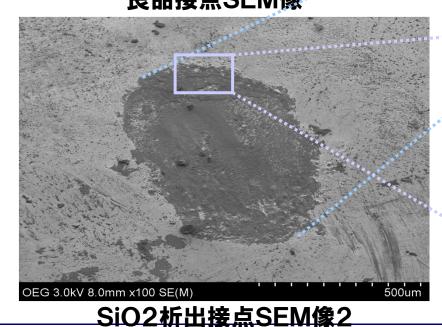


4. 解析事例>>接点詳細分析(障害主原因の解析)

(暴露試験サンプルを使用)



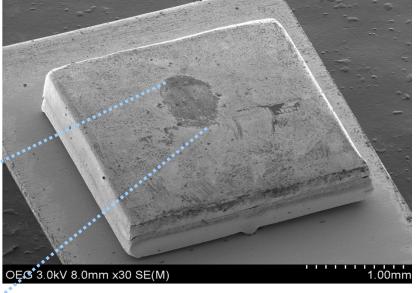
良品接点SEM像



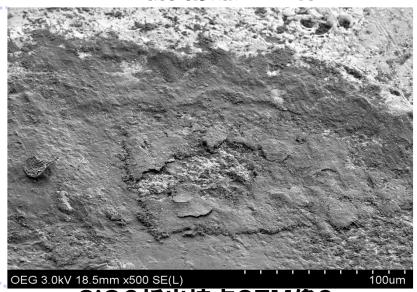
シロキサン 雰囲気化 50万回 通電



SiO2析出



SiO2析出接点SEM像1

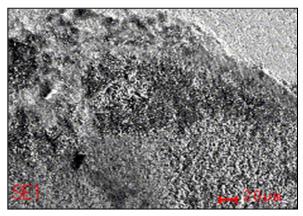




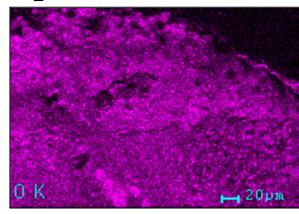
4. 解析事例>>接点詳細分析(障害主原因の解析)

(暴露試験サンプルを使用)

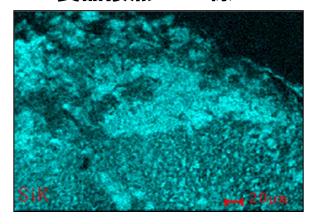
接点障害部分のSEM-EDX像 >>SiO₂析出



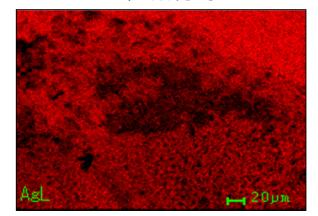
C K — 28µm



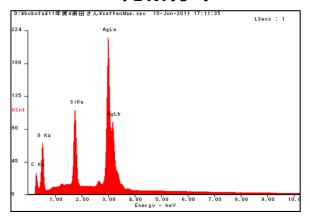
良品接点SEM像



C 元素分布



〇 元素分布



Si 元素分布

Ag 元素分布

EDXチャート

Si・Oは異物と同じ元素分布がみられるが、Cは全体に分布している。 このことから、異物はC・Si・Oで構成されるシロキサンではなく、Si・Oだけで構成されるSiO2であることがわかる



5. 小型・軽量化による新たな問題点

車載用ECUの場合



初期の車のECU設置場所 車室内に設置

人間が快適に過ごせる (雨風をしのげ、温湿度も快適)



要求 軽量化 居室スペース確保

風雨雪の 被害回避対策



・ 苛酷な環境 (風雪雨、エンジン・補機類から熱)



- ·密封容器封入
- ・厳重なシーリング
- ·樹脂充填

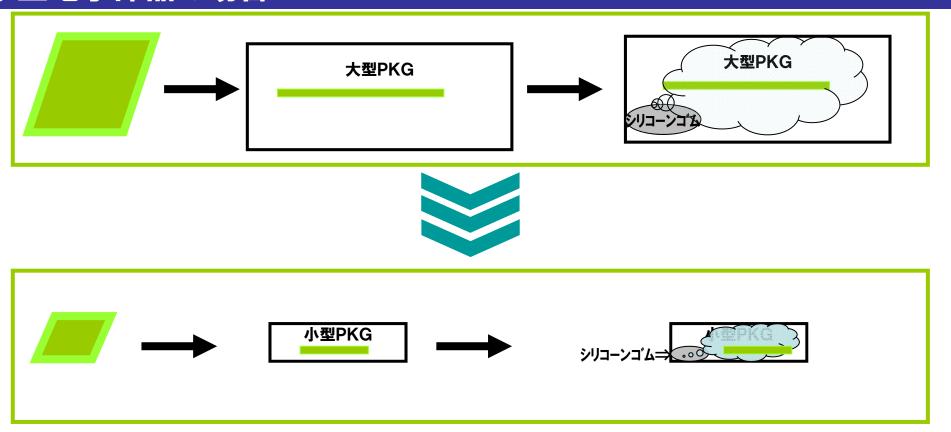


- 従来想定されていた温度より高温にさらされる 50~100℃⇒150℃を想定 従来発生しなかったはずの分子量の大きい量体 のシロキサンガスが多量に発生してしまう。
- ECUなどを密封する シロキサンが発生しても逃げ場が無い



5. 小型・軽量化による新たな問題点

小型電子部品の場合



PKGを小型化した、PKGの容積減少率に比べ、内部に使用するシリコーン材料などの体積減少率は減少が少ない

使用するシリコーン量が減るためシリコーンから発生するガス量は多少減るが、内部容積がより狭い (=濃度の分母が小さくなる)ので、内部の濃度が高くなってしまう。D4で20ppm超過すると、接点 障害が発生し始めると言われている(=文献値)。



5. 小型・軽量化による新たな問題点

電子部品の小型化

パッケージ容積は減少

シリコーン製接着剤 ・ゴム製品のパッケージと の容積比は逆に増加



小型・軽量化による問題

- ・ パッケージ内低分子シロキサン濃度(低分子シロキサン発生量/内容積)上昇
- ・ 温度負荷上昇による低分子シロキサン対策品でも発生する

その他、接点障害対策の不足(過去に対策が完了し、設計時に注意を怠る)

- ・未対策品の採用
- ・ 使用部材の評価不足
- ・ 周囲環境への配慮不足

シロキサン対策の注意点 接点障害が起きるファクターとして

<・使用環境の温度・材料の選定>

などへの配慮が重要



6. まとめ

このように、シロキサンがかかわる障害は30年以上前からありましたが、昨今の小型・軽量化に伴い、電子部品・車載部品にも波及してきています。

また、本稿ではシロキサンにフォーカスを当てて、ご説明しましたが、発生ガスの悪影響はシロキサンだけではなく、他の有機溶剤なども問題になる場合がございます。

OEGでは、お客様のニーズに合わせ、シロキサンに限定せず広い視野でのご提案をさせていただきます。

お客様の製品にて、接点障害防止の一助としていただければ幸いです。

© Copyright 2011 Oki Engineerig Co., Ltd. 沖エンジニアリング株式会社 All rights reserved 26



ご清聴いただき、ありがとうございました

》お問合せ先 ―

沖エンジニアリング株式会社

□環境事業部

調査分析グループ

☐ TEL: 03-5920-2356

□ 担当:高貫

☐ E-mail: oeg-env-div@oki.com

□ URL: http://www.oeg.co.jp/

ご連絡をお待ちしております

