

ガスクロマトグラフ FPD 法を用いた LED の硫化現象と硫黄系アウトガスの解析

鈴木 康之

発光ダイオード (LED) は、省エネルギー・長寿命の照明機器として近年急速に利用普及が進んでいるが、そのような状況の中で電極の変色による不具合事例がしばしば報告されるようになってきた。LEDの電極には銀が使われている。電極の変色部分を調査すると、多くの場合硫黄の検出が認められ、変色は硫化銀生成の結果であると判定されている。硫化の原因は硫黄系のガスであると考えられ、その発生源は環境雰囲気、梱包材、搭載部品など多岐にわたっている。梱包材、部品などから発生する硫黄系アウトガスを高感度に分析する方法を開発したので事例を含めて紹介する。

硫黄系アウトガスによる銀の腐食

(1) 硫黄系ガスの発生源

硫黄系ガスは車などの排気ガスや火山地帯から発生することは一般に知られている。しかし、最近報告が増加している電子回路基板、電子機器類の腐食事例では、硫黄系ガスの主たる発生源は、梱包材もしくは基板上や機器内の搭載部品などである。これら硫黄系アウトガスの発生源を特定することが、腐食対策を実施する上で重要である。

(2) 硫黄系ガスと銀の反応メカニズム

硫黄系ガスの代表的な成分として硫化水素、二酸化硫黄が挙げられる。硫黄は銀に対する反応性が強く、ごく微量の濃度の硫黄でも銀の腐食を発生させる。

硫黄系ガスと銀の反応メカニズムとしては、いくつか考えられる。硫黄成分が、銀の表面に結露等で発生した水分へ溶解込み、銀を腐食させる。または、銀表面に直接反応し、硫化銀を生じて銀を腐食させる、などが代表的なメカニズムである。

(3) 銀製品に対する腐食事例

銀製品に対する腐食の影響の事例として、LEDの事例が挙げられる。LEDとその周辺電子回路では電極、配線などの材料として銀を用いている。

LEDを点灯する際、使用部材周辺の温度は部材にもよるが80℃前後になると推測される。その熱により搭載部品などからごく微量の硫黄系ガスが発生し、半密封されたLEDパッケージ内でアウトガスの逃げ道がなくなり時間をかけて濃度が上昇する。このような状況で電極・配線などを腐食させていると考えられる。LEDの銀電極は反射板機能を兼ねているため、腐食すると光度や全光束の低下などの不具合の原因となるとされている。

梱包材(段ボール)起因の腐食事例もある。銀製品を梱包材中に保管していたところ、腐食が発生した。保管状況や腐食時期等を考察した結果、段ボールから硫黄系ガスが発生していると疑われた。段ボール原紙中に含まれる還元性硫黄が大気中の湿気(水)と反応し、硫化水素となり、銀を腐食すると推測される。

(4) 必要な解析項目

腐食の原因を特定し、発生を抑制するためには、以下の解析が必要となる。

- ・腐食部分の解析(腐食状況の解析)
光学顕微鏡、SEM像観察、元素分析など
- ・材料評価(腐食原因物質とその発生源の解析)
アウトガス分析、含有量分析など

解析事例

(1) 腐食部分の解析

腐食が起きたとき、原因を調査するために最初に行うことは、腐食部分の解析である。

写真1にLEDの良品と不具合品それぞれの電極部分の光学顕微鏡観察を示す。不具合品の黒く変色した部分がLED銀電極の腐食した部分である。良品には顕著な変色は認められない。図1にLED電極の良品、図2に不具合品変色部分の蛍光X線測定による元素分析結果を示す。蛍光X線分析では硫黄は横軸2.33keV付近のピークとして検出される。図1および図2のチャートの2.33keV付近に着目すると、良品では硫黄の検出はみられない

が、不具合品では硫黄が検出されていることがわかる。これは、銀と硫黄系ガスが反応し硫化銀を生成した結果と考えられる。周辺部材からの硫黄系ガス発生がその原因として考えられるので、次にその発生源の分析について述べる。



良品 不具合品
写真1 LED 良品、不具合品の光学顕微鏡像

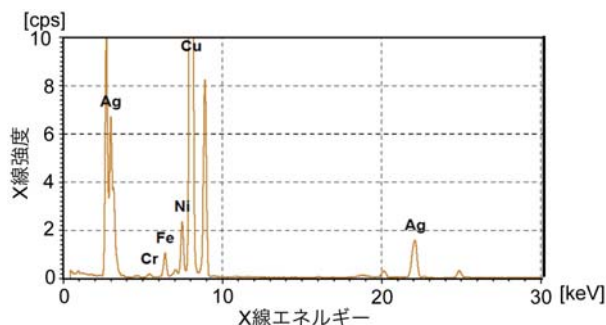


図1 蛍光 X 線元素分析結果 (良品)

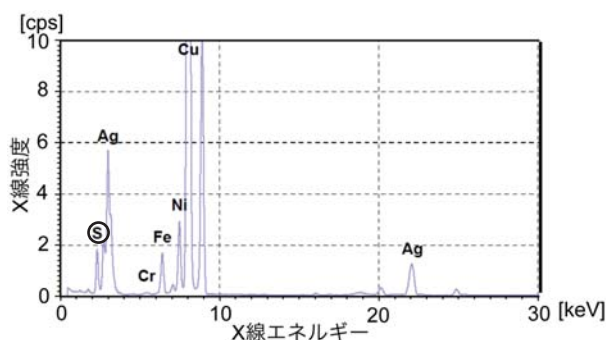


図2 蛍光 X 線元素分析結果 (不具合品)

(2) 材料評価

① ガスクロマトグラフ FPD 法

LED電極や銀製品で腐食が発生したときは、原因物質の発生源となる部品や材料を特定するために、それぞれの部品や材料から発生する硫黄系ガスを測定する。また、段ボールなど硫黄系ガスが発生する懸念のある資材については、硫黄系ガスが発生する可能性について事前に

確認することもある。

従来、硫黄成分の測定は、純水抽出を用いて試料に含有している硫黄成分を硫酸イオンとして抽出し、イオンクロマトグラフィで測定していた。しかしこの分析方法では測定された硫黄成分がガス化するかどうかの判定は不可能で、また硫黄系ガスの分析効率も悪い。

銀製品は微量の硫黄系ガスにより腐食する。またLED製品に使用されている多数の搭載部品のどこから硫黄系ガスが発生しているかの確認も必要である。このような要求に応えるため、高感度で効率のよい分析方法であるガスクロマトグラフFPD法を考案した。



写真2 ガスクロマトグラフ FPD の外観

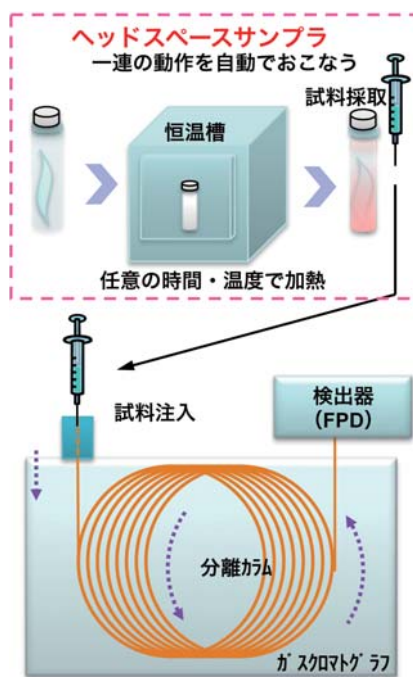


図3 ガスクロマトグラフ FPD 法の概要

ガスクロマトグラフFPDは炎光光度検出器 (FPD) を搭載したガスクロマトグラフであり、硫黄 (S) やリン (P) などの限られた種類の元素を分子構造中に持つ成分に対してのみ高感度に検出する。選択性が高く、当該元素を持たない成分については全く感度を示さないという特長を有する。写真 2 にガスクロマトグラフ FPD の外観を示す。

ガスクロマトグラフ FPD 法は、図 3 に示すように、水中のトリハロメタンなどを高感度に抽出するヘッドスペースサンプリングと、硫黄化合物に対して高い選択性をもつ検出器を搭載したガスクロマトグラフ FPD とを組み合わせる測定方法である。適切な分離カラムを選択することにより、硫化原因物質である硫化水素や二酸化硫黄などが高感度に分析可能となった。これにより、電子機器部品、材料から発生する硫黄系ガスの濃度を高感度 (1.0ppb オーダー) で効率よく測定し、硫化原因物質とその発生源を特定することが可能となった。

② 段ボールから発生する硫黄系アウトガス分析事例

段ボールから発生する硫黄系アウトガス分析事例を紹介する。電子天秤で正確に秤量した段ボール試料をガラス容器 (容量: 20ml) に入れ、ヘッドスペースサンプリングで任意の温度に加熱したときに発生する硫黄系ガス濃度をガスクロマトグラフ FPD で測定する。

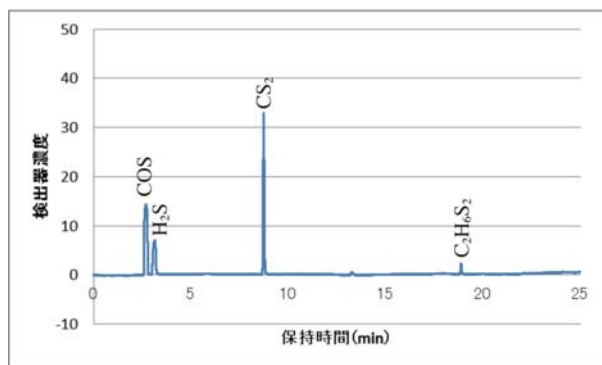


図 4 段ボール加熱時の発生ガスクロマトグラム

図 4 に、段ボールを 130°C に加熱したときに発生する硫黄系ガスをガスクロマトグラフ FPD で測定したクロマトグラムを示す。硫化カルボニル (COS)、硫化水素 (H₂S)、二硫化炭素 (CS₂)、二硫化メチル (C₂H₆S₂) の検出が確認できる。

既知濃度の二硫化炭素を 図 4 と同一条件で測定したクロマトグラムを 図 5 に示した。この標準物質のピーク面積と、試料で検出された硫黄系ガス成分ごとのピーク

面積比から各硫黄系ガス発生量を算出し、試料重量で除することでその濃度を求めている。標準状態が液体で取り扱いやすい二硫化炭素を標準物質とし、相対濃度値として各成分の濃度を決定している。

今回、測定した段ボールの硫黄系ガス発生濃度は硫化カルボニルが 180ppb、硫化水素が 50ppb、二硫化炭素が 200ppb、二硫化メチルが 2ppb であった。

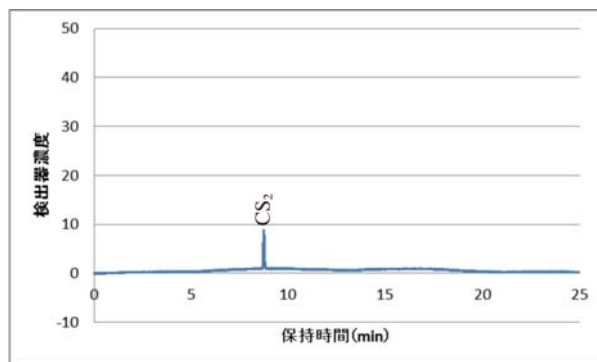


図 5 二硫化炭素 標準物質クロマトグラム

硫黄系ガスは数ppbの低濃度でも銀を腐蝕させるため、保管状況にもよるが、上記濃度の硫黄系ガスは銀製品を腐食させる一因になると推測できた。

③ 直管型 LED 照明の搭載部品から発生する硫黄系アウトガス分析事例



写真 3 直管型 LED 照明の測定前処理

4種類の直管型LED照明それぞれの搭載部品から発生する硫黄系アウトガス分析の事例を紹介する。試料A〜

Cは海外製品、試料Dは国内製品である。

写真3に測定前処理手順を示す。まず直管型LED照明を分解し、その搭載部材を種類ごとに分割する。次にこれらを電子天秤で正確に秤量してガラス容器（容量：20ml）に入れ、ヘッドスペースサンブラで任意の温度に加熱したときに発生する硫黄系ガス量をガスクロマトグラフFPDで測定をする。

図6にガスクロマトグラフFPDで測定した試料Aの搭載部品のガスクロマトグラムを示す。この部品からは硫化水素、二硫化炭素の検出が確認できた。図7にガスクロマトグラフFPDで測定した試料Bの搭載部品のガスクロマトグラムを示す。こちらの部品からも硫化水素がかなり高い濃度で検出がされることが確認できた。搭載部材を種類ごとに分割して測定したので、硫黄系アウトガスの発生源となった部品の特定も可能となった。

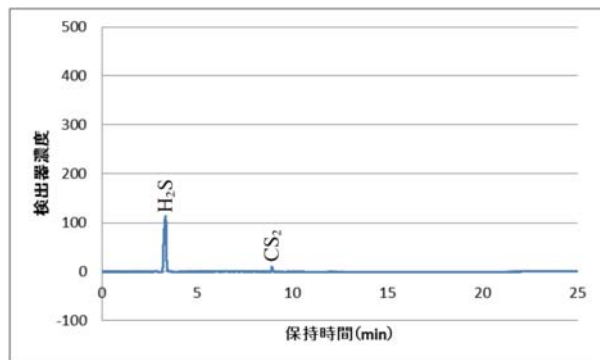


図6 試料A 搭載部品加熱時の発生ガスクロマトグラム

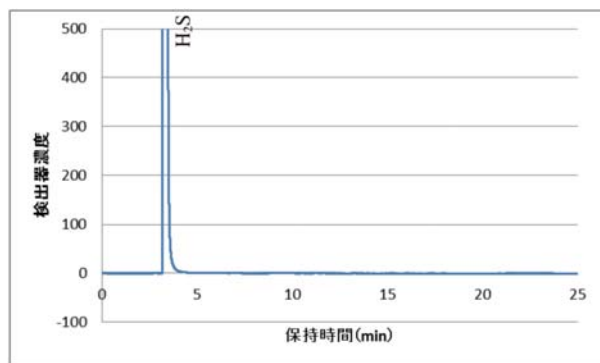


図7 試料B 搭載部品加熱時の発生ガスクロマトグラム

段ボールの測定と同様に二硫化炭素を標準物質とし、各硫黄系ガス成分の相対濃度値を算出した結果、試料Aの搭載部品からは硫化水素が870ppb、二硫化炭素が26ppb、試料Bの搭載部品からは硫化水素が1600ppbであった。試料C、Dの搭載部品からも微量ながら硫化カルボニルが5ppbの濃度で検出された。

試料A～Dで発生した硫黄系ガスの全量が直管型LED照明の内部で発生したと仮定して、直管型LED照明の筐体内部での濃度に換算すると、試料Aの筐体内部の硫化水素濃度は140ppb、試料Bの筐体内部の硫化水素濃度は260ppb、試料C、Dの筐体内部の硫化カルボニル濃度は0.8ppbとなる。直管型LED照明の筐体の密閉化により、特に試料A、Bに関しては上記のような硫化水素の濃度でもLEDの銀電極を腐食させる可能性があると考えられる。

あとがき

以上述べたように、硫黄系アウトガスは、その発生源が多様であり、それに起因すると考えられるLED銀電極の変色不具合が多発している。LED照明のような長期間の使用を想定とした製品に対しては、搭載部材の原因調査だけでなく、懸念材料の事前評価などにより、問題を未然に防ぐことが、大変重要であり、ガスクロマトグラフFPD法はそのたの強力な解析手法となることが期待できる。

本稿では硫黄系アウトガスに起因する腐食にフォーカスを当てて説明をしたが、一般には搭載部材からの発生ガスの影響はそれだけではなく、他の有機溶剤やシロキサンなどの物質も腐食や接点障害の原因となる場合が考えられる。¹⁾

OKIエンジニアリングでは、顧客のニーズに合わせて、硫黄系ガス分析に限定せず、搭載部品のアウトガス全般の分析、製品の製造時のロット検査、硫化、シロキサン接点障害にかかわる故障解析などを提供していく。

参考文献

1) 高貫智久：低分子シロキサンによる接点障害の解析・評価サービス,OKIテクニカルレビュー-218号,Vol.78, No1,pp64-67

筆者紹介

鈴木康之：Yasuyuki Suzuki. 沖エンジニアリング株式会社 環境事業部