

東京電機大学

博士論文

S₈ガスによる車載電子機器内部の銀部材の

腐食と信頼性に関する研究

Study on corrosion and reliability of

silver materials inside in-vehicle

electronic modules by S₈ gas.

令和元年 9月

阿部博幸

目 次

第 1 章 序論	P1
1.1 自動車のエンジン制御システムの概要	P1
1.2 エンジン制御用車載電子機器の構造	P3
1.3 車載電子機器の腐食の概要	P9
1.4 従来の研究	P14
1.5 本研究の目的	P19
1.6 論文の構成	P20
1.7 参考文献	P23
第 2 章 エンジンルーム内部の硫黄ガスの分析技術	P27
2.1 序論	P27
2.2 ガス分析方法	P27
2.3 ガス分析結果	P32
2.4 S ₈ ガス検出方法の検討	P46
2.5 まとめ	P52
2.6 参考文献	P53
第 3 章 車載電子機器の硫黄腐食促進試験技術	P55
3.1 序論	P55
3.2 硫黄腐食促進試験と課題	P55
3.3 実験サンプルと試験方法	P57
3.4 試験結果	P61
3.5 電子機器形態での硫黄腐食促進試験方法	P66
3.6 まとめ	P73
3.7 参考文献	P75

第 4 章 回路基板保護用シリコーンゲルが硫黄腐食に与える影響	・・・	P77
4.1 序論	・・・	P77
4.2 回路基板保護用シリコーンゲルと銀の腐食に関する課題	・・・	P77
4.3 実験サンプルと実験方法	・・・	P80
4.4 実験結果	・・・	P83
4.5 シリコーンゲルが銀の腐食速度に与える影響	・・・	P88
4.6 まとめ	・・・	P100
4.7 参考文献	・・・	P101
第 5 章 フィールドにおける車載電子機器の寿命予測モデルの構築	・・・	P103
5.1 序論	・・・	P103
5.2 寿命予測モデル検討	・・・	P103
5.3 計算事例	・・・	P110
5.4 実車による寿命予測モデルの検証	・・・	P114
5.5 寿命予測に与える各種因子の影響	・・・	P119
5.6 まとめ	・・・	P125
5.7 参考文献	・・・	P126
第 6 章 車載電子機器の防食方法の開発	・・・	P128
6.1 序論	・・・	P128
6.2 シリコーン封止剤の改良	・・・	P128
6.3 実験サンプルと実験方法	・・・	P133
6.4 実験結果	・・・	P137
6.5 車載電子機器の防食技術	・・・	P139
6.6 まとめ	・・・	P147
6.7 参考文献	・・・	P149

第 7 章 本研究成果の製品への適用	P150
第 8 章 総括	P152
8.1 序論	P152
8.2 エンジンルーム内部の硫黄ガスの分析技術 (第 2 章)	P152
8.3 車載電子機器の硫黄腐食促進試験技術 (第 3 章)	P152
8.4 回路基板保護用シリコーンゲルが硫黄腐食に与える影響 (第 4 章)	..	P152
8.5 フィールドにおける車載電子機器の寿命予測モデルの構築 (第 5 章)	..	P153
8.6 車載電子機器の防食方法の開発 (第 6 章)	P153
Appendix 1 市場回収品ゴムダクト硫黄濃度の分析方法	P154
Appendix 2 実車運転時のゴムダクトの最高温度保持時間の評価法	...	P157
Appendix 3 係数 α の統計力学からの検討	P159

謝辞

研究業績

第 1 章 序論

1.1 自動車のエンジン制御システムの概要

自動車は移動手段として発明され、機械工学などの研究成果とともに発展してきた。1950 年代より、自動車の排気ガスが大気汚染の原因として社会問題化し、1960 年代に排気ガスの排出量と排出ガス成分の規制が米国を中心に検討され始めた。1970 年に米国で成立したマスキー法により一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) の排出が規制され、機械式のキャブレターによる燃料噴射制御技術での規制対応は技術的に限界であった。そこで、エンジンの燃焼制御を当時、民生用途で実用化されたマイコン (Micro controller unit) を用いた ECU (Engine control unit) により行うことにより、排気ガスの清浄化と燃費向上の改善をはかる電子制御システムが導入された¹⁾。その後、1980 年代以降の半導体技術の発展とともに、カーエレクトロニクスが拡大し、1990 年代以降、ほとんどの自動車には ECU によるエンジン制御システム技術が展開され、排気ガスの清浄化、燃費向上技術が進化し続けている²⁻⁶⁾。

図 1-1 は自動車のエンジンルーム内のガソリンエンジンの構成である^{3), 4)}。ガソリンエンジンはシリンダ内部に空気と燃料の混合気を噴射し、爆発させた際のエネルギーを動力に変換することで駆動力を得る構成である。エンジンの燃料噴射制御システム構成と構成部品を説明する。空気を取り込むエアクリューナーから吸入した空気は、センサー①②③により温度、圧力、流量などの物理量が計測され ECU に入力される。吸入さ

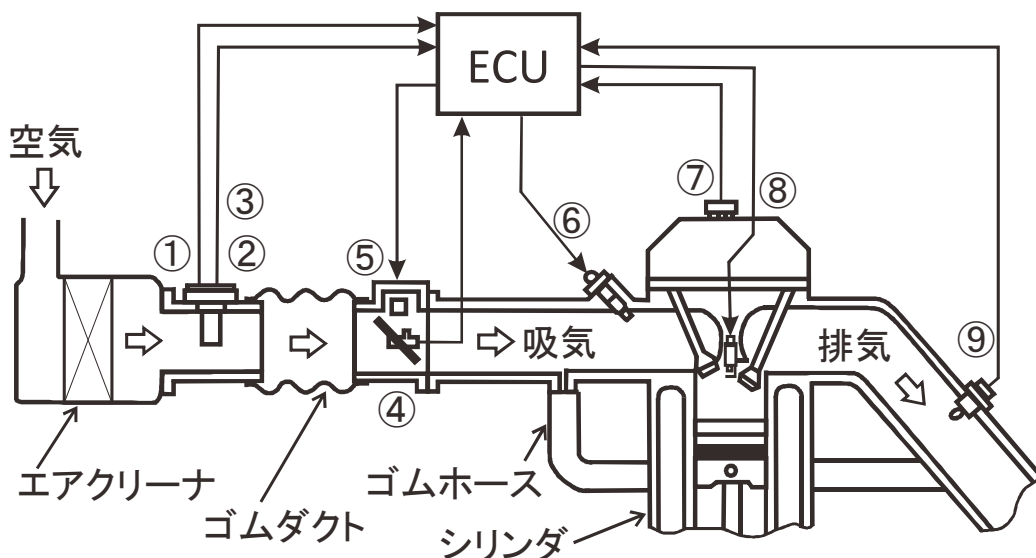


図 1-1 自動車のガソリンエンジンの構成¹⁾⁻⁶⁾

れた空気は燃焼室のシリンダに導入されるが、エンジンルーム内部は限られたスペースしかないため、自在な形状に成形できるゴムダクトにより吸入空気の管路を形成している。このゴムダクトに吸入空気の流量を制御するスロットルバルブ④と、スロットルバルブと連動しアクセルの位置を検知するスロットルセンサー⑤が設置されている⁵⁾。運転者の意思により、アクセルを踏み込んだ場合、スロットルバルブが開き多くの空気がシリンダ内に供給される。インジェクター⑥には、吸入空気流量に対する最適な燃料の量が供給され、混合気が作られシリンダ内部に噴霧される。シリンダ内部に噴霧された混合気は、シリンダ内部で圧縮され、点火プラグ⑧で点火することで爆発、燃焼する。その後、燃焼ガスを排気させる工程を繰り返すことで継続的な動力を発生する。

図 1-2 は ECU によるエンジンの電子制御燃料噴射システムである^{1)-4), 7), 8)}。ECU には空気の物理量である温度、流量、圧力などとともに、エンジンの状態量（エンジン温度、水温、エンジンオイル温度など）のセンサー信号が入力される。ECU 内部では、入力されたセンサーからの信号をアナログ信号よりデジタル信号に変換（A/D 変換）し

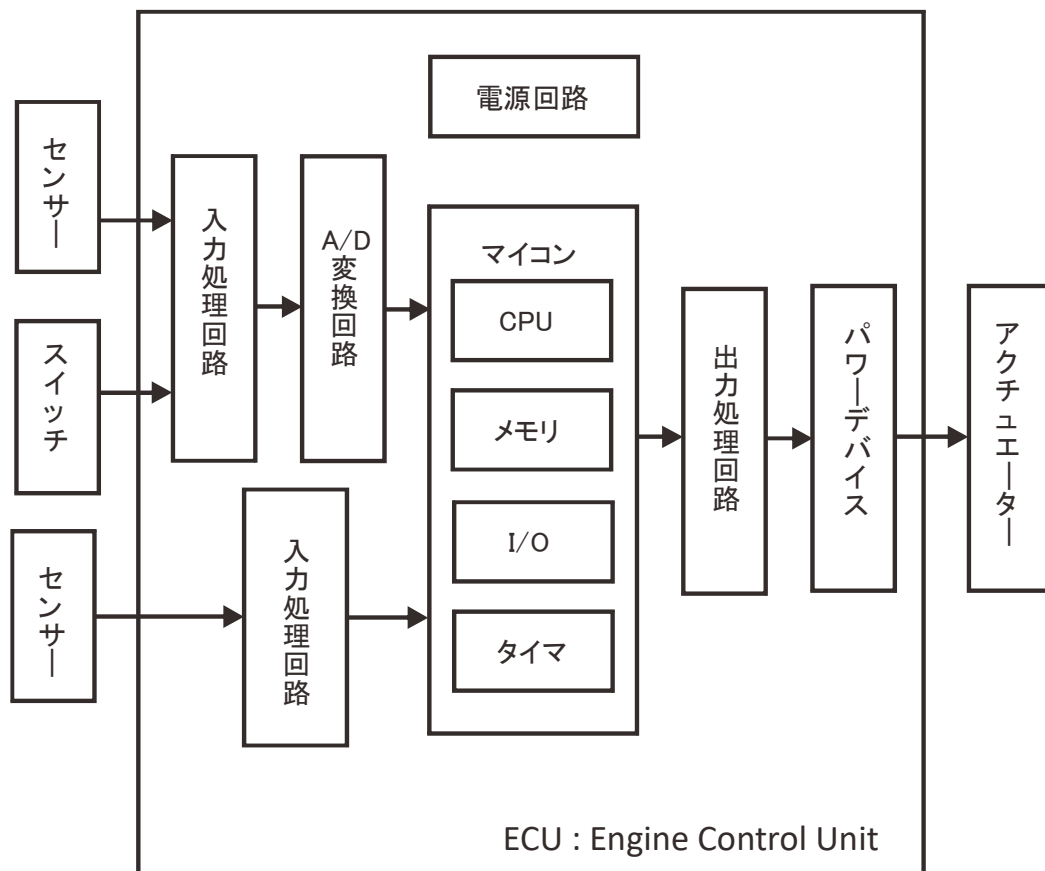


図 1-2 エンジンの電子制御燃料噴射システム⁷⁾⁻¹⁰⁾

た後、この信号をマイコンの CPU(Central processing unit)送信し、その時点における最適な混合気を CPU で演算する。空気と燃料（ガソリン）の理論空燃比は 14.5:1～14.7:1 が最良とされているため^{9), 10)}、温度や圧力により密度が変化する空気の状態量に対応した空燃比による噴射量の演算結果をパワーデバイスにより電氣的エネルギー（電圧、電流）に変換、さらに増幅することでインジェクターによるシリンダ内部への混合気噴射と、混合気に着火させる点火プラグなどのアクチュエーターを動作させるエネルギーを発生させる。ECU は、この一連の動作指令を行うことより燃焼の最適化を行い、排気ガスの清浄化、燃費の向上を実現する³⁾⁻⁶⁾。シリンダには燃焼状態での異常を検知するノックセンサー⑦が設置され、燃焼状態が異常となった場合、ノックセンサーにより ECU に異常信号が入力され、ECU のマイコンによるメモリの制御データによりインジェクターの噴霧量とタイミングが補正演算されノッキング防止が図られる。排気管には排気ガス中の酸素濃度を計測する O₂ センサー⑨が配置されている⁶⁾。排気ガス中の O₂ 濃度を計測した信号をもとにマイコンの CPU は、排気ガス中の残存酸素（O₂）濃度が低い燃焼となるような燃焼状態にリアルタイムでフィードバック補正する最適化制御を行い、排気ガス中の炭素酸化物（CO_x）、窒素酸化物（NO_x）、HC などの規制物質を低減するとともに、燃費向上の実現に寄与している^{7), 8)}。

1.2 エンジン制御用車載電子機器の構造

エンジンの電子制御燃料噴射システムは電子機器により実現されている。電子機器は入力された信号をもとに演算し、アクチュエーターの動作指令を出力する ECU と環境やエンジンの状態量を検出するセンサーに大別される。自動車に搭載された電子機器の故障は人命にかかわる事態を生じる。従って、自動車に搭載される車載電子機器は、信頼性保証の観点より塵埃、水滴、塩水などが回路基板に直接、接触しない防水構造が必須である。さらに、回路基板や構造部材が腐食してはならない。

(1)ECU の一般的な構造

図 1-3 に ECU の一般的な構造を示す。ECU は大規模な電子回路の集積体であり、マイコンやチップ部品などの電子部品の数が多いため、回路基板も大面積となる。自動車には ECU などの大きい部品を設置するスペースは限定されているため、電子部品を基板にコンパクトにまとめる高密度実装が要求されている。プリント基板は、階層ごとに形成された回路網と別の階層に形成した回路網をスルーホールにより接続する構造に

より各階層に回路配線を形成し、さらに両面実装が可能である特徴より、大規模な回路をコンパクトにまとめることができるため、ECU の回路基板に採用されている。マイコンやチップ部品などの電子部品がはんだや導電性接着剤（銀配合エポキシ接着剤）により実装された回路基板は、ベースにねじで固定される。マイコンなどの電子部品は放熱のため、電子部品の放熱板（ヒートシンク）がプリント基板の導体ランドと密着する構造を採る。ここで用いられる接着剤（ダイボンド）はエポキシ接着剤に熱伝導率の大きい銀を配合したエポキシ樹脂であり、電子部品の発熱を効率良くプリント基板の導体ランドに熱伝導することより放熱対策としている。さらに、回路基板は放熱シートを介してアルミベースに取り付けられており、アルミベースに一体成型された放熱フィンにより外気への放熱経路を形成する。放熱フィンが熱抵抗低減のため、アルミダイカストに一体成型される場合が多い。

ECU は前述した回路基板を装着したベースにコネクタと回路基板全体を覆うケースを装着し、それぞれの接合部をシリコンで封止することにより防水構造を形成する。近年、電子部品の高性能化に伴い発熱量も増大したため、電子部品のパッケージ表面の平面部に金属の放熱板を形成し、この放熱板とケース（金属）との間に放熱グリースを充填することより、電子部品の発熱をケースに直接放熱する構造が多くなってきている。

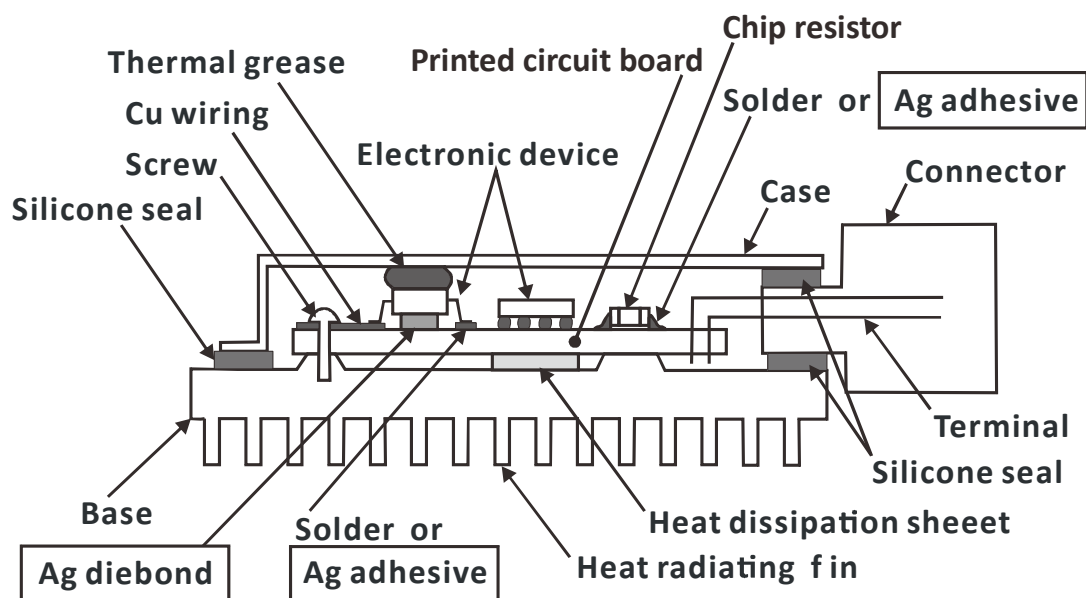


図 1-3 一般的な ECU の構造

(2) ECU の回路基板構造

ECU はマイコンなどの演算器や電源回路などの回路規模が大きく、搭載する電子部品を回路基板にコンパクトに実装することが望ましいために、図 1-4 に示すように、電子部品はプリント基板に両面実装される形態が多い。プリント基板はエポキシなどの材料で形成されたコアシートを基準に、回路配線パターンを形成した銅箔を載せ、プリプレグと呼ばれるエポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維により編み込まれたシートを絶縁層として積層する。この表面にまた回路配線パターンを形成した銅箔を積層する工程を重ねることで多層配線の回路配線網を形成することができる¹¹⁾⁻¹⁶⁾。階層ごとに形成した回路網の電氣的接続は、階層と階層の間に設けたスルーホール内部に形成した銅めっきで対応する。民生用製品の場合、20 層を超えるプリント基板も存在するが、積層する階層が増すとともに階層間に形成したスルーホールの接続信頼性も低下するため、自動車の ECU では信頼性の観点より 6 層程度の階層が多いようである¹⁷⁾。プリン

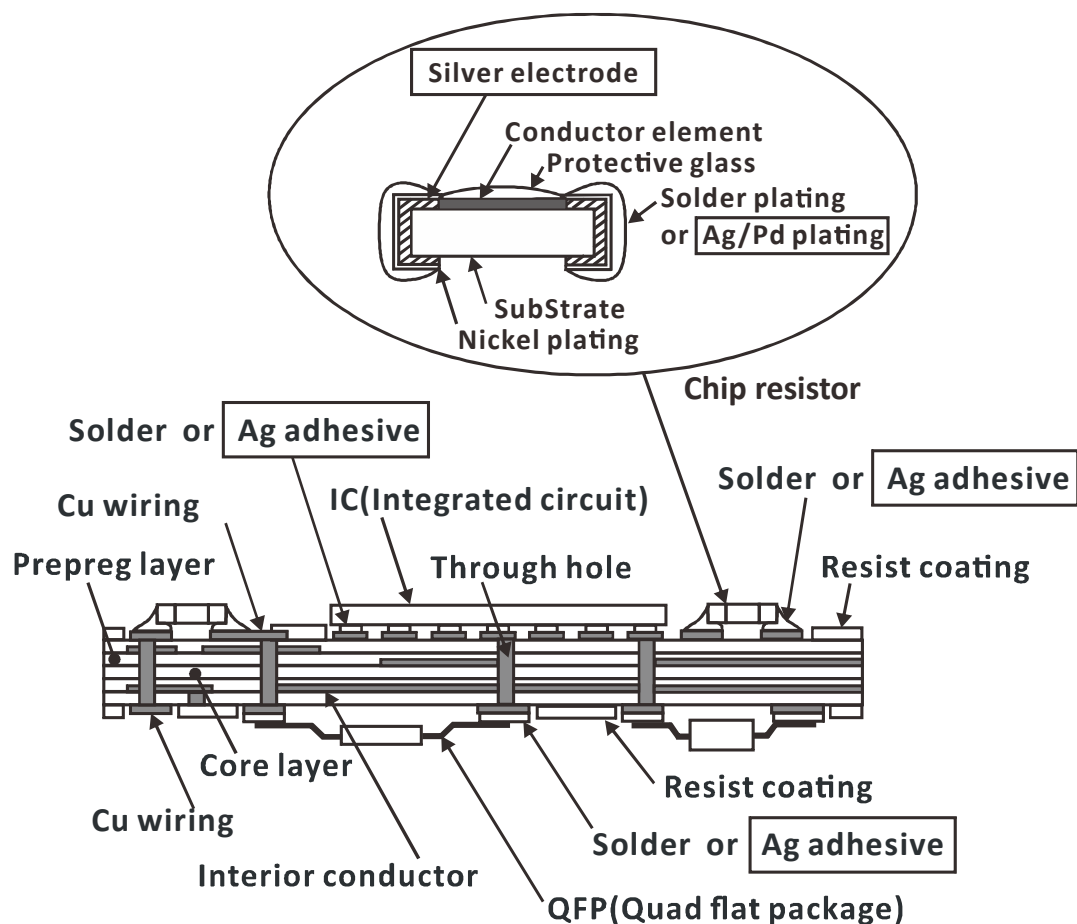


図 1-4 一般的な ECU の回路基板の構成¹¹⁾⁻²²⁾

ト基板の表面には電子部品をはんだや銀を配合した導電性接着剤^{18),19)}で実装するため、電子部品の電極や IC(integrated circuit)の QFP(Quad flat package)パッケージのリードフレームの形状に合わせた銅箔のランドが形成されており、ランド以外の表面はレジスト(保護膜)が形成されている。レジストは、プリント基板表面に形成されるエポキシ樹脂による緑色のコート膜のことである。レジストは回路基板表面に電子部品をはんだ付け(リフロー)する際に飛散するはんだボールが、配線パターン同士の間で飛散して配線パターン間でショートすることを防止するための絶縁膜として形成しているが、腐食しやすい銅の回路配線パターンの防食コートとしても機能している^{20), 21)}。また、水滴や結露による回路のショート防止用の絶縁膜として機能し、回路配線パターン間のマイグレーション防止の絶縁膜としての機能もある。

さらに、上記のプリント基板に、マイコンやチップ部品などの電子部品をはんだや銀を配合した導電性接着剤により実装した後に、これらの実装部を水蒸気による結露や水滴から保護するために、シリコンやアクリル樹脂などから成るコート膜を回路基板全体に施す構造である²²⁾。プリント基板に実装される電子部品の代表としてチップ抵抗器の構造を説明する。セラミック基体の表面に抵抗膜を形成し、表面をガラスや樹脂により保護膜を形成する。両端に銀の電極を形成した後、その表面にニッケルめっきと銀/パラジウム合金のめっきや錫めっきを形成した構造である。

一般的に、自動車の車室内に設置される ECU にはプリント基板が採用される事例が多い。これは、レジストなどのプリント基板の構成材料の耐熱性が 100℃程度であるために、エンジンルーム内部の環境に対して耐熱性が不十分と判断される場合が多いためである。エンジンルーム内部や、エンジンに直接 ECU を装着する場合は信頼性を考慮して、高耐熱仕様のプリント基板や多層セラミック基板が採用されている事例もある^{8), 23)}。

(3)車載センサーの一般的な構造

図 1-5 は車載用センサーとして、温度、圧力、空気流量などを計測する車載センサーの一般的な構造図である。電子燃料噴射制御システムでは、吸入空気の物理量をセンサーで計測し ECU に伝達することで混合気の状態量を演算するために、温度、圧力、空気流量などを計測するセンサーは、吸入空気を燃焼室付近まで導入するエアクリナーやゴムダクトの管路にセンサー素子が設置される場合が多い^{5), 24)}。近年、半導体加工技術の向上によりセンサー素子に MEMS(Micro electro mechanical systems)デ

バイスが多く用いられる傾向にあり、小型、軽量の高性能センサー素子の採用が増加している²⁵⁾。センサー素子は、その信号を ECU 側に伝達できる信号に補正、変換する回路を形成した回路基板がベースに装着された後に、コネクタがベースにシリコンで接着封止される。回路基板の信号端子とコネクタのターミナルは、アルミワイヤなどによりワイヤボンディングされて信号のインターフェース経路を形成する²⁶⁾、²⁷⁾。

さらに、コネクタとベースをケースで覆い、それぞれの接合部をシリコンで封止した後、ケース内部の回路基板とボンディングワイヤーの保護としてシリコンゲルでケース内部を充填する防水構造が多く採用されている²⁸⁾。

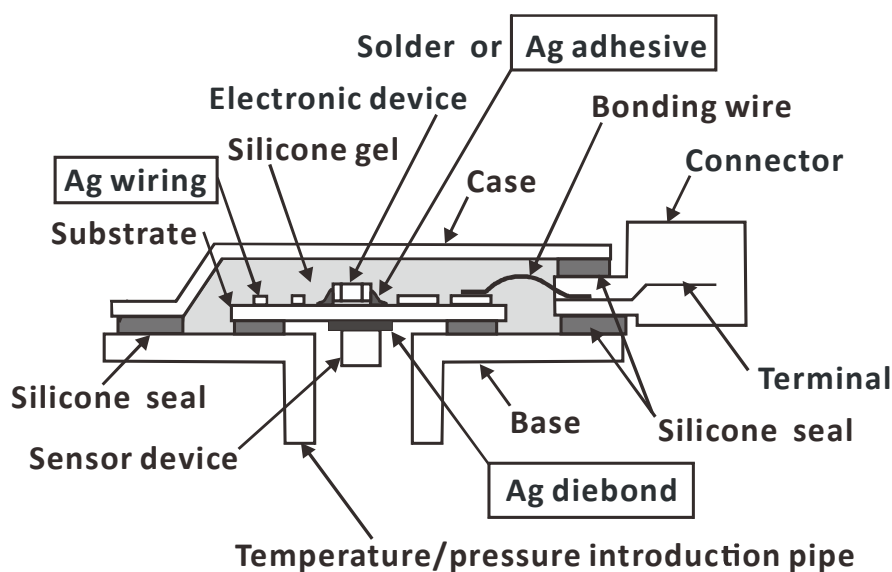


図 1-5 一般的な車載センサーの構造²⁴⁾⁻²⁸⁾

(4)センサーの回路基板構造

前述したようにエンジンルーム内部に装着される ECU やセンサーの回路基板には耐熱性の観点よりセラミック基板が多く採用されており、ここではセラミック基板による回路基板の構造を説明する。セラミック基板による電子回路形成は、一方の表面のみに電子部品を実装することで回路基板を形成する SMT (Surface mount technology) が多く採用されている²⁹⁾。セラミック多層基板はガラスとセラミックのグリーンシートを多層に積層することにより多層基板を形成する LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)が代表であるが³⁰⁾⁻³²⁾、プロセスの制限が多く、高コストのため、特殊用途に用いられ汎用製品への展開は少ない。一般的にセンサーの回路はセンサー素子の信号の変換回路や電源回路のみの小規模回路が多く、SMT による実装で充分に対応できる

ためセラミック単層で回路基板を形成する電子機器が多いようである。従って、本項では単層のセラミック基板による回路基板の構造を説明する。

図 1-6 はセンサーのセラミック回路基板の構造である。耐熱性、電気的絶縁性に優れた物性が要求される回路基板の基体として、アルミナ (Al_2O_3) が多く使われている。アルミナ基板の表面に、導体ペーストをスクリーン印刷により、電子回路の配線パターンや電子部品とはんだ実装するための電極であるランドを形成する。導体ペーストは銀の粒子にガラスフリットを配合し、バインダで混練したペーストが多く用いられている。はんだ食われ対策として、銀に白金を 0.5~1.0wt% 配合したペーストもある。銀ペーストをスクリーン印刷したセラミック基板は 850℃ 前後の温度で焼成され、その焼成中に銀ペースト中のガラスフリットは銀の導体膜とアルミナ基板の界面に集結し、アルミナ基板中に拡散することにより銀の導体膜はセラミック基板に密着する。このガラスフリットの溶融による銀の導体膜とセラミック基板の密着システムにより、セラミック基板からの銀配線の剥離のない、高品質の回路配線を形成することができる^{33), 34)}。

電源回路や入出力回路を形成する回路には耐サージ用として大容量の抵抗体が必要である。また、センサー素子のばらつきを調整するための調整抵抗としても、レーザートリミングできるサイズの抵抗体が必要である。これらの抵抗体はチップ抵抗ではサイ

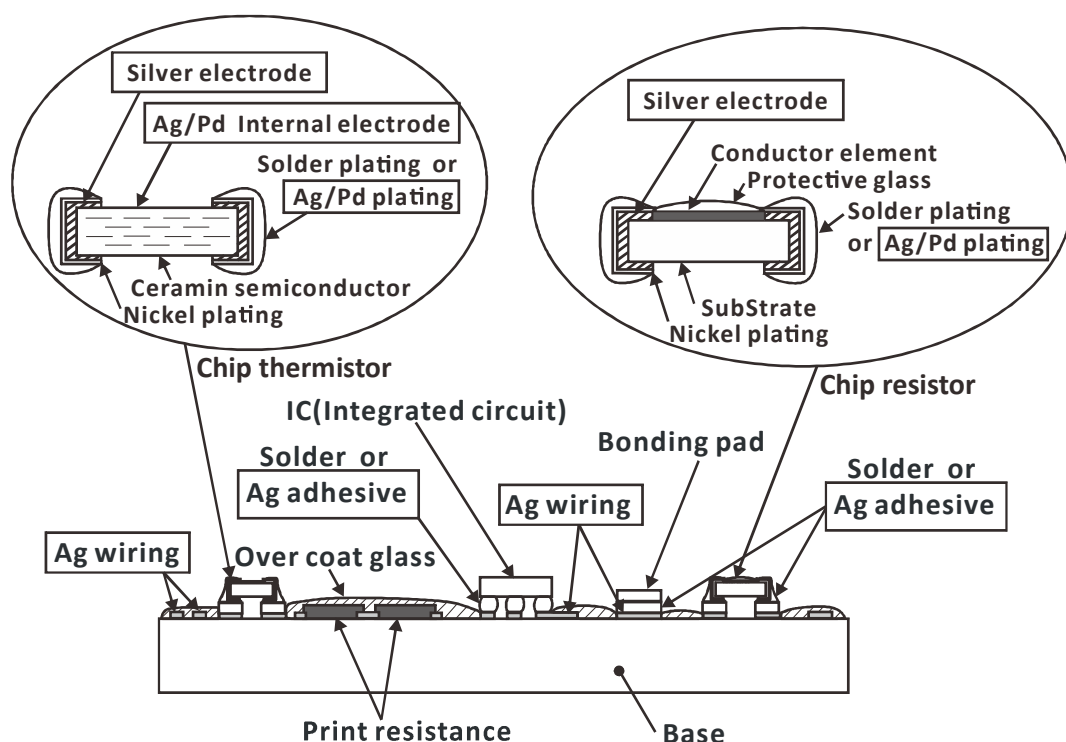


図 1-6 一般的なセラミック回路基板の構造²⁹⁾⁻⁴³⁾

ズが小さく調整抵抗として不向きである。そこで、センサー素子のばらつきを調整する抵抗を、抵抗ペーストにより導体パターンと同様なスクリーン印刷により形成する方法が採られている。抵抗ペーストは、単位面積当たりの抵抗値（シート抵抗）を変化させた抵抗ペーストが数種類準備されおり、印刷抵抗の面積と所定のシート抵抗との組み合わせで、抵抗値を自在に設計できる。抵抗ペーストは抵抗体となる酸化ルテニウム (RuO_2) とその錯体及びガラスフリットをバインダで混練したペーストである。銀ペーストと同様に 850℃前後で焼成されることで、アルミナ基板とガラス結合され基板と一体化するために、抵抗値の安定性などの信頼性が高い^{35), 36)}。アルミナ基板表面に形成した銀の配線パターンや抵抗体は露出したままであるため、パターン配線間に水滴が付着することによる回路のショートや高温度、高湿度環境で通電されることによるマイグレーションが懸念されるため、ガラスを保護膜にして、電子部品とのはんだ実装部となる導体ランドを残して回路配線部、抵抗体などを全面コートする。ガラスコートは抵抗トリミング時にレーザー透過率の高い緑色に着色された低融点ガラスをスクリーン印刷により印刷した後に 500℃前後の温度で焼成することにより形成される³⁷⁾。この基板に、はんだを印刷し IC やチップ部品をマウントした後はんだリフロー実装することにより回路基板が形成される。

1.3 車載電子機器の腐食の概要

電子機器がエンジンルームに装着されたのは 1.1 項に述べたように 1980 年代以降であり、これ以降、車載電子機器の技術は急速に進化してきた。電子部品は高性能化し、回路基板の実装技術も進化した。このような状況において、電子機器に纏わる技術の大きな課題は電子部品の熱対策、はんだやボンディングワイヤーの接続信頼性、車載環境における腐食信頼性がテーマとして挙げられていた。電子部品の熱対策は、ボロンナイトライド (BN) やアルミナを充填した高熱伝導グリースなどの材料開発が進められた。また、構造体の熱抵抗低減策として、電子部品の発熱を熱伝導グリースによりベースやカバーに直接放熱する実装構造により放熱構造も進化を遂げた³⁸⁾。はんだについては、2000 年代に技術革新があった。それまで多くのはんだの主原料としていた鉛が環境規制物質となり、鉛フリーはんだの開発が業界全体の研究テーマとなった。鉛はんだの代替品の研究、開発が多くの研究者によりなされ、錫を主成分とした鉛フリーはんだの開発や、はんだのき裂進展速度からの寿命推定技術などの研究より、鉛フリーはんだの破壊メカニズムの解明や寿命予測方法が提案されている。この結果をもとに、はんだ組成

や評価方法などは系統化されている³⁹⁾⁻⁴²⁾。

しかし、電子機器ならびに、回路基板の腐食に対する研究は少なく、電子機器の腐食や腐食に対する信頼性技術には、まだ多くの課題が存在する。特に、車載用電子機器の腐食に関する信頼性設計技術として、自動車のエンジンルーム内部の環境分析方法、評価方法、寿命予測および防食方法には検討の余地がある。

1.3.1 エンジンルーム内部の環境

ECU が多く装着される自動車の車室内は通常の大気環境であるため、エンジンルーム内部のような腐食環境に該当しないと考えられる。一方で車載センサーの多くはエンジンルーム内部に装着されて、環境情報や物理量を計測するため、腐食環境に曝される可能性が高い。これまで、自動車のエンジンルーム内部の腐食環境の研究の多くは、塩水や水かかりにより部品に塩化物や酸化物が生成して腐食する事例である⁴³⁾。これは、金属材料の表面コーティング技術の進化や、材料の改良による耐塩害性の向上による延命効果の研究成果が報告されている。また、内燃機関内部で発生する燃焼ガスが通過する排気管などの金属材料に対する腐食の研究も報告されてきた^{44), 45)}。ガソリンエンジンによる燃焼ガスは高温の CO_x , NO_x , HC, 微量な二酸化硫黄 (SO_2) を含む腐食性ガスであるが⁴⁶⁾、未燃焼ガスや、エンジンオイル蒸気はエンジン機関の内部で循環されて、エンジンルームに漏れない構造となっているため、電子機器はこれらの腐食性ガスに直接曝されることはない。たとえ配管から洩れだしたとしても、エンジン稼働中のエンジンルーム内部はラジエータファンにより空気が攪拌され、腐食性ガスは大気に放散するため、電子機器に与える腐食影響は少ないと考えられている。

一方、エンジンルーム内部にはエアクリーナーより吸入した空気をシリンダまで経由する管路にゴムダクトが多く採用されている。電気配線や配線結合部のカバーにもゴムホースやカバーに使われている。これらのゴム部品は、カーメーカーにより原材料は異なるが、長期安定性とコストの観点より硫黄加硫された EPDM(Ethylene propylene diene monomer), NBR(Nitril butadiene rubber), CR(Chloroprene rubber)などが用いられる⁴⁷⁾。硫黄加硫ゴムはゴム分子とゴム分子の架橋剤に硫黄^{48), 49)}が用いられるが、硫黄が過剰に配合された場合、ゴム分子の架橋に寄与しない遊離硫黄がゴム中に漂う状態となる⁵⁰⁾。過飽和の遊離硫黄は、ゴム表面に析出し、その昇華ガスとして単体硫黄ガス (S_8 ガス) が放出される。 S_8 ガス濃度は温度に対応する硫黄の飽和蒸気圧⁵¹⁾により決定し、温度に対して指数関数に従って増加する⁵²⁾。ゴムから放出される S_8 ガ

スは硫黄単体ガスで、95℃の α 変態点までの温度において、そのほとんどは硫黄原子が共有結合した8員環による硫黄ガス(S_8 ガス)である⁵³⁾。 S_8 ガスは回路基板の配線パターンを形成する銀に対して、腐食感受性が高いことが分かっており⁵⁴⁾、ゴム部品の隣接する位置に電子機器がある場合、直接 S_8 ガスに曝されることになる。これまで、エンジンルーム内部の環境調査としてゴム部品より放出される S_8 ガスを対象とした研究はなく、分析手法の研究も少ない。従って、エンジンルーム内部のゴム部品より放出される腐食性ガスの検出方法として、ゴム部品より放出される S_8 ガスの検出手法の確立が研究課題となる。

1.3.2 エンジンルーム内部に装着された車載電子機器の環境

車載電子機器の多くは回路基板を設置したベースにコネクタおよび、ケースをシリコンで封止した筐体構造である。ベースはアルミダイカストやアルミ合金あるいは、ガラス繊維を配合したPBT(Poly butylene terephthalate)樹脂により成形される部品が多い。コネクタもコネクタターミナルをインサートしたPBTにより成形される。ケースはPBTや溶融亜鉛めっき鋼板が使われている。電子機器がエンジンルーム内に装着される場合、水かかりや塩害による腐食から保護するため、カバーを周囲に設置したり、塩水が飛散しにくい場所に装着されるなどの対塩害策が施されているため、電子機器内部の回路基板が腐食する可能性は低い。また、ベースやカバーを形成する金属材料やガラス繊維を配合したPBTの吸水性は無視できるほど小さいため、これらの部材より水分や塩水が電子機器内部に侵入することはない。

しかし、電子機器の回路基板を設置するベース、コネクタとケースの接合面を封止するシリコンはガス透過性が高く、電子機器が腐食性ガスに曝された場合、腐食性ガスはシリコンを透過し電子機器内部に拡散する。表1-1は25℃における、シリコンと各種ゴムのガス透過係数である⁵⁵⁾。表1-2は50℃における、シリコンと各種ゴムのガス透過係数である⁵⁵⁾。この結果より、シリコンは他のゴムより1~2桁もガス透過性が高いことが分かっている。このことより、エンジンルーム内部に S_8 ガスなどの腐食性ガスが充満した場合、ベースとケースの接合部を封止するシリコンを S_8 ガスがガス透過し、電子機器内部に拡散することにより回路基板の銀配線パターンなどが腐食する懸念がある。

製品開発において、開発した製品の信頼性を短期間で評価する技術は重要である。特に製品形態で実施する腐食試験の評価期間は長期に渡ることが多いため、開発した製品

表 1-1 各種ゴムのガス透過係数 (25℃) ⁵⁵⁾

単位 : $\times 10^{-17} \text{m}^4 / (\text{N} \cdot \text{s})$

ゴム種類	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
シリコーン	390	200	390	1580
天然ゴム (NR)	36.9	6.0	17.5	98.3
ブタジエンゴム (BR)	-	20.0	-	-
スチレン・ブタジエンゴム (SBR)	30.1	4.7	12.8	92.8
ニトリルゴム (NBR)	11.9	0.8	2.9	23.2
クロロプレンゴム (CR)	10.2	0.9	3.0	19.2
ブチルゴム (IIR)	5.4	0.2	1.0	3.8
エシレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM)	-	6.3	18.8	80.9
ウレタンゴム	-	0.4	-	13.3
フッ素ゴム	-	0.3	-	14.3
チオコール	1.2	-	0.2	2.4

表 1-2 各種ゴムのガス透過係数 (50℃) ⁵⁵⁾

単位 : $\times 10^{-17} \text{m}^4 / (\text{N} \cdot \text{s})$

ゴム種類	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
シリコーン	560	280	490	1530
天然ゴム (NR)	89.6	19.1	46.4	218
ブタジエンゴム (BR)	-	39.0	-	-
スチレン・ブタジエンゴム (SBR)	73.0	14.3	34.0	192
ニトリルゴム (NBR)	33.3	3.6	10.4	67.0
クロロプレンゴム (CR)	28.1	3.6	10.0	55.8
ブチルゴム (IIR)	17.0	1.2	3.9	14.1
エシレン・プロピレン・ジエンゴム (EPDM)	-	-	-	-
ウレタンゴム	-	1.8	-	47.8
フッ素ゴム	-	2.9	-	114
チオコール	4.5	-	1.3	10.9

が腐食試験で腐食した場合、製品開発は初期設計からやり直しとなる。このため、製品形態の状態、短期間に実施できる促進試験の仕様の確立が望まれていた。従って、車載電子機器に対する腐食の課題として、電子機器形態における腐食促進試験方法の仕様確立が挙げられる。

1.3.3 回路基板の環境

電子機器の回路基板はベースとケースで形成された防水構造の筐体内部に格納されるため直接水滴、塩水などや塵埃が触れることはない。しかし、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器は前項で述べたように、ゴム部品より放出される S₈ ガスなどの腐食性ガスがシリコンをガス透過し電子機器内部に侵入する場合は考えられるため、回路基板の銀配線の腐食を考慮する必要がある。

図 1-6 に示すセラミック回路基板を対象に S₈ によるガス腐食を考える。セラミック基板自身は S₈ ガスを含む腐食性ガスに対して腐食感受性はない。スクリーン印刷により形成した抵抗体やガラスコートも同様である。IC のはんだバンプやチップ部品の実装用はんだも S₈ ガスに対する腐食感受性は低く腐食で問題となることはない。IC の外装はエポキシ樹脂であり、S₈ ガスとの反応性はない。一方で、セラミック基板の回路配線パターンを形成する材料は銀が多く採用されている。また、チップ部品の電極などは銀により形成されていることが多い。

銀は貴金属であるため容易に酸化はしない。空気中での放置で、ごく薄い銀の酸化物 (Ag₂O) が生成するのみで、それ以上は酸化されない性質のため、物理的性能や電気的特性の長期安定性が秀でている⁵⁶⁾。しかし、銀は硫黄を含む SO₂、硫化水素 (H₂S)、硫化カルボニル (COS)、二硫化炭素 (CS₂) などの無機化合物ガスに対して腐食感受性があり、特に硫黄より放出される S₈ ガスに対する腐食感受性が高いため、銀は S₈ ガスに曝されると、式(1-1)に示すように硫化銀 (Ag₂S) を生成し腐食する^{54), 57)-59)}。



式(1-1)における、銀と S₈ ガスは直接反応であり、銀は S₈ と接触した瞬間より腐食が始まる。

回路基板の回路パターンを形成する銀は硫黄を含む腐食性ガス、特に S₈ ガスに対する腐食感受性が高いことより、電子機器の回路基板には銀配線パターンを腐食から保護するガラスコートなどの保護膜を形成し、腐食性ガスに曝された場合でも銀配線パターンが腐食することはないように配慮されている。しかし、保護膜に発生したピンホール

や、何らの原因により銀配線の露出部が発生し、 S_8 ガスなどの腐食性ガスに曝された場合、銀配線パターンが腐食する可能性がある。車載電子機器の腐食に対する信頼性検討として、電子機器の腐食寿命の予測（寿命設計）は必須であり、フィールドにおける腐食寿命の予測モデルの構築が必要となる。

従って、車載電子機器の回路基板の腐食に対する課題として、銀配線パターンが腐食断線するまでのフィールドにおける寿命予測モデルの構築が挙げられる。

1.4 従来の研究

1.4.1 銀素材の腐食に関する従来研究

物理的特性が安定している銀は導電性が高く、酸化被膜による接触抵抗影響も少ないことより情報通信機器の電気接点として活用されてきた。情報通信機器は、通常屋内で使用されるため、銀の腐食に関する研究の多くは、屋内放置された環境にある銀の腐食被膜の生成速度や腐食メカニズムが研究対象とされてきた。

(1) 屋内環境を想定した各種ガスによる腐食挙動に関する研究

屋内環境で検出される腐食性ガスとして、 SO_2 、二酸化窒素 (NO_2)、 H_2S 、塩素 (Cl_2)、塩酸 (HCl)、アンモニア (NH_3)、オゾン (O_3)、 COS 、 CS_2 の各ガスが挙げられ、これらの単独ガスや複合ガスを用いた銀の腐食試験が、Rice ら⁶⁰⁾、Franev ら⁵⁷⁾、志賀ら⁶¹⁾によって行われてきた。彼らの実験研究において、屋内環境の調査により見出された腐食性ガスのなかで、銀に対する腐食性の特に高いガスとして H_2S 、 COS などの還元性硫黄ガスが挙げられており、また、その腐食速度は、湿度によって大きく加速されることなどが明らかにされている。しかし、 S_8 ガスなどは屋内環境には、ほとんど存在しないため注目されてこなかった。

(2) 単体硫黄から発生する S_8 ガスによる腐食挙動に関する研究

S_8 ガスに注目し、その腐食挙動の基礎的な特徴を初めて明らかにした研究として、Reager ら⁶²⁾の研究がある。彼らは、円筒容器の底面に固体単体硫黄（硫黄華）をおき、上面側に銀素材試験片を設置して、単体硫黄から放出される S_8 ガスによる銀の腐食挙動を研究した。この結果、 S_8 ガスによる腐食は H_2S ガスの場合と違い、湿度に影響されないことを明らかにした。また、このときの腐食速度は、本質的に銀表面への S_8 ガスの到着速度によって決まることを示した。この速度は、単体硫黄から試験片までの S_8 ガスの拡散によって支配され、円柱容器中で試験した場合は、次の式(1-2)で表される

とし、この式(1-2)により実験結果を説明した。

$$S/t = D \cdot q \frac{C_e}{\ell} \quad (1-2)$$

ここに、Sは時間tの間にS₈ガスが到着する量であり、DはS₈ガスの空気中での拡散係数、qは試験容器の断面積、C_eは単体硫黄の直上のS₈ガスの平衡ガス濃度、ℓは単体硫黄から試験片までの距離である。

式(1-2)は、試験容器中の拡散を一次元拡散モデルで近似したものであるが、実際の拡散は、通常、3次元的なものとなる場合が多い。3次元性を考慮した腐食速度の解析技術は南谷⁵⁴⁾によって研究された。南谷は、3次元のFickの拡散方程式をネットワークのモデルを用いて数値計算することにより、空気で満たされた任意形状の容器の中での単体硫黄から銀へのS₈ガスの流れの解析を可能とし、このときの銀の腐食速度を定量的に求める手法を明らかにした。

(3) ゴムから発生するガスによる腐食挙動に関する研究

上記(2)で述べた研究は、単体硫黄からのS₈ガスによる銀の腐食の研究であったが、エンジンルームではゴムからの発生ガスによる腐食が問題となる。

ゴムからの発生ガスによる銀腐食については、南谷^{51), 63)}と面田ら⁶⁴⁾の研究がある。南谷⁵¹⁾はCR, EPDM, NBRの各ゴムから発生するガスによる腐食実験を行い、単体硫黄による腐食と同様な腐食形態、腐食挙動を示すという結果を得た。また、この銀試験片の腐食速度から逆にゴム表面直上の発生ガス濃度を求める手法を開発し、この手法により求めた発生ガス濃度は、ゴムの種類によって大きく異なることを明らかにした。ここでのガス濃度は、ゴムから発生するガスがS₈に加えてH₂S, COSなどの還元性硫黄ガスを含んでいる可能性があることを考慮して、S₈単独ガスの場合と同じ腐食を生じるような等価なガス濃度として定義してある。

一方、面田ら⁶⁴⁾は、メーカーの異なる三種類のCRゴムによる腐食実験を行い、同じCRゴムであっても、メーカーによって大幅に異なる腐食速度となることを明らかにした。また、湿度を変化させた場合についても腐食実験を行い、腐食速度が湿度に依存しないという結果を得たことから、発生ガスは単体硫黄の場合と同様にS₈ガスが主体であるとした。S₈ガスによる腐食は、前記の式(1-1)で示されるように、本質的にH₂Oを必要としない反応であるのに対して、H₂S, COSなどによる腐食は、湿度環境で生じる銀表面の水膜中でHS⁻を生成し、これが銀を腐食するため湿度依存性を生ずると考察している。

さらに、南谷⁶³⁾は、EPDM ゴムからの放出ガスによる銀腐食の長期にわたる試験を行い式(1-3)に示すように、放出ガス濃度が時間とともに指数関数的に減衰することを明らかにした。すなわち、

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_0 \cdot t) \quad (1-3)$$

ここに、Cはゴムからのガス放出濃度、C₀は初期放出濃度、k₀は減衰定数、tは時間である。

上記の研究の多くは、銀が硫黄を含む腐食性ガスに曝されることにより形成する硫化被膜の生成速度を研究した事例であり、その研究対象の多くは屋内環境を想定した腐食性ガスによる腐食の研究である。電気接点などは腐食膜厚が nm オーダーでも電気接点の接触抵抗は増加するため、研究対象とする腐食膜厚も nm オーダーであった。しかし、車載電子機器の回路基板の銀配線パターンは信頼性を考慮し 10~20μm 前後の膜厚を形成する。車載電子機器の銀導体の膜厚である μm オーダーの腐食研究は見当たらない。また、従来研究は腐食性ガス中に銀を直接曝す試験を行った結果より、腐食挙動とメカニズムを研究した成果である。本研究の対象は筐体構造の車載電子機器の内部に格納された回路基板の銀配線の腐食を対象としており、車載電子機器形態における、回路基板や電子部品の腐食挙動や腐食速度の研究は見当たらない。また、銀の腐食促進試験に好適な試験条件の検討はなく、この促進試験の結果より市場の腐食寿命予測を行うモデルもない。

1.4.2 自動車部品の腐食に関する従来研究

自動車の腐食に纏わる研究は排気ガスより排出される NO_x や SO₂ が大気を汚染して pH5.6 以下の酸性雨となって地表に降ることによる地球環境への影響についての研究が主であった⁶⁵⁾。また、シリンダーとピストンの隙間より漏れ出した燃焼ガスを再度吸気系に戻して再燃焼させる PCV (Positive crankcase ventilation) や⁶⁶⁾、燃焼後の排気ガスの一部を取り込み、吸気系に戻して再燃焼させる EGR(Exhaust gas recirculation)などの手法⁶⁷⁾により排気ガスや燃焼ガスの燃焼効率を高め NO_x や CO_x, HC, SO₂ の排出を低減する技術が実現化されてきた。この PCV や EGR は未燃焼ガスのため、NO_x, CO_x, SO₂ ガスが循環するジョイント部材や排気系部品に採用されるステンレス鋼の耐食性の研究が成されてきた⁶⁸⁾。また、酸性雨や未燃焼ガスに曝された場合の塗装鋼板の耐食性改良も研究されてきた⁴⁴⁾。表 1-3 は自動車の腐食試験の一例である DIN 50018-1.0S⁶⁹⁾に規定される SO₂ ガス腐食試験である。DIN 50018-1.0S

は密閉容器にサンプルを入れ、その内部に濃度 3300ppm の SO₂ ガスを注入し密閉した後、表 1-3 の第一工程の環境で 8 時間、SO₂ ガス環境に曝し、その後に容器を大気開放した後、第二工程として湿潤環境に 16 時間放置する合計 24 時間を 1 サイクルとする試験である。試験はサイクルで管理され DIN 50018 規格の推奨は 15~20 サイクルとなっているが、カーメーカーで評価する場合は 3~5 サイクル程度が多いようである。

上記の腐食試験は自動車の塗装鋼板や機構部品の評価試験であり、電子機器のガス腐食試験として研究された例は見当たらない。

表 1-3 DIN 50018 の SO₂ ガス試験⁶⁹⁾

試験サイクル	試験条件	試験時間
第一工程	SO ₂ : 3300ppm, 40°C, 100%RH	8h
第二工程	容器は大気開放, 23°C, 75%RH max.	16h
全体	上記を1サイクルとする	24h

1.4.3 電子機器、回路基板の腐食に関する従来への検討

電子機器やその回路基板の電気接点などの腐食試験は表 1-4 に示すように JIS C 60068-2-60⁷⁰⁾, IEC 60068-2-60⁷¹⁾に電気・電子-混合ガス流腐食として H₂S, Cl₂, NO₂, SO₂ ガスを各 0.01~0.5ppm としたガスを組み合わせた 2~4 種の混合ガス試験である。同様な試験として ISO 10062⁷²⁾があり H₂S, Cl₂, SO₂ ガスを 0.02~0.5ppm の濃度で単一ガスから 3 種混合ガスとして実施する方法もある。JIS C 60068-2-42,43⁷³⁾は電気・電子-接点及び接続部試験として SO₂ 単一ガス 25ppm のガス試験あるいは、H₂S 単一ガス 12.5ppm としたガス試験規格がある。また、JIS H 8502⁷⁴⁾には、めっきの耐腐食性試験方法として SO₂, H₂S, Cl₂ ガスを 0.1~10ppm の濃度で単一ガスから 3 種混合ガスとして実施する方法もある。上記の腐食試験は屋内外における環境試験であり⁷⁵⁾、自動車のエンジンルーム内部の環境と相関性はない。また、試験するガス濃度が低いため腐食試験としての促進性が乏しく製品開発において重要となる、短時間評価ができない可能性がある。このようなことより、車載電子機器形態で内部の回路基板の腐食を想定したガス腐食試験の腐食試験手法や規格化の研究例は見当たらない。

表 1-4 電子機器，電気接点のガス腐食試験規格⁷⁰⁾⁻⁷⁵⁾

試験規格		ガス種類と濃度 (ppm)				
規格：JIS C 60068-2-60 規格：IEC 60068-2-60 電気・電子-混合ガス流 腐食試験	-	H ₂ S	Cl ₂	NO ₂	SO ₂	温度/湿度
	試験方法1	0.1	-	-	0.5	25°C/75%RH
	試験方法2	0.01	0.01	0.2	-	30°C/70%RH
	試験方法3	0.1	0.02	0.2	-	30°C/75%RH
	試験方法4	0.01	0.01	0.2	0.2	25°C/75%RH
規格：ISO 10062 低濃度の汚染ガスによる腐 食試験	試験方法A	-	-	-	0.5	25°C/75%RH
	試験方法B	0.1				
	試験方法C	0.1			0.5	
	試験方法D	0.1	0.02		0.5	
規格：JIS C 60068-2-42, 43 電気・電子-接点及び接続部 試験	SO ₂ 試験	-	-	-	25	25°C/75%RH
	H ₂ S試験	12.5	-	-	-	
規格：JIS H 8502 めっきの耐腐食性試験方法	SO ₂ 試験	-	-	-	0.5or10	40°C/80%RH
	H ₂ S試験	0.1or3	-	-	-	
	Cl ₂ 試験	-	0.02or0.1	-	-	
	混合ガス	0.1	-	-	0.5	

1.4.4 回路基板材料の腐食に関する従来への検討

セラミック基板の回路配線パターン部材には電気的特性の安定性と、長期信頼性の観点より銀が選定された。しかし、硫黄を含む腐食性ガスにより銀は腐食するため、銀にパラジウム(Pd)や金(Au)、白金(Pt)を配合し、銀の焼成過程において合金化することで耐腐食性を改善してきた。銀が腐食しないためには、銀に対して金を70%、白金なら60%以上とする合金なら腐食しないことが研究されているが⁷⁶⁾、高価となり現実的ではない。銀/パラジウムは合金比率として、銀を60~80wt%として残部をパラジウムとした合金は耐腐食性が優れており、電子機器の回路配線材料の他にも電話交換機や可変抵抗の接点部材に用いられていた⁷⁷⁾⁻⁸¹⁾。

しかし、2000年代に法令化された鉛はんだの規制に伴い、銀/パラジウムの合金膜は使われなくなり、ほとんどが銀の配線パターンに変更された。これは、銀/パラジウムの合金膜はポーラスなため、その合金膜に鉛フリーはんだを塗布しリフローした後、その合金膜のほとんどは鉛フリーはんだに拡散してしまうためである。

このような背景のため、銀が回路基板の回路配線パターン部材に用いられるようになり、銀配線パターンの腐食防止として、銀配線パターンが外気に露出することがないよ

うにガラスや樹脂で保護膜を形成している^{29), 37)}。しかし、何らかの原因により銀配線パターンの一部が露出したり、ピンホールが発生した場合に、S₈ガスなどの腐食性ガスに曝されることによる腐食の懸念がある。銀部材を改良し、耐腐食性を改善する研究は過去より行われてきたが、配線材料として不適當だったり、価格が高騰するなどにより普及することはなかった。このような経緯より、硫黄を含む腐食性ガスに対する感受性の低い回路基板の配線部材の研究は見当たらない。また、腐食性ガスから保護するための電子機器構造の研究もなく、回路基板の防食方法の研究も見当たらない。

1.5 本研究の目的

本研究は、自動車のエンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極が、銀に対して腐食感受性の高いゴムダクトから放出される S₈ ガスにより硫黄腐食する現象を対象に、製品開発における腐食環境分析技術、腐食促進試験技術、フィールドにおける腐食寿命予測モデルの構築、電子機器の防食技術について研究し、これを系統化することにより硫黄腐食に対する信頼性設計技術を確立することにある。

(1)エンジンルーム内部の硫黄ガスの分析技術

車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食に対する信頼性検討として、エンジンルーム内部の環境調査手法を検討する。特に、硫黄加硫されたゴムダクトなどから放出される、銀に対して腐食感受性の高い S₈ ガスの検出方法を検討する。このことより、エンジンルーム内部の硫黄腐食環境の分析手法を提案する。

(2)車載電子機器の硫黄腐食促進試験技術

回路配線パターンを銀により形成した回路基板を内包した、電子機器形態で実施する硫黄腐食促進試験の仕様を検討し、その結果をもとに硫黄腐食促進試験の仕様を提案する。このことより、電子機器形態で実施する硫黄腐食促進試験方法を提案し、製品の短期間評価を実現する。

(3)回路基板保護用シリコーンゲルが硫黄腐食に与える影響の究明

車載電子機器内部のボンディングワイヤーや電子部品を、水滴や異物からの保護膜として、シリコーンゲルを電子機器内部に充填している。電子機器内部に拡散した S₈ ガスなどの腐食性ガスが、ガス透過性の高いシリコーンゲルを透過し回路基板の銀配線パターンの腐食速度に与える促進性を検討する。このことより、シリコーンゲルが回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食速度に与える影響を明らかにする。

(4)フィールドにおける車載電子機器の寿命予測モデルの構築

エンジンルーム内部に装着された車載電子機器の回路基板の銀配線パターンが腐食し、電子機器が誤動作するまでの寿命予測モデルを検討する。このモデルは車種やエンジンの固有差、運転状態によるばらつき、および、ゴムダクトの硫黄濃度ばらつきなどの初期的な実車環境を調査した結果と、上記(2)による電子機器単体での硫黄腐食促進試験結果をもとに、フィールドにおける腐食寿命の予測モデルを構築する。

(5)車載電子機器の防食技術の開発

電子機器の回路基板の銀配線パターンの硫黄腐食に対する信頼性向上を目的にした防食方法を検討する。 S_8 ガスなどの腐食性ガスはシリコンをガス透過することにより電子機器内部の銀配線パターンを腐食させるため、シリコンのガス透過性を低減させる手法として、シリコンに金属粉を配合したガストラップシリコンを車載電子機器で検討した。このことより、電子機器内部に S_8 ガスなどの腐食性ガスのガス透過性を低減したシリコン部材を開発する。

1.6 論文の構成

本論文は全 7 章から構成される。各章と各章ごとの関係図を図 1-7 に示す。

第 1 章序論では、自動車のエレクトロニクス化の経緯、電子制御燃料噴射システムの概要、車載電子機器の構造と回路基板の構造、車載電子機器における腐食課題の概要、従来の研究、本研究の目的、論文の構成について述べる。

第 2 章では、エンジンルーム内部の環境分析手法の検討として、ガス分析手法を検討する。特に、硫黄加硫されたゴムダクトやゴムホースより放出される S_8 ガスを検出するためのガス分析手法を検討した。この結果より、エンジンルーム内部の腐食性ガスを検出するガス分析方法を提案する。

第 3 章では、エンジンルーム内部に装着された電子機器内部の銀配線パターンが SO_2 , H_2S , S_8 ガスなどの腐食性ガスに曝された場合を想定し、電子機器形態で実施する促進性の高い硫黄腐食試験方法を検討する。電子機器内部に設置された回路基板の銀配線パターンの腐食速度と、直接腐食性ガスに回路基板を曝した場合の腐食速度を比較検証した結果より、促進性の高い硫黄腐食試験方法を提案する。

第 4 章では、エンジンルーム内部に設置される電子機器の回路基板やボンディングワイヤーの保護として、電子機器内部に充填されるシリコンゲルが回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食速度に与える影響を検討する。

第 5 章では、フィールドにおける、車載電子機器の回路基板の銀配線パターンの硫黄腐食の寿命予測モデルを検討する。実車の環境調査結果と、第 3 章で提案した電子機器単体で実施した硫黄腐食促進試験結果より、回路基板の銀配線パターンが全腐食するまでの腐食寿命を予測するモデルを構築する。さらに、寿命予測の計算結果と、実車に装着した腐食センサーの腐食量の実測値との比較検証を行うことにより、寿命予測モデルを開発する。

第 6 章では、車載電子機器の防食手法として、ガス透過性を低減させるシリコーン部材を検討する。シリコーンのガス透過性の低減方法として、シリコーンに金属粉を配合したシリコーンを開発し、 S_8 ガス試験により、その防食効果を明らかにする。

第 7 章では、本研究成果の製品への適用状況を説明し、第 8 章では、本研究の総括を行う。

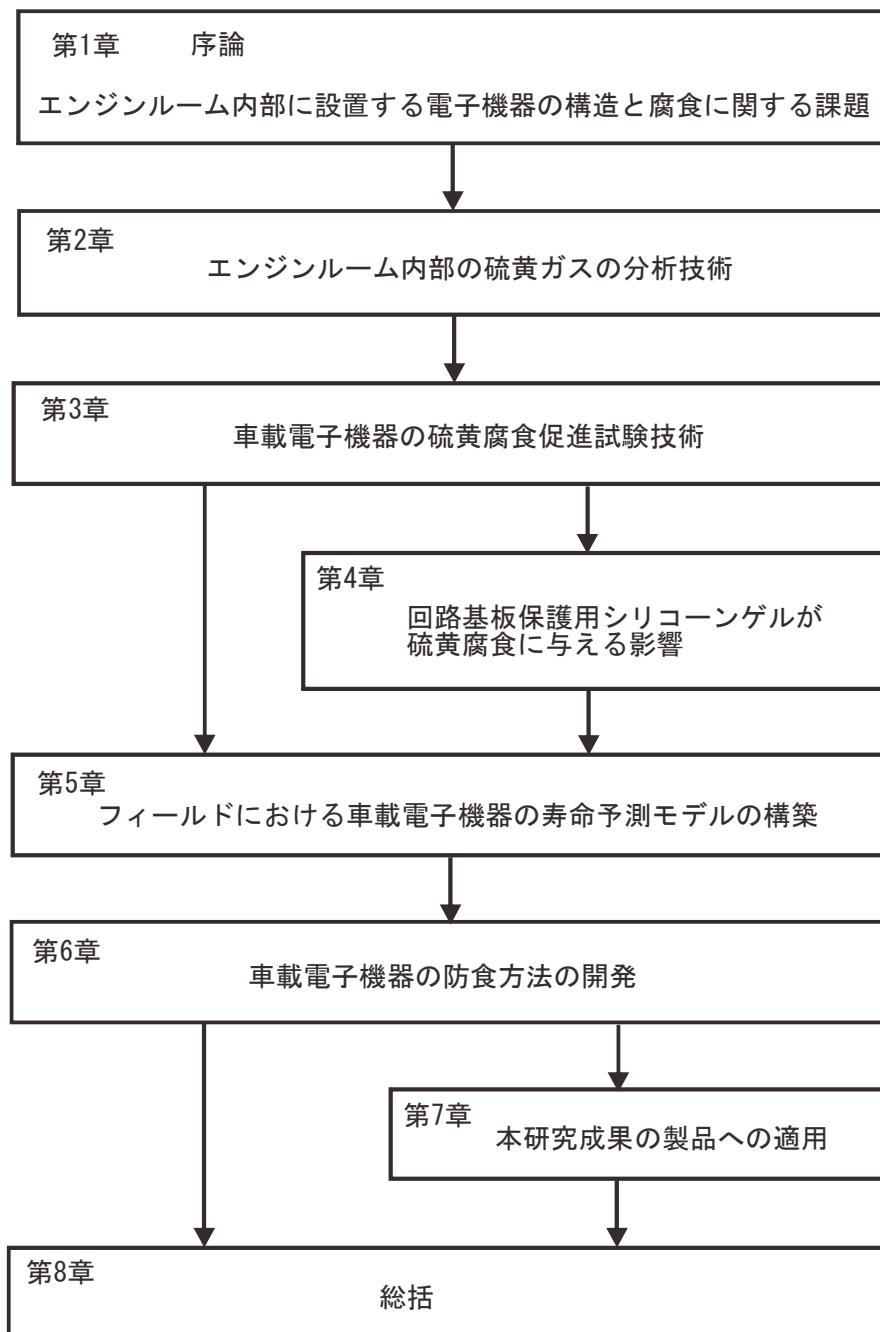


図 1-7 本論文の構成

1.7 参考文献

- 1) 太田実監修, “自動車用センサ”, p13, 山海堂, (2000).
- 2) K.Miyamoto, K.Matsumura, Jyohou-shori,36,9,p.865(1995).
- 3) M.Imada, K.Komori, Keisoku to seigyo,53,8,p.702(2014).
- 4) H.Ishikawa, S.Igarashi, M.Yamada and S.Shimada, DenkironE,126,8,p.381(2006).
- 5) Y.Moriyoshi, J.Hashimoto, Y. Kobayashi,“Nihon-nenshou-gakai-shi”56,178.p.298(2014).
- 6) M.Asano, Keisoku to seigyo,41,1,p.22(2002).
- 7) 笹山隆生監修, 自動車エレクトロニクス, p.6, 山海堂, (1997).
- 8) 加藤光治監修, カーエレクトロニクス, p.12, 日経 BP 社, (2010).
- 9) S.Takahashi, T.Sekozawa, M.Shioya and M.Ohnari, keisoku-jidouseigyo,29,6,p.694(1993).
- 10) 中島泰夫, 村中重雄編著, “新・自動車ガソリンエンジン”, p.41,山海堂 (1994).
- 11) K.Ikeda, R.Kabeya, JIEP,13,5,p.292(2010).
- 12) M.Toyonaga, Jitsumu-hyoumen-gijyutsu,35,11,p.20(1988).
- 13) 田中裕章, 高木清, 高橋邦明, 川口邦雄編集, “プリント配線板入門”, p.21, 日刊工業新聞社(2006).
- 14) K.Katou, JIEP,19,5,p.289(2016).
- 15) 本田進, 高見沢裕, 堀野直治共著, “高密度実装技術への挑戦”, p.43, 工業調査会(1994).
- 16) 塚田裕, 青木正光編著, “電子部品の実装技術ノート”, p.26, 日刊工業新聞社(2010).
- 17) 米本宣司, 杉浦慎一, 若林優祐幸, 安原孝文 他, “エンジン制御 ECU’05 標準モデルの開発”, 富士通テック技報, 23, 2, p.8(2005).
- 18) 菅沼克昭, “はじめてのはんだ付け技術”, p.14, 工業調査会(2002).
- 19) 濱田正和編著, “マイクロソルダリング”, p.2, 日刊工業新聞社(1999).
- 20) M.Arima, JIEP,13,5,p.396(2010).
- 21) S.Inagaki, Nihon gomu kyokai-shi, 79, 8, p.30(2006).
- 22) 後藤大輔, 成井讓司, 新穂貴史, 大槻高幹, “環境にやさしい部分コーティン

- グ技術の開発”, 29, 1, p.23(2011).
- 23) A.Kamiya, JIEP,13,5,p.334(2010).
- 24) T.Nomura, Hyoumen-gijyutsu,67,12,p.628(2016).
- 25) K.Kwahashi, M.Sugimoto, Keisoku to seigyō,40,12,p.848,(2001).
- 26) 大塚寛治, 宇佐美保, “半導体パッケージ工学”, p.297, 日経 BP 社(1997).
- 27) 石川聖編, “半導体アセンブリ技術と高信頼性化・全自動化”, p.141, 応用技術出版(1989).
- 28) H.Hozoji, JIEP,15,5,p.374(2012).
- 29) ハイブリッドマイクロエレクトロニクス協会 編, “ハイブリッドマイクロエレクトロニクス ハンドブック”, p.42, 工業調査会(1987).
- 30) S.Nishigaki, JIEP,1,3,p.201(1998).
- 31) 山本孝監修, “LTCC の技術と応用”, p.3, シーエムシー出版(2005).
- 32) 小林吉伸, “LTCC 基板の製造技術とトラブル対策”, p.3, サイエンス&テクノロジー(2006).
- 33) B.E.Taylor, S.Araki, IMC proceedings,p.177, Tokyo(1988).
- 34) H.Koji, H.Hara, M.Tsuchiya, Y.Yamamoto at el., ECTC, Proceedings,(1992).
- 35) T.R.Allington, L.H.Slack, N.Nishii, J.F.Henderson at el., IMC Proceedings, p.40(1984).
- 36) O.Abe, JIEP,6,1,p.102(2003).
- 37) 杉下信行, “HIC ペースト材料と印刷・焼成技術”, p.27, 日本科学情報(1989).
- 38) 小野義昭編著, “シリコーン”, p.119, 化学工業日報社(2003).
- 39) 保川彰夫, “新材料力学”, p.132, プレデアス出版(2015).
- 40) 三好俊郎, 白鳥正樹, 尾田十八, 辻裕一, 千強, 共著, “大学基礎 新版 材料力学”, p.33 (2011).
- 41) 須賀唯知編著, “鉛フリーはんだ技術”, p.1, 日刊工業新聞社(2000).
- 42) 酒井秀久, 森宗克文, 米本宣司, “はんだ接合部熱疲労寿命予測技術への取り組み”, 富士通テン技報, 27, 1, p.40(2009).
- 43) S.Fujita, H.Kajiyama, Zairyō-to-Kankyō,50,3,p.115(2001).
- 44) K.Aoshima, H.Saito, M.Osawa, Zairyō-to-Kankyō,67,1,p.33(2018).
- 45) K.Kanamaru, K.Kato, K.Arai and S.Usuda, Zairyō-to-

- Kankyo,44,11,p.612(1995).
- 46) Y.Murakami, H.Aihara, JSEM,55,519,p.3571(1989).
 - 47) 小松公栄, 山下晋三, “ゴム・エラストマー活用ノート”, p.20, 工業調査会 (1999).
 - 48) 金子秀夫, “応用ゴム化学 12 講”, p.241, 大成社(1977).
 - 49) 渡邊隆, 平田靖, “ゴム用添加剤活用技術”, p.37, 工業調査会(2000).
 - 50) 日本ゴム協会編, “新版 ゴム技術の基礎”, p.363, 日本ゴム協会(2002).
 - 51) M.Rintaro, Zairyo-to-Kankyo,57,2,p.96(2008).
 - 52) 金子秀夫, “応用ゴム物性論 16 講”, p.266, 日本ゴム協会(1968).
 - 53) Ed. by W. N. Tuller, “The Sulphur Data Book”, p.26, McGraw-Hill Book Co. (1954).
 - 54) M.Rintaro, Zairyo-to-Kankyo,56,6,p.265(2007).
 - 55) T.Harusue, H.Ontsuka and Y.Ohtake,Nihon-gomu-kyoukai-shi,83,1,p.22(2010).
 - 56) 下平三郎, “腐食・防食の材料科学”, p.303, アグネ技術センター(2000).
 - 57) J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,129,p.33(1982).
 - 58) J.P.Franey, G.W.Kammlott and T.E.Graedel, Corros.Sci.,25,p.133(1985).
 - 59) 腐食防食協会編, “電子機器部品の腐食・防食 Q&A”, p.58, 丸善(2006).
 - 60) D.W.Rice, P.Peterson, E.B.Rigby, P.B.Phipps, et al, J.Electrochem.Soc.,128,p.275(1981).
 - 61) 志賀章二, 柴田宣行, 須田英男, 松田晃, 古河電工時報, 76, p.3(1985).
 - 62) B.T.Reagor and J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,128,p.701(1981).
 - 63) R.Minamitani,Journal of the Society of Material Science Japan,57,p.1114(2008).
 - 64) M.Omota, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-kankyo,57,p.358(2008).
 - 65) 腐食防食協会編, “金属の腐食・防食 Q&A”, p.30, 丸善 (2000) .
 - 66) M.Ishimaru, F.Itoh, K.Minami and S.Satoh, Sekiyu-gakai-shi,10,10,p.819(1967).
 - 67) F.Harashima, S.Washino, Keisoku to seigyo,25,11,p.1023(1986).

- 68) 井上宣治, 菊池正夫, “自動車排気系ステンレス鋼の現状と今後の展望”, 新日鉄技報, 378, p.55(2003).
- 69) DIN 50018:1997-06,Sulfur dioxide corrosion testing in a saturated atmosphere,Deutsche Industrie Normen(1997).
- 70) JIS C 60068-2-60, 環境試験方法-電気・電子-混合ガス流腐食試験(1999).
- 71) IEC 60068-2-60, Environmental testing – Part2 : Tests – Test Ke : Flowing mixed gas corrosion test(2015).
- 72) ISO 10062, Corrosion tests in artificial atmosphere at very low concentration of polluting gas(2006).
- 73) JIS C60068-2-42,43, 環境試験方法-電気・電子-接点及び接続部試験(1993).
- 74) JIS H8502, めっきの耐腐食性試験方法(1999).
- 75) S. Haraguchi, S.Ida, Zairyo-to-Kankyo,49,11,p.655(2000).
- 76) 本郷成人監修, “貴金属の科学”, p.34(2001).
- 77) C. A. Haque, M. Antler, Corrosion science, 22,10,p.939(1982).
- 78) E. S. Sproles,Jr., S. P. Sharma, IEEE,6,3,p.343(1983).
- 79) T.Handa, Y.Miyata, Zairyo-to-Kankyo,49,11,p.649(2000).
- 80) 松村弘, 川崎市雄, “沖電気時報”, 59, 31, 3, p.19(1974).
- 81) 腐食防食協会編, “材料環境学入門”, p.116(1999).

第2章 エンジンルーム内部の硫黄ガスの分析技術

2.1 序論

本章では、エンジンルーム内部の腐食性ガスのガス分析方法の検討として、車載電子機器の回路基板の回路配線材料である銀に対して、腐食感受性が高いとされる硫黄を含む腐食性ガスを検出する手法を検討する。特に、まだ検出手法が確立されていない硫黄加硫されたゴム部品などから放出される単体硫黄ガス (S_8 ガス) の検出手法を検討した結果を報告する。

2.2 ガス分析方法

2.2.1 エンジンルーム内部の腐食性ガスと本研究の分析対象

エンジンルーム内部で発生するガスを説明する。(1)排気ガスは、窒素酸化物 (NO_x)、炭素酸化物 (CO_x)、炭化水素 (HC)、微量な二酸化硫黄 (SO_2) が主成分とされる^{1),2)}。排気ガスは大気に放出されるために、エンジンルーム内部に侵入しても、空気により希釈され、そのガス濃度が低下するため構成部品が異常な腐食状態となることはない。(2)PCV (Positive crankcase ventilation) や EGR (Positive crankcase ventilation) などはエンジンの未燃焼ガスで^{3),4)}、排気ガスと同様な NO_x 、 CO_x 、HC、微量な SO_2 が主成分である。これらの未燃焼ガスはエンジン内部で完全燃焼まで循環し続け、外部へのガス漏れには十分な配慮がなされているため、直接未燃焼ガスがエンジンルーム内部に漏れ出すことはない。(3)エンジンルーム内部に装着される硫黄加硫されたゴム部品より放出される S_8 ガスである。ゴム部品には架橋剤として硫黄が用いられ、硫黄の添加量が過多の場合、架橋に寄与しない遊離硫黄がゴム分子中を漂う。この遊離硫黄がゴム表面に析出し、その昇華ガスとして単体硫黄ガス (S_8) を放出する⁵⁾⁻⁷⁾。(4) 大気中に含まれる NO_x 、 SO_2 、硫化水素 (H_2S)、塩素 (Cl_2) などの混合ガスである。それぞれの濃度は ppm オーダー以下であるが、混合ガスとなることで金属材料に対する腐食促進性が高くなる⁸⁾。

一方、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板は、銀による回路配線パターンや、電子部品の電極に銀が用いられている。銀は硫黄を含む腐食性ガス (SO_2 、 H_2S 、硫化カルボニル (COS)、二硫化炭素 (CS_2)、 S_8)、特に S_8 ガスは銀に対して、高い腐食感受性があることが周知である^{9), 10)}。エンジンルーム内部で発生するガスで、硫黄を含む腐食性ガス以外に発生する CO_x 、HC ガスは銀に対する腐食感受性はない。

NO_x, Cl₂ ガスは銀に対して、単体ガスでの腐食感受性は低い。H₂S ガスとの混合ガスは銀の腐食速度を促進する効果があるとされるが、腐食感受性は S₈ ガスより低いとされる⁸⁾。

従って、本研究の目的は、自動車のエンジンルーム内に発生する硫黄を含む腐食性ガスの分析手法の検討として、特に銀に対する腐食感受性の高い S₈ ガスの検出手法の検討結果より、エンジンルーム内部の環境調査手法を提案することにある。

2.2.2 各種ガス分析方法

表 2-1 に主要なガス分析手法と、その特徴を示す。ガスを採取し容積変化、重量変化や燃焼などの化学反応を利用した化学分析¹¹⁾⁻¹⁴⁾は、JIS K 0103 に排気ガスや大気中の硫酸化物 (SO₂, SO₃) の分析方法として規定されている¹⁵⁾。H₂S のガス分析は、JIS K 0108 に規定されているが¹⁶⁾、S₈, COS, CS₂ のガス分析手法は JIS に規定がない。

ガスの密度、熱伝導率などを測定することでガス分析する物理分析法、ガスの光学的特性を利用したガス分析手法は¹⁷⁾特殊用途であり、ガス分析手法として普及していない。

ガス検知管などでガス分析を行う簡易分析は産業全般で利用されている¹⁸⁾。ガス検知管は JIS K 0804 に規定されており¹⁹⁾、ガス検知管は 100 種類以上ものガスを対象とした種類から選択できる。SO₂, H₂S, COS, CS₂ ガスを検出するガス検知管も市販

表 2-1 ガス分析手法と、その特徴¹¹⁾⁻²⁸⁾

手法	分析方法	特徴	適用例	
化学分析	・ 吸収分析法及び燃焼分析法 ・ 滴法および重量法 ・ 吸着ガス分析法など	ガスを吸収材に吸収し、容積変化や重量変化を確認、試薬との反応により容積確認する手法など	・ 専門知識と技能が必要 ・ ガスは既知であることが前提	・ 火山ガス ・ 公害ガス
物理分析法	ガスの密度、熱伝導率、粘度などの物理的性質を利用	ガスの主成分検出用で、微量ガス検出には向かない	・ 環境分析	
光学的分析法	ガスに光学エネルギーを照射し、分光によりガス分析	赤外線吸収スペクトルは機器分析として利用分野が拡大	・ 環境分析	
簡易分析	ガス検知管にガスを吸引し、検知管の変色によりガス濃度を検出	・ 取り扱いが容易 ・ ガスは既知であることが前提	・ 産業用 ・ 環境分析	
機器分析	GC-MS分析	GCカラムでガスを分離させ、その分離ガスをイオン化させて質量スペクトルを観察	・ 定性ガス分析が可能 ・ ppbオーダーの定量分析が可能 ・ 極性ガスは検出感度低下	・ 水道 ・ 環境分析
	HPLC分析	ガスを吸収した溶媒をHPLCカラムにより定性、定量分析	・ ほとんどの高分子を検出 ・ ガス極性に依存しない	・ 食品 ・ 環境分析

されている。しかし、 S_8 を検出できるガス検知管は市販されていない。簡易環境測定手法として、近年は半導体式ガスセンサーや、水晶振動子を利用した腐食センサー、光学的手法によるガスセンサーも実用化されている¹⁸⁾。これらの簡易測定手法は、まだ研究途中であり課題も多い。

さらに、機器分析として GC-MS(Gas chromatography - Mass spectrometry)分析²⁰⁾、HPLC (High performance liquid chromatography) 分析²¹⁾などの質量分析 (Mass spectrometry) がある。これらの機器分析は、多成分系の混合ガスを成分ごとに分離し、ガス成分を構成する有機化合物の同定が行えることと、その同定はコンピュータのソフトウェアにより短時間で行えることにより汎用化が進んだ^{22), 23)}。HPLC 分析も GC-MS 分析と同様にガスの定性分析が可能であることと、ほとんどの高分子を高精度で検出できる特徴を有する²²⁾。上記した、各種ガス分析手法において、ガスの定性分析方法として普及している GC-MS 分析、HPLC 分析について、それぞれの分析の原理と特徴および、硫黄を含む腐食性ガス検出手法への適用性を以下に記す。

(1)ガスクロマトグラフィー(GC-MS)

JIS K 0114 の通則²⁴⁾に規定される GC-MS 分析は質量分析器と結合したことにより大きな進化を遂げた。図 2-1 に GC-MS 分析装置の構成を示す。GC-MS 分析の特徴は、定性分析が可能なことである。空気を含む環境のほとんどのガス成分は単一ガスではなく多成分系であるが、GC-MS 分析は未知のガス成分の組成を分析できる分析装置であり、分析時間も短時間で済むことより、多くの研究機関や企業の環境分析装置に採用された。分析精度も ppm~ppb オーダーで高分解能であるため、水道の不純物分析の公定法として規定されている。

GC-MS 分析は、ガスを成分ごとに分離する GC (Gas chromatograph) と、GC カ

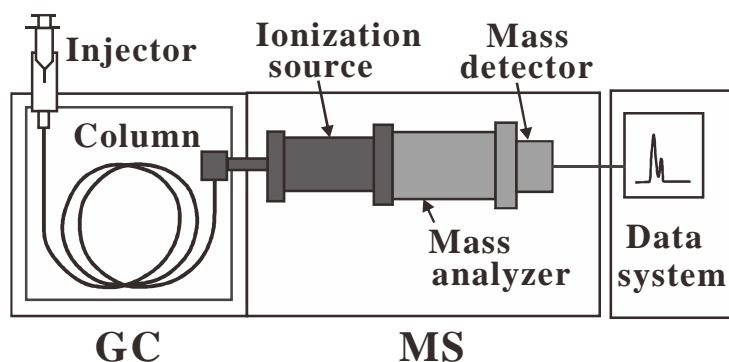


図 2-1 GC-MS 分析装置の構成²⁴⁾⁻²⁵⁾

ラムにより分離されたガス成分の質量スペクトルにより、ガスの特定(定性)を行うMS(Mass spectrometry)により成る。さらに、標準ガスとの比較によるガス濃度(定量)分析も同時におこなうことができる。GC-MS分析は分析対象となるサンプリングしたガスをGCのカラムの注入口よりHeなどのキャリアガスとともに、移動相としてカラムに注入する。カラムはガスを成分ごとに分離する分離管であり、カラム内をガスが通過する際に、単一物質ごとに、その移動速度が異なることを利用して多成分のガスを分離するメカニズムである。分離したガスは、分離された単一ガスごとに時間差を以ってカラムより排出される。カラムより成分ごとに分離したガスは質量分析計に導入されて、ガスの質量を測定し、物質の定性分析と定量分析を行う。質量分析計に導入されたガスは、イオン化され、質量数(m/z)に応じたマススペクトル(Mass spectrum)として、TIC(Total ion chromatogram)が検出される。

GC-MS分析装置による硫黄を含む腐食性ガスの分析は、文献などによるとSO₂、H₂S、COS、CS₂ガスは検出可能であることが報告されている²⁵⁾。S₈ガスはGC-MS装置のライブラリーにS₈ガスのパターンが登録されているが、GC-MS分析によるS₈ガス検出の研究報告はない。

(2)高速液体クロマトグラフ(HPLC)

JIS K 0124の通則²⁶⁾に規定されるHPLC(High performance liquid chromatography)も未知のガス組成を知る手法として利用されている。図2-2に構成を示すHPLC分析装置は多成分のガスをHPLCカラムにより成分分離を行い、得られたHPLCスペクトルより物質の特定を行う。その濃度は標準物質による検量線を作成して定量分析を行う手法である。GC-MS分析は工業用の環境分析として用いられるケースが多いが、HPLC分析は分析対象が液体に溶解するなら、分析対象に制限がない特徴より、食品業界や高分子材料の分析、合成化学業界などで用いられてきた。HPLCカラ

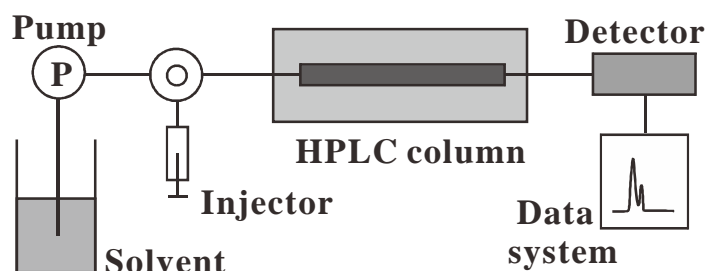


図 2-2 HPLC 分析装置の構成²⁶⁾⁻²⁸⁾

ムによるガス分離は、溶媒に吸収させたガスをポンプで加圧された移動相とともに HPLC カラムに注入することで、移動相とカラム内部の固定相物質との間に作用する物理的な相互力より行われる²⁷⁾。

以上の HPLC 分析の特徴より、硫黄を含む腐食性ガスを溶媒に吸収させ分析する手法は可能である。ただし、自動車用の環境調査方法として SO₂, H₂S, COS, CS₂, S₈ ガス検出が検討された報告はない。ゴム部品の遊離硫黄の定量分析に HPLC 分析を検討した報告²⁸⁾はあるが、S₈ ガス分析手法の研究報告はない。

2.2.3 エンジンルーム内部の環境調査方法の選定

電子機器の回路基板の回路配線パターンや電子部品の電極に使用されている銀は硫黄を含む腐食性ガスにより腐食するが、銀の腐食感受性はガス種により異なる。表 2-2 に硫黄を含む腐食性ガスの特徴と、銀に対する腐食感受性を示す。表 2-2 によると H₂S, S₈ ガスが銀に対する腐食感受性が高いため H₂S, S₈ ガスを感度よく検出できるガス分析手法が重要である。

HPLC 分析は高範囲の分子量を測定でき、ガスの極性影響を受けにくいことより、分析感度が腐食性ガスのガス極性や分子量の影響で低下するような問題はない。しかし、GC-MS 分析のカラムは、ガスの極性や分子量がガスの分離性に影響する。GC-MS 分析は分子量が大きい化合物の場合、分析感度が低下し、さらに極性ガスの検出感度が低下する傾向にある。検出対象とする硫黄を含む腐食性ガスは、最も分子量が大きい S₈ ガスでも 256 であり、分析できる分子量が 1000 程度の GC-MS 分析で十分に検出可能と推定される。また、極性ガスである SO₂, H₂S, CS₂ ガスも GC-MS 分析装置での検出はカラムの選択等で対応できるためガス分析に支障はない。従って、エンジンルーム

表 2-2 硫黄を含む腐食性ガスの特徴と銀に対する腐食感受性^{9), 10)}

	分子量 (g/mol)	密度 (g/cm ³)	沸点 (°C)	融点 (°C)	銀に対する 腐食感受性	極性
SO ₂	64.066	1.4	-10.02	-73.15	低	極性
H ₂ S	34.1	1.19	-60	-85	高	極性
CS ₂	76.13	1.27	46.25	-111.5	低	極性
COS	60.07	2.11	-50.2	データなし	低	無極性
S ₈	256.52	2.07	159	119	高	無極性

内部のガス分析手法として、ガスを直接採取しガス分析できる作業性と、ガス分析手法として実績ある GC-MS 分析と、高感度の HPLC 分析により S₈ ガス検出を検討する。

2.3 ガス分析結果

2.3.1 GC-MS 分析による実車の各部ガス分析結果

(1) 実験サンプルと実験方法

実車を 3 台、準備し GC-MS 分析でガス分析した。

(Car A) 5.4L V8 エンジン, バン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM
(thylene propylene diene monomer))

(Car B) 4.6L V8 エンジン, セダン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM

(Car C) 2.3L V6 エンジン, スポーツセダン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM

上記の 3 台の車両を、図 2-3 に示す運転パターンにより各部のガスを採取した。各車両はエンジン始動後に走行した後に高速走行で 1 時間以上の高速巡行状態で走行しエンジンを十分に稼働させた。高速走行を終了した後、アイドル状態のままで排気ガスと PCV ガスを GC-MS 分析用のサンプリングバックに採取した。その後、エンジンを停止し、ゴムダクトがエンジンからの熱伝導により温度が上昇した後にゴムダクト内部の雰囲気ガスをサンプリングバックに採取した。なお、S₈ ガスの発生源と推定されるゴムダクトから S₈ ガスが放出されることをあらかじめ確認するため、事前に簡易的な腐食試験を実施した。ゴムダクト単品を準備し (図 2-4(a)), ゴムダクト内部に回路基板を挿入しラッピングした後に (図 2-4(b)) 90°C, 96 時間放置した。図 2-4(C) は試験前の回路基板の外観で、銀の露出部は銀白色であったが、図 2-4(d) に示すように試験後は黄色く変色し、部分的に黒色の腐食物が生成していた。このことより、準備した EPDM のゴムダクトは銀を腐食させるガスを放出するゴムダクトであることを確認した。

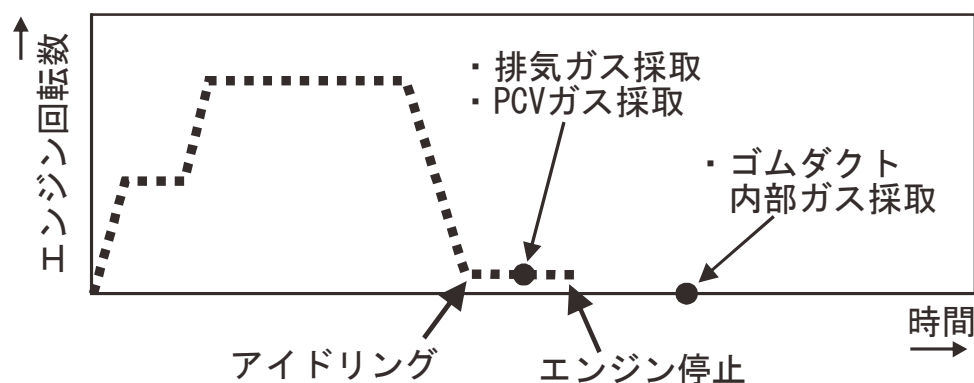


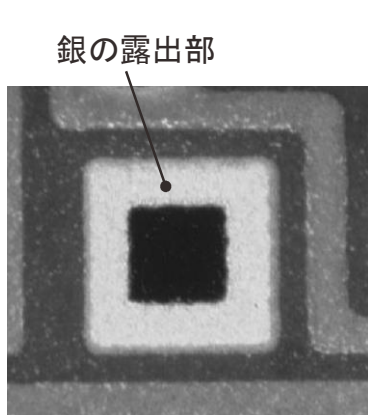
図 2-3 運転パターンとガス採取時期



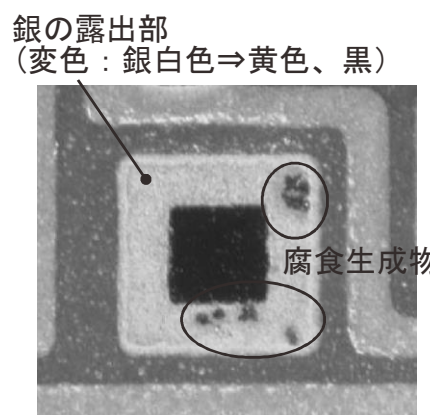
(a) Car A のゴムダクト



(b) ゴムダクト内部に基板を挿入しラップ包装



(c) 初期の基板の Ag 露出部外観



(d) 90°C, 96h 放置後の Ag 露出部外観

図 2-4 ゴムダクトによる回路基板の銀配線パターンの腐食確認

(2)GC-MS 分析による実車でのガス分析方法

排気ガスは、自動車の排気管にシリコンチューブを挿入し、SKCエアチェックサンプリングポンプ (SKC モデル#224-PCXR4) で図 2-5(a)に示すサンプリングバックにガスを 5L 捕集した。エンジン燃焼ガスは、アイドリング時に PCV ホースより 5L の PCV ガスを採取した。なお、2.3.1 項の(Car A)の車はエンジンがアイドルにおいて PCV 内部は負圧となりガス採取できなかった。エンジンルーム内部のゴム部品から放出されるガスの採取はゴムダクトに孔を設け、ゴムダクト内部の雰囲気ガスをサンプリングバックに 5L 採取した。図 2-5(b)はゴムダクト内部雰囲気ガスのサンプリングバックへの採取方法である。

GC-MS 分析装置は Agilent 6890 GC システムとした。GC-MS 分析前に、捕集したガスの状態をガス採取時と同様にするため、サンプリングバックを 80°C の恒温槽に入

れ、ガスの温度を安定化させた。ガス温度が安定した後、電子イオン化モードで最大感度になるように調整された 5972 MS 検出器の GC に 10 cc 分を手動によりカラムに注入した。使用したカラムは RTX-5 で、60m×0.32mm×3.0 μ m のフィルムカラムを使用して必要なクロマトグラフィー分離を実施した。なお、ガス採取してから GC-MS 分析を開始するまでは 24 時間以内で実施した。

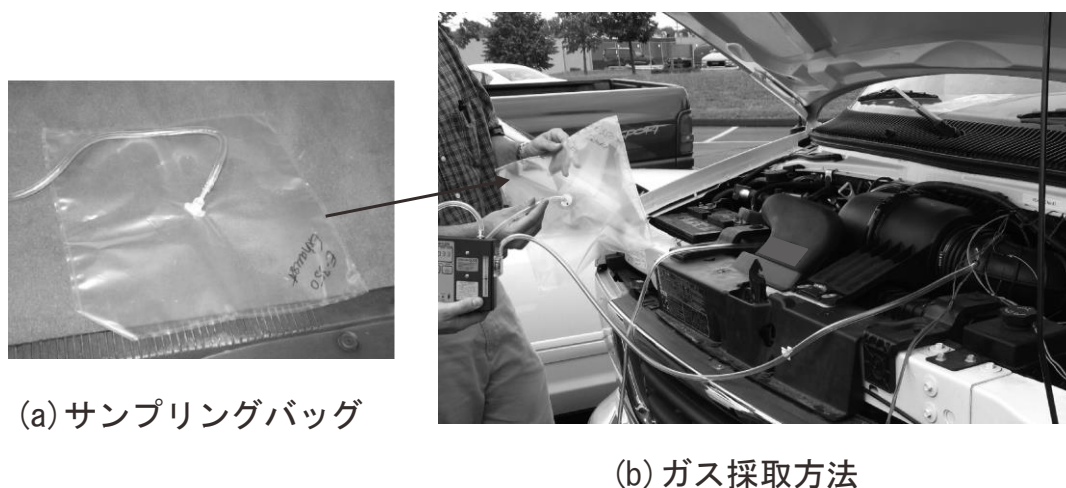


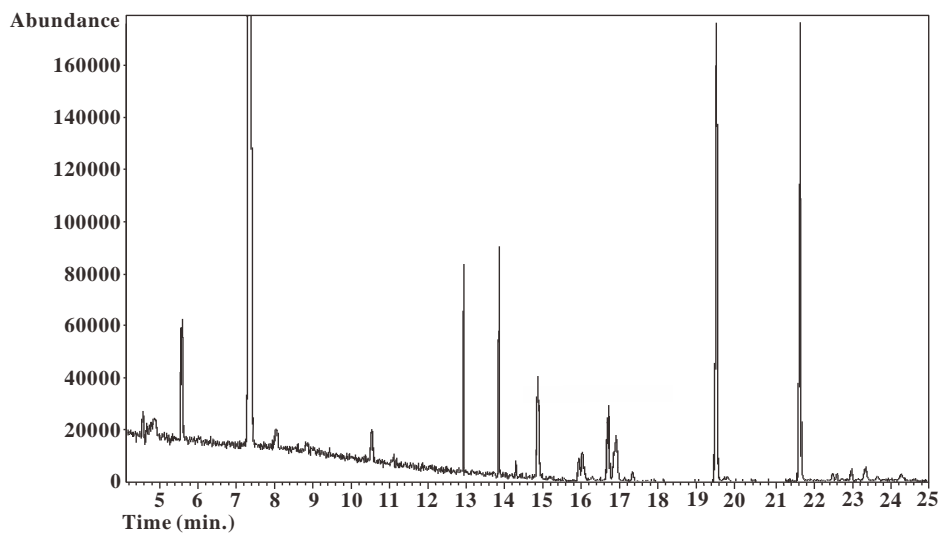
図 2-5 実車からのガス採取方法

(3)実車の GC-MS 分析結果

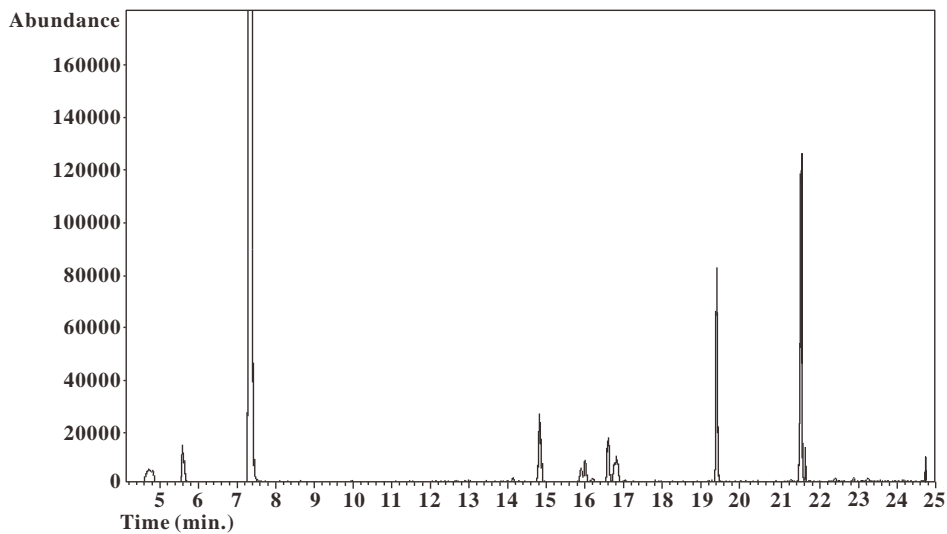
図 2-6～図 2-8 に Car A, Car B, Car C それぞれのゴムダクト内部の雰囲気、排気ガス、PCV の GC-MS 分析により得られた TIC を示す。GC-MS 分析の TIC には多くのピークが検出され煩雑なため、結果のまとめを表 2-3 に示す。表 2-3 は各部位で採取したガスの成分をまとめた結果である。Car A のダクトからは COS と CS₂ が検出された。Car C からは CS₂ が検出された。しかし、その検出ピーク強度は低く低濃度であり、S₈ ガスは検出されなかった。Car B からは硫黄を含む化合物ガス自体検出されなかった。Car A, Car B, Car C のゴムダクト内部の TIC において、主ピークとして検出されたのは、ガソリンおよび、燃焼ガスの残渣ガス由来の有機化合物と推定されるメタノール、エタノール、ペンタン、ヘキサン、トルエン系の炭化水素ガスであった。

Car A, Car B, Car C の排気ガスからは、メタノール、エタノール、ヘキサン、ペンタンが主ピークとして検出されたことより、ガソリンおよび、燃焼ガスの残渣ガス由来の有機化合物と推定される。排気ガスにはガソリン由来の SO₂ が検出されている

ことが従来の研究で報国されていたが、近年はガソリンの鉛フリー化、触媒の高性能化による SO₂ の排出が低減した成果により、検出限界以下の濃度と推察される。 Car B, Car C の PCV からメタノール、エタノール、ヘキサン、ペンタンが主ピークとして検出されたことより、ガソリンおよび、燃焼ガスの残渣ガス由来の有機化合物と推定される。排気ガスと同様に SO₂ も検出されなかった。

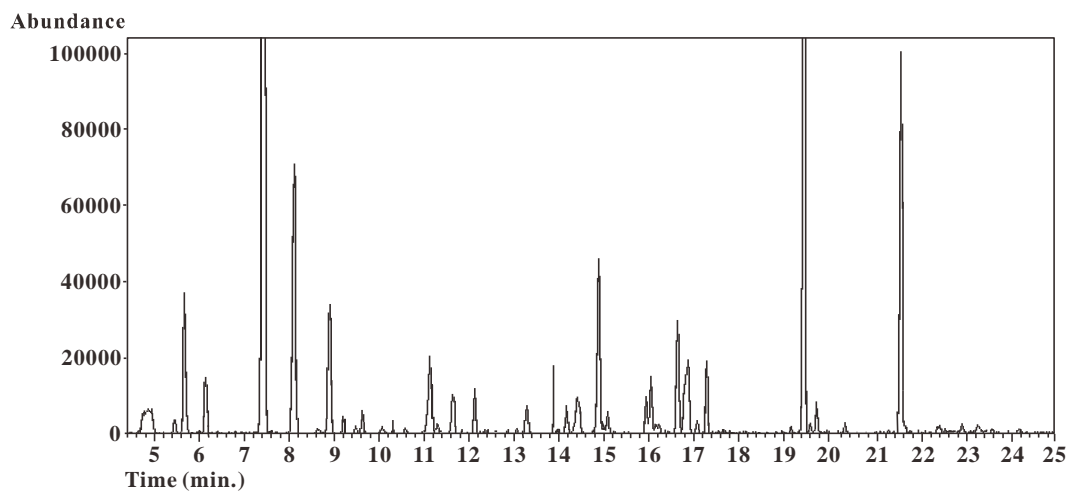


(a) ゴムダクト内部環境のTIC

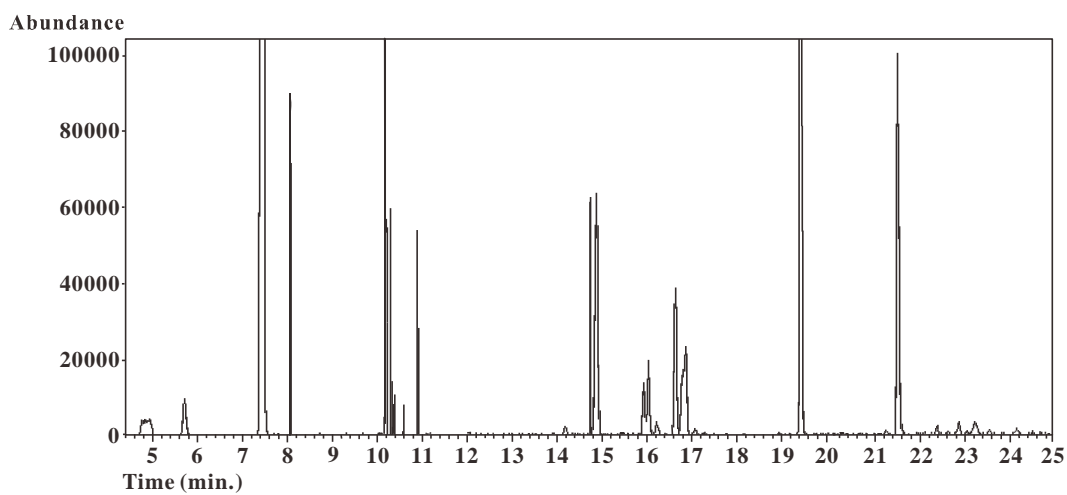


(b) 排気ガスのTIC

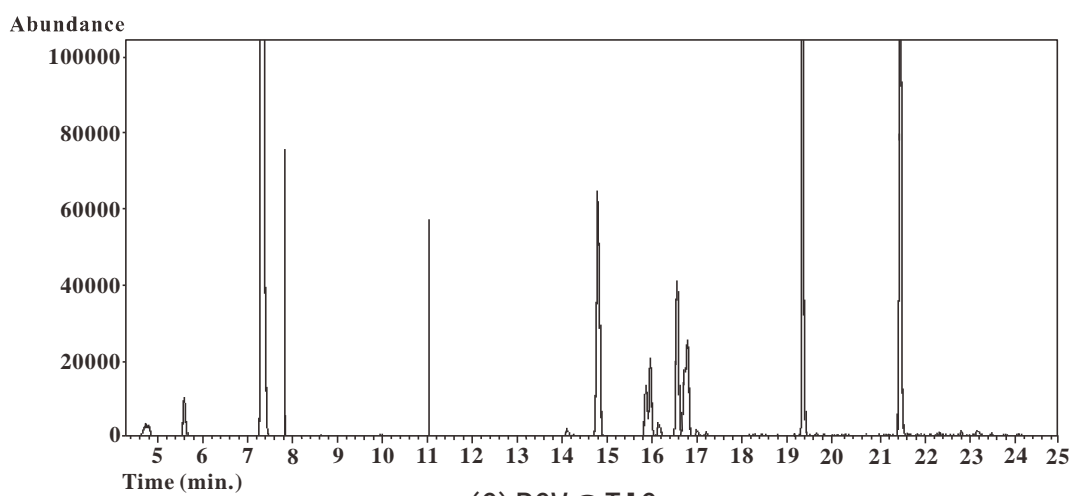
図 2-6 Car A の GC-MS 分析による TIC



(a) ゴムダクト内部環境のTIC

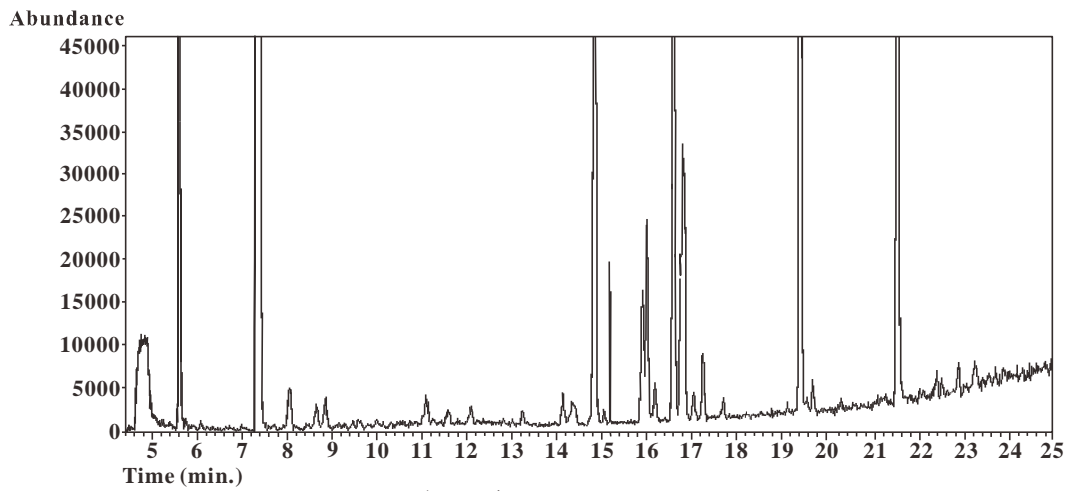


(b) 排気ガスのTIC

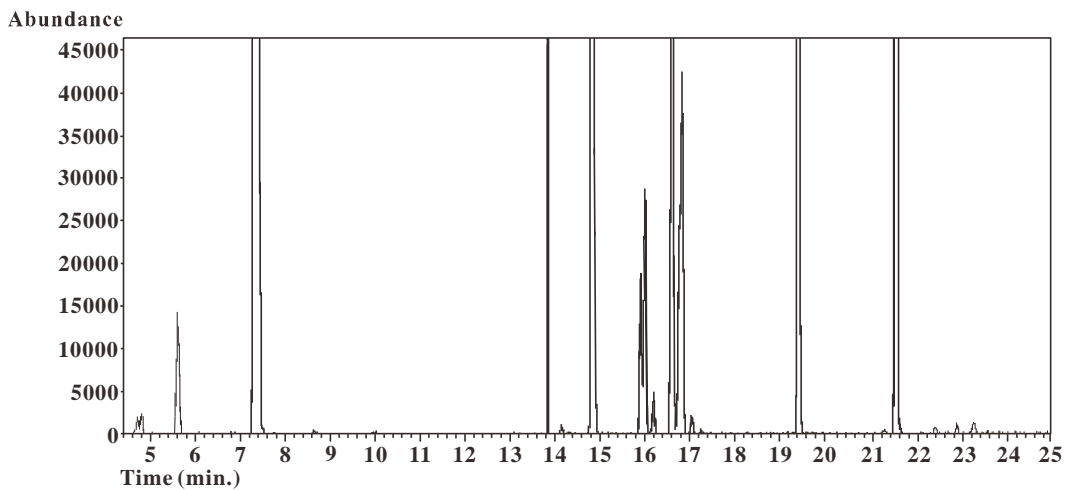


(c) PCVのTIC

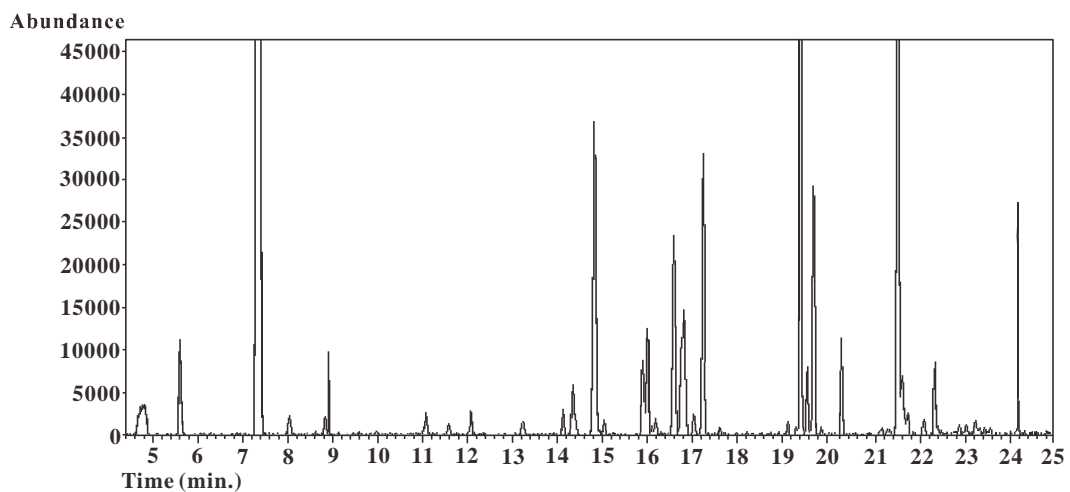
図 2-7 Car B の GC-MS 分析による TIC



(a) ゴムダクト内部環境のTIC



(b) 排気ガスのTIC



(c) PCVのTIC

図 2-8 Car CのGC-MS分析によるTIC

表 2-3 実車で検出されたガス成分のまとめ

化合物	X: 検出							
	Car A ダクト	Car B ダクト	Car C ダクト	Car A 排気	Car B 排気	Car C 排気	Car B PCV	Car C PCV
硫化カルボニル	X							
メタノール	X	X	X	X	X	X	X	X
イソブテン	X		X					
エタノール	X	X	X	X	X	X	X	X
2-メチルブタン	X	X	X				X	
1-ペンタン	X							X
ペンタン	X	X	X				X	
2-ペンタン	X		X					
1,2-ジメチルシクロプロパン	X	X	X					
二酸化炭素	X		X					
2-メチルペンタン	X	X	X				X	
シクロペンタン			X					
3-メチルペンタン	X	X	X		X			
ヘキサン	X	X	X				X	
メチルシクロペンタン	X	X	X				X	
ベンゼン		X					X	
2,2,4-トリメチルペンタン	X	X	X	X	X	X	X	X
ヘプタン		X	X				X	
2,3-ジメチルヘキサン						X		
2,5-ジメチルヘキサン	X	X	X	X	X		X	X
2,4-ジメチルヘキサン	X	X	X		X	X	X	X
2,3,4-トリメチルペンタン	X	X	X	X	X	X	X	X
4-メチルヘプタン	X	X	X		X	X		X
2,3,3-トリメチルペンタン	X	X	X	X	X	X	X	X
3,4-ジメチルヘキサン	X	X	X	X	X	X	X	X
トルエン	X	X	X		X		X	
エチルベンゼン			X				X	
p-キシレン	X	X	X				X	X
1-エチル-2-メチルベンゼン							X	
1-エチル-3-メチルベンゼン							X	

2.3.2 GC-MS 分析によるゴムダクト単品のガス分析結果

図 2-6～図 2-8 に示す結果より、ゴムダクト内部の雰囲気より S₈ ガスは検出されなかった。ゴムダクト内部は高濃度のガソリン蒸気に支配されたため、S₈ ガスは相対的にガス濃度が検出限界以下となり、S₈ ガスを検出できなかった現象を考慮し、新品のゴムダクト単品より放出されるガスを採取し GC-MS によるガス分析を行なった。

(1) 実験サンプルと実験方法

ガス分析するゴムダクトは Car A に装着される EPDM の新品を準備した。あらかじめ、図 2-4 に示す事前の腐食試験で回路基板の銀の露出部が腐食することを確認した。ガス分析は、2 つの GC-MS 分析手法を検討した。まず、一般的な GC-MS 分析として、ゴムダクトを加熱し発生したガスをサンプリングバックに捕集し、GC-MS 分析を行う手法である。もう一方は、微量なガスを高感度で検出できる EGA-MS (Evolved

gas analysis- mass spectrometry) でのガス分析²⁹⁾を実施する。

(2) ゴムダクト単品でのガス分析方法

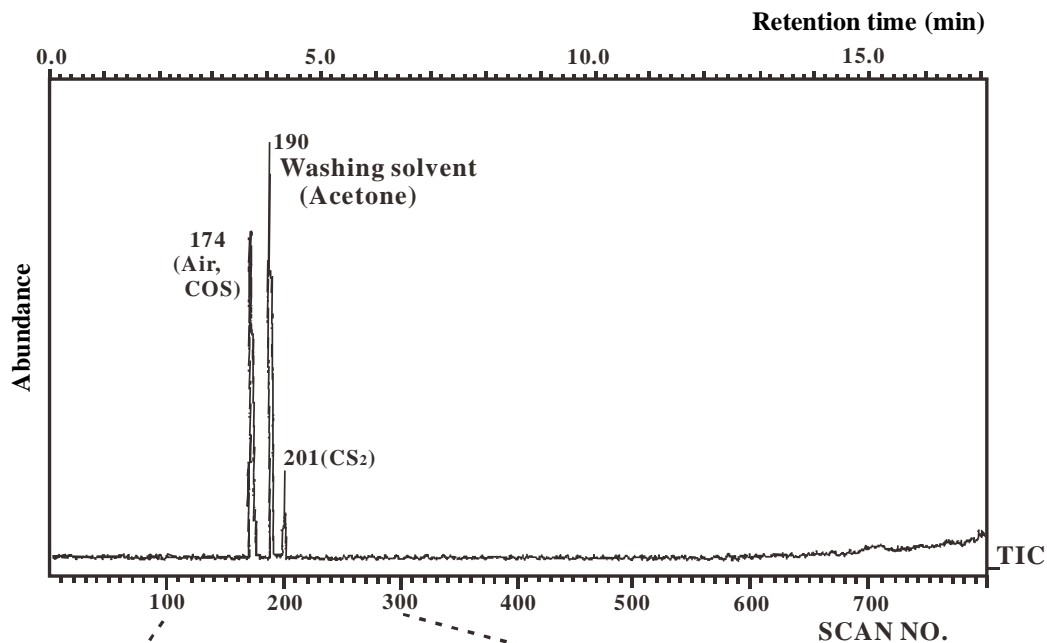
ゴムダクト単品で実施する GC-MS 分析の方法を説明する。ゴムダクトを 6 g に切削した。このサンプルを石英ガラス管に入れ、乾燥空気を 30ml/min で流しながら 100℃ に加熱した管状炉内に設置した。この状態で 30 分間加熱し、発生したガスをサンプリングバックに採取し GC-MS 分析装置のカラムにガスを注入しガス分析を行った。GC は日立製作所製の M-2500 ガスクロ質量分析計を用いた。測定条件は、キャピラリーカラムは TC-5, Φ 0.32, 60m を用い、キャリアガスは 49kPa のヘリウム (He) を用いた。分析ガスの注入口温度 (カラムの入り口) は 200℃ として、カラムは 280℃ に昇温した。MS とのインターフェース温度は 260℃ である。MS のイオン化は電子衝撃 (EI) 法であり、イオン化電圧は 70eV で、エミッション電流は 100 μ A である。測定する質量数 (M/Z) 範囲は、0~500 である。イオン源温度は 160℃ とした。

EGA-MS 分析は、熱分析手法とガス分析を融合した高性能なガス分析装置である。チャンバー内部に格納したサンプルを任意の温度まで昇温し、各温度で発生したガスを直接 GC カラムから MS に導入しガス成分の定性分析を行う手法であり、微量なガス分析手法として用いられている。ゴムダクトを 50℃ より、10℃/min で昇温しながら、600℃ までゴムダクトを加熱して、各温度で発生したガスを連続的に GC カラムに注入することにより、ガス発生温度による定性分析する。EGA-MS はフロンティア・ラボ社製の Model : 2010D を使用し、昇温時のキャリアガスは He とした。

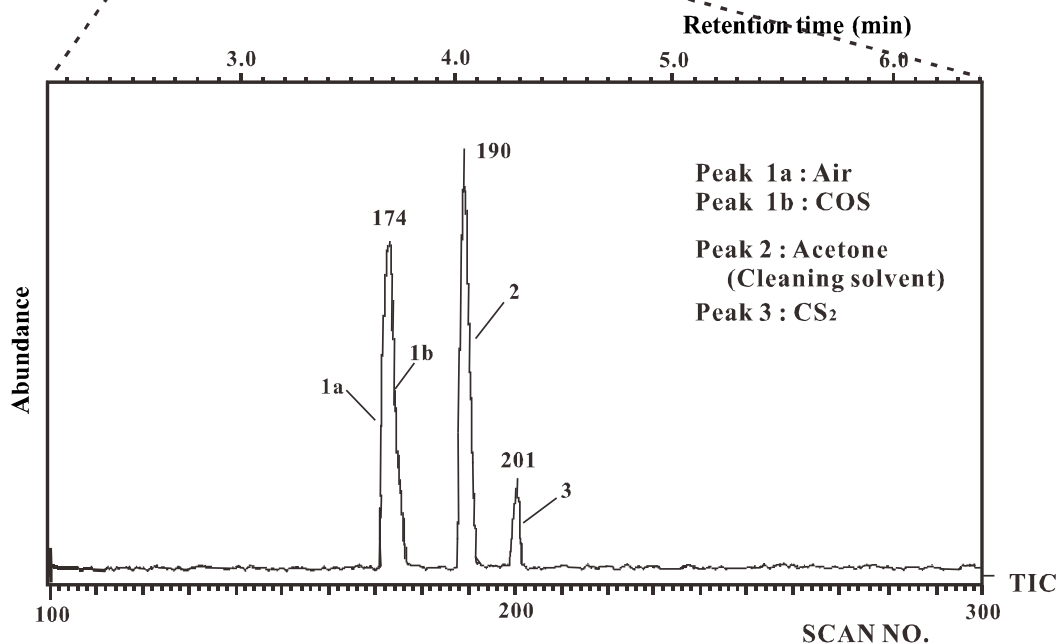
(3) ゴムダクト単品でのガス分析結果

ゴムダクト単品で実施した GC-MS 分析結果を図 2-9 に示す。図 2-9(a) はゴムダクトより発生したガスの TIC である。GC での保持時間 2~6 分の間にガスの検出ピークが集中しているため、この区間を拡大した TIC が図 2-9(b) である。図 2-9(b) で検出されたピークは 4 ケ所あり、それぞれのピークについて、マススペクトルを分析した結果、図 2-10(a)~(d) に示すように空気その他、COS, CS₂ とアセトンが検出された。アセトンはガスを採取したサンプリングバック内部に吸着したガスの洗浄液で、洗浄後のアセトンを GC カラムに注入したために検出されたピークで、ゴムダクトより発生したガスではない。また、GC-MS 分析で検出された COS と CS₂ 及び参考として SO₂, H₂S の定量分析を行った結果を表 2-4 に示す。定量分析の結果、COS は 1.7 μ g/g, CS₂ は

6.0 $\mu\text{g/g}$ であった。SO₂, H₂S は定量分析能の限界以下であった。



(a) ゴムダクトのTIC



(b) TICの検出部拡大

図 2-9 ゴムダクト単品の GC-MS 分析による TIC

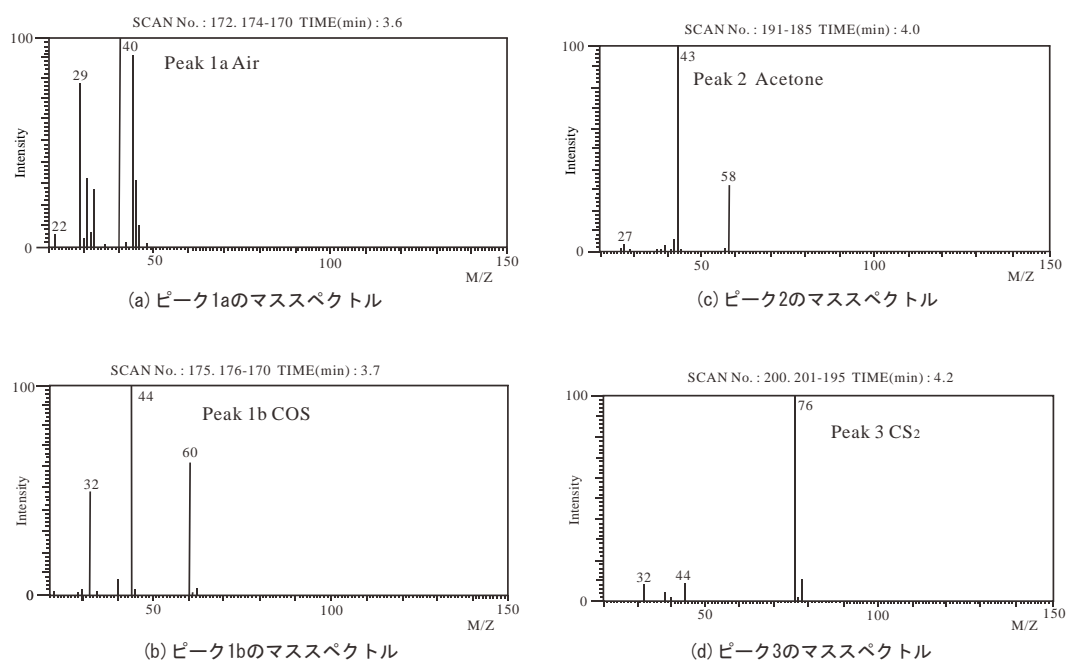


図 2-10 TIC で検出されたガスのマススペクトル

表 2-4 ゴムダクトから放出されたガスの定量分析結果

	ガス濃度(μg/g)
SO ₂	<0.5
H ₂ S	<0.5
CS ₂	6.0
COS	1.7

ゴムダクトよりの発生したガスの EGA-MS 分析結果を図 2-11 に示す。50~600℃までの昇温時に発生したガスで GC カラムで検出されたのは、ブチルガス、水蒸気、CS₂、CO₂であった。ブチルガス (M/Z=57) は EPDM の原料ゴムより発生するガスで、450℃付近でガス発生量のピークを迎えている。有機化合物が熱分解した際に発生する CO₂ (M/Z=44) と、ブチルガスの発生のピークは重複していることからブチルガスと CO₂ は EPDM の熱分解時の発生ガスと考えられる。水蒸気 (H₂O で M/Z=18) は EPDM に吸着していた水の分子が温度上昇により離脱したガスと考えられる。硫黄を含む化合物ガスとして CS₂ (M/Z=76) が検出された。CS₂ は 200~250℃に発生ピークがあり、自動車の動作温度：-40~125℃での発生濃度は低いと考えられる。SO₂、S₈ ガスの、それぞれのイオンの質量数を抽出し、ガスの発生確認を行ったが、SO₂、S₈ ガスは検出

されなかった。また、硫黄の沸点である 444.6℃付近までゴムダクトを加熱することで S₈ ガスを検出できると考えていたが、この温度付近で S₈ ガスは検出されず、600℃まで加熱を継続したが S₈ ガスの発生を検出できなかった。

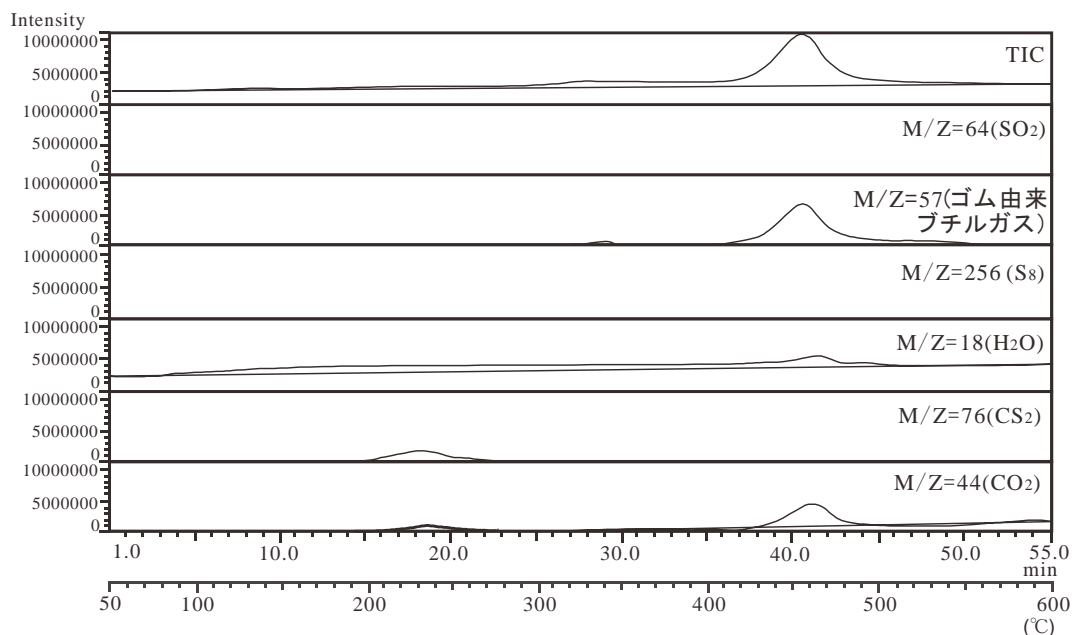


図 2-11 ゴムダクトの EGA-MS 分析結果

(4) 考察

2.3.1, 2.3.2 項で GC-MS 分析による S₈ ガス検出を検討したが、S₈ ガスを検出できなかった。この原因を考察する。GC-MS 分析で S₈ ガスを検出できなかった原因として、GC-MS 分析装置の検出感度が不十分であること、GC カラムが S₈ ガスを分離できないことが考えられる。GC-MS 分析装置の感度については、2.3.1, 2.3.2 項で使用した 2 種類の GC-MS 分析装置を含む質量分析計のデータライブラリーに S₈ ガスのマススペクトルが登録されており、質量分析計の感度不足とは考えられない。そこで、GC カラムの分離能を検証することにした。

図 2-12 に示す構成により、S₈ ガス以外のガスが発生しない硫黄粉末（純正化学、純度 > 98%）をガラスの密閉容器に入れ 100℃に加熱した。容器内部の硫黄粉末より放出されたガスは直接 GC カラムに注入される構成となっている。一方で、図 2-13 に示す構成は同じガラスの密閉容器に硫黄粉末を入れ 100℃に加熱し、硫黄粉末より放出

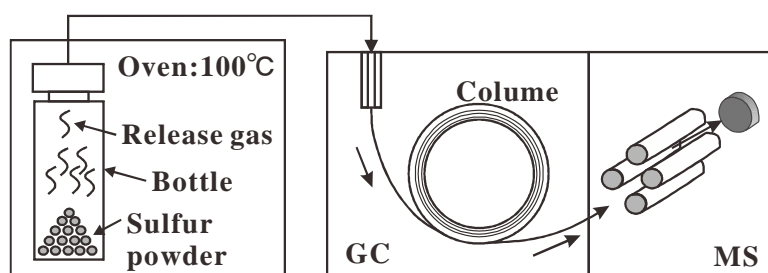


図 2-12 GC カラムの分離能の検証実験 1 (通常の GC-MS 分析)

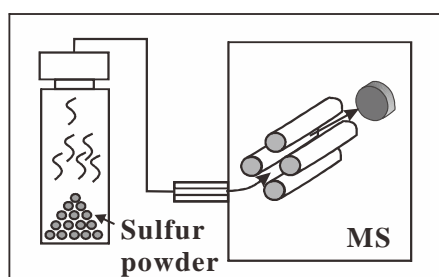


図 2-13 GC カラムの分離能の検証実験 2 (発生ガスを直接 MS に導入)

されたガスは GC カラムを介さずに直接、質量分析計の検出器に注入する構成となっている。この装置構成によりガス分析を行い、スペクトルを比較する。なお、分析装置と測定条件は、2.3.2 項に示した GC-MS 分析条件と同一とした。

図 2-14 より、ガラス容器内の硫黄粉末から放出された S_8 ガスを GC カラムに直接注入した結果、 S_8 ガスは検出されず容器中の空気しか検出できなかった。つまり、硫黄

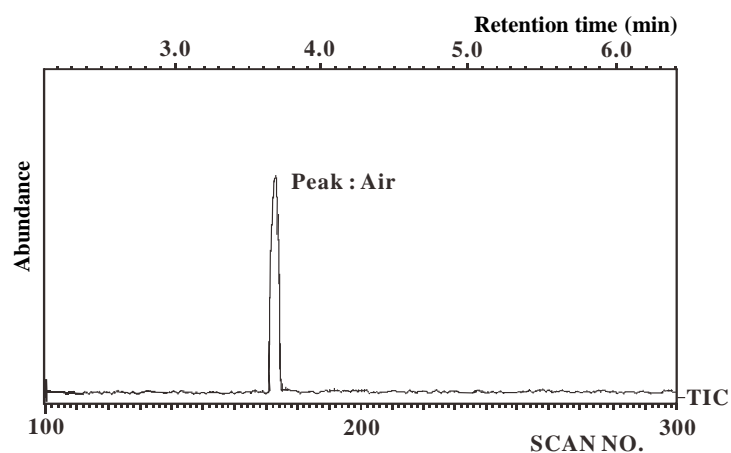


図 2-14 硫黄粉末からの発生したガスの GC-MS 分析による TIC

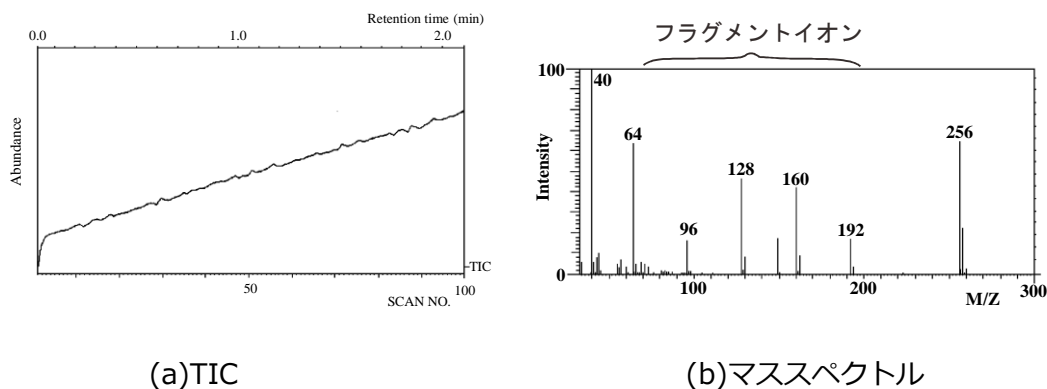
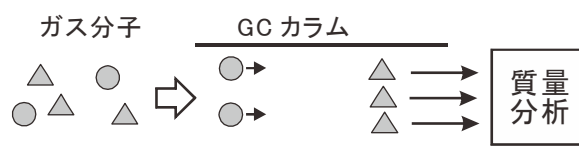


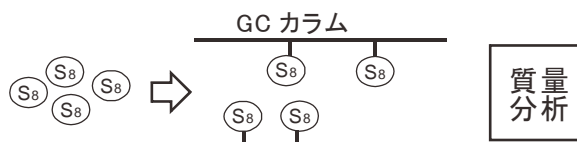
図 2-15 S_8 ガスを質量分析計 (MS) に直接導入した場合の TIC

粉末より放出された S_8 ガスは質量分析計まで到達していないことが分かった。一方で、硫黄粉末より放出する S_8 ガスを直接質量分析計に注入した TIC (図 2-15(a)) は右肩上がりとなっている。これは、質量分析計が一定量のガスを検知していることを示している。図 2-15(b)は図 2-15(a)で検出された TIC のマススペクトルを示す。図 2-15(b)より、 S_8 の質量数 256 にピークが確認され、フラグメントイオンとして、質量数 64, 96, 128, 160, 192 が検出されたことより S_8 ガスであることを同定した。

GC-MS 分析は、ガスが GC カラムに注入され内部に進むにつれ、図 2-16(a)に示すように同一物質同士に分離され、分離された物質が時間差を以って質量分析計に達することで TIC および、マススペクトルを得る。 S_8 ガスの場合、図 2-16(b)に示すように GC カラム内部のガス分離を行う固定相にトラップされたため、質量分析計に供給され



(a) GCカラムによるガス分離



(b) カラム内における S_8 ガスの挙動

図 2-16 GC-MS 分析で S_8 ガスを検出できなかったメカニズムの推定

なかったと考えられる。従って、GC-MS 分析で S_8 ガスを検出できなかったのは、カラム内部に S_8 ガスがトラップされガス分離ができなかったためであることが分かった。

本研究では GC-MS 分析による S_8 ガスの検出ができなかったが、適切なカラムを選択することで S_8 ガスが検出できる可能性がある。しかし、カラムの選定や装置の条件設定などに多大な労力を要すると予想される。

2.3.3 HPLC 分析によるゴムダクト単品のガス分析結果

ゴムダクト単品を GC-MS 分析した結果、 S_8 ガスを検出できなかった。そこで、有機化合物を高分解能で定性分析が可能な HPLC 分析による S_8 ガス検出の検討を行う。

(1) 実験サンプルと実験方法

ガス分析するゴムダクトは、2.3.2 項の GC-MS 分析で使用した試料と同じ、硫黄加硫された EPDM のゴムダクトの新品を準備し、図 2-17 に示す構成によりゴムダクトから放出されるガスを吸収液に液体捕集し、この捕集液を HPLC カラムに注入することによりガス分析した。EPDM ゴムを裁断しガラスのインピジャーに入れ、さらに恒温槽内に設置した。発生したガスの吸収液としてトルエンを入れたインピジャーを恒温槽の外側に設置し、双方をテフロンチューブで連結した。EPDM を入れたインピジャーに N_2 ガスを 50mL/min で流しながら EPDM を入れたインピジャーを 100℃で 30 分間加熱し、発生したガスをトルエンで液体捕集した。この捕集溶液を HPLC カラムに注入しガス分析を行った。HPLC 分析装置は島津製作所の LC-10A システムを用い、カラムは Inertsil ODS-2, 4.6m×250mm, 検出器の UV 波長は 254nm で、移動相はメタノー

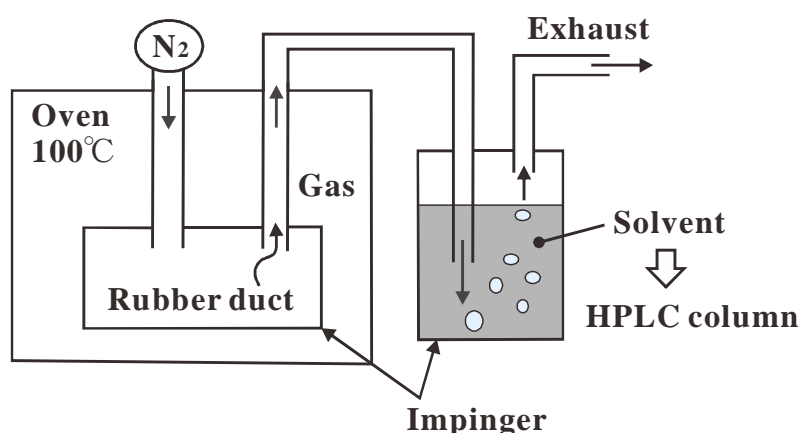


図 2-17 HPLC におけるガスの捕集方法

ル：水=95：5（流速 0.7mL/min）として、S₈ガスを吸収した溶媒を 5μL 注入した。

(2) ゴムダクト単品のガス分析結果

EPDM より発生したガスを HPLC 分析で分析した結果を図 2-18 に示す。図 2-18 の HPLC クロマトグラムの保持時間 5~20 分に確認されるスケールオーバーの検出部は、吸収液のトルエンである。保持時間が 18 分付近に S₈ ガスが検出された。しかし、トルエンの検出ピークは検出幅が広く、検出レベルが徐々に低下する傾向のため、S₈ ガスの検出ピークと干渉し、S₈ ガスの検出精度が悪化することが分かった。S₈ ガスの定量分析を行った結果、検出限界の 6μg/g 以下であり定量分析できなかった。

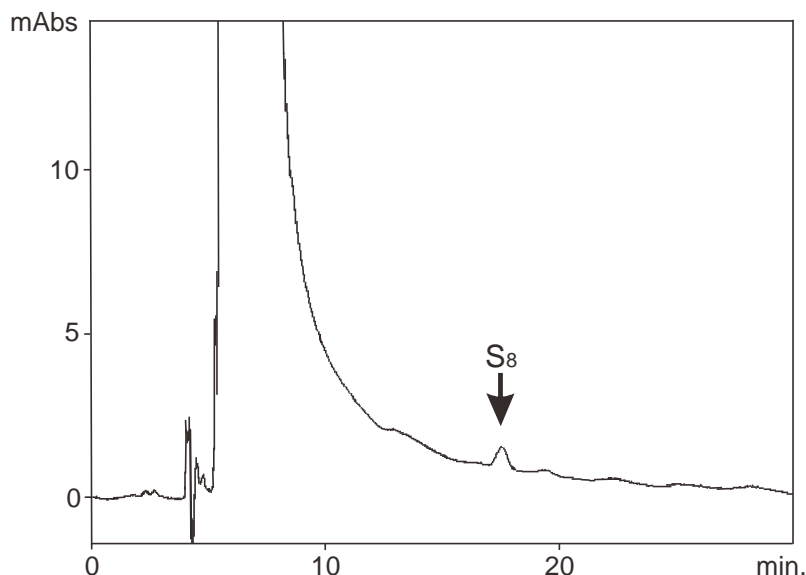


図 2-18 トルエン捕集による HPLC クロマトグラム

2.4 S₈ ガス検出方法の検討

2.4.1 S₈ ガス検出手法の感度向上

HPLC 分析では S₈ ガスが検出できたが、トルエンを用いた液体捕集はトルエンと S₈ ガスの吸収ピークの一部が干渉するため、検出限界が 6μg/g であった。エンジンルーム内部の環境分析手法として分解能不足のため、検出感度の向上を検討した。検出感度の向上は高効率で S₈ ガスを捕集できる溶媒の選定および、その HPLC クロマトグラムが S₈ ガスと重複しない溶媒を選定する。HPLC 分析用の捕集溶液として、硫黄を効率良く溶解できる吸収液を検討した。表 2-5 に硫黄に対する各種溶剤の溶解度を示す³⁰⁾。

硫黄の溶解度として CS₂ が最も硫黄を溶解するが、分析に用いる溶媒としての安全性、分析機器自体を腐食させる懸念があるため採用できない。溶剤として比較的、安全に用いることができるエタノール、メタノールは、硫黄の溶解度が小さすぎるため、トルエンと同等の硫黄の溶解度であるベンゼンを S₈ ガスの吸収溶媒として検討することにした。

表 2-5 各種溶剤に対する硫黄の溶解度³⁰⁾

溶剤	溶解度(%)	温度(°C)
CS ₂	30	20
エタノール	0.052	25
メタノール	0.028	18.5
ヘキサン	0.25	20
ベンゼン	1.7	20
トルエン	1.824	20
キシレン	1.969	25

図 2-18 の HPLC 分析で用いた同一のゴムダクトを準備し、吸収液をトルエンよりベンゼンに変更して、図 2-17 に示す方法と同様にしてゴムダクトより放出されたガスを液体捕集した。この捕集溶媒を HPLC カラムに注入しガス分析した。HPLC 分析システムは日立製作所 L シリーズを使用した。導入装置は L-7250 型オートサンプラー、検出器は L-7420 型 UV-VIS, ポンプは L-6210 型 Intelligent pump である。分離カラムは Inertsil ODS-3V (4.6×250mm) を採用し、溶離液を 1.0mL/min でカラムに流入し、捕集液は 25μL 注入した。溶離液はメタノール：水=95：5 であり、検出部での測定波長は UV：254nm である。

図 2-19 に液体捕集液をベンゼンに変更し、ゴムダクトから放出されたガスを捕集した溶媒を HPLC 分析した結果の HPLC クロマトグラムを示す。HPLC クロマトグラムの保持時間 16 分付近に明瞭な S₈ ガスの検出ピークが確認できた。これは、S₈ ガスの捕集溶液にベンゼンを用いた効果によると推定される。HPLC カラムの保持時間において、ベンゼンが 4.57 分に検出されるが、トルエンと異なりシャープな検出ピークのため、S₈ ガスの検出ピークと干渉せず、S₈ ガスは捕集液であるベンゼンの影響を受けずに高精度の検出ができることを確認した。1.96, 3.94, 8.09 分にもピークが検出されたが、ゴムダクトより発生した成分で図 2-14 の EGA-MS の分析結果より H₂O (水分) や CO₂

などである可能性が高い。これらの検討結果より、 S_8 ガスの検出方法として液体捕集による HPLC 分析が有効であることが分かった。

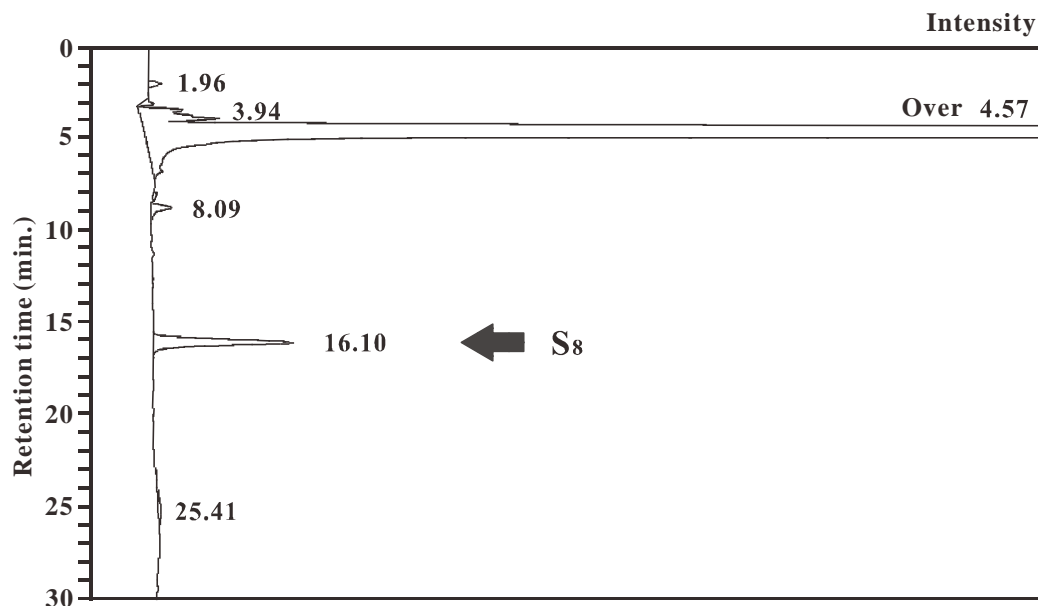


図 2-19 ベンゼン捕集による HPLC クロマトグラム

S_8 ガスの定量分析手法も検討する。 S_8 ガスの定量分析を行うための検量線を作成する。まず、HPLC カラムに S_8 ガスを吸収していない捕集液（ベンゼン）を注入し、HPLC 分析装置システムにノイズや異常がないことを確認する。図 2-20(a)は S_8 ガスを液体捕集する前のベンゼンのみを HPLC カラムに注入した状態の HPLC クロマトグラム（ブランク）である。これにより、ノイズや設備異常がないことを確認した。計量された硫黄をベンゼンに溶解させ 1mg/L、2mg/L、5mg/L の濃度となる硫黄が溶解した溶液を作成し、それぞれの溶液を HPLC カラムに注入し、HPLC クロマトグラムのスペクトルを採取した。図 2-20(b)(c)(d)に示すように、16.1 分の付近に硫黄濃度の増加に応じてピーク開始からピークの終端までの積分値（面積）と定量された捕集液中の S_8 濃度の関係より、図 2-21 に示す S_8 ガス濃度の検量線が作成される。この作成した検量線より図 2-19 に示した S_8 ガス濃度を計測した結果、 $1.8\mu\text{g/g}$ であった。このベンゼンによる S_8 ガスの液体捕集法の分解能を検量線より検討した結果 $0.2\mu\text{g/g}$ であり、ヘキサンのような S_8 ガス検出感度より 30 倍の感度向上を実現できた。

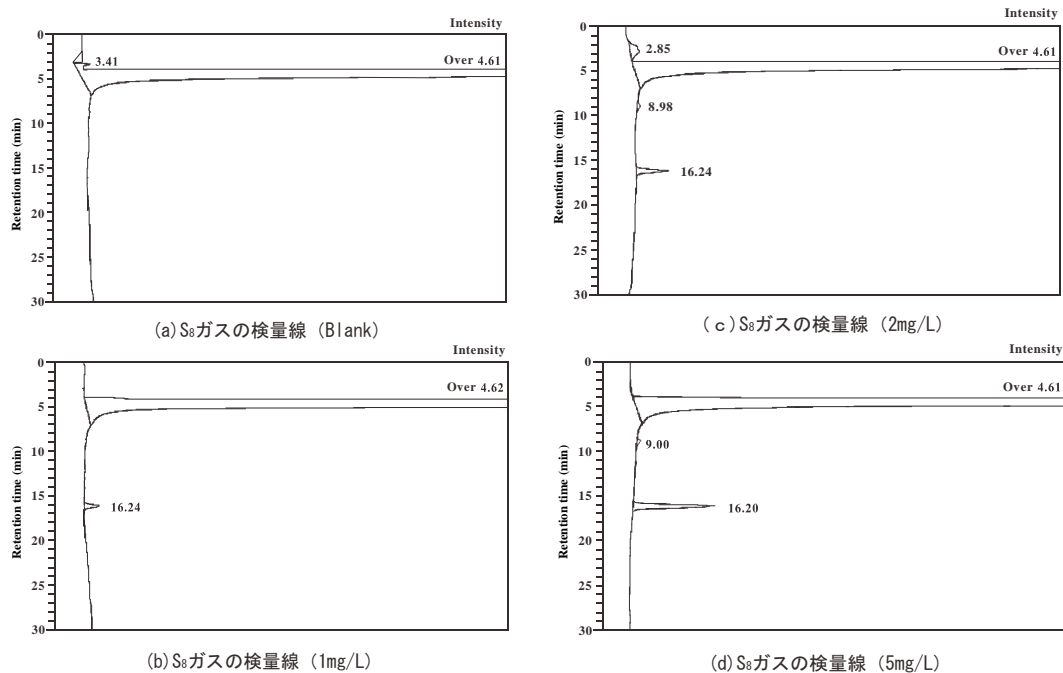


図 2-20 検量線作成用 HPLC クロマトグラム

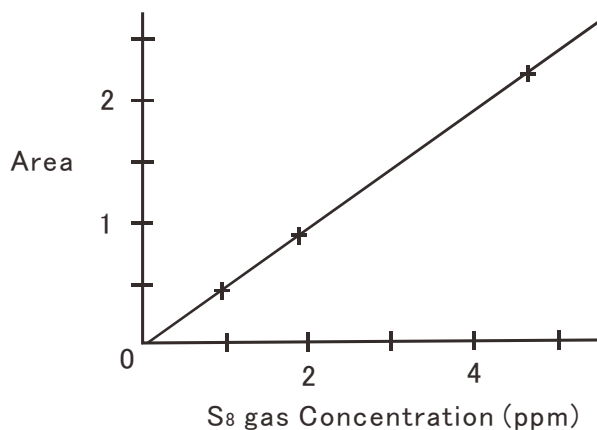


図 2-21 S₈ガス定量分析用検量線

2.4.2 考察

(1) HPLC 分析による S₈ ガス検出の不確かさの検討

HPLC 分析による S₈ ガス検出手法の不確かさの検討を行う。ゴムダクトに関する硫黄加硫の定量分析は JIS K 6234 (1998) のゴムの遊離硫黄定量³¹⁾が多くのゴムメーカーなどで加硫状態を検証する分析手法としているが、ゴムダクトより放出される S₈ ガスの定量分析手法の研究はなかった。遊離硫黄は硫黄加硫されたゴム部品において、

ゴム分子同士の架橋に寄与しない硫黄であり、過飽和となった時点で遊離硫黄はゴム表面に析出する。この析出した遊離硫黄より温度に対応した S₈ ガスが放出される。従って、ゴクダクトに含有される遊離硫黄の量と S₈ ガス放出量は相関関係にあると考えられるため、双方の相関関係を確認することで、HPLC 分析による S₈ ガスの分析手法の不確かさを検証することにした。

実験に用いたゴムは硫黄で加硫した EPDM のゴムダクトの新品と、同一のゴムダクトを装着した実車より回収したゴムダクトを利用した。S₈ ガス分析手法は 2.4.1 項に示した液体捕集法によりゴムダクトより放出される S₈ ガスの定量分析を HPLC 分析により行う。遊離硫黄定量は JIS K 6234 (1998) のゴムの遊離硫黄定量における迅速法として定義されたソックスレー抽出法によった。裁断したゴムをアセトンによりソックスレー抽出を行い、この抽出液中の硫黄濃度を ICP (Inductively coupled plasma) 分析により定量分析して得られた硫黄濃度を遊離硫黄定量値とした。

HPLC 分析による S₈ ガスの定量結果と、遊離硫黄の定量値との関係を図 2-22 に示す。図 2-22 より、S₈ ガスの定量分析結果と遊離硫黄の定量値との関係は相関関係にあることより、S₈ ガス定量分析の確からしさを確認した。また、この関係より遊離硫黄 ≥ 0.13mass% のゴムダクトより S₈ ガスが放出されることが分かった。つまり、遊離硫黄 < 0.13mass% に管理することにより S₈ ガスの放出を抑えられることを明らかにした。

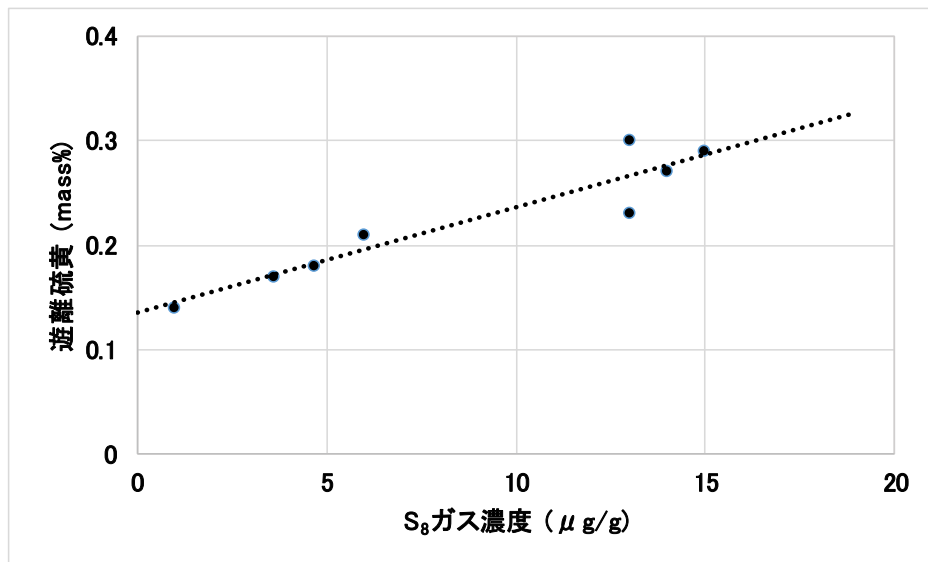


図 2-22 遊離硫黄と S₈ ガス濃度の関係

(2) S₈ガス分析への HPLC 分析採用の妥当性

S₈ガス分析への HPLC 分析採用の妥当性として、S₈ガス分析に必要な感度について考える。まず、通常の大気環境の分析の場合について考えると、ppb オーダーの感度が必要となる。HPLC 分析での感度を高めるためには S₈ガスを溶媒に捕集する効率を高めることが必須となるが、ベンゼンによる S₈ガス分析の感度を検証した結果 0.2ppm であり、大気分析手法の感度 (ppb オーダー) としては不十分である。しかしながら、エンジンルーム内部の電子機器の腐食を検討する場合について考えると、必要となる S₈ガス検出濃度は ppm オーダーであり、溶媒捕集-HPLC 法は十分な感度を有する。このことより、エンジンルーム環境の S₈分析への HPLC 分析採用は妥当と考える。

(3) エンジンルーム内部環境分析への HPLC 採用の妥当性

本章により、ゴムダクトより放出される S₈ガスは HPLC 分析で検出できることを明らかにした。エンジンルーム内部全体の環境分析に HPLC 分析を採用することに対する妥当性を考察する。HPLC 分析は溶媒に可溶する物質なら、ほとんどの有機物を検出できると言われている³²⁾。これは、HPLC カラム内の固定相 (HPLC カラム内の充填物) に高圧の移動相 (物質を含む溶媒) を注入した場合に、固定相と移動相との間に生じる相互作用の差分を利用し分離、物質検出する手法が S₈ガスの分離に適しており、HPLC カラムに S₈ガス分子が滞ることなく分離できるためと推定される。

ただし、HPLC 分析における物質同定には標準物質による HPLC スペクトルの採取を行い検出ピークの確認作業が必要となるため、未知の物質の成分分析は GC-MS 分析より効率が悪化する。このため、HPLC 分析は S₈ガスなどの特定のガス分析手法に限定する運用を推奨する。

(4) エンジンルーム内部の環境調査手法の提案

自動車のエンジンルーム内部の環境調査手法として、未知の混合ガスの定性分析を行なうことができ、その取扱いが容易な GC-MS 分析が好適である。しかし、ゴム部品から放出される S₈ガスを検出できないことが分かった。一方で、HPLC 分析は S₈ガスをベンゼンに捕集しガス分析することにより S₈ガスを高感度で検出できることを明らかにしたが、HPLC による定量分析には標準物質による HPLC スペクトル確認などが必要となり手間がかかる。

従って、GC-MS 分析による環境分析と HPLC 分析による特定の環境分析（S₈ ガスなど）を併用する分析手法をエンジンルーム内部の環境調査手法として提案する。

2.5 まとめ

自動車のエンジンルーム内部に装着される電子機器の回路基板の回路配線パターンは銀により形成され、実装される電子部品の電極も銀により形成されている。電子機器は、ベースに回路基板を設置しケースとの接合面をシリコンで封止する構造であるため、腐食性ガスに曝された場合、腐食性ガスはガス透過性の高いシリコンを透過し、電子機器内部に拡散することにより、回路基板の銀配線パターンが腐食する懸念がある。特に、銀は硫黄を含む化合物に対する腐食感受性が高いため、これらの腐食性ガスを検出する技術は重要である。本研究では、電子機器が装着されるエンジンルーム内部の腐食環境調査方法と、まだ、確立されていないゴム部品より放出される S₈ ガスの検出手法について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) エンジンルーム内部の環境調査として化学分析は専用設備と専門技術と技能が必要であり汎用性に欠けるため、エンジンルーム内部の環境分析には課題がある。
- (2) エンジンルーム内部の環境調査としてのガス検知管による簡易分析は、取り扱いが簡単で汎用性に優れるが、S₈ ガスを検出する検知管がないためエンジンルーム内部の環境分析方法として課題がある。
- (3) GC-MS 分析は、ガスをサンプリングバッグに収集し、そのまま GC カラムに注入するだけで、ガスの定性分析と ppb オーダーの定量分析が可能であるため、エンジンルーム内部の環境分析に好適である。しかし、実車のゴムダクト内部の雰囲気、排気ガス、PCV をサンプリングバッグに収集し GC-MS 分析を実施した結果、そのほとんどは燃料の燃焼ガスより由来する有機化合物であった。
- (4) ゴムダクトから放出される S₈ ガス検出するため、ゴムダクト新品を GC-MS 分析と微量な発生ガスを検出できる EGA-MS 分析により、ガス分析したが、S₈ ガスを検出できなかった。原因を調査した結果、S₈ ガスが GC カラムに注入された後、カラムの固定相にトラップされてしまい、質量分析計に到達していないことを明らかにした。
- (5) HPLC 分析はガスを溶媒に捕集し、その捕集溶媒を HPLC カラムに注入することにより定性分析が可能である。HPLC 分析は有機化合物のほとんどを検出でき、ガスの極性影響を受けないことより、HPLC 分析による S₈ ガス分析を検討した。

S₈ガスを捕集する溶液を一般的に用いられるトルエンとして、ゴムダクトからの放出ガスを捕集し HPLC カラムに注入した結果、S₈ガスを検出した。しかし、検出感度は低く、分解能も低いことが分かった。

- (6) HPLC 分析で S₈ ガスの検出感度の向上検討としてトルエンの代替溶媒を検討した。トルエンと同等の硫黄の溶解度であるベンゼンを選定し、S₈ガス分析を行った結果、トルエンに対して検出分解能を 30 倍に向上できることを明らかにした。
- (7) 遊離硫黄含有量と S₈ ガス濃度には相関関係があり、遊離硫黄含有量を 0.13mass%未満に管理するなら、S₈ガスは発生しないことを明らかにした。

以上より、自動車のエンジンルーム内部の環境調査手法として、未知の混合ガスの定性分析方法に GC-MS 分析が好適であり、ゴムダクトなどのゴム部品より放出される S₈ ガスのガス分析には HPLC 分析が好適である。従って、GC-MS 分析と HPLC 分析を併せて行う分析手法をエンジンルーム内部の環境調査手法として提案する。

2.6 参考文献

- 1) T.Kanamaru, K.Kato, A.Arai and S.Usuda, Zairyo-to-kankyo,44,p.612(1995).
- 2) M.Tanazawa, Keisoku to Seigyo,31,5,p.615(1992).
- 3) Y.Murakami and H.Aihara, JSEM,55,p.3571(1989).
- 4) 小口泰平編集, “ボッシュ自動車ハンドブック 日本語 第3版”,p.403(2013).
- 5) M.Rintaro, Journal of the Society of Material Science Japan,57,p.1114(2008).
- 6) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,57,p.96(2008).
- 7) M.Omota, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-Kankyo,57,p.358(2008).
- 8) D.W.Rice, P.Peterson, E.B.Rigby, P.B.Phipps, et al, J.Electrochem.Soc.,128,p.275(1981).
- 9) M.Rintaro, Zairyo-to-Kankyo,56,6,p.265(2007).
- 10) J.P.Franey, G.W.Kammlott and T.E.Graedel,Corros.Sci.,25,133(1985).

- 11) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫監修, “機器分析のてびき”, p.139(1999).
- 12) T.Ozawa, Japan-Analyst,17,p.395(1968).
- 13) M.Nonomura, Bunseki-Kagaku,65,11,p.625(2016).
- 14) D.Kuroda, Kankyo-gijutsu”,10,5,p.67(1981).
- 15) JIS K0103, 排ガス中の硫黄酸化物の分析方法(2011).
- 16) JIS K0108, 排ガス中の硫化水素分析方法(2010).
- 17) K.Yamamoto, Japan-Analyst, 2,p.476(1953).
- 18) K.Noda, J.Vac.Soc.Jpn,55,8,p.359(2012).
- 19) JIS K0804, 検知管式ガス測定器 (測定形) (2014).
- 20) Y.Souma, K.Hihiro, Kankyo-gijutsu,9,p.261(1980).
- 21) T.Takeuchi, Koubunshi,23,265,p.303(1974).
- 22) 庄野利之, 脇田久伸編著, “入門機器分析化学”, p.165、 p.185 (1998) .
- 23) 門上希和夫, “SHIMADZU Technical Report”, C146-0297 (2012) .
- 24) JIS K0114, ガスクロマトグラフィー通則(2012).
- 25) T.Fujii, A.Yasuhara, Y.Yokouchi, Y.Ambe, Shitsuryou-Bunseki,26,3、 p.209(1978).
- 26) JIS K0124, 高速液体クロマトグラフィー通則(2011).
- 27) N.Kagawa, Network-polymer,32,5,p.283(2011).
- 28) K.Nakayama, T.Watanabe, Y.Ohtake and M.Furukawa, Nihon-Gomu-Kyokai-shi,81,2,p.39(2008).
- 29) T.Tsugoshi, Bunseki-Kagaku,67,3,p.135(2018).
- 30) Ed. by W. N. Tuller, “The Sulphur Data Book”, p.71, McGraw-Hill Book Co. (1954).
- 31) JIS K6234, ゴム-遊離硫黄の定量(1998).
- 32) 日本分析機器工業会, “分析の原理 21 高速液体クロマトグラフの原理と応用”(2013).

第3章 車載電子機器の硫黄腐食促進試験技術

3.1 序論

本章ではエンジンルーム内部に装着された電子機器内部に設置された回路基板の銀配線パターンが腐食性ガスに曝された場合を想定し、電子機器形態で実施する促進性の高い硫黄腐食試験方法を検討した。さらに、電子機器内部に回路基板を設置した製品形態における、銀配線パターンの腐食速度と、直接腐食性ガスに回路基板を曝した場合の銀配線の腐食速度を比較した結果の検証より、促進性の高い硫黄腐食試験を提案する。

3.2 硫黄腐食促進試験と課題

自動車のエンジンルーム内部に装着される車載電子機器は図 3-1 に示すように、基板上に回路配線パターンを銀で形成した回路基板をベースに設置し、ベース全体をコネクタとケースで覆い、それぞれの接合部をシリコンにより封止する筐体構造により防水構造としている^{1), 2)}。車載電子機器は、エンジンの燃焼ガスやゴムから放出される腐食性ガス、温泉地域などにおいては火山性の腐食性ガス環境などに直接曝された場合、腐食性ガスはガス透過性の高いシリコンをガス透過して電子機器内部の銀配線パターンを腐食させる懸念がある³⁾⁻⁵⁾。このような背景をもとに、電子機器メーカーの製品開発において、腐食試験により電子機器の回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極が腐食した場合、その製品設計は手戻りとなり、設計はやり直しとなる。従って、腐食試験を短期間で行う促進試験方法の仕様は重要な技術課題であり、

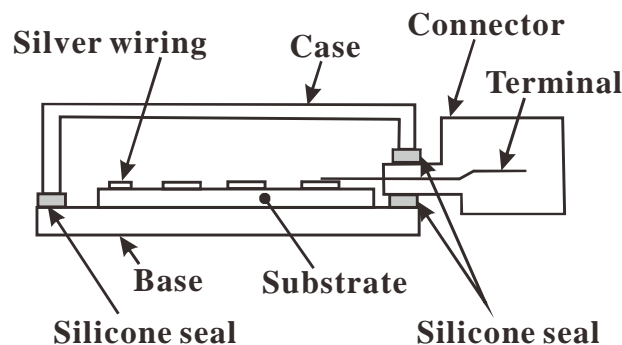


図 3-1 車載電子機器の構造

表 3-1 電子機器，電気接点のガス腐食試験規格⁶⁾⁻¹⁰⁾

試験規格	ガス種類と濃度 (ppm)					温度/湿度
	-	H ₂ S	Cl ₂	NO ₂	SO ₂	
規格：JIS C 60068-2-60 規格：IEC 60068-2-60 電気・電子-混合ガス流 腐食試験	試験方法1	0.1	-	-	0.5	25°C/75%RH
	試験方法2	0.01	0.01	0.2	-	30°C/70%RH
	試験方法3	0.1	0.02	0.2	-	30°C/75%RH
	試験方法4	0.01	0.01	0.2	0.2	25°C/75%RH
規格：ISO 10062 低濃度の汚染ガスによる腐 食試験	試験方法A	-	-	-	0.5	25°C/75%RH
	試験方法B	0.1				
	試験方法C	0.1			0.5	
	試験方法D	0.1	0.02		0.5	
規格：JIS C 60068-2-42, 43 電気・電子-接点及び接続部 試験	SO ₂ 試験	-	-	-	25	25°C/75%RH
	H ₂ S試験	12.5	-	-	-	
規格：JIS H 8502 めっきの耐腐食性試験方法	SO ₂ 試験	-	-	-	0.5or10	40°C/80%RH
	H ₂ S試験	0.1or3	-	-	-	
	Cl ₂ 試験	-	0.02or0.1	-	-	
	混合ガス	0.1	-	-	0.5	

さらに、車載電子機器形態で行う腐食促進試験方法の確立が求められていた。現状における電子機器の腐食試験方法としては、表 3-1 に示す JIS C 60068-2-60⁶⁾、IEC 60068-2-60⁷⁾に規定された試験がある。これらは、H₂S-Cl₂-NO₂-SO₂の混合ガス試験で、それぞれのガス濃度が 0.01~0.5ppm の組み合わせである。これらは電子材料や電子部品単体の評価試験規格として運用されており、屋内環境などで使われる民生品の腐食試験として役立ってきた。ISO 10062⁸⁾は H₂S、SO₂の単体ガス試験と Cl₂ガスとの混合ガス試験である。ガス濃度も 0.02~0.5ppm と JIS C 60068-2-60 の試験仕様と同等である。JIS C 60068-2-42, 43⁹⁾は電子・電子-接点及び接続部試験で、SO₂ガス濃度は 25ppm、H₂S ガス濃度は 12.5ppm である。JIS H 8503¹⁰⁾はめっきの耐腐食性試験方法で H₂S、SO₂、Cl₂の単体ガス試験と混合ガス試験である。ガス濃度は 0.02~10ppm である。これらの低濃度の混合ガス試験では銀の腐食速度が遅いため¹¹⁾、自動車のエンジンルーム内部に装着される電子機器の腐食試験として、より実用的な促進試験の開発、選定が続けられている。

一方、高濃度の腐食性ガスを用いた試験として表 3-2 に示す DIN 50018-1.0S¹²⁾に規定された試験がある。DIN 50018-1.0S は密閉容器にサンプルを入れて、その内部

表 3-2 DIN 50018-1.0S の SO₂ ガス試験¹²⁾

試験サイクル	試験条件	試験時間
第一工程	SO ₂ : 3300ppm, 40°C, 100%RH	8h
第二工程	容器は大気開放, 23°C, 75%RH max.	16h
全体	上記を1サイクルとする	24h

に濃度 3300ppm の SO₂ ガスを注入し密閉した後、第一工程として 8 時間 SO₂ ガス環境に曝し、その後に容器を大気開放し第二工程として湿潤環境に 16 時間放置する合計 24 時間を 1 サイクルとする試験である。試験はサイクルで管理され DIN 50018 規格の推奨は 15~20 サイクルとなっているが、DIN 50018-1.0S で試験される構造部品では 3~5 サイクル程度が多いようである。この腐食試験は、自動車用機械部品の金属材料や金属の表面保護膜の腐食確認試験として役立ってきたが、電子機器を対象とした試験ではないため、電子機器の腐食試験として適切かは不明であった。

銀そのものの腐食挙動に関しては、銀単体を直接 SO₂, H₂S, S₈ ガスなどの腐食性ガス環境に暴露した研究が行われ、銀単体の腐食メカニズムや腐食感受性などが明らかにされてきた¹³⁾⁻¹⁶⁾。しかし、電子機器内部に設置した回路基板の銀配線の促進試験方法に関する研究は見当たらない。

そこで、本研究は車載電子機器を模した筐体構造サンプルによる腐食試験を行い、筐体内部に設置した回路基板の銀配線の腐食状態を分析する。その知見を元に車載電子機器形態で行う硫黄腐食促進試験方法を提案する。

3.3 実験サンプルと試験方法

3.3.1 実験サンプル

実験サンプルの簡略図を図 3-2 に示す。アルミニウムを切削加工したベースに銀配線を形成した回路基板を設置し、ベースと同じアルミニウムを切削加工して形成したケースで、ベースと回路基板を覆い、それぞれの接合部をシリコンで封止した筐体構造のサンプルである。銀配線パターンはアルミナ (Al₂O₃) 基板の表面に銀の導体ペーストをスクリーン印刷し焼結させることにより形成した。焼結後の膜厚は 7~20μm 前後である。ベースとケースを封止したシリコンは Momentive の付加硬化タイプの TSE322S を使用した。シリコンはディスペンサー装置によりベースの外

周に塗布し 140℃、1 時間で硬化させた。上記の実験サンプルは腐食性ガス環境に曝された場合、シリコンを透過する以外に筐体ケース内部の銀配線パターンを腐食させることができない構造である。

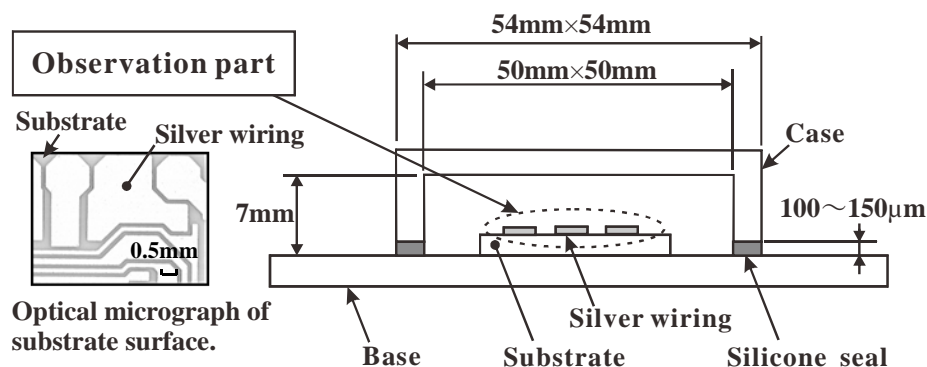


図 3-2 実験サンプル

3.3.2 腐食性ガスの選定

促進試験は JIS C 60068-2-60 などに規定される混合ガスの濃度を増す方法があるが、それぞれのガス濃度と混合比率の検証が必要なため、単一ガスにおける試験温度、湿度を高く設定することで促進性を高めることにした。

近年、燃料をシリンダー内で燃焼させた排気ガスの一部を再循環させる EGR¹⁷⁾ (Exhaust Gas Recirculation) が普及したが、経時変化によりガス配管の接合部より排気ガスがエンジンルーム内に漏れる可能性がある。排気ガスの主成分は窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素(HC)、炭素酸化物 (主に CO, CO₂)、硫黄酸化物(SO₂)等^{18),19)}であるが、自動車機械部品の腐食試験として実用化されてきた SO₂ ガスを腐食性ガスに選定した。また、エアクリーナーからシリンダーまでの空気通路を形成するゴムダクトや配線を被覆するゴムホースなどは硫黄で加硫されたゴムで成形された製品が多く採用され、これらのゴム部品より単体硫黄ガス (S₈ ガス) が放出される^{3),4),20)}。銀は S₈ ガスに対して腐食感受性が高いため S₈ ガスを腐食性ガスに選定した¹³⁾⁻¹⁶⁾。一方、銀は硫化水素ガス (H₂S) に対しても腐食感受性が高い⁵⁾。火山地帯や温泉地域での自動車運用を考慮し H₂S ガスも腐食性ガスに選定した。硫黄を含む化合物は他に硫化カルボニル (COS) と二硫化炭素ガス (CS₂) があるが、S₈ や H₂S ガスほどの銀に対する腐食感受性はないため除外した⁵⁾。

3.3.3 試験仕様

SO₂, H₂S, S₈ ガスを用いた腐食試験を表 3-3 に示す仕様で実施した。すべての試験温度は自動車のエンジンルーム内の最高温度付近の 90℃に統一し、試験時間は促進試験としての運用効率を考慮し 120 時間とした。SO₂ ガス試験, H₂S ガス試験は図 3-3 に示す装置構成で実施した。SO₂ ガス試験のガス濃度は、自動車機械部品の評価試験として実用上、最も高濃度なガス試験規格である DIN 50018-1.0S より 3300ppm とした。相対湿度(%RH)は図 3-3 の装置構成で実現できる最大限の湿度環境とし、腐食促進性を増加するために、ウォーターバブリングさせた湿潤空気をデシケーターに連続供給した。90℃におけるデシケーター内部の湿潤空気の湿度を測定した結果、80%RHであることを確認し、その後、3300ppm となるように SO₂ ガスをデシケーター内部に連続供給した。なお、80%RH の湿潤環境に乾燥した SO₂ ガス、3300ppm のガスを送り込んだことによる湿度変化は、湿潤空気の体積量が支配的であるため無視できると判断した。H₂S ガス試験の湿度も同様に 80%RH とした。H₂S ガスの濃度は、銀単体試験での腐食速度の文献値⁵⁾から、室温において、H₂S ガスに直接曝した場合に SO₂, 3300ppm と同等の腐食速度となるガス濃度として 60ppm とした。

表 3-3 腐食試験仕様

	濃度 (ppm)	温度 (°C)	湿度 (%RH)
SO ₂	3300	90	80
H ₂ S	60	90	80
S ₈	4	90	<10

S₈ ガス試験は硫黄粉末を恒温槽内で加熱し硫黄粉末より放出される S₈ ガスの飽和蒸気環境による促進試験とした。S₈ ガス試験は図 3-4 に示すように恒温槽にサンプルと硫黄粉末を共存させ放置する試験であり、ガス濃度は硫黄粉末が曝される環境温度（試験槽温度）に敷き詰められる硫黄の飽和蒸気圧により決定される。90℃における S₈ ガス濃度は GMELIN1²¹⁾より引用した蒸気圧より換算すると約 4ppm である。湿度は腐食速度に影響しないため^{13),14)}、制御しないことにした。

なお、S₈ ガス試験に用いた硫黄粉末は純正化学の一级試薬（純度>98%）を用い、容積 150L の恒温槽に 265g の硫黄を配置（1.8g/L の比率）し促進試験を実施した。

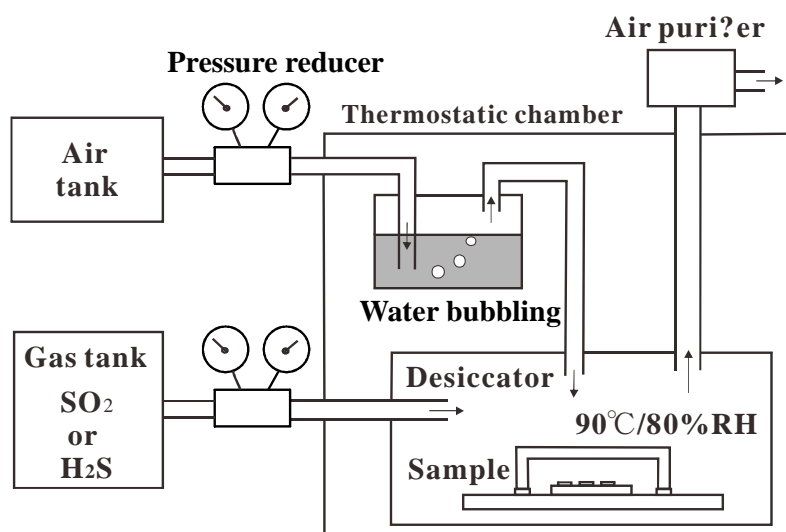


図 3-3 SO₂, H₂S ガス試験装置構成

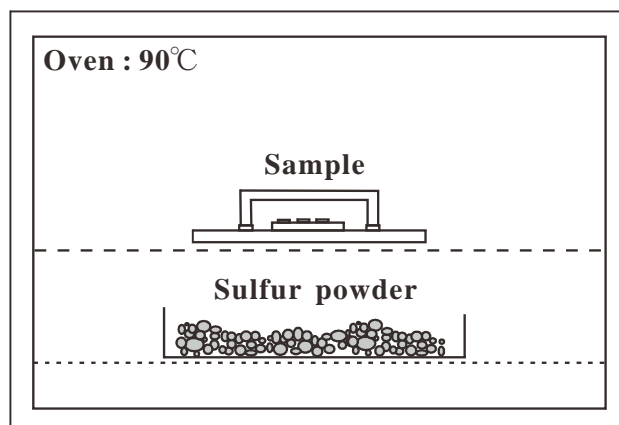


図 3-4 S₈ ガス試験装置構成

3.3.4 分析方法

腐食試験後に筐体内部に設置した回路基板の銀配線の外観を光学顕微鏡（キーエンス社製：VHS-1000）で観察した。表面詳細観察を SEM（日立ハイテクノロジーズ製：TM-3000）で観察し、同様に銀と硫黄の元素分析を EDX（OXFORD 社製：Swift ED 3000）により実施した。

腐食試験後の腐食膜厚は次のようにして測定した。まず、銀配線を SEM で断面観察し、SEM と連動する EDX による銀と硫黄の元素マッピングより、双方の検出分布が合致している部位を Ag₂S と判断し腐食膜厚とした。腐食膜厚が薄く EDX による元素検出限界以下の場合、カソード還元法による Ag₂S の膜厚測定とした。カソード還

元による Ag_2S 膜厚 $T(\text{nm})$ は式(3-1)の換算式²²⁾により求めた。

$$T = i \cdot t \frac{K}{a} \quad (3-1)$$

ここで、 t は還元反応時間の測定値で単位は秒(s)である。 i は測定電流で 0.0125mA, a は測定面積で 0.25cm^2 とした。 K は換算係数で式(3-2)により表される。

$$K = 10^4 \cdot \frac{M}{N \cdot F \cdot d} \quad (3-2)$$

Ag_2S の分子量 M は 247.80g/mol , Ag_2S 一分子の還元に必要な電子数 N を 2, ファラデー定数 F は $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$, Ag_2S の密度 d は 7.23g/cm^3 を用いた。カソード還元による Ag_2S 膜厚測定条件は温度 25°C , 0.1M の KCl 水溶液に浸漬させ, 測定面積に電流密度を与えた際の還元電位の遷移時間を測定した。 Ag_2S の還元電位は $-700 \sim -900\text{mV vs. SSE}^{20)}$ として変曲点をカソード還元法に基づく電気量より Ag_2S 膜厚を測定した。

腐食試験後の回路基板における, 銀配線の電気的特性確認は独立した回路基板の配線パターンを利用した。銀の導体配線パターン (幅 0.25mm , 膜厚は約 $14\mu\text{m}$, 長さ 14mm) の両端部に形成された電極パッドにプローブを接触させ端子間の抵抗をデジタルマルチメーターで測定し, 抵抗値 $< 0.1\Omega$ は電気的に導体と判断した。

3.4 試験結果

腐食試験は 24 時間毎にサンプルを抜き取り 120 時間まで実施した。各試験時間を経た実験サンプルは, 解体し回路基板の銀配線の表面状態を調査した。図 3-5 に初期状態の光学顕微鏡による外観観察, SEM による表面観察および, EDX による元素分析結果を示す。 SO_2 , H_2S , S_8 ガス試験途中のサンプルの表面状態の観察例として, 72 時間後の銀配線パターンの光学顕微鏡による外観観察と SEM による表面観察, および EDX による元素分析結果を図 3-6 に示す。同様に 120 時間後の銀配線パターンの光学顕微鏡による外観観察と SEM による表面観察, および EDX による元素分析結果を図 3-7 に示す。24 時間毎に抜き取った SO_2 , H_2S , S_8 ガス試験後の銀配線の腐食膜厚を測定した結果をもとに作成した, 腐食膜厚と試験時間の関係を図 3-8 に示す。図 3-9 はプロットされた腐食膜厚を求めるのに用いたデータの事例として, SO_2 , H_2S ガス試験 72 時間後と 120 時間後の測定結果を示す。カソード還元法における腐食膜厚測定は, 測定電位の微分値がピークを示すまでの時間を還元時間 t として, 式(3-

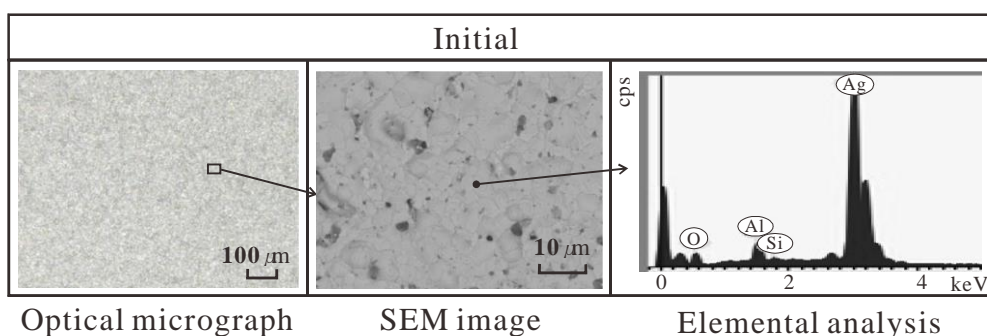


図 3-5 回路基板の銀配線パターンの初期状態

1)により Ag_2S 膜厚を算出した。図 3-10 は S_8 ガス試験 72 時間と 120 時間のサンプル断面部を EDX 分析した事例を示し、硫黄と銀の元素分布が合致している部位より腐食膜厚を求めた例を示す。

SO_2 ガス試験後の外観は銀配線全面において銀白色の光沢が喪失したものの変色はなく、銀配線は電氣的に導体であることを確認した。表面の SEM 観察でも腐食物は確認できず、EDX による元素分析でも硫黄は検出されなかった。一方、カソード還元法による分析では、銀配線の表面に SO_2 ガス試験、120 時間で 6nm の Ag_2S が検出された。EDX 分析の元素分析結果に微量な酸素、アルミニウム、炭素が検出されているが、アルミニウムと酸素は基板材料のアルミナを検出したものである。

なお、 SO_2 ガス試験のカソード還元分析において、 Ag_2S のほかに AgCl が検出されたため文献²²⁾に示された方法を用いて、それぞれの膜厚分離と膜厚解析した結果、最大 7nm の AgCl が検出された。この AgCl は、試験環境や実験サンプルを調査した結果、アルミニウムケース表面に残留した塩素 (Cl) が回路基板上に移行し、銀配線と反応して生じたものと考えられる。筐体サンプルのケースはアルミニウムブロックからの削り出しで製作したが、切削油の洗浄に使用した塩素系洗浄剤の洗浄が不十分であったことが原因と考えられる。Rice らの文献²³⁾によると、銀に対する SO_2 単一ガスの腐食速度に対し、 SO_2 と Cl_2 の混合ガスの腐食速度は約 4 倍となる。この結果より、図 3-8 に示す SO_2 ガス試験結果は SO_2 ガス単独の試験より厳しい腐食試験となっていたことになる。 SO_2 ガスによる腐食速度を正確に求めるためには、塩素混入を厳重に防いだ環境での試験が必要になるが、本研究の目的は促進性の高い試験方法を明らかにすることであり、この観点からは SO_2 ガス試験の腐食速度が S_8 ガス試験の腐食速度より桁違いに小さいことが分かれば充分であると考ええる。

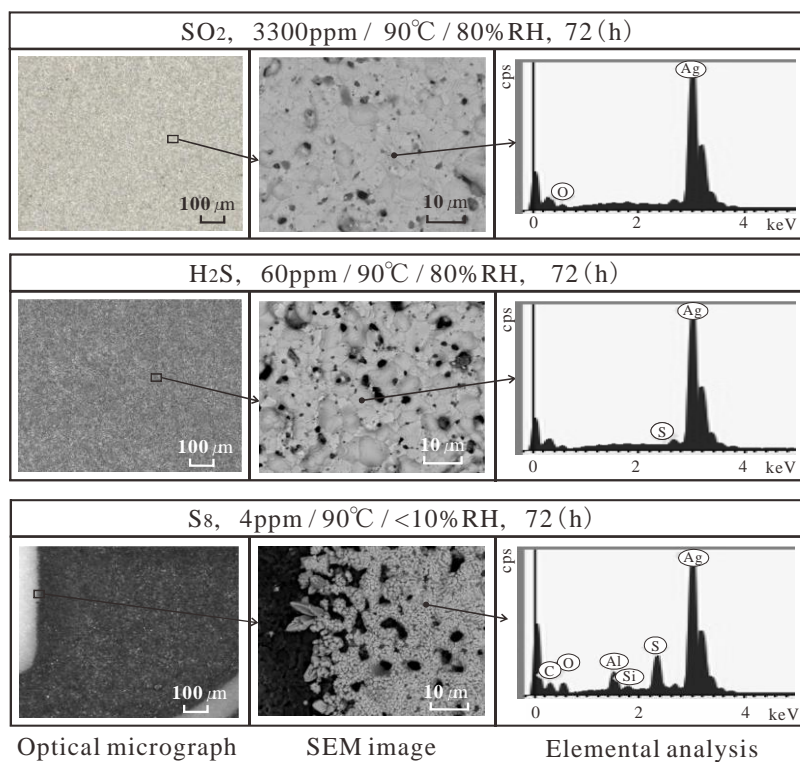


図 3-6 電子機器形態における SO₂, H₂S, S₈ ガス試験 72 時間後の表面観察結果

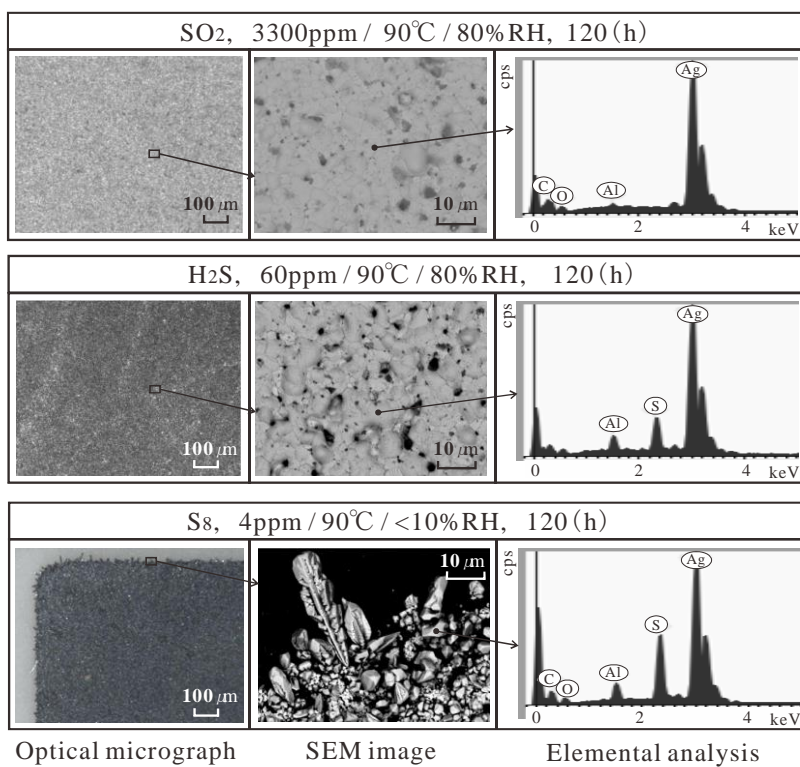


図 3-7 電子機器形態における SO₂, H₂S, S₈ ガス試験 120 時間後の表面観察結果

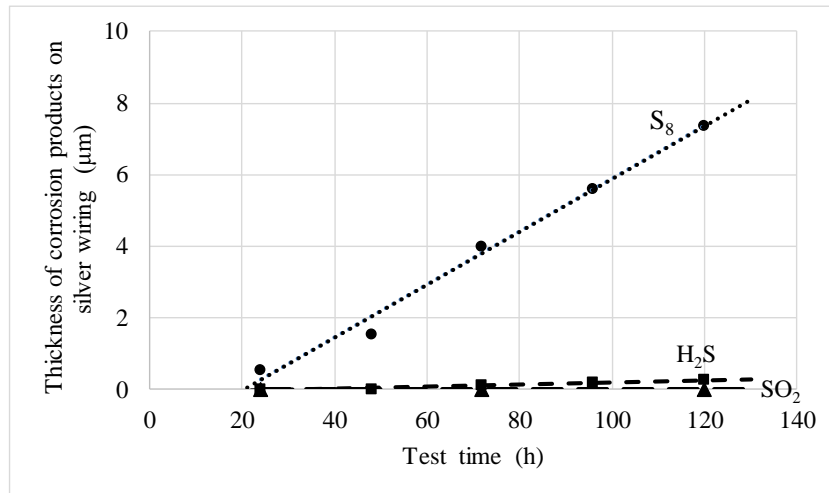


図 3-8 SO₂, H₂S, S₈ ガス試験における腐食膜厚と試験時間の関係

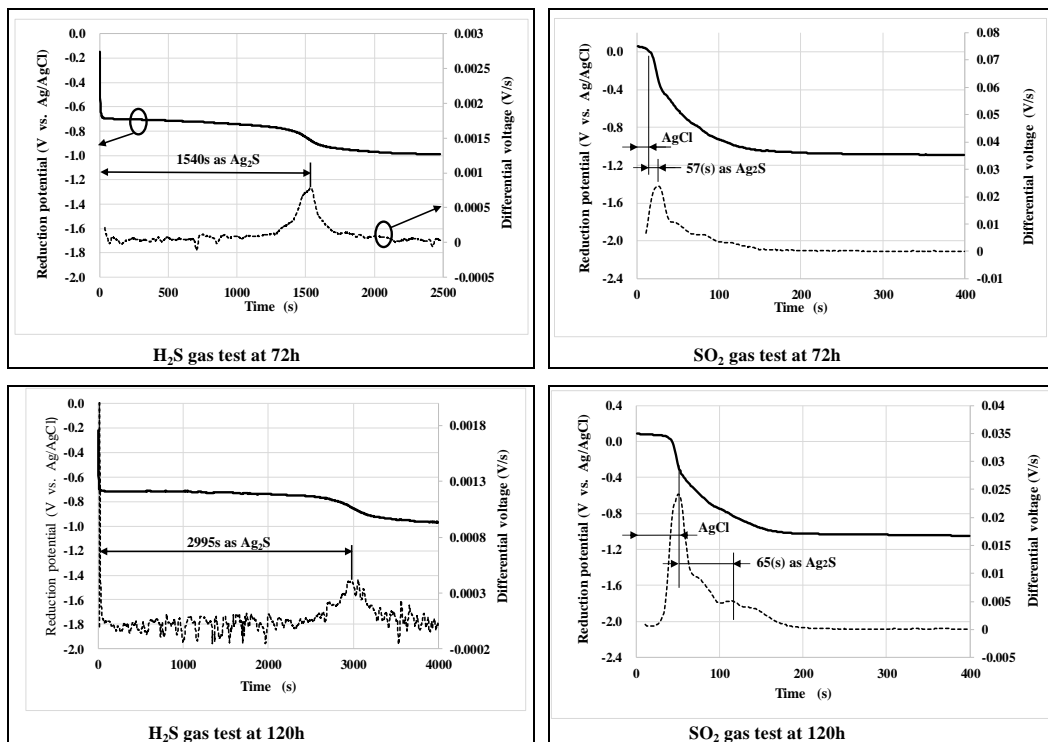


図 3-9 カソード還元法による腐食膜厚の測定結果の事例

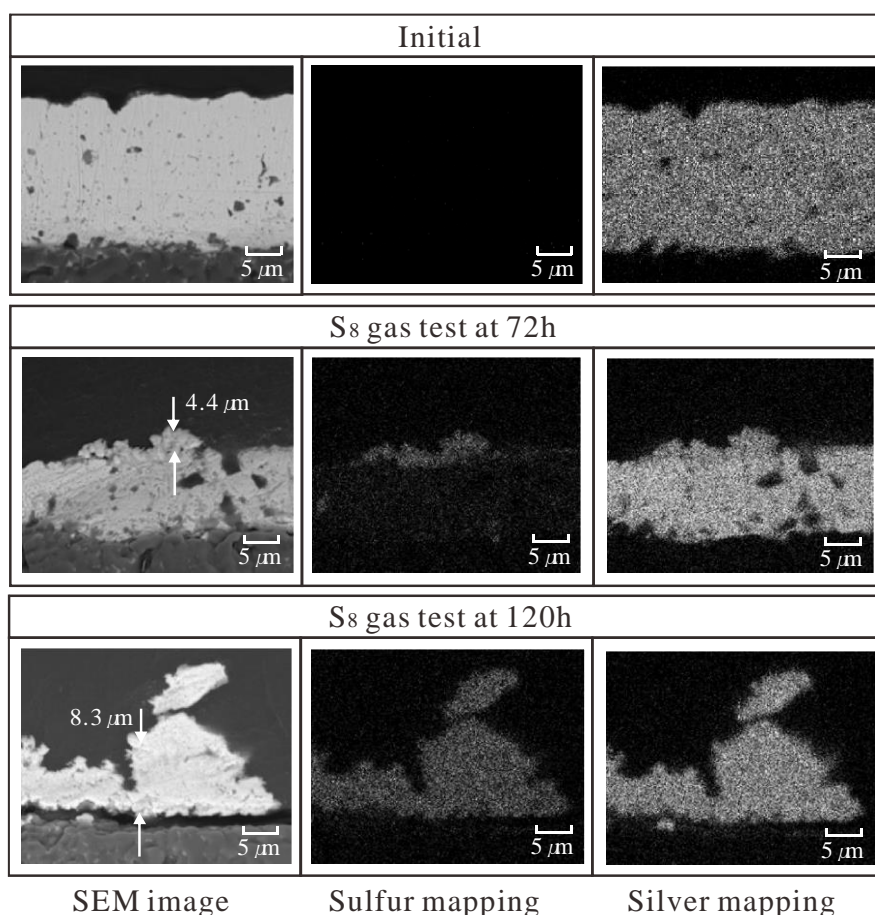


図 3-10 腐食部断面の EDX 元素分析による腐食膜厚の測定結果の事例

H₂S ガス試験後の外観は銀配線全面が茶褐色に変色したが、銀配線は電氣的に導体であることを確認した。表面の SEM 観察より銀の結晶の粒界面に粒状の生成物が全面に確認された。この生成物を EDX により元素分析を行った結果、硫黄と銀が検出されたことより Ag₂S と推定した。カソード還元法による腐食膜厚は H₂S ガス試験、120 時間で 0.3μm であり、SO₂ ガス試験より促進性が高いことが分かった。EDX による元素分析で、微量なアルミニウムが検出されたが、これもアルミナ基板を検出したものである。

一方、S₈ ガス試験後の外観は全面黒色に変化し、銀配線は絶縁体となっていた。銀配線の端部やコーナ部では Sinclair¹⁵⁾ が実施した実験と同様な針状結晶が生成し、平面部分では粒状結晶の生成を確認した。この生成物を EDX により元素分析を行った結果、硫黄と銀が同一部位に検出されたことより Ag₂S と推定した。断面観察による腐食膜厚は 7.4μm であったことより、S₈ ガス試験における銀の腐食速度は H₂S ガス試験に対して約 25 倍であることを確認した。EDX 分析によるアルミニウム、酸素、炭素

は、これまでの分析結果と同様にアルミナ基板より検出されたものである。S₈ガス試験品の EDX 分析部位は、銀配線の膜厚が薄い端面部のため、アルミウム、酸素の検出強度が強く検出されたと推定される。

本研究によると、腐食試験後の Ag₂S 膜厚から算出した SO₂ ガス試験に対する促進率は H₂S ガス試験が 46 倍以上であり、S₈ ガス試験は 1200 倍以上と考えられる。

3.5 電子機器形態での硫黄腐食促進試験方法

3.5.1 促進試験条件と銀の腐食速度の関係

実験の結果、SO₂、H₂S 試験より S₈ ガス試験の腐食速度が速いことを確認した。この腐食速度に差が生じた原因について考察する。車載電子機器において、腐食性ガスはシリコンを透過し、筐体内部に侵入することで銀配線が腐食する過程をとる。つまり腐食速度を支配する要因は腐食性ガスに対する銀の腐食感受性と、シリコンを透過するガスの透過性に分けて考えることができる。それぞれについての考察を行う。

(1) 銀の腐食感受性に対する腐食性ガスの影響

SO₂、H₂S、S₈ ガスに直接曝した場合の銀の腐食感受性について考える。銀を各種ガスに直接曝した場合の銀の腐食の研究は、室温から 75℃の範囲においては、従来から研究されてきているが^{13),14)}、90℃の SO₂ と H₂S ガスに銀を直接曝した場合の腐食速度についての研究は見当たらない。そこで、図 3-2 に示す実験サンプル内部の銀配線パターンを形成した回路基板を、表 3-3 に示す試験仕様の腐食性ガスに直接、曝すことにした。図 3-11 (図 3-3 と同一装置) に示す試験方法により 90℃の SO₂、H₂S ガスに直接曝す腐食試験を行い、S₈ ガス試験も図 3-4 と同一の装置 (図 3-12) に銀配線パターンが露出した回路基板を設置して、図 3-8 と同様な試験を行った。図 3-7 と同様な SO₂、H₂S、S₈ ガス試験 120 時間後の銀配線パターンの光学顕微鏡による外観観察と SEM による表面観察、および EDX による元素分析結果を図 3-13 に示し、SO₂、H₂S、S₈ ガス試験後の銀配線の腐食膜厚を測定した結果をもとに、腐食膜厚と試験時間との関係を図 3-14 に示す。

SO₂ ガス試験 120 時間後の外観は、銀白色から薄い黄色に変色した。表面を SEM 観察した結果、銀の表面状態に変化は確認できなかった。EDX による元素分析でも硫黄を検出したものの、その検出強度は低いため EDX での元素検出限界以下と推定し、

膜厚測定はカソード還元法で分析した結果、 Ag_2S の膜厚は 13nm であった。

H_2S ガス試験 120 時間後の外観は、全面が灰黒色に変色した。表面を SEM 観察した結果、図 3-7 に示す実験サンプル内部に格納した回路基板の銀配線と同様に銀の結晶の粒界の界面に粒状の生成物が全面に確認された。この生成物を EDX により元素分析を行った結果、硫黄と銀が検出されたため Ag_2S と推定した。 H_2S ガス試験 120 時間後の Ag_2S 膜厚測定は、 SO_2 ガス試験と同様にカソード還元法により分析した結果、 $0.7\mu\text{m}$ であった。

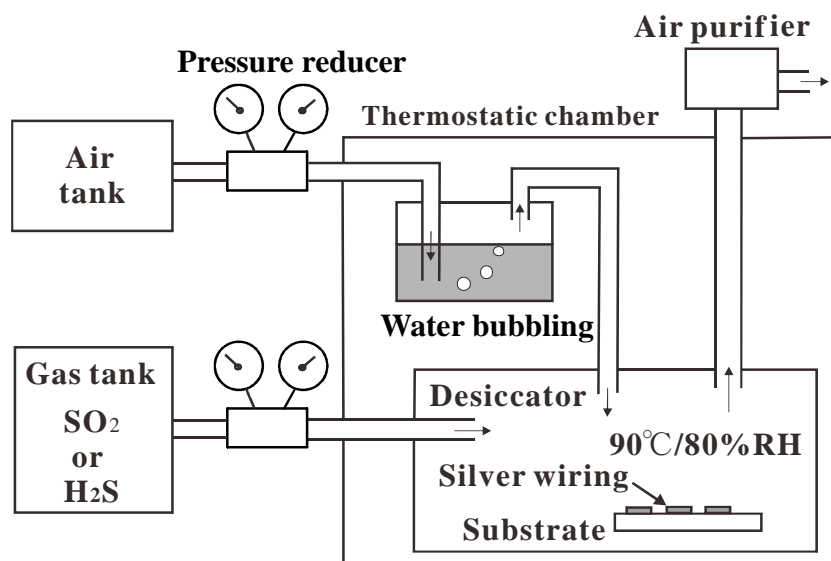


図 3-11 回路基板単体での SO_2 , H_2S ガス試験装置

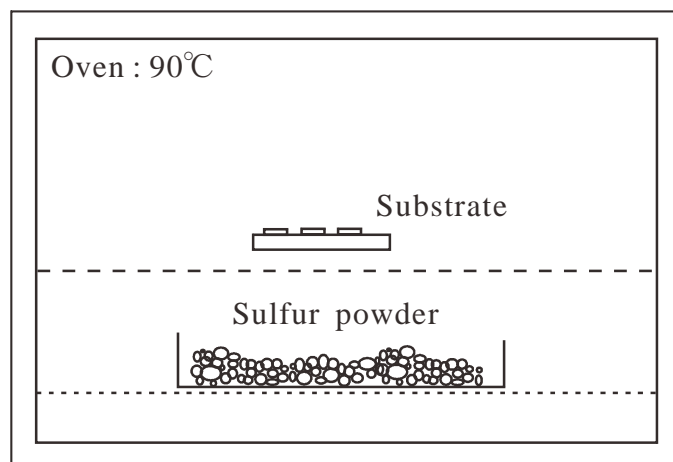


図 3-12 回路基板単体での S_8 ガス試験装置

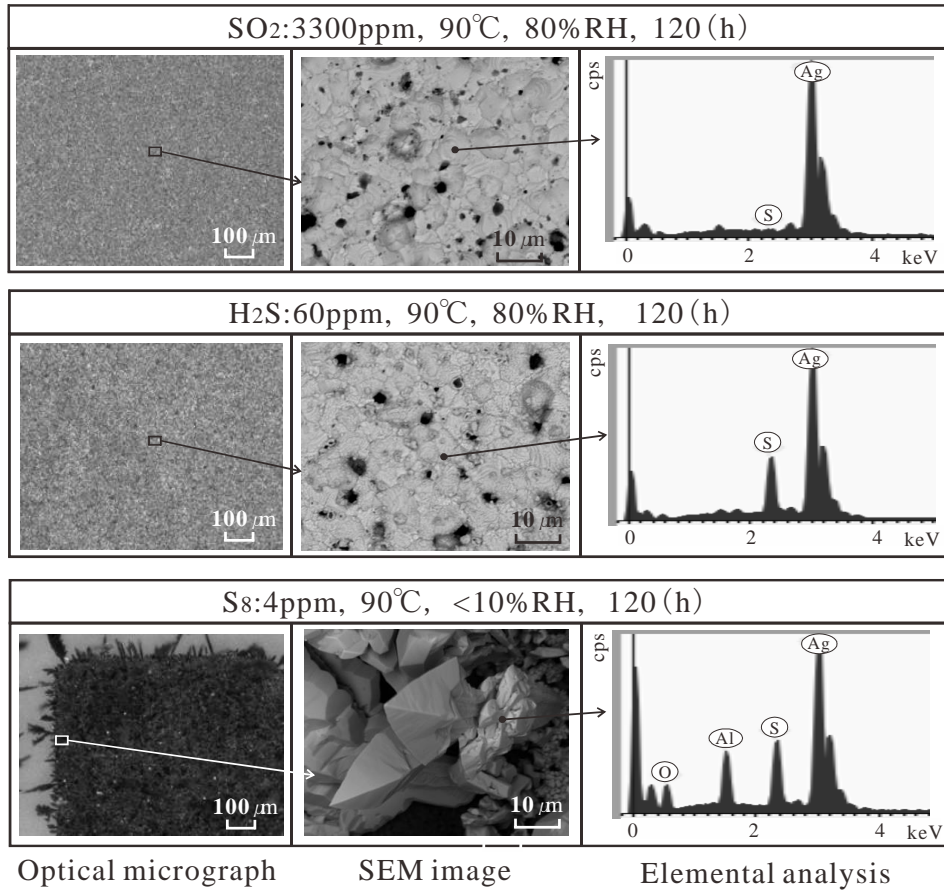


図 3-13 銀配線露出における SO₂, H₂S, S₈ ガス試験 120 時間後の表面観察結果

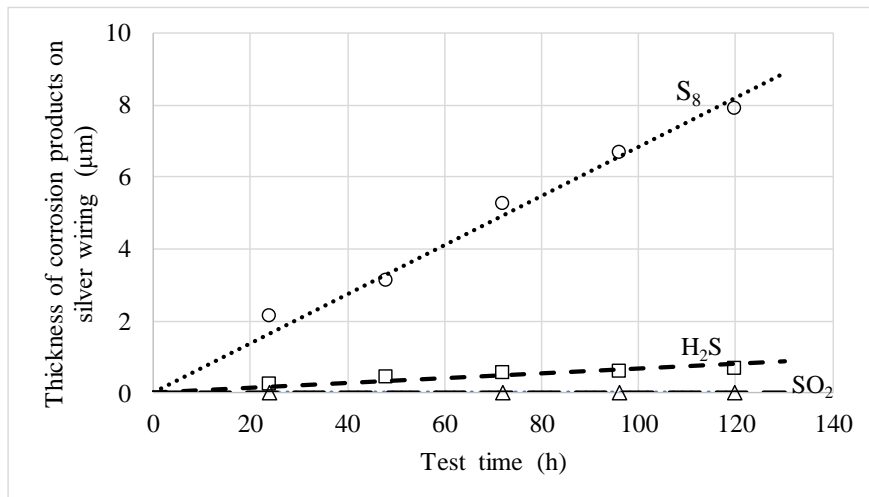


図 3-14 SO₂, H₂S, S₈ ガスに銀配線パターンを直接曝した場合における腐食膜厚と試験時間の関係

S₈ ガス試験 120 時間後の外観は、全面が黒色に変色し図 3-7 に示す銀配線で確認された針状結晶より、さらに大きく成長した針状結晶を確認した。EDX での元素分析でも銀と硫黄が主な元素として検出されたことより Ag₂S の針状結晶と推定した。S₈ ガス試験 120 時間後の Ag₂S 膜厚測定は、サンプルの断面を EDX 分析した結果、7.9μm であった。

図 3-14 に示す結果より、銀配線パターンを直接 SO₂, H₂S, S₈ ガスに曝した場合の腐食速度を確認した結果、90℃における SO₂ ガス試験に対して H₂S ガス試験の腐食速度は 53 倍であり、S₈ ガス試験は H₂S ガス試験の 11 倍であった。このことより、銀に対する腐食能力は、電子機器を模した実験サンプルでの実験結果と同様に S₈ ガスが最も高いことを確認した。

(2) シリコンのガス透過性と腐食速度の関係

次に、腐食性ガスのシリコン透過性について考察する。シリコンは分子間力が小さいため²⁴⁾、分子間の自由度が大きく²⁵⁾、ガス分子が透過しやすいと考えられてい

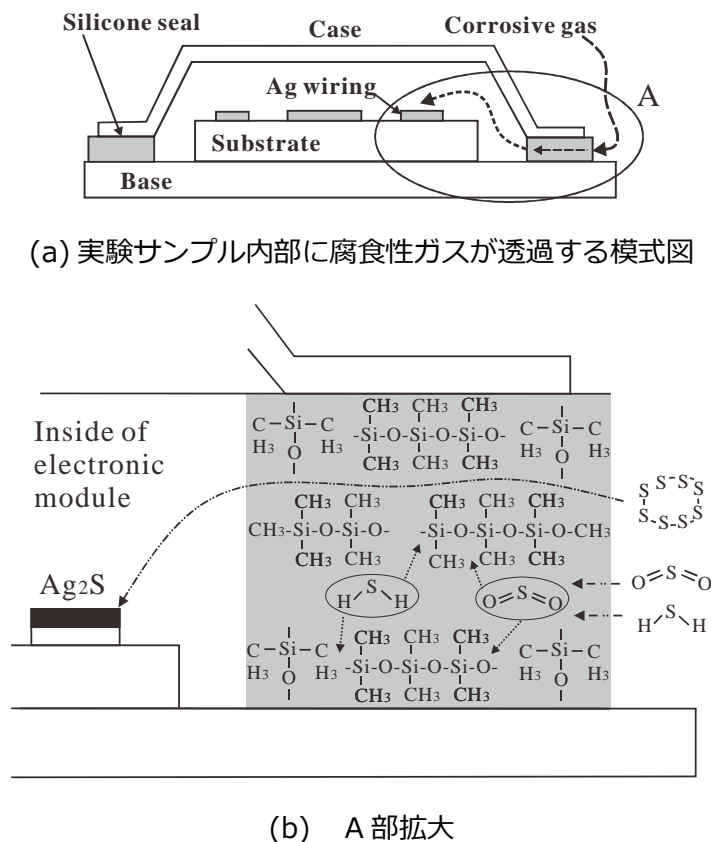


図 3-15 腐食性ガスがシリコンを透過する模式図

る。さらに、 S_8 ガスは非極性物質であり、分子間の引力や静電気エネルギーの影響を受けにくいこともガス透過性が高い要因と考えられる。一方、 SO_2 、 H_2S ガスは極性ガスであるためシリコンを透過する際、分子間の引力や静電気エネルギーの影響を受け、シリコン分子中に滞留することが考えられる²⁶⁾。これらの模式図を図 3-15 に示すが、 S_8 ガス試験の高い促進性はシリコンを透過しやすい S_8 ガスとの組み合わせによると考えられる。回路基板単品を腐食性ガスに直接曝した場合の腐食速度(図 3-13)に対して、シリコンを透過し筐体内部の銀配線を腐食させた場合の腐食速度

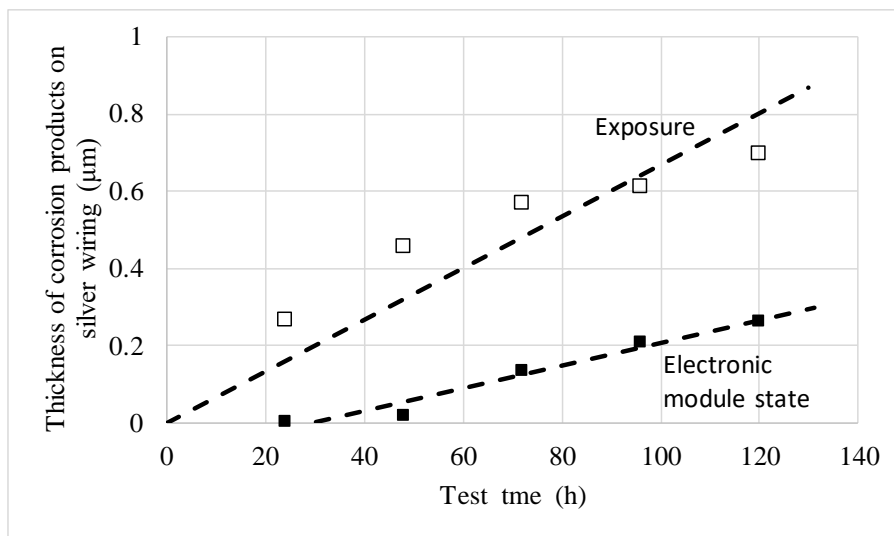


図 3-16 H_2S ガスのシリコン透過性が腐食速度に与える影響

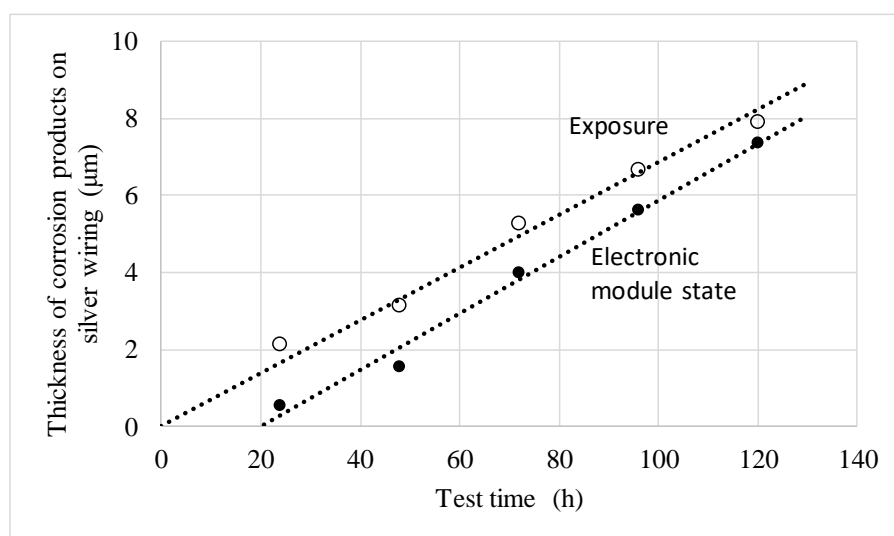


図 3-17 S_8 ガスのシリコン透過性が腐食速度に与える影響

(図 3-8) を比較することで、腐食性ガスのシリコーン透過性影響を検証する。図 3-16 に H_2S ガスのシリコーン透過性が腐食速度に与える影響を示し、図 3-17 に S_8 ガスのシリコーン透過性の影響を示す。なお、 SO_2 ガスは、ほとんど腐食進行しないため除外した。

図 3-16 より、銀配線を H_2S ガスに直接曝した場合の銀配線の腐食速度より、シリコーンで封止した筐体ケース内に設置した銀配線の腐食速度は約 1/4 となることを確認した。これは、シリコーンの分子中に H_2S ガスが滞留し筐体内部へのガス透過量が低減したため、腐食速度が遅くなったと考えられる。一方、 S_8 ガスにおける腐食速度は図 3-17 より、ほぼ同等（近似線の傾きは同等）であり、120 時間経過後の腐食膜厚も同等となることを確認した。この結果より、 S_8 ガスはシリコーン分子中で滞留せずにガス透過し、筐体内部に拡散することが考えられる。なお、筐体内に格納した銀配線は H_2S 、 S_8 ガス試験ともに、銀配線の腐食が開始するまでに約 20 時間経過した後腐食開始することが分かった。これは、 H_2S 、 S_8 ガスがシリコーン表面に物理吸着し、シリコーン内部をガス透過することに要する時間と考えられ、双方の拡散係数は同等と考えられる。拡散係数が同等にもかかわらず透過係数が異なるのはシリコーンに対する溶解度係数が異なるためと考えられる。

以上より、 S_8 ガス試験の高い促進性は S_8 ガスに対する銀の高い腐食感受性に加え、シリコーンに対する S_8 ガスの高いガス透過性の相乗効果によると推定する。

(3)腐食速度の温度依存性

90℃における腐食速度として上記の実験結果を用い、回路基板の銀配線の腐食速度の温度依存性を SO_2 、 H_2S 、 S_8 ガスごとに比較した結果を図 3-18 に示す。なお、室温 (21℃) における銀の腐食速度は従来研究^{5), 14), 15)}による値を用いた。図 3-18 より SO_2 ガスは銀に対する腐食速度の温度依存性はほとんどないが H_2S 、 S_8 ガスは腐食速度の温度依存性が大きく、特に S_8 ガスの温度依存性が大きいことが分かる。これは、硫黄粉末から放出される S_8 ガス濃度は恒温槽の温度に対応する硫黄の飽和蒸気圧により決定し、温度に対して指数関数に従って増加するためと考えられる。

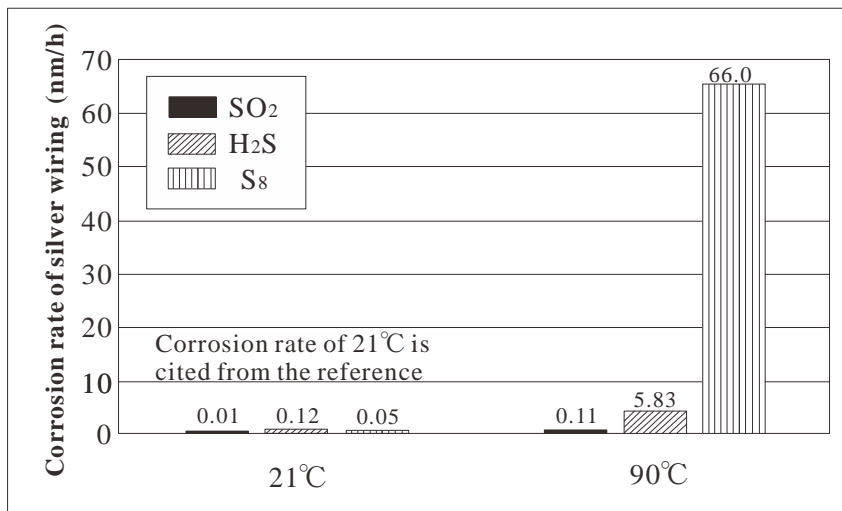


図 3-18 SO₂, H₂S, S₈ ガス試験における銀の腐食の温度依存性

(4) 筐体構造電子機器の耐腐食性向上法

腐食性ガスに対する車載電子機器の信頼性向上方法について考察する。腐食性ガスの筐体内部への侵入防止にはシリコンよりガス透過性が低い封止剤の採用が考えられる。しかし電子機器の信頼性確保の上で、耐腐食性ととも重要となる熱応力による筐体ケースとベースの界面でのクラック発生などの破壊の問題を解決するためには、熱応力の原因となる熱膨張差を緩和する弾性材料のシリコンが必須であり、現時点ではシリコンの代替材料は見いだせていない。

シリコン封止剤からの腐食性ガスの侵入が避けられない場合の腐食性向上法としては、銀配線を保護膜で覆い銀配線が露出しないようにすることが考えられる。一般的な方法として、回路基板材料と熱膨張係数を合わせたガラスペーストを印刷、焼成したガラスコート膜の形成が採用されている²⁷⁾。また、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂などの耐熱性樹脂によるコート膜も採用されている²⁸⁾。本報告でも保護膜を形成した通常製品の腐食試験も実施し、銀配線パターンの腐食がないことを確認している。

(5) 促進試験方法の提案

硫黄腐食試験の促進性について考察する。本研究では表 3-3 に示した腐食試験を行ったが、さらに高い促進性を実現するためには、より高い試験温度と腐食性ガスの高濃度化が考えられる。しかし SO₂, H₂S ガス試験の場合、腐食試験を高温で行うには高温となった腐食性ガスの後処理（中和装置）の装置が必要となり、装置自体も汎用

性がなく経済的ではない。さらに、SO₂、H₂Sの有毒ガスを高濃度で扱うことは安全面からも好ましいことではなくSO₂、H₂Sのガス濃度、温度を上げて高い促進性を得ることは実用上困難である。対してS₈ガス試験は硫黄粉末を恒温槽で加熱して硫黄ガスを発生させる手法であり、簡易な装置構成で高い促進性を得ることができる。しかも装置構成は恒温槽のみなので経済的にも有利である。この観点からもS₈ガス試験は促進試験として優れている。

3.6 まとめ

自動車のエンジンルーム内部に装着される電子機器の回路基板の回路配線パターンは銀により形成され、実装される電子部品の電極も銀により形成されている。回路基板はベースに設置されケースとの接合面をシリコンで封止する構造であるため、車載電子機器が腐食性ガスに曝された場合、腐食性ガスはガス透過性の高いシリコンを透過し、電子機器内部に拡散するため、回路基板の銀配線パターンが腐食する懸念がある。

このような背景を受け、電子機器の開発においては、信頼性評価試験に多くの時間が費やされるため、短時間で腐食試験を行える促進性の高い腐食試験の技術確立が望まれていた。エンジンルーム内部に装着される電子機器の腐食促進試験仕様は確立されていないため、電子機器形態で実施する硫黄腐食促進試験方法を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 硫黄腐食促進試験の仕様としてSO₂ガスを選定し、その促進性を高めるため、高濃度、高温、高湿の仕様を検討し3300ppm/90℃/80%RHとした。同様にH₂Sガスは60ppm/90℃/80%RHとした。さらに、銀に対して腐食感受性の高いS₈ガスは4ppm/90℃/<10%RHの仕様とした。
- (2) SO₂ガス3300ppm/90℃/80%RHの試験仕様で120時間、腐食試験を実施した。試験後の外観は、銀配線パターン全面において銀白色の光沢が喪失したものの変色はなく、銀配線パターンは電氣的に導体であることを確認した。表面のSEM観察でも腐食物は確認できず、EDXによる元素分析でも硫黄は検出されなかった。カソード還元法による分析ではEDXの元素検出限界以下の6nmのAg₂Sが検出された。
- (3) H₂Sガス試験後の外観は銀配線パターン全面が茶褐色に変色したが、銀配線パターンは電氣的に導体であることを確認した。表面のSEM観察より銀の結晶の

粒界面に粒状の生成物が全面に確認された。この生成物を EDX により元素分析を行った結果、硫黄と銀が検出されたことより Ag_2S と推定した。カソード還元法による腐食膜厚は $0.3\mu\text{m}$ である。

- (4) S_8 ガス試験後の外観は全面黒色に変化し、銀配線パターンは絶縁体となっていた。銀配線パターンの端部やコーナ部では針状結晶が生成し、平面部分では粒状結晶の生成を確認した。この生成物を EDX により元素分析を行った結果、硫黄と銀が同一部位に検出されたことより Ag_2S と推定した。断面観察による腐食膜厚は $7.4\mu\text{m}$ である。
- (5) 電子機器単品の形態で実施した上記の腐食試験結果より、 SO_2 ガス試験に対する H_2S ガス試験の促進性は 46 倍以上で、 S_8 ガス試験は 1200 倍以上となることより、 S_8 ガス試験が最も促進性が高い。
- (6) 銀配線パターンを形成した回路基板を直接腐食性ガスに曝す硫黄腐食促進試験を実施した。腐食促進性は SO_2 ガス試験に対する H_2S ガス試験の促進性は 53 倍以上で、 S_8 ガス試験は H_2S ガス試験に対して 11 倍であることより、 S_8 ガス試験は促進性が高い傾向は同様である。
- (7) 銀配線パターンを S_8 ガスに直接曝した場合と、シリコンで封止した電子機器内部に設置した場合の腐食速度を検討した結果、銀配線の腐食速度は同等であることを明らかにした。一方で、 H_2S ガス試験は電子機器単体の内部に設置した銀配線パターンは、直接 H_2S ガスに曝した場合に対して腐食速度が $1/4$ になることを明らかにした。
- (8) 電子機器形態での腐食試験において、銀配線パターンが腐食するまでに約 20 時間経過した後に腐食開始することが分かった。これは、 H_2S 、 S_8 ガスがシリコン封止剤に物理吸着し、シリコン内部をガス透過した後に、電子機器内部にガスが拡散し銀配線パターンに到達するまでの時間と考えられる。
- (9) 各腐食ガス試験における、 21°C での腐食速度と 90°C の腐食速度を比較した結果、 S_8 ガス試験の腐食速度は温度依存性が大きいことが分かった。これは、硫黄粉末から放出される S_8 ガス放出量の温度依存性が大きいためと考えられる。
- (10) 上記、硫黄腐食促進試験において、 SO_2 、 H_2S ガス試験にはガスの中和处理装置や、試験の安全を確保する環境構築での必要であるが、 S_8 ガス試験は、硫黄粉末と恒温槽があれば試験ができるため実用性が高い。

以上より、自動車のエンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板に使

用される銀配線パターンなどの腐食信頼性を評価する硫黄腐食促進試験の仕様として、90℃とした恒温槽に硫黄粉末と評価サンプルを同居させて放置試験する S₈ ガス試験を提案する。

3.7 参考文献

- 1) 半沢恵二, 田代忍, 星加浩昭, 松本昌大, “パワートレイン用高精度センサーの展開”, 日立評論, 95, 11, p.53(2013).
- 2) 米本宣司, 杉浦慎一, 若林優祐幸, 安原孝文他, “エンジン制御 ECU'05 標準モデルの開発”, 富士通テン技報, 23, 2, p.8(2005).
- 3) R.Minamitani, Journal of the Society of Material Science Japan, 57, p.1114(2008).
- 4) R.Minamitani, Zairyo-to-kankyo, 57, p.96(2008).
- 5) J.P.Franey, G.W.Kammlott and T.E.Graedel, Corros.Sci., 25, p.133(1985).
- 6) JIS C 60068-2-60, 環境試験方法-電気・電子-混合ガス流腐食試験(1999).
- 7) ISO 10062 Corrosion tests in artificial atmosphere at very low concentration of polluting gas, International Organization for Standardization (2006).
- 8) ISO 10062, Corrosion tests in artificial atmosphere at very low concentration of polluting gas(2006).
- 9) JIS C60068-2-42,43, 環境試験方法-電気・電子-接点及び接続部試験(1993).
- 10) JIS H8502, めっきの耐腐食性試験方法(1999).
- 11) D.W.Rice, P.Peterson, E.B.Rigby, P.B.Phipps, et al, J.Electrochem.Soc., 128, p.275(1981).
- 12) DIN 50018:1997-06, Sulfur dioxide corrosion testing in a saturated atmosphere, Deutsche Industrie Normen(1997).
- 13) R.Minamitani, Zairyo-to-kankyo, 56, p.265(2007).
- 14) B.T.Reagor and J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc., 128, p.701(1981).
- 15) J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc., 129, p.33(1982).
- 16) L.Aoki, K.Osaka, M.Omoda, J.Sakai, and Y.Ishikawa, Zairyo-to-Kankyo, 58, p.56(2009).
- 17) Y.Murakami and H.Aihara, JSEM, 55, p.3571(1989).

- 18) T.Kanamaru, K.Kato, A.Arai and S.Usuda, Zairyo-to-Kankyo,44,p.612(1995).
- 19) 井上宣治, 菊地正夫, “自動車排気用ステンレス鋼の現状と今後の展望”, 新日鉄技報, 378, p.55(2003).
- 20) M.Omoto, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-kankyo,57,p.358(2008).
- 21) GMELIN-INSTITUT,GMELINS HANDBUCH, S : Mvol.A3 (1953).
- 22) S.J.Krumbein, B.Newell and V.Pascucci, JTEVA, 17,p.357(1989).
- 23) D.W.Rice, P.Peterson, E.B.Rigby, P.B.Phipps, et al, J.Electrochem.Soc.,128,p.275(1981).
- 24) T.Wada, Nihon-gomu-kyoukai-shi,48,5,p.295(1975).
- 25) 東レ・ダウコーニング株式会社編, “シリコン材料ハンドブック”, p.10(1995).
- 26) 金子秀夫, “応用ゴム物性論 16 講”, p329, 日本ゴム協会(1968).
- 27) 杉下信行, “HIC ペースト材料と印刷・焼成技術”, p.27, 日本科学情報(1989) .
- 28) F.Kogure,Abura-kagaku,35,p.827(1986).

第4章 回路基板保護用シリコンゲルが硫黄腐食に与える影響

4.1 序論

本章では自動車のエンジンルーム内部に装着される車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食を促進させる要因と考えられるシリコンゲルの影響を検討する。シリコンゲルは電子機器の回路基板やボンディングワイヤーの保護として、電子機器内部に充填される保護部材であり、シリコン封止剤などと同じ原料より生成されるためガス透過性が高い特徴がある。S₈ガスなどの腐食性ガスが電子機器内部に侵入した場合、シリコンゲルが銀の腐食速度に与える影響に関する研究や知見がないため、シリコンゲルが回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食速度に与える影響を検討する。

4.2 回路基板保護用シリコンゲルと銀の腐食に関する課題

4.2.1 車載電子機器におけるシリコンゲルの役割

車載電子機器の代表的な構造を図4-1に示す。電子回路の回路配線パターンを銀で形成し、電子部品を実装した回路基板をベースに設置し、電子機器の入出力信号のインターフェースであるコネクタおよび、ケースでベース全体を覆う筐体構造であり、それぞれの接合部はシリコンで封止される。回路基板の電極とコネクタの端子間をボンディングワイヤーで接続した後に、カバーをエポキシ接着剤で封止することで防水構造としている。しかし、何らかの原因でケース内部に水が浸入した場合、電極間に水滴がブリッジすることによる電子回路のショートや、電極間にマイグレーション発生の恐れがある。そこで、回路基板の絶縁信頼性、水分などからの保護を目的にケース内部にシリコンゲルを充填し、回路基板とボンディングワイヤーをシリコン

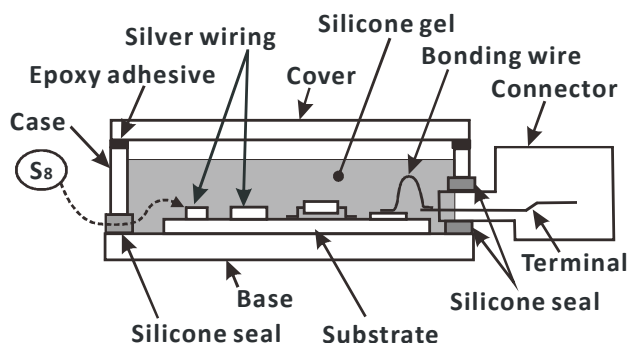


図4-1 車載電子機器の構造

ゲルで埋め込む構造を採っている¹⁾。シリコーンゲルは回路基板に実装された電子部品やボンディングワイヤーに応力影響を与えないほど柔軟であり、しかも車載電子機器の環境温度である-40~150℃にガラス転移点などの物性変化のない特徴があるが、シリコーン封止剤と同様にガス透過性が高い性質を有する²⁾。

4.2.2. シリコーンゲル

シリコーンゲルは図 4-2 の基本的な分子構造に示すようにシリコン(Si)と酸素(O)が直鎖状のシロキサン結合 (Si-O) の側鎖にメチル基(-CH₃)などの有機基が付加された合成高分子であり³⁾、シリコーン封止剤やシリコーンオイルと原料は同じジメチルジクロロシラン (CH₃)₂SiCl₂ で、これを加水分解し、中和、脱水を行うことで直鎖状のポリマーを得る。1 液性のシリコーンゲルをモデルにシリコーンゲルの構成と硬化反応を説明する。シリコーンゲルのポリマーの末端にビニル基 (Si-CH=CH₂) などを配位したジメチルポリシロキサンをメインポリマーに、硬化剤としてヒドロシリル基 (Si-H) を有したメチルヒドロジェンポリシロキサンが混合された液体である。メインポリマーと硬化剤は混合した瞬間より硬化反応が開始するために、ある一定の熱量 (硬化温度) が加わるまで、硬化反応を阻害するインヒビター (反応制御剤) が配合されている。その硬化反応を図 4-3 に示す。一定の熱量が加わった時点で、インヒビターのブロックが解け、メインポリマーであるジメチルポリシロキサンと、硬化剤のメチルヒドロジェンポリシロキサンとの間に発生するヒドロシリル化反応により架橋しシルーンゲルが硬化する⁴⁾。

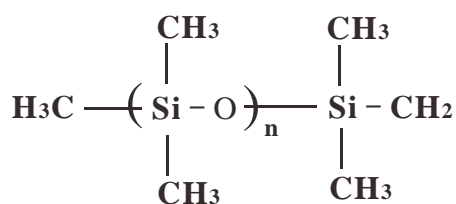


図 4-2 シリコーンポリマーの分子構造

シリコーンゲルがシリコーン封止剤やシリコーンゴムなどと大きく異なるのは図 4-4 に示すイメージのようにポリマー同士の架橋点が極端に少ないことにある。架橋点が少ないことにより、性質はゴムとオイルの性質を兼ね合わせた性質となり、さらにシリカフィラーなどの配合剤を含まないため低粘弾性体となる。表 4-1 にシリコーンゲルとシリコーン封止剤の物性比較を示す。シリコーンゲルはシリコーン封止剤に対

して線膨張係数は約 2 倍となるが、弾性率は 10^{-3} ほど桁違いに小さい物性のため、電子機器のボンディングワイヤーや電子部品、その接続部への応力影響を軽減することができる。

また、シリコーンゲルの特異な性質として吸水性がある⁵⁾。シリコーンゲル表面に

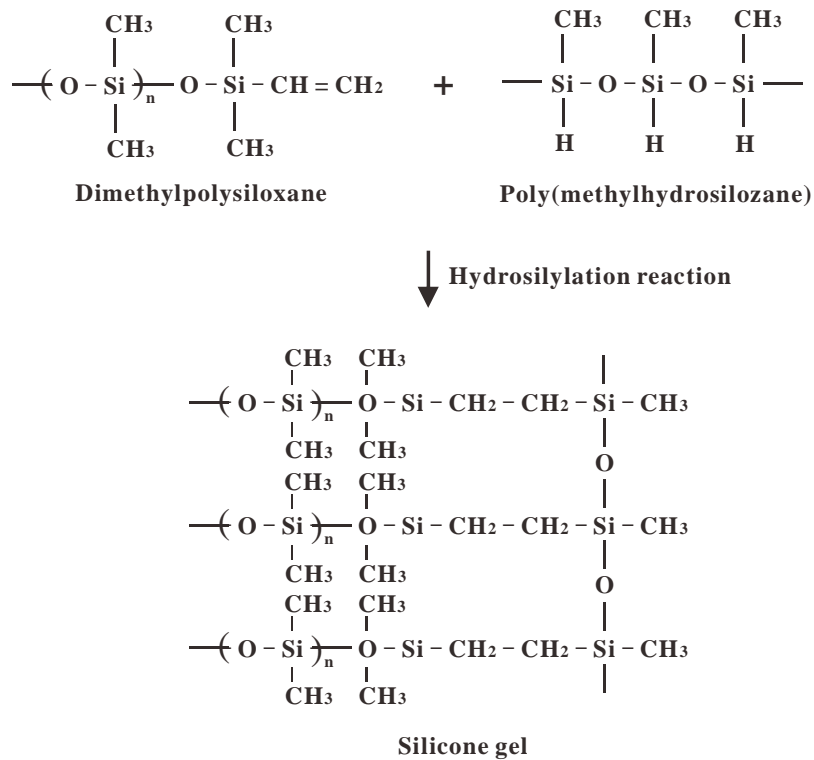


図 4-3 シリコーンの硬化反応

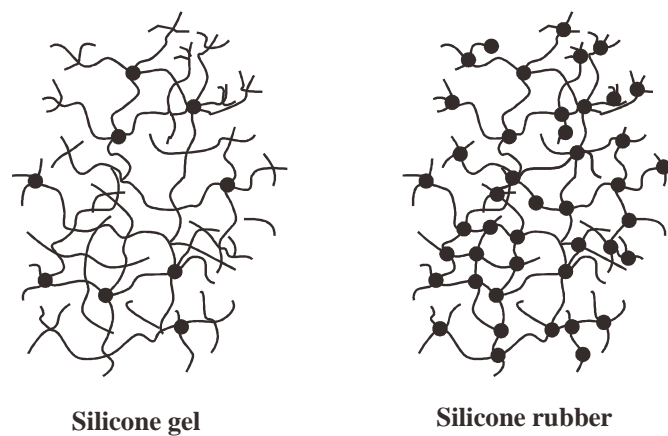


図 4-4 シリコーンゴムとゲルのイメージ

水滴を滴下したり、結露した水滴は放置するとシリコーンゲル中に分散吸収されるが、シリコーンの有する体積抵抗率が $1T\Omega \cdot m$ と他の高分子材料に比較しても大きいため、電氣的絶縁性を保つことができる。このような電氣的に秀でた特性を有するため、電子部品の保護コートや充填材料として採用されている。

表 4-1 シリコーンゲルとシリコーンゴムの物性

項目	単位	シリコーンゲル	シリコーン封止剤
密度	g/cm^3	0.97	1.06
弾性率	Pa	9800	1500000
線膨張係数	ppm/°C	300	170
熱伝導率	W/m·K	0.2	0.8

4.2.3 シリコーンゲルが銀の腐食速度の与える影響

車載電子機器が装着されるエンジンルームは、ゴムダクトなど硫黄加硫されたゴム部品が多く配置されており、車載電子機器はゴムダクトなどから放出される単体硫黄ガス (S_8 ガス) などの腐食性ガスに曝される環境にある⁶⁾。この場合、 S_8 ガスはガス透過性の高いシリコーン封止剤とシリコーンゲルを透過しケース内部の回路基板の銀配線や、電子部品の銀の電極を腐食させる懸念がある^{7), 8)}。このような状況において、回路基板を覆ったシリコーンゲルが銀配線パターンや、電子部品の銀電極の腐食に与える影響の解明は重要な技術課題となっていた。南谷や Sinclair は、 S_8 ガス環境に銀を直接曝した環境における、銀の腐食挙動や腐食速度に関する研究^{9), 10)}を行い、その腐食メカニズムを明らかにしてきたが、シリコーンゲルで覆われた回路基板の銀が腐食性ガスに曝された環境における、腐食挙動や腐食速度への影響に関する研究は見当たらない。

本研究は、電子機器内部をシリコーンゲルで充填した場合とシリコーンゲルの充填しない場合における、回路基板の銀配線パターンの腐食試験結果より、シリコーンゲルが銀の腐食速度に与える影響についての検討結果を報告する。

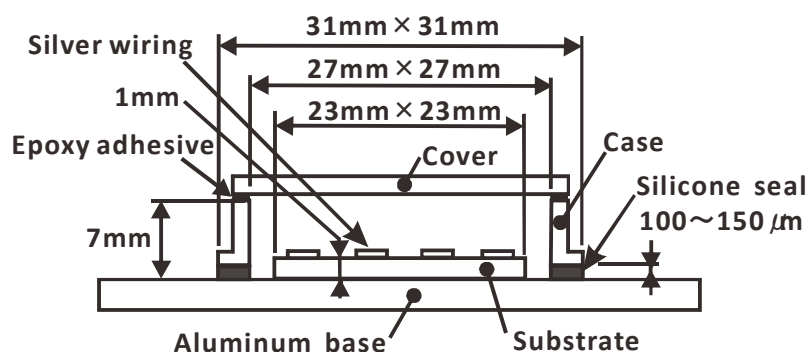
4.3 実験サンプルと実験方法

実験はサンプルを複数個準備し、一方の実験サンプルは回路基板を覆うようにシリコーンゲルでケース内部を充填した。もう一方は、回路基板を筐体内に設置したのみ

である。双方の実験サンプルを同時に腐食試験し、試験時間と銀配線パターンの腐食膜厚の関係より、シリコーンゲルが銀の腐食速度に与える影響を検討した。

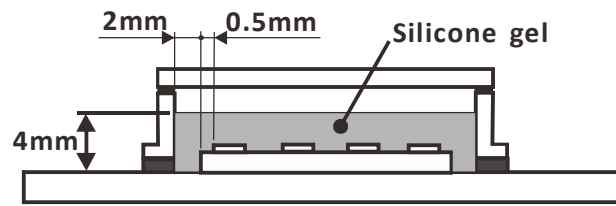
4.3.1 実験サンプル

実験サンプルの簡略図を図 4-5 に示す。図 4-5(a)に示すシリコーンゲルなしの実験サンプルは、アルミニウムのベースに回路基板を設置し、ガス透過性が十分に小さいため、腐食性ガスの透過を無視できることを確認した PBT (Polybutylene terephthalate) で成形した中空ケースで全体を覆い、ベースと中空ケースの接合面をシリコーンで封止した。接合部を封止したシリコーンは、Momentive の TSE322S を用いた。実験サンプルを気密封止するために、中空ケースと同一材料のカバーをケースの開口部に設置し、中空ケースとの接合面をエポキシ接着剤により封止した。なお、ケースとカバーを接着したエポキシ接着剤はナガセケムテックスの XNR3625 であり、エポキシ接着剤自体と、その接着界面からのガス透過は十分に小さく無視できることを確認している。回路基板の基体はセラミックであり、その表面に銀ペーストをパターン印刷、焼成することで電子回路の回路配線パターンを形成した。銀の回路配線の膜厚は、回路配線のライン部やベタ導体部分でのばらつきを含めて $20\mu\text{m}$ 程度である。サンプルの銀配線の膜厚ばらつき程度は、成膜方法を考慮すると変わらないと推測する。図 4-5(b)は図 4-5(a)と同一の実験サンプルである。回路基板を設置したベースを覆う中空ケース内部に信越化学のシリコーンゲル KE1056 を充填し硬化させた後に、カバーと中空ケースの接合面をエポキシ接着剤で硬化させた。



(a)シリコーンゲルなし

図 4-5 実験サンプルの概略図



(b)シリコングルあり

図 4-5 実験サンプルの概略図

4.3.2 実験方法

車載電子機器が装着されるエンジンルームには多くの硫黄加硫ゴムが配置される。このゴム部品より放出される S_8 ガスがシリコン封止剤を透過し、電子機器のケース内の回路基板の銀配線を腐食させるメカニズムを想定し、銀に対する腐食促進性の高い S_8 ガス試験とした⁹⁾⁻¹¹⁾。 S_8 ガス試験は図 4-6 に示すように恒温槽内に硫黄粉末とサンプルを共存させ放置する試験で、 S_8 ガス濃度は恒温槽の温度に対応する硫黄の飽和蒸気圧¹²⁾により決定し、温度に対して指数関数に従って増加する。試験温度は、エンジンルーム内の最高温度付近の 90°C 、硫黄粉末より放出される S_8 ガスの発生濃度が急激に増加し始める温度の 60°C 、両温度の間である 75°C の三水準とした。

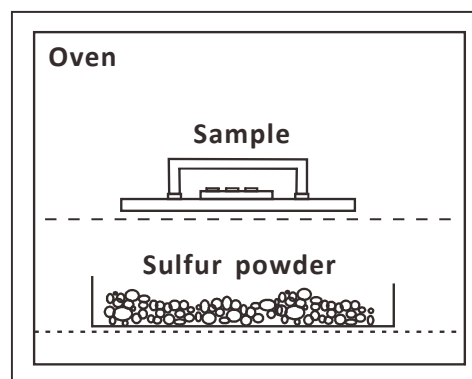


図 4-6 S_8 ガス試験方法

4.3.3 分析方法

腐食試験後の実験サンプルは解体し、銀配線を断面観察することにより腐食膜厚を測定することにした。腐食断面は SEM (Scanning electron microscope, 日立ハイテクノロジー製: TM-3000) で観察し、銀と硫黄の元素分析を EDX (Energy

dispersive X-ray spectrometry, OXFORD 社製 : Swift ED 3000)により実施し、銀と硫黄の検出分布が合致している部位を Ag_2S の腐食膜厚と定義した。なお、シリコーンゲルは SEM 観察時の真空状態において、シリコーン蒸気が発生し、SEM の検出器を汚染する可能性があるため、回路基板よりシリコーンゲルを剥離する必要がある。この剥離作業において、銀の表面より析出した針状の腐食生成物が損傷したり、腐食層が部分的に銀配線より離脱するような状態となる部分が生じた。そこで、腐食膜厚は回路基板外周部の 3~5 ケ所を断面し、シリコーンゲル剥離時の損傷が少ない部位の膜厚を採った。

4.4 実験結果

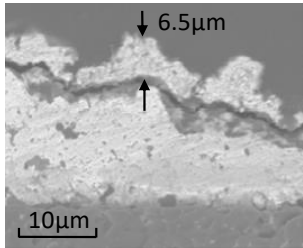
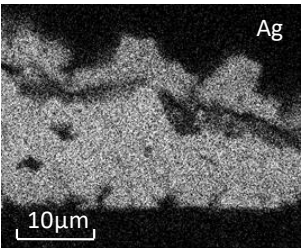
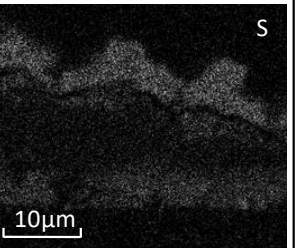
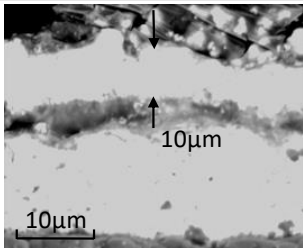
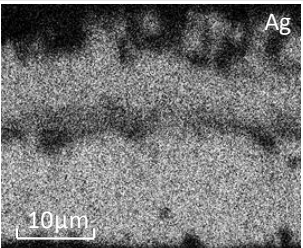
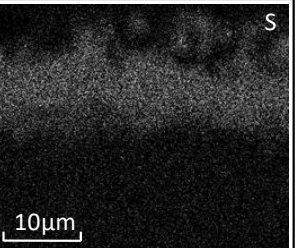
腐食膜厚観察例として 90°C 、 S_8 ガス試験 120 時間後の SEM による断面観察と、EDX による銀と硫黄の元素分析より腐食膜厚を求めた事例を図 4-7(a)に示す。各試験時間における断面部の EDX 分析結果より得られた腐食膜厚をシリコーンゲルあり、なしでプロットし、腐食速度を比較した結果を図 4-7(b)に示す。双方の実験サンプルは約 20 時間経過後より銀の腐食が開始した。これは S_8 ガスが実験サンプル外周のシリコーン封止剤を透過し、内部の銀に到達するまでの時間と考えられる。銀が腐食開始した後、双方 S_8 ガス試験時間に比例して腐食膜厚も増加することを確認し、その腐食速度はシリコーンゲルありの場合、1.3 倍に促進することを確認した。図 4-7(a)に示す S_8 ガス試験 120 時間後のシリコーンゲルなしの元素分析において、基板と銀の界面に Ag_2S と推定される硫黄と銀の相互拡散層が検出された。これは、セラミック基板に銀ペーストを印刷し焼成した際に発生したピンホールに S_8 ガスが浸入し、基板底部に滞留した後、基板と銀の界面に沿って腐食が進行した形跡と推定した。従って、腐食膜厚測定より除外した。また、断面観察より腐食部分と銀の界面に断層のような境界層が確認できるが、これは試料の研磨時に発生したチップングにより銀と Ag_2S の境界部に断層が発生したと推定される。

図 4-8 において、腐食膜厚観察例として 75°C 、 S_8 ガス試験 264 時間後の SEM による断面観察と、EDX による銀と硫黄の元素分析より腐食膜厚を求めた事例を図 4-8(a)に示す。図 4-7(b)と同様に腐食速度を比較した結果を図 4-8(b)に示す。双方の実験サンプルは約 30 時間経過後より銀の腐食が開始し、 90°C での試験結果と同様、双方 S_8 ガス試験時間に比例して腐食膜厚も増加した。シリコーンゲルありの場合、その腐食速度が 1.4 倍に促進することを確認した。 90°C の S_8 ガス試験より銀の腐食開

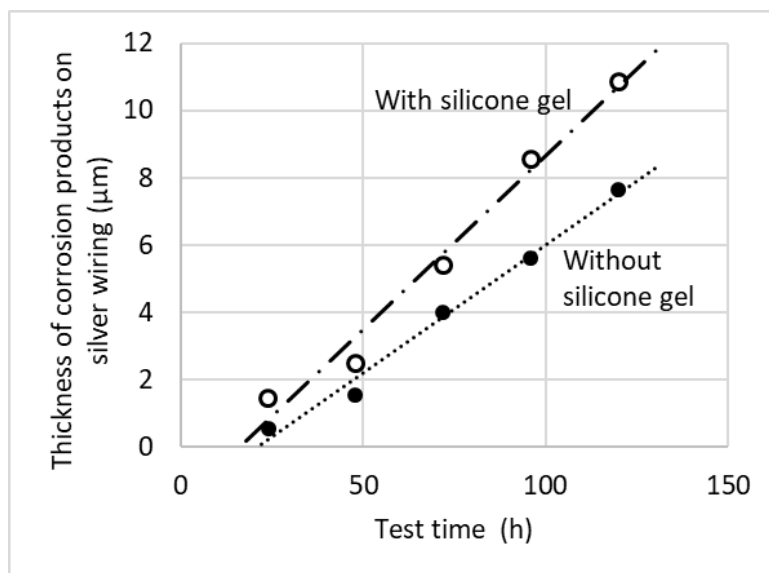
始までの時間が遅延した現象は試験温度の低下により、実験サンプル外周のシリコーン封止剤を透過する S_8 ガスのガス透過性が低下したためと推定される。なお、図 4-8(a)に示す S_8 ガス試験 264 時間後の断面観察、元素分析結果に、図 4-7(a)と同様な硫黄と銀の相互拡散層が基板と銀の界面に確認されたが、90℃の試験結果と同じ現象と推定した。

図 4-9 において、腐食膜厚観察例として 60℃、 S_8 ガス試験 926 時間後の断面観察と、EDX による銀と硫黄の元素分析より腐食膜厚を求めた事例を図 4-9(a)に示す。同様に腐食速度を比較した結果を図 4-9(b)に示す。双方の実験サンプルは約 100 時間経過後より腐食が開始した。また、銀の腐食速度は、90℃、75℃の試験結果と同様、双方 S_8 ガス試験時間に比例して腐食膜厚も増加することを確認した。シリコーンゲルありの場合、その腐食速度が 2.6 倍に促進することを確認した。銀の腐食開始まで時間が遅延した現象は 90℃、75℃の試験結果と同じで、シリコーン封止剤を透過する S_8 ガスのガス透過性が試験温度の低下とともに、さらに低下したためと推定される。

以上より、シリコーンゲルを充填することにより、銀の腐食速度は 90℃で 1.3 倍、75℃で 1.4 倍、60℃で 2.6 倍となることを確認した。

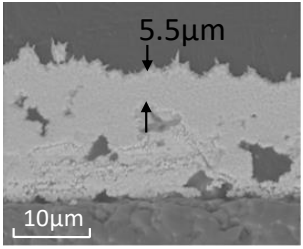
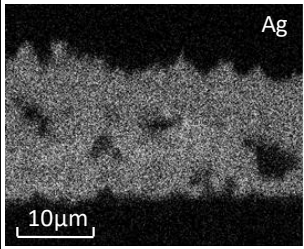
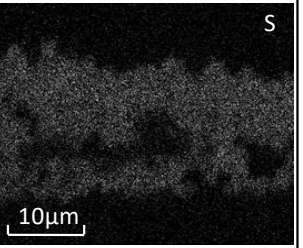
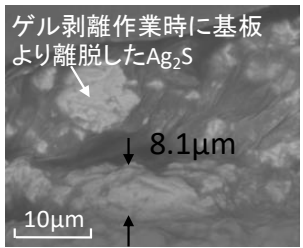
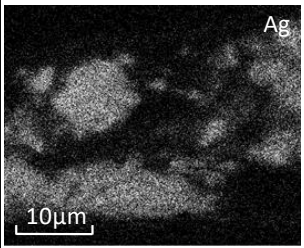
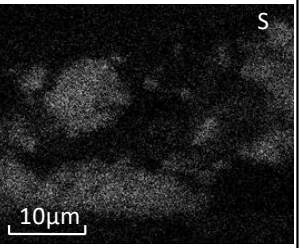
	Section view	EDX element mapping	
Without silicone			
With silicone			

(a) S₈ ガス試験 90℃, 120 時間後の銀配線の断面観察と EDX による腐食膜厚測定例

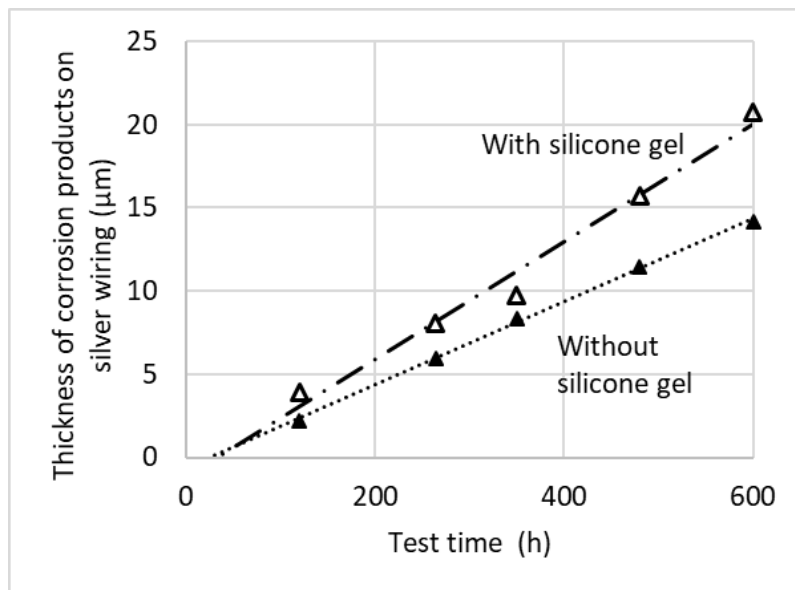


(b) 90℃における S₈ ガス試験時間と腐食膜厚の関係

図 4-7 90℃の S₈ ガス試験における腐食膜厚測定例と銀配線の腐食速度

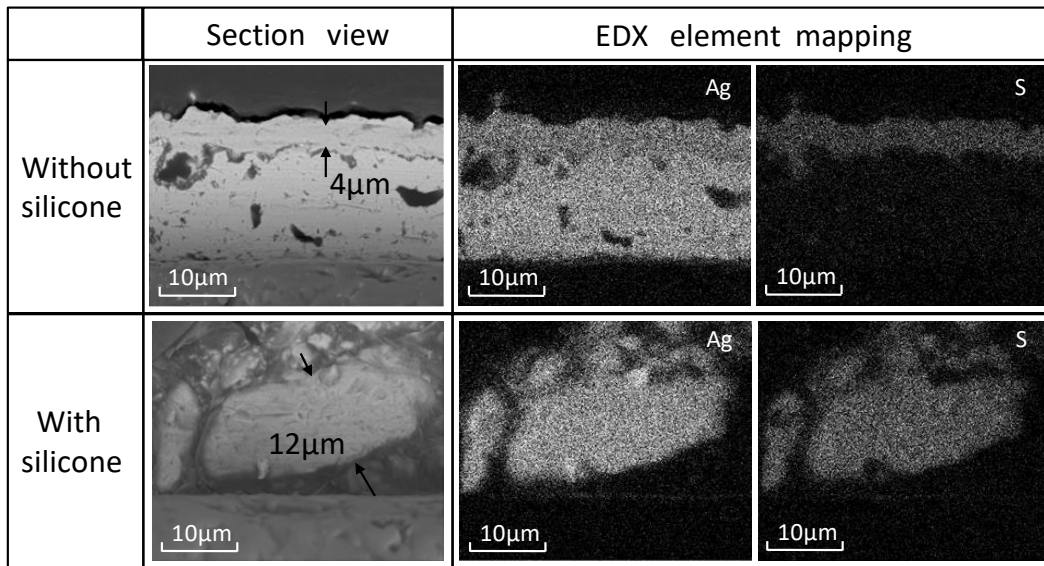
	Section view	EDX element mapping	
Without silicone			
With silicone			

(a) S_8 ガス試験 75°C, 264 時間後の銀配線の断面観察と EDX による腐食膜厚測定例

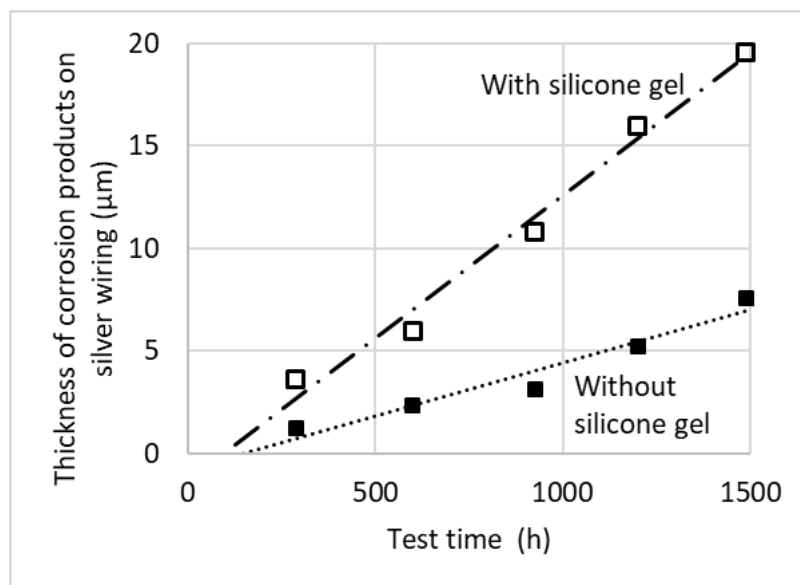


(b) 75°Cにおける S_8 ガス試験時間と腐食膜厚の関係

図 4-8 75°Cの S_8 ガス試験における腐食膜厚測定例と銀配線の腐食速度



(a) S₈ ガス試験 60℃, 926 時間後の銀配線の断面観察と EDX による腐食膜厚測定例



(b) 60℃における S₈ ガス試験時間と腐食膜厚の関係

図 4-9 60℃の S₈ ガス試験における腐食膜厚測定例と銀配線の腐食速度

4.5 シリコングルが銀の腐食速度に与える影響

4.5.1 シリコングルによる腐食促進メカニズム

シリコングルの充填により銀の腐食速度は促進する結果が得られた。このメカニズムについて考察する。銀が S_8 ガスに直接曝された場合の腐食速度は従来研究^{9), 10)}より、 S_8 ガスの発生源から銀までの空気中の拡散により律速されることが明らかにされている。このことを、電子機器内の銀配線の場合に拡張して考える。図 4-10 の模式図に示すように、 S_8 ガスは硫黄粉末から発生し、空気中を拡散して電子機器外周のシリコン封止剤に到達する。さらに、シリコン封止剤を透過し、電子機器内を拡散して銀配線に到達する。 S_8 ガスが硫黄発生源より拡散し、銀配線に到達するまでの拡散抵抗を三つに分けて考える。硫黄粉末から電子機器のシリコン封止剤表面までの拡散抵抗 R_1 、シリコン封止剤外面から封止剤内面までの拡散抵抗 R_2 、シリコン封止剤内面から銀の表面までの空気または、シリコングルの拡散抵抗 R_3 とする。これらの抵抗は直列となるので全拡散抵抗 $R=R_1+R_2+R_3$ となる。

腐食速度は、試験槽内の硫黄粉末から実験サンプルまでの距離を変化させても変化しないことを確認している。また、図 4-11 の模式図に示すように、銀を直接 S_8 ガスに曝した場合(図 4-11(a))と図 4-10 に示す電子機器内部が空気の場合(図 4-11(b))の腐食速度は、ほとんど同等であることを確認している。このことより、式(4-1)の関係が推測される。

$$R_1 + R_2 \ll R_3 \quad (4-1)$$

銀表面の単位面積あたりに到達する S_8 ガスの流量 $q(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$ は R_3 によって支配される。式(4-1)の関係が生じるのは、シリコン封止剤を S_8 ガスが良く透過することにより R_2 が小さくなること加えて、銀の腐食領域が微小であることにより、腐食領域近傍の空気中の S_8 ガスの流線の密度が高くなり、特に銀表面の近傍部分(図 4-12 の A 部)での拡散抵抗が大きくなり、 R_3 が大きくなることによると考えられる。

まず、電子機器内にシリコングルのない場合(空気)の S_8 ガス流量 q_{air} は、式(4-2)で表される。

$$q_{air} = \frac{C_{1air} - C_{2air}}{R_{3air}} \quad (4-2)$$

ここに、 C_{1air} と C_{2air} は、それぞれシリコン封止剤内面と銀表面に接する空気中の S_8 ガスのガス濃度で、 R_{3air} はシリコン封止剤内面と銀表面までの空気中の拡散抵抗である(図 4-12(a)参照)。まず、式(4-1)より C_{1air} は、 S_8 ガスの硫黄粉末表面の直上の空気の S_8 ガス濃度にほぼ等しくなる。この硫黄粉末直上濃度は、その温度における

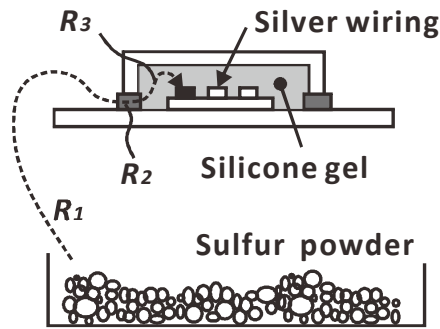
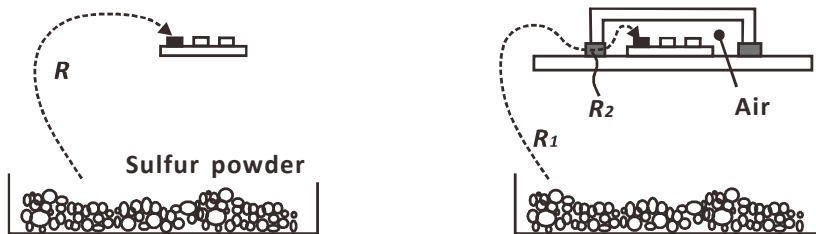


図 4-10 S₈ガス発生源から電子機器内部の銀までの拡散抵抗



(a) 銀が直接S₈ガスに曝された場合の拡散抵抗

(b) 銀が電子機器内部に設置された場合の拡散抵抗

図 4-11 S₈ガス発生源から電子機器内部の銀までの拡散抵抗

S₈ガス蒸気圧に対応した濃度になるので、この蒸気分圧対応濃度を C_{air} とすれば、 $C_{1air} \doteq C_{air}$ となる。また、銀表面に到達した S₈ ガスは直ちに銀と反応して消費されるとすれば、 $C_{2air} \doteq 0$ となる。これらを式(4-2)に代入して、式(4-3)となる。

$$q_{air} = \frac{C_{air}}{R_{3air}} \quad (4-3)$$

銀をシリコーンゲルで充填した場合の流量 q_{gel} も、同様な考え方から、式(4-4)となる。

$$q_{gel} = \frac{C_{gel}}{R_{3gel}} \quad (4-4)$$

ここで、 C_{gel} と R_{3gel} は、それぞれシリコーンゲル中の S₈ ガスの飽和濃度と拡散抵抗である。銀の腐食速度は、銀表面への S₈ ガス流量 q に比例するから、シリコーンゲルなしの場合に対するシリコーンゲルありの場合の腐食速度の促進倍率 AF は、式(4-3)(4-4)より、式(4-5)となる。

$$AF = \frac{C_{1gel}}{C_{1air}} \cdot \frac{R_{3air}}{R_{3gel}} \quad (4-5)$$

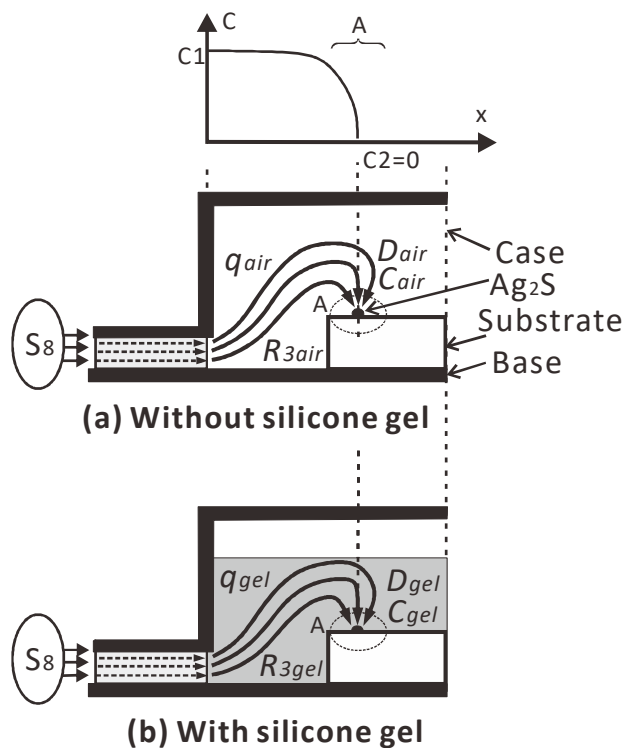


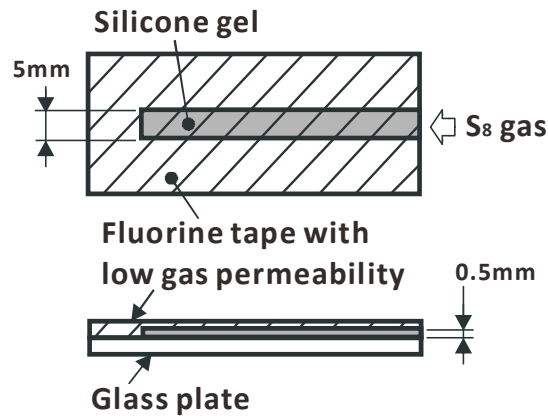
図 4-12 電子機器内部に拡散する S₈ ガスの流線

電子機器内が空気とシリコーンゲル双方の場合とも、S₈ ガスの流線は図 4-12(a)(b)に示すように、ほぼ同等になると仮定すると、両抵抗の比は両者の拡散係数のみに依存すると考えられる。すなわち、 $R_{3air}/R_{3gel} = D_{gel}/D_{air}$ となる。これを式(4-5)に代入すれば、式(4-6)が得られる。

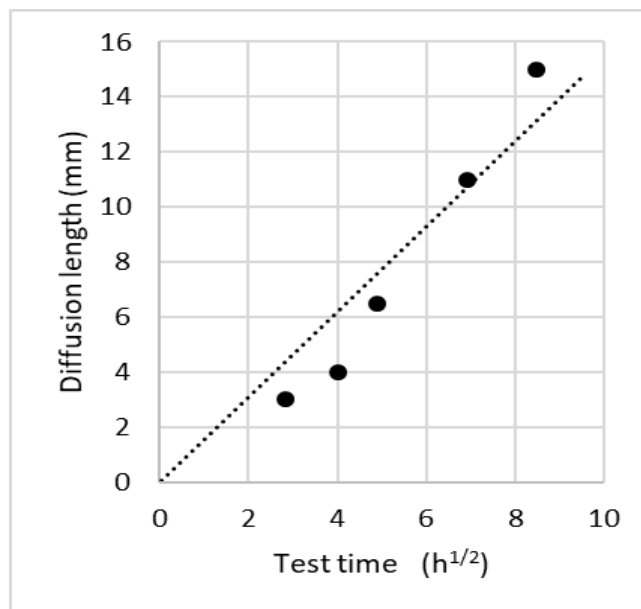
$$AF = \frac{C_{gel} \cdot D_{gel}}{C_{air} \cdot D_{air}} \quad (4-6)$$

式(6)より、空气中よりシリコーンゲル中の方が、拡散係数 D が小さかったとしても、空气中の濃度 C_{air} とシリコーンゲル中の濃度 C_{gel} との差がそれ以上に大きければ、腐食速度が大きくなることになる。そこで、90℃の場合について、それぞれの拡散係数と S₈ ガス濃度の値を求めて、これを検討する。

シリコーンゲル中の S₈ ガスの拡散係数 D_{gel} は図 4-13(a)に示すサンプルより実測した。ガラス板にガス透過性を無視できることを確認したフッ素テープを貼り、幅 5mm×深さ 0.5mm の溝を形成し、この溝にシリコーンゲルを塗布し硬化させた。端部を残して全周フッ素テープで覆うことで、端面からのみ内部方向に S₈ ガスが透過するサンプルを製作し、図 4-6 に示す試験装置で 90℃における S₈ ガス試験を実施した。任意の各試験時間でサンプルを取り出し、S₈ ガスが侵入する基準となるガラス板



(a) 実験サンプル



(b) S_8 ガス試験時間とシリコーン中への S_8 ガス侵入長さの関係

図 4-13 90℃におけるシリコーンゲル中の S_8 ガスの拡散係数

端面より 0.2~0.5mm の間隔ごとに EDX による元素分析を行い、硫黄の検出濃度が 0 となるまでの距離と S_8 ガス試験時間の関係(図 4-13(b))より拡散係数を求めた結果、90℃におけるシリコーンゲル中の S_8 ガスの拡散係数 $6.94 \times 10^{-10} m^2/s$ を得た。シリコーンゲル中の硫黄濃度 C_{gel} は S_8 ガス試験した実験サンプルを解体し、シリコーンゲルの硫黄濃度を分析した結果、 $0.758 mol/m^3$ であった。シリコーンゲル中の硫黄定量は酸化分解~紫外蛍光法による定量分析で、シリコーンゲルを燃焼させた際に発生する SO_2 ガスに紫外線を照射し、発生する励起蛍光線より硫黄濃度を求める方法

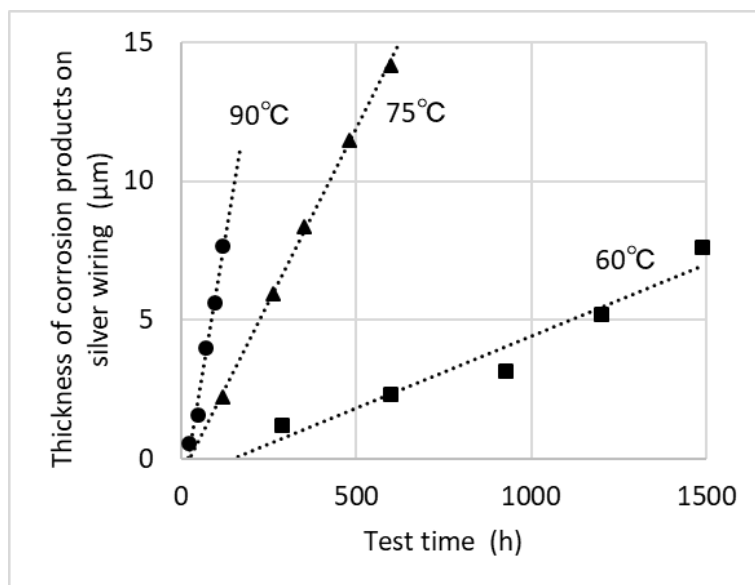
である。空気中の S_8 ガスの拡散係数 D_{air} は気体分子運動論に基づく式を用いた計算⁹⁾より 90℃における値として、 $4.49 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ を求めた。空気中の S_8 ガス濃度 C_{air} は、90℃における硫黄の飽和蒸気圧を GMELIN¹¹⁾より引用し、 $0.1 \times 10^{-3} \text{mol}/\text{m}^3$ を得た。以上より求めた値を式(4-6)に代入した結果、 $AF = 1.2$ となり、図 4-7(b)に示す実験による促進倍率 1.3 と近似の結果を得た。

空気中の S_8 ガスの拡散係数はシリコーンゲル中に対して 6500 倍も拡散しやすいが、シリコーンゲル中の硫黄濃度は空気中の S_8 ガス濃度の 7500 倍もある。この拡散係数と濃度の作用が総合された結果として、シリコーンゲルによる腐食速度の増加が生じたと推測する。

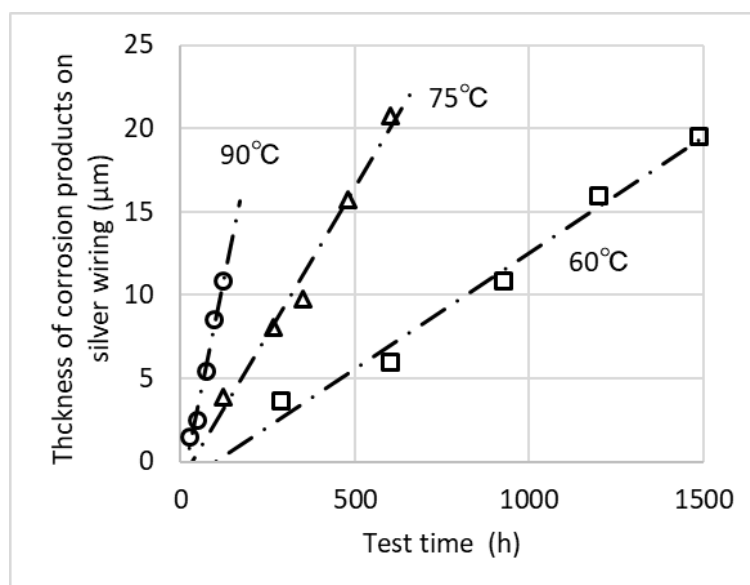
4.5.2 シリコーンゲルによる腐食速度の温度依存性の低下

シリコーンゲルによる腐食の促進性は低温で高く、温度が上昇すると低下することが分かった。この現象を考察する。図 4-7～図 4-9 のデータを用い、シリコーンゲルなしのサンプルの銀の腐食速度を温度ごとにプロットした結果を図 4-14(a)に示す。同様にシリコーンゲルありのサンプルにおいて、腐食速度を比較した結果を図 4-14(b)に示す。図 4-14(a)(b)に示した試験結果より求めた腐食速度のアレニウスプロットを図 4-15 に示す。図 4-15 には比較のため、空気中の S_8 ガスの飽和蒸気圧¹¹⁾の温度依存性も示してある。シリコーンゲルなしの場合について、図 4-15 で温度依存性を表すグラフの傾きが、 S_8 ガスの蒸気圧のグラフの傾きとほぼ同じであることから、腐食速度の温度依存性は蒸気圧（あるいは、空気中の S_8 ガス濃度 C_{air} ）の温度依存性によって生じていると考えることができる。

一方、シリコーンゲルありの場合の傾きは、これより少し緩やかになっており温度依存性が小さい。このことから、温度が上昇して蒸気圧が増加した場合に、シリコーンゲルに溶解する S_8 ガス濃度 C_{gel} が蒸気圧に比例して増加せず、溶解度係数は低下している可能性が考えられる。



(a) シリコーンゲルなし



(b) シリコーンゲルあり

図 4-14 S₈ ガス試験における腐食速度の温度依存性

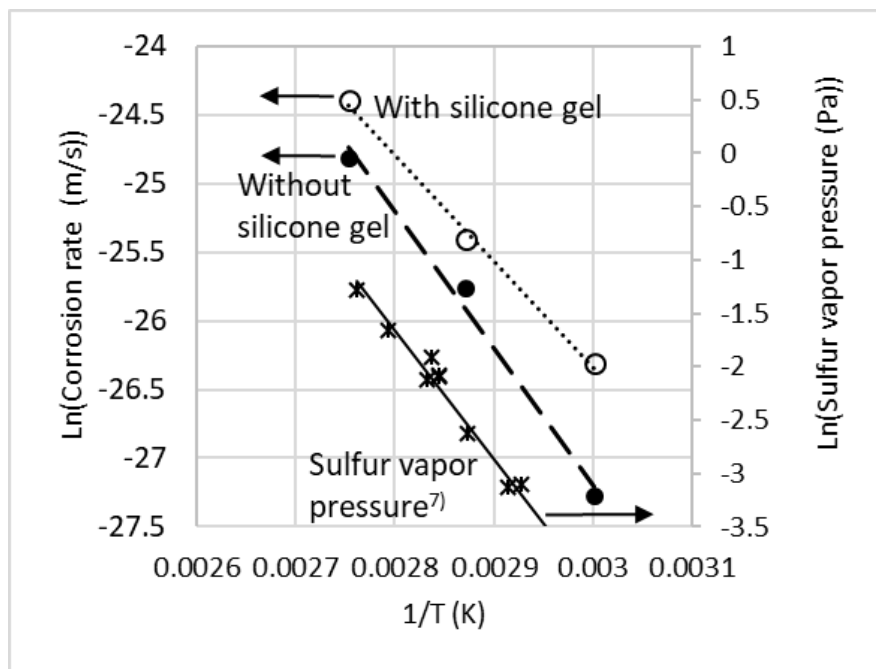


図 4-15 腐食速度のアレニウスプロット

4.5.3 シリコンゲルがチップ部品の腐食に与える影響

電子機器の回路基板には、銀による電子回路の配線パターンが形成されているほかに、チップ部品などの電子部品にも銀が用いられている。図 4-16(a)に示すチップ抵抗¹³⁾を例として図 4-16(b)で構造を説明する。チップ抵抗はセラミック基体の表面に銀/パラジウム合金で抵抗膜を形成し、所定の抵抗値となるようにレーザートリミングなどの方法で抵抗調整する。その表面にはガラスなどによる保護膜が形成される。一方、抵抗体の両端に銀ペーストを塗布し焼成することで電極が形成される。その表面にはニッケルめっき、さらにはんだ実装用に錫めっきが施される構造である。さらに、回路基板の銀導体で形成されたランドにはんだを印刷し、チップ部品を搭載しリフローすることで回路基板が完成する。

チップ抵抗単体は、銀電極表面のニッケルめっきと錫めっきが銀電極を覆う状態で、腐食性ガスから遮断される構造となっている。しかし、はんだリフローの冷却工程におけるはんだの収縮により、膜厚の薄いニッケルめっきと錫めっきは長手方向（はんだフレット部の方向）に引っ張られ、図 4-16(c)に示すように銀電極との界面が開く状態となる。このために、電子機器内部に S₈ ガスなどの腐食性ガスが侵入した場合、チップ抵抗の開口した部分より露出した銀が腐食する懸念がある。さら

に、シリコーンゲルで覆われることよりチップ抵抗の腐食が促進される懸念もある。

そこで、チップ抵抗を回路基板にはんだ実装した筐体構造の電子機器サンプルで S₈ ガス試験を実施し、チップ部品の硫黄腐食に対する信頼性に対するシリコーンゲルの影響度を検討する。

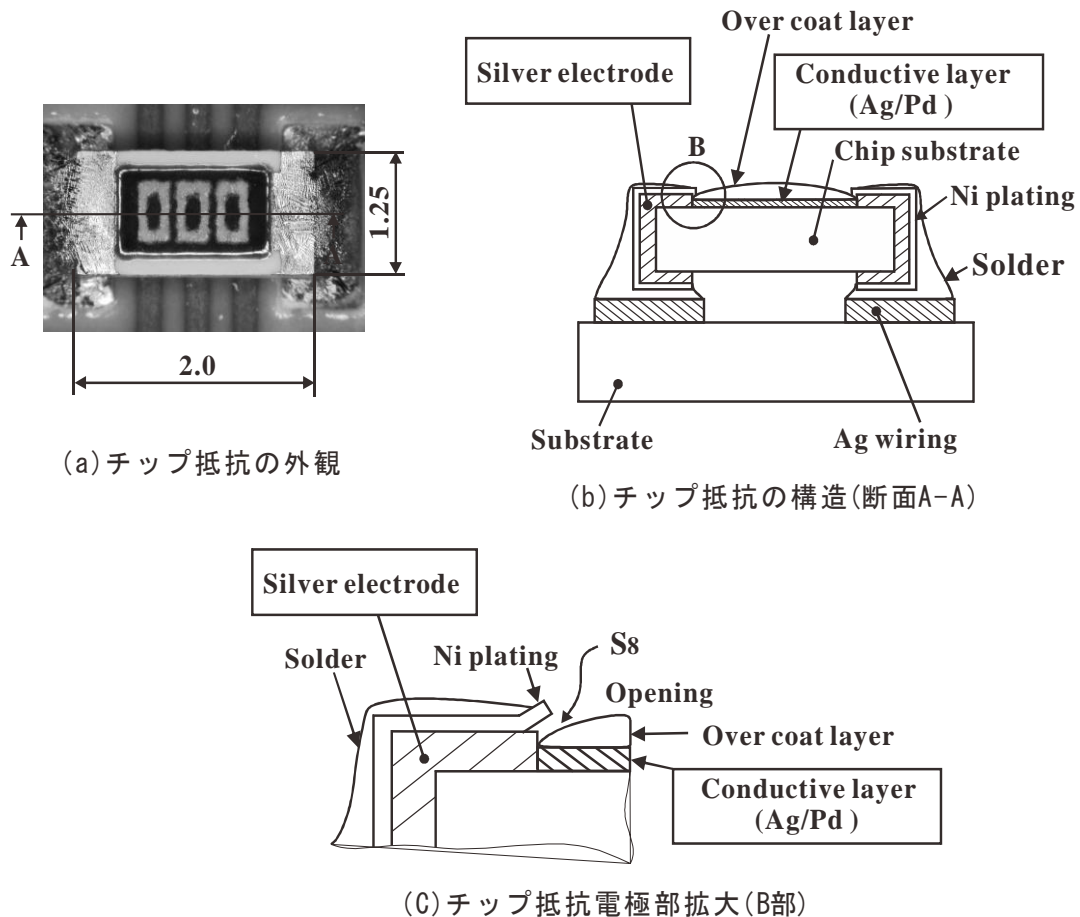


図 4-16 チップ抵抗の構造と銀電極の露出するイメージ

(1) 実験サンプルと実験方法

実験サンプルと試験方法の概略図を図 4-17 に示す。サンプル構成材料は図 4-5 に示す実験サンプルと同一材料を用いた。一方のサンプルはセラミック基板の表面に銀ペーストにより、抵抗チップを実装するための配線パターンとランドを形成し、チップ抵抗をはんだ実装した。もう一方は、回路基板にチップ抵抗を実装した後に回路基板をケースに設置し、ケース内部を信越化学のシリコーンゲル KE1056 で充填した。チップ抵抗は、その抵抗値が 0 Ω のチップ抵抗 (チップジャンパー) で、長さ 2.0×幅

1.25 の通称 2125 チップを用いた。これを図 4-6 と同じ 90℃の S₈ ガス試験を実施した。回路基板に実装されたチップ抵抗の電極両端には、4 端子測定によるチップ抵抗の抵抗値を任意の時間において測定し、チップ抵抗の抵抗値が 0Ωより 1Ωに変化した時間を腐食時間と定義した。サンプルはシリコーンゲルあり、なし各 60 個とした。全数の抵抗値変化までの試験には膨大な時間が掛かるので、試験途中での打ち切りを考慮しワイブルチャート^{14), 15)}で実験結果をまとめることにした。

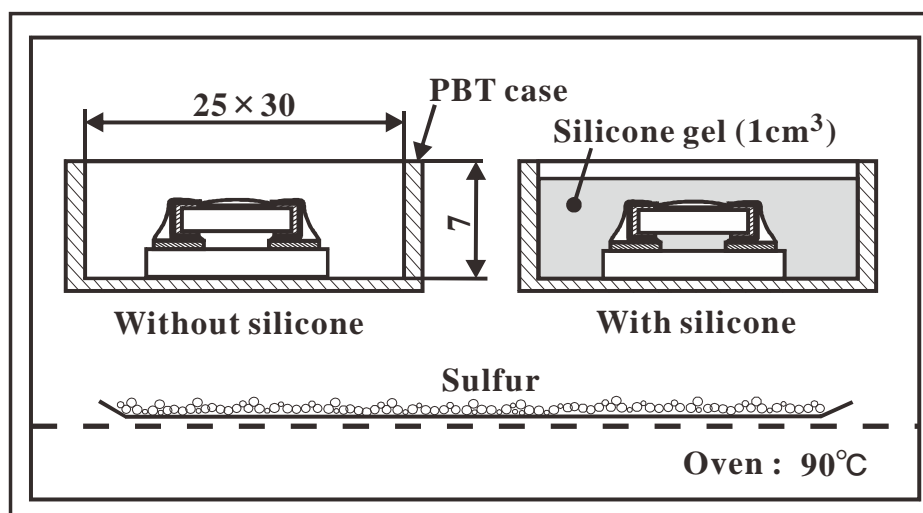
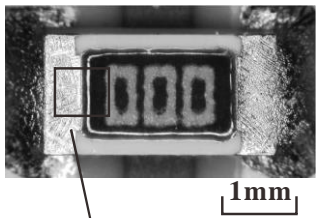
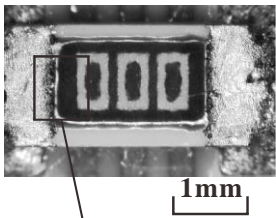
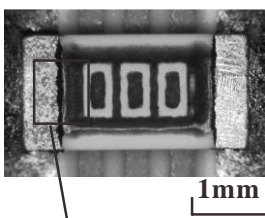
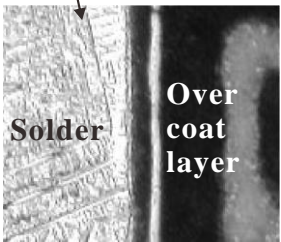
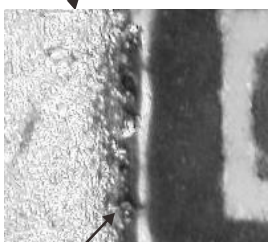
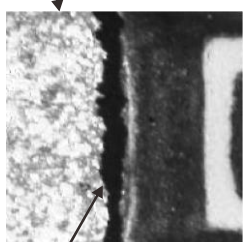


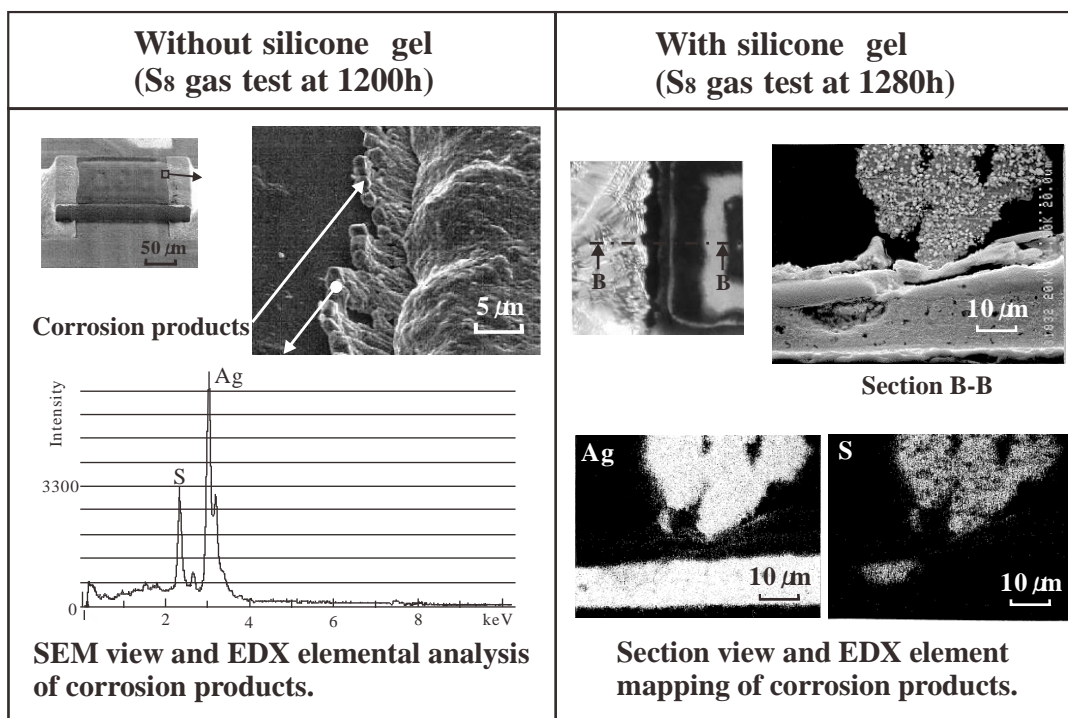
図 4-17 実験方法

(2)実験結果

S₈ ガス試験における、シリコーンゲルあり、なしのチップ抵抗で腐食したサンプルの外観と SEM 観察結果を図 4-18 に示す。図 4-18(a)は光学顕微鏡による、初期のチップ抵抗外観とガラスコートと電極部の界面の拡大を示し、シリコーンゲルなしで S₈ ガス試験 2016 時間後に抵抗がオープンとなったサンプルの外観、およびシリコーンゲルありで S₈ ガス試験 1080 時間後に抵抗がオープンとなったサンプルの外観である。図 4-18(a)より S₈ ガス試験により腐食したシリコーンゲルなしのチップ抵抗のガラスコートと電極の界面に、春日部¹⁶⁾や Cole¹⁷⁾らの報告と同じような樹枝状の腐食生成物を銀電極とガラスコートの開口部に確認した。

Initial	Without silicone gel	With silicone gel
-	S ₈ : 2016h	S ₈ : 1080h
Resistance : 0.02 Ω	Resistance : Open	Resistance : Open
		
		
No corrosion	Granular corrosion product	Massive corrosion product

(a)チップ抵抗の S₈ ガス試験後外観



(b)腐食生成物の EDX 分析結果

図 4-18 チップ抵抗初期と S₈ ガス試験で抵抗オープンとなったチップ抵抗

図 4-18(b)に腐食生成物の表面を EDX による元素分析した結果を示すが、銀と硫黄が主成分であることより Ag_2S と推定した。一方、シリコーンを充填した状態で S_8 ガス試験を実施したサンプルからは塊状の腐食生成物を確認した。この塊状の腐食生成物を断面し EDX による銀と硫黄の元素マッピング分析した結果、銀と硫黄の検出分布が合致していることより Ag_2S と推定した。

シリコーンゲルで充填したサンプルで腐食した全ての腐食生成物の形態は塊状であり、シリコーンゲルなしのサンプルで見られた樹枝状の腐食状態とは異なることを確認した。シリコーンゲルありにおいて、腐食生成物が塊状になるのは、銀が腐食し Ag_2S が表面に析出する場合、樹枝状の Ag_2S 結晶が成長する力に対して、シリコーンゲルの粘弾性による作用力の方が大きいいため、 Ag_2S は塊状となり、その状態のまま成長するためと考えられる。

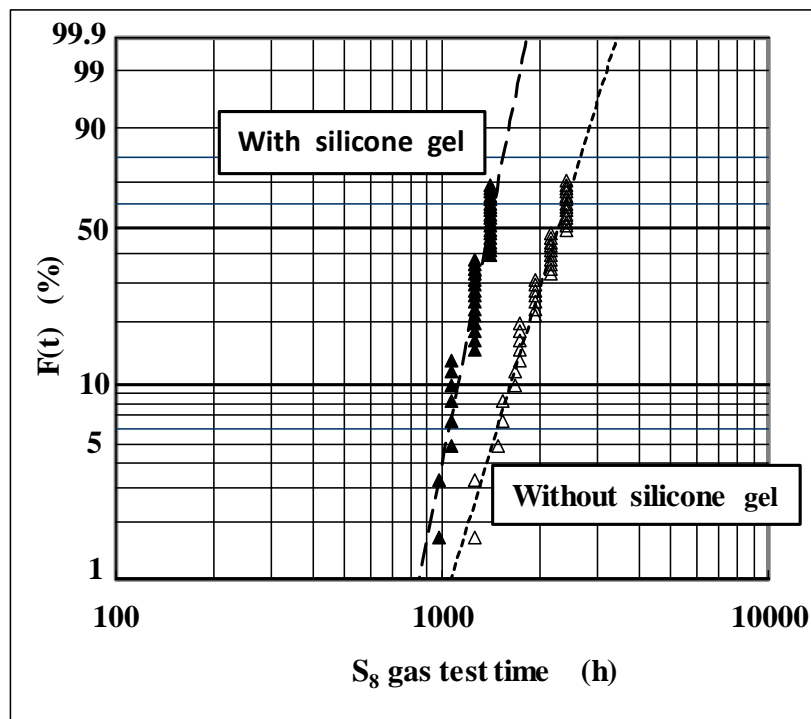


図 4-19 チップ抵抗の S_8 ガス試験結果におけるワイブルチャート

図 4-19 にシリコーンゲルあり、なしにおけるチップ抵抗の腐食寿命時間を比較したワイブルチャートを示す。試験は各 60 個のチップ抵抗の抵抗をモニターし 2000 時間で打ち切りとしたが、抵抗値が変化しないサンプルはシリコーンゲルありで 18 個、シリコーンゲルなしで 16 個あった。累積故障率 50%における寿命時間はシリコーンゲルなしにおいて 2100h であるが、シリコーンゲルありでは 1200 時間となり、

その寿命は43%低下することを確認した。形状パラメーター(m 値)はシリコーンゲルなしにおいて $m=5.5$, シリコーンゲルありで, $m=8.5$ であり, とともに $m > 1$ で磨耗故障型である。シリコーンゲルなしは, 寿命時間のばらつきが大きい。これは, 図 4-16 で前述したようにはんだ実装した後のチップ抵抗の銀電極の開口状態のばらつきと相関性があることが考えられる。シリコーンゲルありの場合, 図 4-12 のメカニズムに示すようにシリコーンゲル中の S_8 ガス濃度が高くなる。このことより, 腐食が促進し寿命時間ばらつきを吸収した結果となることで, 大きい m 値を得られたことが考えられる。

回路基板の銀配線パターンは腐食防止としてガラスコートを施しており, ガラスの欠陥が無ければ, 回路基板が腐食性ガスに曝されても銀配線パターンが腐食することはない。しかし, チップ抵抗などの電子部品は腐食性ガスに曝された場合, 腐食する懸念のある電子部品もあることが分かった。従って, 回路基板の腐食に対する信頼性を確保するためには, 電子機器内部に腐食性ガスが侵入しない構造を構築することが重要である。

4.5.4 シリコーンゲル採用の妥当性

電子機器の回路基板に実装された電子部品, ボンディングワイヤーの保護にシリコーンゲルを採用する妥当性を考察する。シリコーンゲルのような粘弾性部材として他にウレタン, ポリエステルなどの部材が存在する。しかし, これらの樹脂は車載電子機器の保証温度範囲である $-40 \sim 150^\circ\text{C}$ の間に, ヤング率や樹脂の硬度が急変するガラス転移点があるため^{18), 19)}, ボンディングワイヤーや電子部品の実装部のひずみが増大し, 接合部が破壊する懸念がある。

一般的なシリコーンゲル(ジメチルポリシロキサン)の1次転移点は -40°C 付近であるが, 車載用電子機器に採用されるシリコーンゲルはシリコーンポリマーの側鎖にフェニル基を導入した耐寒性ゲル(メチルフェニルポリシロキサン)が多く採用されている³⁾。この耐寒性シリコーンゲルは2次転移点の -123°C まで物性が変化することはないためボンディングワイヤーなどの接合部にひずみを発生させることはない。また, シリコーンの分子構造は共有結合に $-\text{Si}-\text{O}-$ のイオン結合も有しているため²⁰⁾,²¹⁾, 長期に渡りヤング率, 樹脂の硬度などの物性値変動が小さく安定していることもシリコーンゲルが採用される理由である。このようにシリコーンゲルは電子部品の保護材料として不可欠であるが, 銀配線の腐食が促進されるため, この環境に耐える

構造を構築することがシリコングルを採用するうえで重要である。

4.6 まとめ

車載電子機器の回路基板のボンディングワイヤー，電子部品を保護するため，電子機器内部に充填されるシリコングルが銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食速度に与える影響を S_8 ガス試験により検討した結果，以下の結論を得た。

- (1) シリコングルあり，なしのサンプルによる 90°C の S_8 ガス試験の結果，双方 20 時間経過後に腐食が開始した。シリコングルありの方は，シリコングルなしに対して，腐食速度は 1.3 倍に促進する。
- (2) シリコングルあり，なしのサンプルによる 75°C の S_8 ガス試験の結果，双方 30 時間経過後に腐食が開始した。シリコングルありの方は，シリコングルなしに対して，腐食速度は 1.4 倍に促進する。
- (3) シリコングルあり，なしのサンプルによる 60°C の S_8 ガス試験の結果，双方 100 時間経過後に腐食が開始した。シリコングルありの方は，シリコングルなしに対して，腐食速度は 2.6 倍促進する。
- (4) ガラス板に塗布したシリコングルへの S_8 ガス透過長さとして試験時間の関係より， 90°C におけるシリコングル中の S_8 ガスの拡散係数を求めた結果， $6.94 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ を得た。また， 90°C におけるシリコングル中に拡散した硫黄濃度として $0.758 \text{mol}/\text{m}^3$ を得た。
- (5) シリコン中の S_8 分子の 90°C における拡散係数と飽和濃度の測定を行い，空気中の文献値と比較した結果，（ゲル中の拡散係数/空気中の拡散係数 = $1/6500$ ），（ゲル中の濃度/空気中の濃度 = 7500 ）で，両者の積は 1.2 となり，上記 1) の 90°C における腐食促進率 1.3 に近い。
- (6) シリコングルなしの場合の温度依存性は， S_8 ガスの蒸気圧の傾きとほぼ一致することより，銀の腐食速度の温度依存性は硫黄粉末の蒸気圧の温度依存性に支配される。一方、シリコングルなしの場合，温度依存性が緩やかになる。これはシリコングルに溶解する S_8 ガス濃度が硫黄粉末の蒸気圧に比例せず溶解度は低下していると考えられる。
- (7) シリコングルで覆うことによる銀の腐食速度の促進は，空気中に対してシリコングル中においては， S_8 ガスの拡散係数が低下する以上の割合で，濃度が増加することによって生じるとして説明可能である。

(8) シリコーンゲルはチップ抵抗の腐食寿命を 43%低下させることを明らかにした。このことより、回路基板の耐腐食性を確保するためには電子機器内部に腐食性ガスが侵入しない構造を構築することが重要である。

以上より、自動車のエンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板やボンディングワイヤーを水分や塵埃より保護するシリコーンゲルが回路基板の銀配線や電子部品の銀電極の腐食に与える影響を検討した結果、シリコーンゲルは銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食を促進させることを明らかにした。さらに、チップ抵抗などの電子部品は、シリコーンゲルの影響により寿命が 43%低下する場合もあることを明らかにした。

4.7 参考文献

- 1) H.Hozoji, JIEP,15,5,p.374(2012).
- 2) 伊藤邦夫, “シリコーンハンドブック”, p.316, 日刊工業新聞社(1990).
- 3) T.Wada, Nihon-gomu-kyoukai-shi,48,5,p.295(1975).
- 4) 小野義昭編著, “シリコーン”, p.15, 化学工業日報社(2003).
- 5) 山谷正明監修, “シリコーン大全”, p.210, 日刊工業新聞社(2016).
- 6) M.Omota, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-kankyo,57,p.358(2008).
- 7) R.Minamitani,Journal of the Society of Material Science Japan,57,p.1114(2008).
- 8) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,57,p.96(2008).
- 9) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,56,p.265(2007).
- 10) J.D.Sinclair,J.Electrochem.Soc.,129,p.33(1982).
- 11) B.T.Reagor and J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,128,p.701(1981).
- 12) GMELIN-INSTITUT,GMELINS HANDBUCH, S : Mvol.A3 (1953).
- 13) K.Miyama, Hyoumen-gijyutsu,65,8,p.314 (2014).
- 14) K.Kawasaki, K.Gomi, “Zairyo-shiken-gijyutsu”,63,2,p.81(2018).
- 15) H.Saito, “Zairyo-shiken-gijyutsu”,62,4,p.212(2017).
- 16) S.Kasukabe, Hyoumen-gijyutsu,40,p.515 (1989).
- 17) M.Cole, L.Hedlund, G.Hutt, and T.kiraly, L.Klein at el, SMTA International

Conferance Proceedings(2010).

- 18) T.Yokoyama, Nihon-gomu-kyoukai-shi,50,12,p.782(1977).
- 19) R.Kito, Y.Miyano, K.Suzuki, Kobunshi-Ronbunshu,32,1,p.55(1975).
- 20) 東レ・ダウコーニング株式会社編, “シリコーン材料ハンドブック”,
p.10(1995).
- 21) 東芝シリコーン編集, “新・シリコーンとその応用”, p.25(1994).

第 5 章 フィールドにおける車載電子機器の寿命予測モデルの構築

5.1 序論

第 5 章では、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板の銀配線パターンが硫黄腐食し、電子機器が故障するまでの寿命予測モデルを検討する。実車の環境調査結果と、第 3 章で研究した電子機器形態で実施する硫黄腐食促進試験結果により、回路基板の銀配線パターンが全腐食するまでの寿命予測モデルを構築する。さらに、フィールドにおける寿命予測の計算結果と、実車における腐食量測定結果を検証することにより、フィールドにおける硫黄腐食の寿命予測モデルを開発する。

5.2 寿命予測モデル検討

5.2.1 腐食の寿命予測モデル構築の課題

車載電子機器は回路基板と、それを設置するベース、回路基板を覆うケース及び、信号の入出力を担うコネクタから成る。回路基板は基板表面に、銀の部材により導体配線パターンを形成し、その表面に電子部品を実装することで電子回路を形成する。さらに、ベースとケースおよび、コネクタの接合部をシリコンで封止することで、塵埃や水分から回路基板を保護する防水構造を形成する。車載電子機器はエンジンルーム内に配置されるゴムダクトなどのゴム部品より放出される単体硫黄ガス (S_8 ガス) などの腐食性ガスに曝された場合、 S_8 ガスはシリコンをガス透過し、筐体内部拡散することにより銀の配線パターンを腐食させることが懸念される¹⁾⁻³⁾。

車載電子機器の回路基板の導体配線材料には電気的特性、配線の成形性の観点より銀が用いられることが多い。銀は酸化に対して安定であるが⁴⁾、硫黄を含む化合物に対し、腐食感受性が高く絶縁体の硫化銀 (Ag_2S) を生成するため、電子回路を故障させる懸念がある。このような状況を未然に防止するためには、あらかじめフィールドにおける腐食寿命を予測する技術の確立が課題となる。

S_8 ガスによる銀の腐食形態や腐食速度に関する研究としては、銀を S_8 ガスに暴露した状態を対象とした実験及び解析にもとづく研究が行われ、その定量的な腐食挙動が解明されてきた⁵⁾⁻⁷⁾。しかし、エンジンルーム内に装着された車載電子機器の回路基板の腐食寿命解析の検討は少なく寿命予測モデルの研究は見当たらない。

本章では S_8 ガスが電子機器内部の銀配線パターンを腐食する場合を対象に、 S_8 ガス

による電子機器の腐食促進試験結果をもとに、エンジンルームの環境、車の運転状態等の変動要因を考慮したフィールドにおける腐食寿命予測モデルを構築し、その妥当性を検証する。

5.2.2 腐食寿命予測モデル構築のための環境条件設定

図 5-1 に硫黄腐食の寿命予測モデル構築の概略を示す。寿命予測モデルの構築には計算条件を設定し、その定義を行う必要がある。計算条件は、腐食性ガスの特定とその発生源、腐食性ガス発生源と電子機器の位置関係、車載電子機器内部への腐食性ガスの侵入経路、実車で回路基板の銀が腐食する環境、実車における銀の腐食速度を定義し寿命予測モデルを構築する。自動車の車種、運転条件をなどの変動要因は実車のゴムダクトの硫黄濃度の分析値を銀の腐食速度に反映させることで対応する。また、電子機器も製品による構造の違い、構成材料の違いにより、腐食寿命にばらつきが発生する。このため、第 3 章で提案した車載電子機器による腐食促進試験結果を寿命予測モデルに反映することにより、高精度の寿命予測モデルを構築することにした。以下に、寿命予測モデルの計算条件の設定を示す。

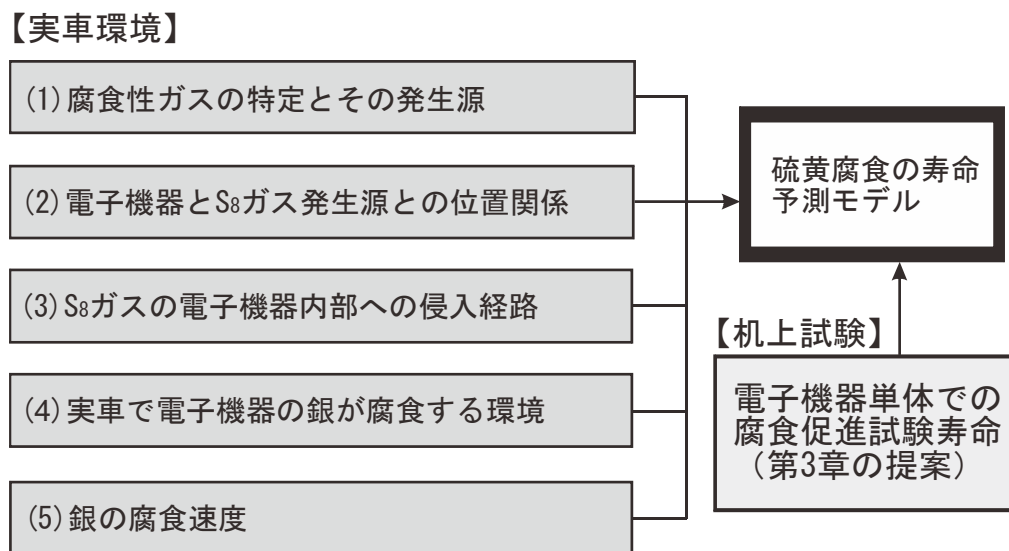


図 5-1 硫黄腐食の寿命予測モデル構築の概略図

(1) 腐食性ガスの特定と発生源

第 2 章で述べたように、自動車のエンジンルーム内部に装着されるゴムダクトなどのゴム部品は、硫黄加硫されたゴムで成形されている^{8), 9)}。図 5-2 に示すように硫黄

がゴム分子同士を架橋させる架橋剤としてゴム原料に配合されることで、ゴム原料がゴム化する。この架橋反応において、ゴム分子同士の架橋に寄与しない硫黄はゴム中に残留し、遊離硫黄となる¹⁰⁾。ゴム中の遊離硫黄は、ゴム中の含有量と温度との関係より、ゴムの表面にブルームとして硫黄の結晶が析出する場合がある^{11), 12)}。このブルームより単体硫黄ガス (S_8 ガス) が放出され、硫黄の飽和蒸気圧に対応した濃度の S_8 ガスが放出される¹³⁾。自動車のエンジンルーム内部に装着された、ゴムダクトなどのゴム部品の遊離硫黄濃度は図 5-3 に示すように市場での使用時間に対応して減少し、やがてゴム分子の架橋を形成する硫黄のみが残留するため、ゴム中の硫黄濃度はやがて飽和する。この遊離硫黄濃度が市場における使用時間とともに減少する挙動を指数関数で近似し、その挙動を時定数 τ によりモデル化する。

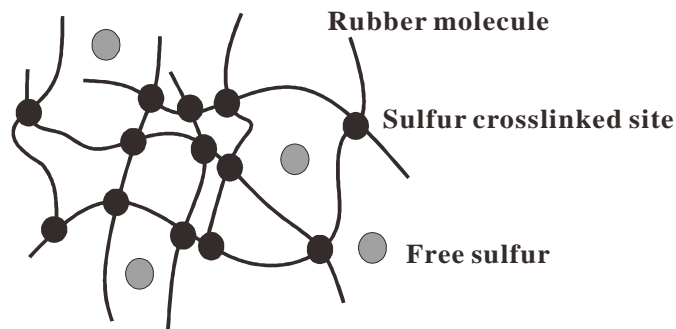


図 5-2 ゴムの架橋と遊離硫黄のイメージ

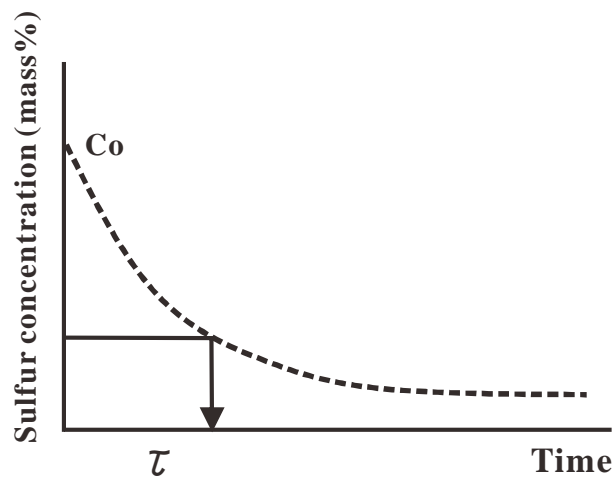


図 5-3 ゴムの遊離硫黄が実車の使用時間とともに減少する概略図

(2) 電子機器と S_8 ガス発生源との位置関係

エンジンに吸入する空気の温度、圧力、流量などを直接検出するために、車載電子機

器はゴムダクトに直接装着されるか、あるいはゴムダクトに隣接して設置されるレイアウトが多い^{14), 15)}。ECU (Engine control unit) も周囲をゴムで覆い防水構造とするともある。従って、車載電子機器はゴムダクトに直接装着されるか隣接した状態を想定し、計算モデルは図 5-4 に示すように、電子機器がゴムダクトに直接装着された状態とする。このモデルはゴムダクトから放出される S_8 ガスに直接電子機器が曝される環境となる。

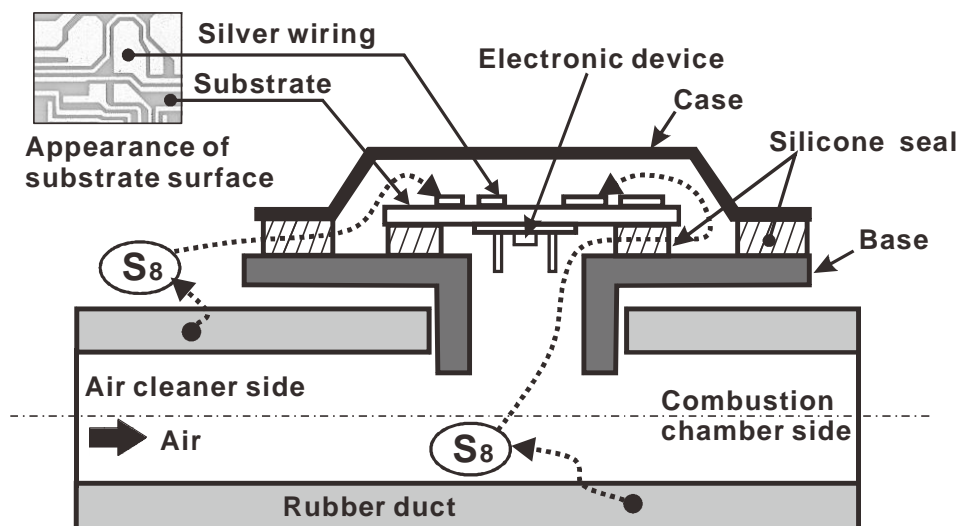


図 5-4 ゴムダクトと電子機器の位置関係

(3) S_8 ガスの侵入経路

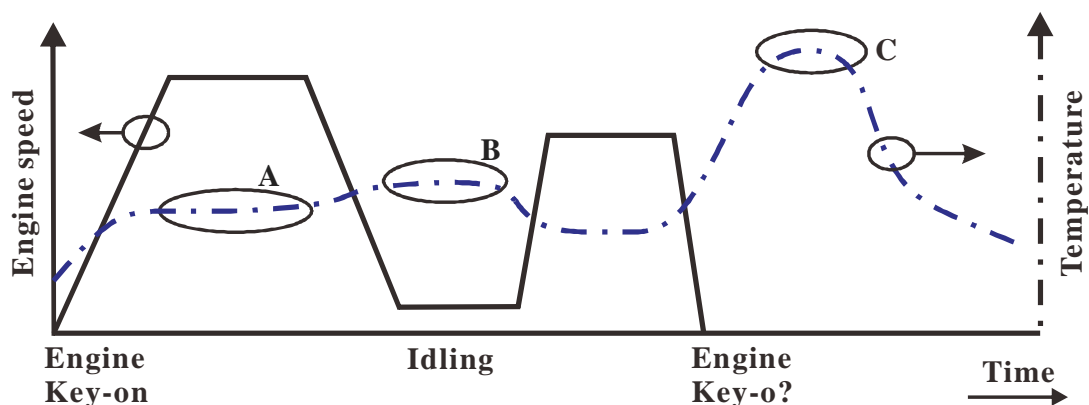
図 5-4 に示すようにゴムダクト内部、外部の表面より放出される S_8 ガスはケースとベースの接合部を封止するシリコンに吸着し、さらにシリコン内部をガス透過¹⁶⁾することで電子機器内部に拡散し、回路基板の銀の配線パターンを腐食させるモデルとした。シリコンは、その分子構造より分子間力が小さいためガス透過性が高い。¹⁷⁾⁻¹⁹⁾ 第 3 章の研究より、 S_8 ガスに銀を直接曝した場合と、シリコンで封止した電子機器内部の銀の腐食速度は同等である研究結果より、ゴムダクトより放出された S_8 ガス濃度と電子機器内部にガス透過した S_8 ガス濃度は同一とした。

(4) 実車の腐食環境

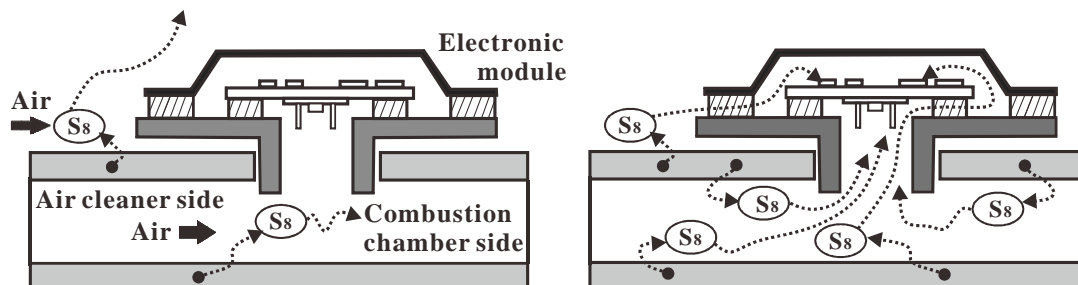
図 5-5(a)に JC08 走行モードを参考にして実車を運転²⁰⁾した場合のゴムダクトの温度変化の概略図を示す。エンジンを始動し走行すると、エンジンからの熱伝導でゴムダクトの温度は A 部のように上昇する。アイドル時は走行による空気流の冷却がなくな

りB部のように、温度上昇する。また走行し、エンジン停止した後にエンジンからの熱伝導を受け、ゴムダクト温度はC部のように最高温度に達する。そして、時間経過とともにゴムダクト温度は低下し常温に戻る。この走行パターンより、図 5-5(a)のA部とB部における、電子機器のシリコンに対する S_8 ガスの挙動を図 5-5(b)に示す。エンジン稼働中のゴムダクト内部に放出された S_8 ガスは、吸入空気流より燃焼室内に吸気され、電子機器のシリコンに対する吸着は無視できるほど小さいため、銀の腐食進行はほとんどない。ゴムダクト外部より放出された S_8 ガスも同様にエンジンルーム内部の空気の循環流より大気に放散し銀は腐食しないとする。

一方において、エンジン停止後の放置におけるゴムダクトの温度が最高となる図 5-5(a)のC部における S_8 ガスの挙動を図 5-5(c)に示す。エンジン停止によりゴムダクト内部と外部の空気流がなくなり、さらにエンジンからの熱伝導よりゴムダクトは最高温度に達する。この状態でゴムダクトより放出された S_8 ガスは、近傍の電子機器のシリコンに吸着し、ガス透過することで電子機器内部に侵入し銀の配線パターンを腐食さ



(a)運転パターンとゴムダクトの温度の関係



(b)A部、B部における S_8 ガスの挙動

(c)C部における S_8 ガスの挙動

図 5-5 運転パターンにおける S_8 ガスの挙動

せるモデルとする。一定の時間後にゴムダクト温度は低下し、ゴムダクトから放出される S_8 ガス濃度も低下することで銀の腐食進行も停止する。従って、本検討モデルにおける銀の腐食は、エンジン停止後のゴムダクトの最高温度保持時間帯に腐食が進行するとする。

(5) 銀の腐食速度

寿命予測モデル構築には車載電子機器の銀の腐食速度の定義が重要となるが、腐食速度の定義には自動車の車種やグレードの違いによるばらつき、運転者による運転パターンばらつきを考慮した腐食速度を定義し、寿命予測モデルに反映することが必須となる。本研究のフィールドにおける寿命予測モデルにおいて、自動車の車種やグレードによるばらつきは、前述したゴムダクトの最高温度の保持時間を対応させ、運転パターンのばらつきはエンジン始動～停止（Key-ON/OFF サイクル）のサイクル数を寿命予測モデルに対応させることにした。

寿命予測モデルにおける腐食寿命と腐食速度の定義を行う。図 5-6 に示すように、回路基板の銀配線パターンの初期膜厚 h_0 (μm) は S_8 ガスにより腐食進行し残存膜厚 h (μm) に減少し、やがて 0 となる。この時間を寿命とする。銀配線パターンはエンジン停止後の最高温度保持時間帯に腐食するため、エンジン始動から停止までのサイクルごとに銀配線パターンの残存膜厚がステップ状に減少すると仮定した。なお、寿命予測モデルにおいては、ステップ状に減少する銀配線パターンの残存膜厚を平均化した曲線とする。

一方、ゴムダクトより放出される S_8 ガスの発生源となる遊離硫黄は図 5-3 のように実車のエンジン始動から停止に至るサイクル数とともに遊離硫黄の濃度は減少し、やがてなくなり、 S_8 ガスの放出がなくなった時点で銀配線パターンの腐食進行は停止する。図 5-6 の Case A は S_8 ガスの放出量がなくなった時点において銀配線パターンの残存膜厚が残っているため、恒久的に銀配線パターンは腐食断線しない。図 5-6 の Case B は銀配線パターンが全て腐食する場合であり、銀配線パターンの残存膜厚が 0 となった時間が腐食寿命となる。エンジンを始動した後に十分な実車走行を行いエンジン停止するまでを 1 サイクルとすると、エンジン停止後の最高温度保持帯とエンジン始動から停止するサイクルの積が腐食速度を決定づけることになる。なお、近距離移動の走行やエンジン始動と停止を頻繁に行うような運転状態（例えばアイドルストップ機構）はサイクルカウントしないことにした

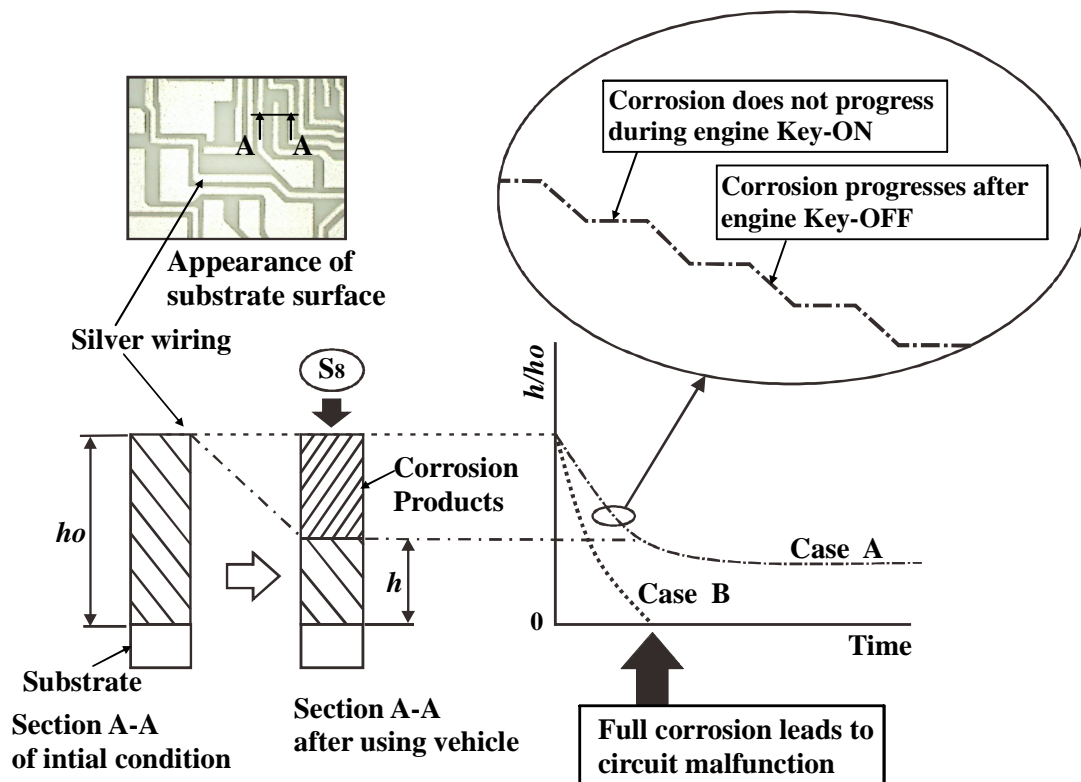


図 5-6 回路基板の銀配線パターンの腐食速度と寿命の定義

5.2.3 フィールドにおける硫黄腐食の寿命予測式

自動車のエンジンルーム内部に装着された車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンがゴムダクトより放出された S_8 ガスにより腐食する状態を想定する。硫黄腐食による銀の残存膜厚の減少速度 $-dh/dt$ (ここに t は使用時間) は, S_8 ガスの分圧 p (Pa) に比例する。すなわち, α を定数として式(5-1)で表す。

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha \cdot p \quad (5-1)$$

分圧 p は, ヘンリーの法則からゴムダクトの硫黄濃度 C (mass%) に比例し, 蒸気圧 P_S (Pa) は飽和濃度 C_S (mass%) に対応することから, 式(5-2)で表す。

$$p = P_S \cdot \frac{C}{C_S} \quad (5-2)$$

また, S_8 ガスはエンジン停止後の温度上昇時にゴムダクトより放出されるので, 図 5-3 のように実車使用時間とともに減少する。この減少挙動を式(5-3)で表す。

$$C = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-3)$$

ここに, 初期濃度 C_0 (mass%), 時定数 τ (年) である。これらの式を式(5-1)に代

入すれば、式(5-4)を得られる。

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha \cdot P_S \cdot \frac{C_O}{C_S} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-4)$$

遊離硫黄の飽和蒸気圧¹³⁾は、温度上昇によって急激に増加するので腐食速度の温度依存性が大きい。このため、銀配線パターンの残存膜厚の減少は、図 5-5 に示すようにエンジン停止後の最高温度の付近に温度が保持されているときに生じる。そこで、この最高温度における蒸気圧を $P_{S_{max}}$ (Pa) とし、最高温度付近に温度が保持される時間を Δt (h)、エンジン始動、停止のサイクル数を f (cycle) とすれば、式 (5-5) となる。

$$\frac{dh}{dt} = -\alpha \cdot P_{S_{max}} \cdot \Delta t \cdot f \cdot \frac{C_O}{C_S} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-5)$$

$t=0$ で $h=h_0$ を初期条件として式(5-5)を解くと式(5-6)が導かれる。左辺を残存膜厚比率 h/h_0 とすると、銀の配線パターンが全て腐食する $h/h_0 \leq 0$ となる時点で腐食断線し回路が誤動作する。

$$\frac{h}{h_0} = 1 - \beta \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (5-6)$$

$$\beta = \frac{C_O}{C_S} \cdot \frac{\Delta t \cdot f \cdot \tau}{t_{ftest}} \quad (5-7)$$

$$t_{ftest} = \frac{h_0}{\alpha \cdot P_{S_{max}}} \quad (5-8)$$

ここで、式(5-6)の β は式(5-7)で定義され、式(5-7)の t_{ftest} (h)は式(5-8)で定義される。上記 t_{ftest} は一定温度の S_8 ガス試験における銀配線パターンが全腐食するまでの時間となっている。この時間は第 3 章で研究した車載電子機器の腐食促進試験として提案した S_8 ガスによる腐食促進試験の寿命に対応しており、これにより腐食促進試験寿命をもとにフィールドにおける腐食寿命の予測式が導かれたことになる。

5.3 寿命予測計算例

フィールドにおける腐食寿命予測フローを図 5-7 に示す。寿命予測計算には、実車の環境調査結果と電子機器単体の腐食促進試験寿命が入力として用いられる。入力データの一例を表 5-1 に示す。表 5-1 は寿命予測計算の確認のために準備した実車 (2.0L 直 4 エンジンの SUV(sport utility vehicle)) のゴクダクトの硫黄濃度を分析した。さらに実車走行を行い、図 5-8 に示すエンジン停止後のゴムダクト温度の実測結果より平均最高温度 70℃の保持時間 0.7 時間を得た。計算事例において、ゴムダクトの最高温

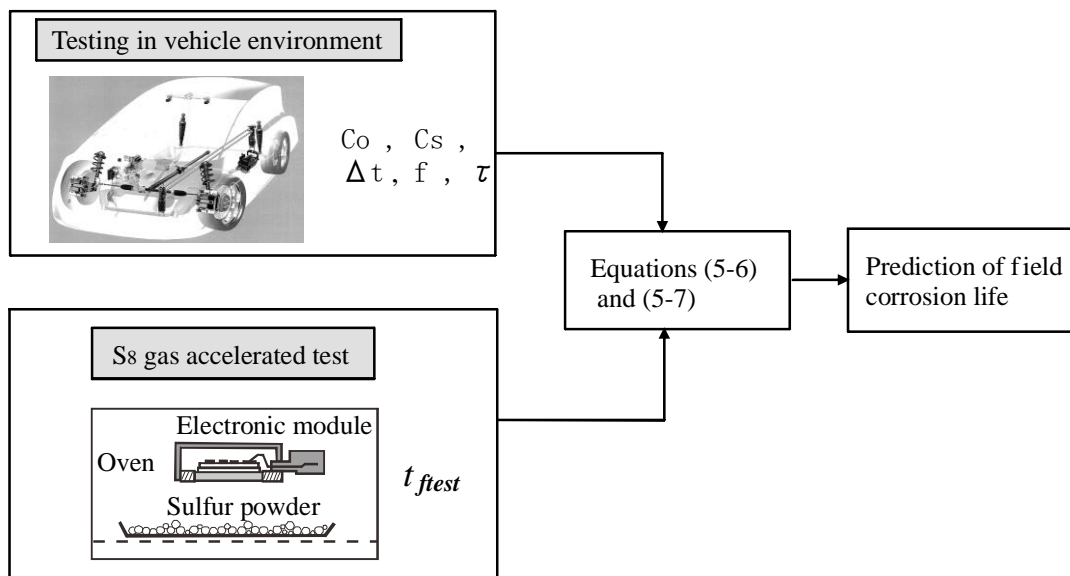


図 5-7 市場寿命予測フロー

表 5-1 市場寿命予測式への入力データ

パラメータ	説明	実測値
C_o	初期におけるゴムダクト中の硫黄濃度	上限:1.2 mass% 中央:1.0 mass% 下限:0.8 mass%
C_s	ゴムダクト中に溶解できる硫黄の飽和濃度	4.2 mass%
τ	ゴムダクト中の遊離硫黄濃度の減衰を示す時定数	2.3年
Δt	ゴムダクトの最高温度保持時間	0.7時間
f	エンジン始動/停止の回数	3 cycle/day
t_{ftest}	電子機器形態で実施した腐食促進試験における寿命時間	1600時間

度は 81℃まで達したため、ゴムダクトの温度分布の中心値を 70℃として、この温度以上を保持した時間を最高温度保持時間とした。なお、考察として厳密なゴムダクトの最高温度保持時間を求める考え方を Appendix2 に添付する。エンジン始動から停止までのサイクル数は経済産業省、環境省法令における一般的な運転モードを考慮し $f=3\text{cycle/day}$ とした²¹⁾。電子機器単体における S_8 ガス促進試験の腐食寿命 t_{ftest} は、図 5-7 の促進試験図に示すように硫黄粉末を敷き詰めた恒温槽内に車載電子機器単品を一定温度で放置し、回路基板の銀配線パターンが腐食断線するまでの時間である。試験温度は実車のゴムダクト温度の調査結果より 70℃とした。銀の配線膜厚が 13μm の

回路基板の車載電子機器(n=8)での促進試験を行った結果、平均寿命 1600 時間、標準偏差 29 時間を得た。平均寿命に対して標準偏差は小さいので $t_{\text{test}}=1600$ 時間とした。図 5-9 に示すゴムダクトの時定数 τ は、フィールドからランダムに回収したゴムダクトの硫黄濃度と使用時間の関係より $\tau=2.3$ 年とした。ゴムダクトの初期硫黄濃度 C_0 (mass%) は複数の新品ゴムダクトの硫黄濃度を測定し、上中下限で 0.8 mass%, 1.0mass%, 1.2 mass% とした。なお、硫黄濃度は日立ハイテクノロジーズの SEM(Scanning Electron Microscope) : S-2460N と連動する堀場製作所の EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometry) : EX-300 による硫黄元素の測定値とした。飽和濃度 C_s (mass%) は、ゴムに種類によらず 4.2 mass% とした¹⁰⁾。これらの条件を式(5-6)に代入し寿命を計算した結果を図 5-10 に示す。図 5-10 より、寿命予測した対象の実車は市場において、約 4 年で遊離硫黄が全て放出されることが分かる。ゴムダクト中の硫黄濃度の上限品でも銀の残存膜厚は、初期膜厚に対する残存膜厚比率で 0.7 以上であり、これ以上の時間が経過しても腐食が進行することはないと考えられる。

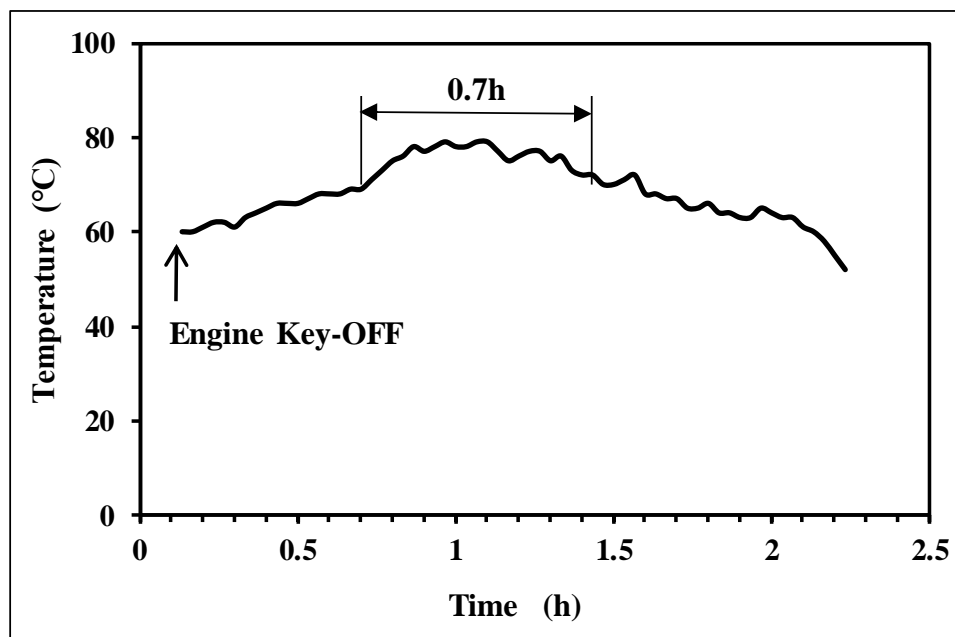


図 5-8 ゴムダクトの最高温度保持時間計測結果の一例

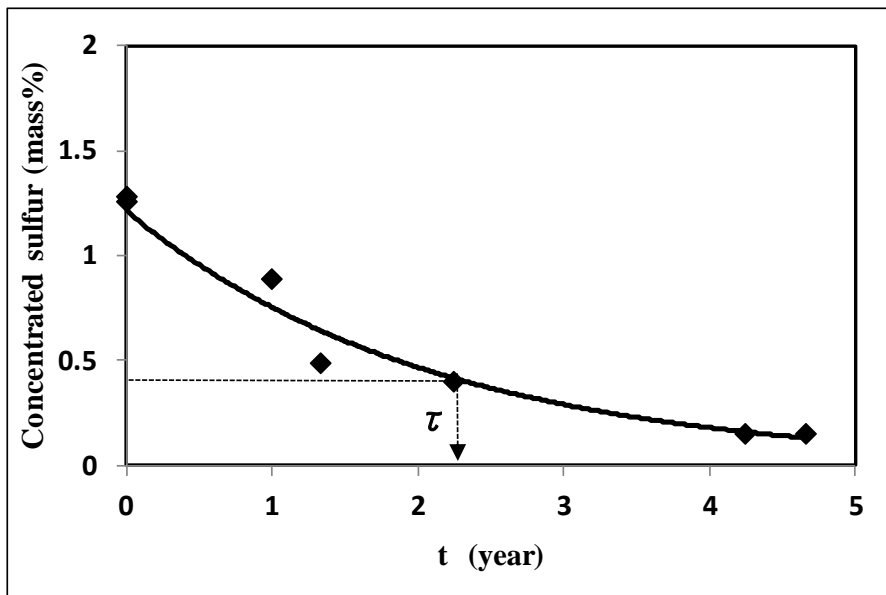


図 5-9 ゴムダクト中の硫黄濃度の減衰を示す時定数の測定結果

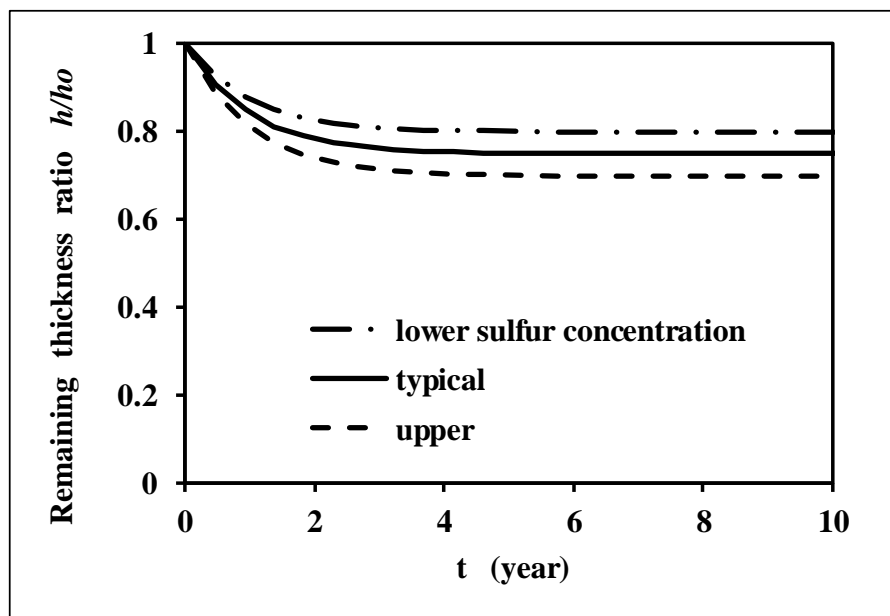


図 5-10 市場寿命予測結果 (計算結果)

5.4 実車による寿命予測モデルの検証

5.4.1 実車検証

硫黄腐食の寿命予測モデルとして提唱した式(5-6)の検証として、実車環境における車載電子機器の銀の腐食量（速度）を実測し、計算結果と比較検証する。図 5-11 に示すようにエンジンルームのゴムダクト内部と外部に、銀の腐食速度を計測する腐食センサーを装着した⁵⁾。腐食センサーは、基板に銀の薄膜抵抗（長さ 11mm、幅 0.5mm、膜厚 122nm）が形成されており、露出している銀電極が腐食性ガスにより腐食した際の抵抗変化を腐食量に換算するシステムである。エンジン始動し、定常運転をした後にエンジン停止するサイクルを繰り返して、腐食速度を実測した結果を図 5-12 に示す。図 5-12 より、ゴムダクト外部から放出された S_8 ガスによる腐食速度に対して、ゴムダクト内部より放出された S_8 ガスによる銀の腐食速度は 1.4 倍速くなることが観察された。図 5-12 に示す腐食速度をもとに、ゴムダクトの遊離硫黄が減衰する時定数 $\tau = 2.3$ 年とした場合の車載電子機器の寿命予測結果を図 5-13 に示す。ゴムダクト外部より放出された S_8 ガスによる銀配線パターンの残存膜厚比率 0.82 に対し、ゴムダクト内部の場合の残存膜厚比率 0.72 であり、図 5-10 に示した寿命予測結果の残存膜厚比率 0.75 に比較して、ゴムダクト内部の実測結果とほぼ一致することを確認した。ゴムダクト外部に装着した腐食センサーの銀の腐食速度が寿命予測結果より、長寿命となったのは、ゴムダクト外部より放出された S_8 ガスは大気に放散され、ガス濃度が低下した後電子機器のシリコンに吸着したためと考えられる。一方、ゴムダクト内部の銀の腐食速度が市場寿命予測結果とほとんど一致したのは、エンジン停止後はエアクリー

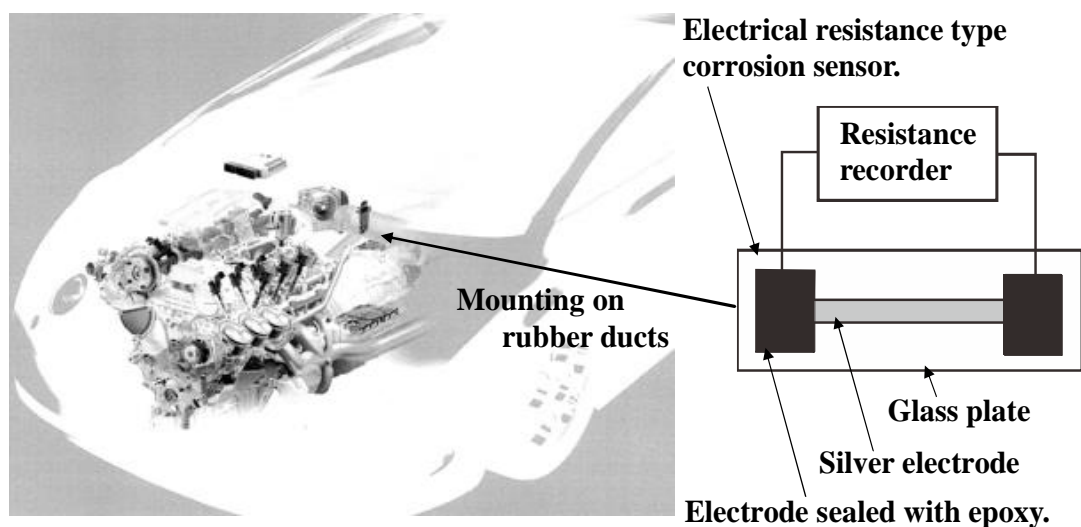


図 5-11 腐食量計測センサーと装着位置

ナからスロットバルブまでが閉空間となることより、ゴムダクト内部に放出された S_8 ガスはゴムダクトより放出された状態のまま電子機器のシリコンに吸着したためと考えられる。

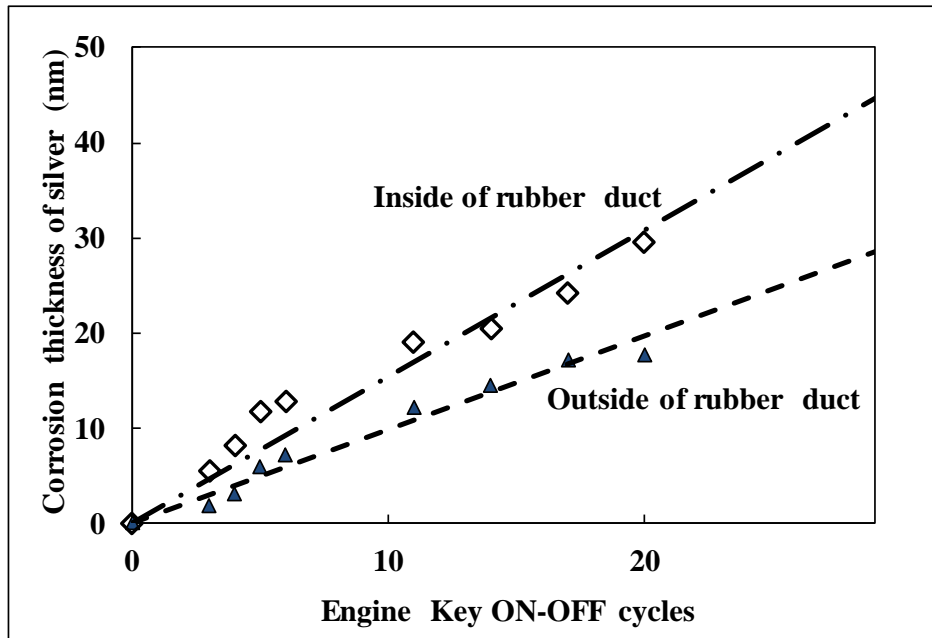


図 5-12 エンジン Key ON/OFF サイクルによる腐食量の実測結果

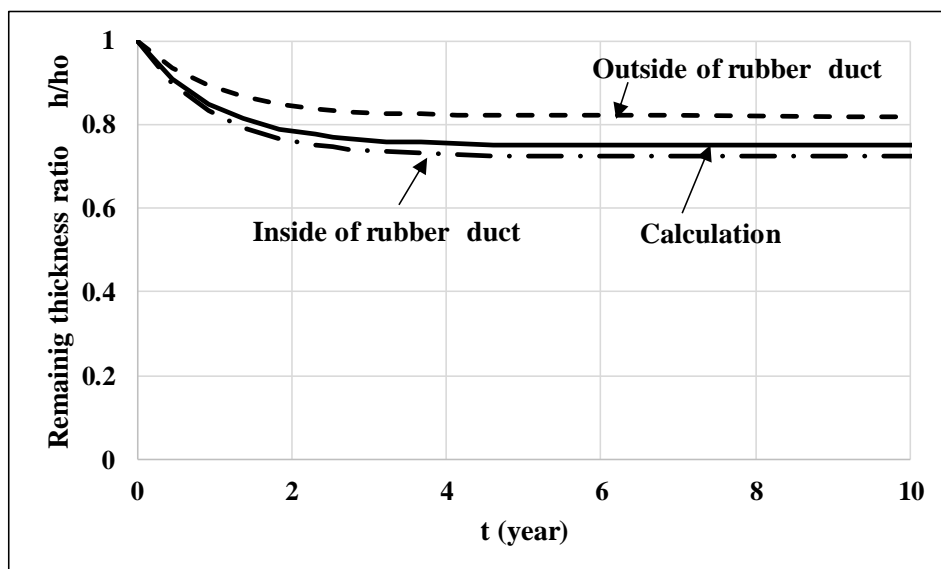


図 5-13 寿命予測結果と実測値の比較

5.4.2 異なる車種による実車検証

寿命予測モデルの実用性の検証として、異なる車種の環境調査を行うことにより得られる寿命予測結果と、実車に装着した腐食センサーによる腐食量を比較する。前項で寿命予測に用いた実車は2.0L直4気筒のSUVであったので、異なるタイプの車として、第2章で実車のガス分析を行うため準備した3台で検証した。

(Car A)5.4L V8 エンジン, バン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM
(thylene propylene diene monomer))

(Car B)4.6L V8 エンジン, セダン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM

(Car C)2.3L V6 エンジン, スポーツセダン, ゴムダクトは硫黄加硫の EPDM

あらかじめ、各実車のゴムダクト中の硫黄濃度 C_0 を EDX 分析により分析し、その後、上記の実車を一定時間（1 時間）以上高速走行し、十分にエンジンを稼働させた後にエンジンを停止させた。その後のゴムダクトの温度を計測し最高温度保持時間を求めた。ゴムダクトより放出される S_8 ガスの減衰を表す時定数 τ 、エンジン始動から停止までのサイクル数 f は表 5-1 に示す値を流用した。また、実車における銀の腐食量は図 5-11 に示す銀の腐食センサーより、図 5-12 に示す方法と同一の試験方法により、腐食量を求めた。

図 5-14 に Car A の寿命予測結果と、銀の腐食量の実測結果を示す。図 5-14 より、10 年経過後の寿命予測結果の残存膜厚比率 0.5 に対し、実車での腐食量測定結果は 0.6

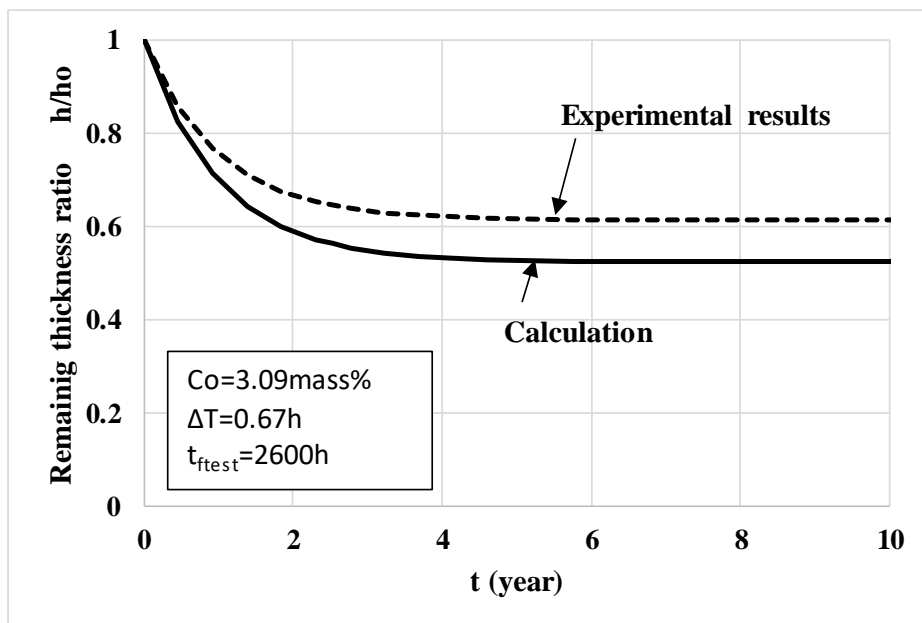


図 5-14 Car A の寿命予測結果と銀の腐食量の実測結果

であり、双方に大きな乖離はない結果を確認した。ともに、残存膜厚比率 ≥ 0.5 であり半恒久的に電子機器が腐食により故障することはないことを確認した。Car A は後部ドアが観音開きする大型商用車で、エンジンは自動車前方の狭い空間に高密度で実装されている。このため、電子機器はゴムダクトやゴムホースに密着するようにレイアウトされており、ゴムダクトから放出される S_8 ガスの影響を直接受けたことと、ゴムダクト中の硫黄濃度が調査した実車中で最も高い 3.09mass%であったため、残存膜厚比率が 0.5（銀配線パターン膜厚の 1/2）まで腐食が進行したと考えられる。

図 5-15 に Car B の寿命予測結果と、銀の腐食量の実測結果を示す。図 5-15 より、10 年経過後の寿命予測結果の残存膜厚比率 0.96 に対し、実車での腐食量測定結果は 0.91 であり、ほとんど一致することを確認した。ともに、残存膜厚比率 ≥ 0.9 でありほとんど、腐食しないことを明らかにした。Car B は、大型の高級セダンで、エンジンルームが広く、電子機器はゴムダクト、エンジンから距離を隔てた位置に設置されるレイアウトであること、ゴムダクト中の硫黄濃度が 0.69mass%と最も小さいことにより腐食進行が遅い原因と考えられる。

図 5-16 に Car C の寿命予測結果と、銀の腐食量の実測結果を示す。図 5-16 より、10 年経過後の寿命予測結果の残存膜厚比率 0.78 に対し、実車での腐食量測定結果は 0.89 であり、寿命予測は近似していることを確認した。Car C は中型のスポーツセダンで高回転エンジンのため、エンジン停止後のゴムダクト温度が最も高い結果となったが、ゴムダクト中の硫黄濃度は 0.88mass%と低いため、腐食進行も遅く残存膜厚比率 ≥ 0.78 を確保できたと考えられる。

以上より、式(5-6)、(5-7)に提示した寿命予測モデルによる、硫黄腐食の寿命予測結果と実車での腐食量測定結果を検証した結果、双方は近似していることを確認した。このことより、硫黄腐食の寿命予測モデルを実用化できることを明らかにした。

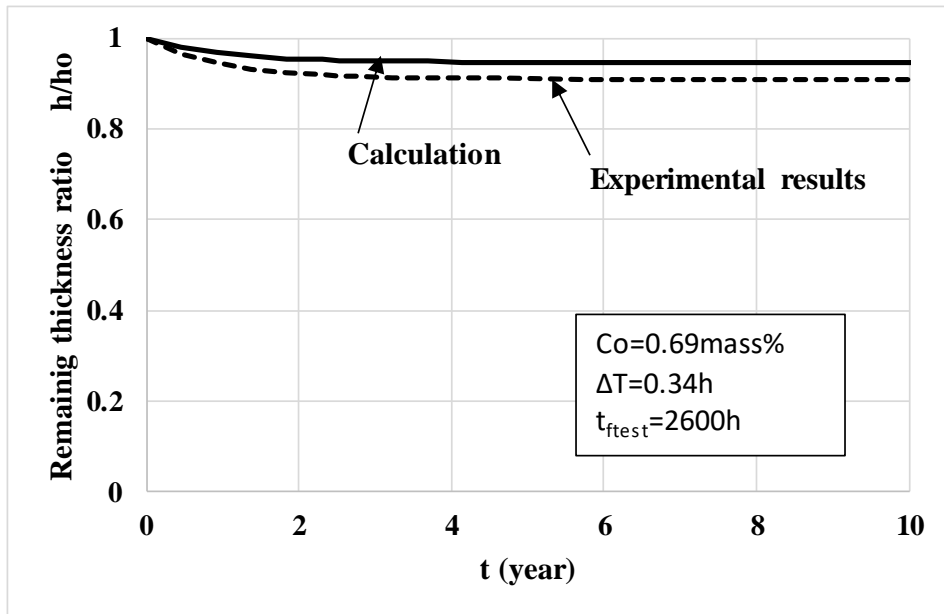


図 5-15 Car B の寿命予測結果と銀の腐食量の実測結果

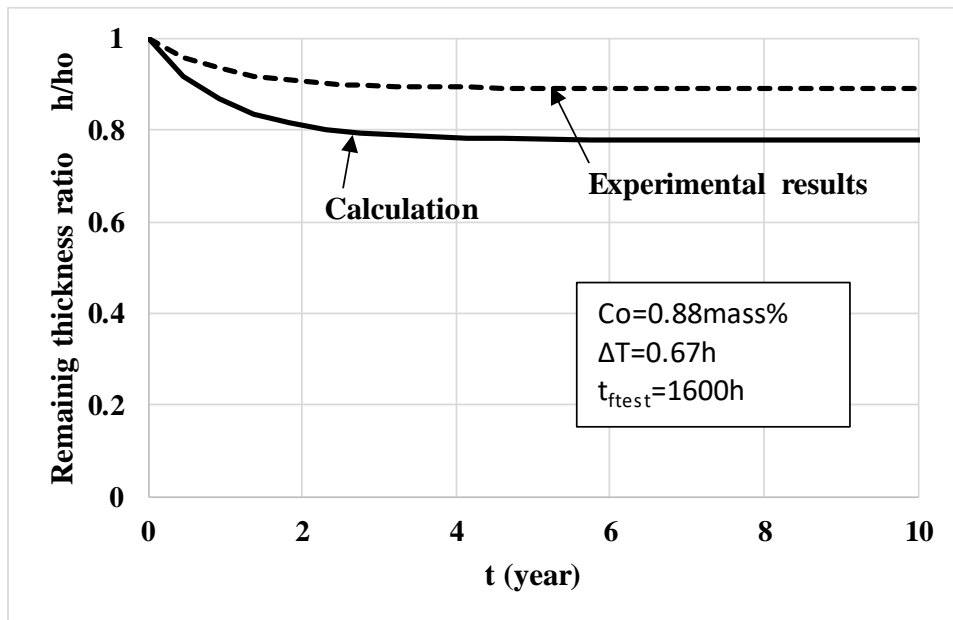


図 5-16 Car C の寿命予測結果と銀の腐食量の実測結果

5.5 寿命予測に与える各種因子の影響

5.5.1 寿命予測モデルの妥当性

ゴムダクトより放出された S_8 ガスが車載電子機器の回路基板の銀配線パターンを全腐食させるまでの寿命時間の予測結果と実車による銀の腐食速度の実測値がほぼ一致した結果について考察する。

ゴムダクトのゴム原料、加硫剤としての硫黄の他に各種の有機、無機部材やその配合量は製造メーカーにより異なる。ゴムダクト表面より放出されるガスが S_8 と異なる化合物ガスとなる場合、電子機器単体で行う S_8 ガス試験（第3章の硫黄腐食促進試験）による銀の腐食速度と異なり寿命予測モデルの計算誤差が拡大する可能性が考えられる。しかし、第2章におけるゴムダクトのガス分析結果より、ゴムダクトより放出された主なガスは S_8 ガスであり、 S_8 ガスの他には銀に対する腐食感受性低い低濃度の COS 、 CS_2 ガスであるため、寿命予測結果と実測値の結果が良く一致した要因と考えられる。

5.5.2 寿命予測に及ぼす各種因子の影響

車載電子機器の寿命予測のモデルについて、因子のばらつきを検討することにより、各因子が寿命予測値に与える影響度を検討する。寿命予測モデルは式(5-6)、(5-7)で表されるが、この式における β は銀配線パターン膜厚の初期的な腐食速度 (dh/dt) を決定する因子であるため、 β をパラメーターとして残存膜厚比率の挙動を計算した結果を図5-17に示す。図5-17より、腐食寿命は β が大きくなると、銀配線パターンの残存膜厚の減少速度も大きくなる。つまり銀配線パターンは早期に腐食する。一方、 β を小さくすると腐食するまでの寿命は長くなるが、銀配線パターンの残存膜厚の減少速度は時間とともに小さくなる飽和傾向を持つため、 β が1以下では時間をいくら増加させても銀配線パターンの残存膜厚が0とならない。つまり、寿命が無限大となることが分かる。 β を小さくするためには、式(5-7)より、ゴムダクトの硫黄濃度 C_0 と飽和濃度 C_s の比、時間経過とともに減少する遊離硫黄濃度の時定数 τ 、ゴムダクトが最高温度付近に温度が保持される時間 Δt 、エンジン始動と停止のサイクル数 f を小さくして、電子機器単体で実施する S_8 ガスの促進試験の寿命時間 t_{ftest} を大とすれば良いことが分かる。

図5-10に示す $C_0=1.0\text{mass}\%$ の計算値を基準に、ゴムダクトの硫黄濃度 C_0 と飽和濃度 C_s の比のばらつきが腐食寿命に与える影響の検討結果を図5-18に示す。ゴムダクトの最大硫黄濃度は、各種のゴムダクトの硫黄濃度分析結果の実測値より最大値の

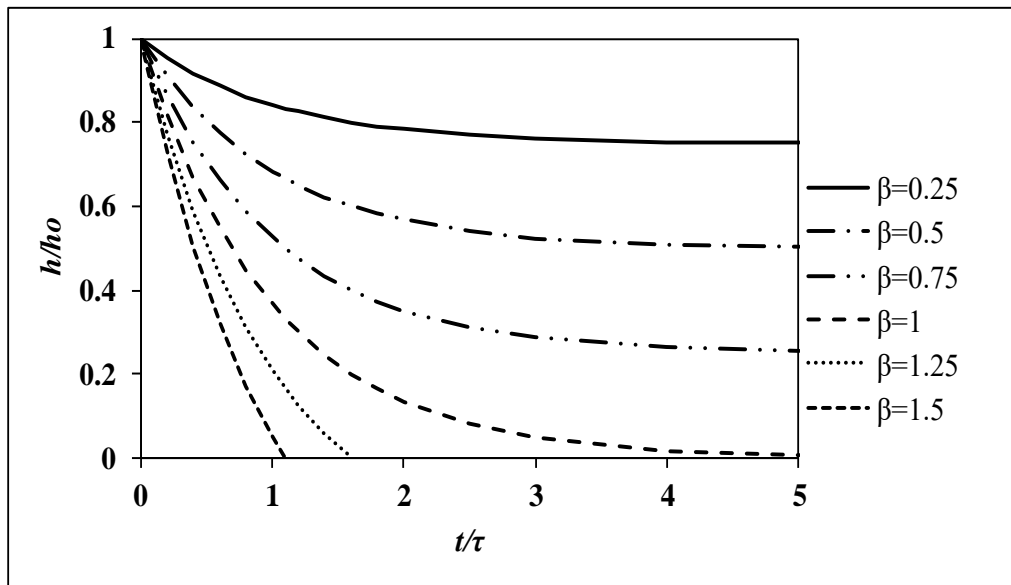


図 5-17 β をパラメーターとして場合の残存膜厚比率の挙動

2.6mass%とし、同様に最小値として 0.2mass%と条件設定した。図 5-18 より $Co=2.6\text{mass\%}$ の場合、最も腐食が進行し銀の残存膜厚比率は 0.4 となる。腐食による断線はないものの残存膜厚が 50%以下となることは自動車の信頼性として懸念されるレベルにある。このことより、ゴムダクト中の硫黄濃度は銀の市場寿命に対する影響度が大きいことを明らかにした。

同様にゴムダクトの遊離硫黄濃度から放出される S_8 ガスの濃度が経過時間とともに、減衰する状態を示す時定数のばらつきが市場寿命に与える影響度の検討結果を図 5-19 に示す。時定数は市場より回収したダクト中の硫黄濃度を分析した結果、硫黄濃度において約 1 年のばらつきがあることより、基準の $\tau=2.3$ 年より 1 年増減した値を最大、最小値に設定した。図 5-19 より、ばらつきが最大となる時定数 $\tau=3.3$ 年における残存膜厚比率は 0.7 であり、市場寿命に与える因子として影響が小さいことを明らかにした。

エンジン停止後のゴムダクトの最高温度保持時間のばらつきが腐食寿命に与える影響の検討結果を図 5-20 に示す。最高温度の保持時間は自動車の種類やエンジン構造やレイアウトによるばらつきが大きいことが考えられるため、タイプの異なる自動車での最高温度の保持時間のばらつき時間を計測した結果、約 20 分であったため、基準の $\Delta T=40$ 分より 20 分増減した値を最大、最小値に設定した。図 5-20 より、ばらつきが最大となる $\Delta T=60$ 分における残存膜厚比率は 0.6 であり、市場寿命に与える影響は小

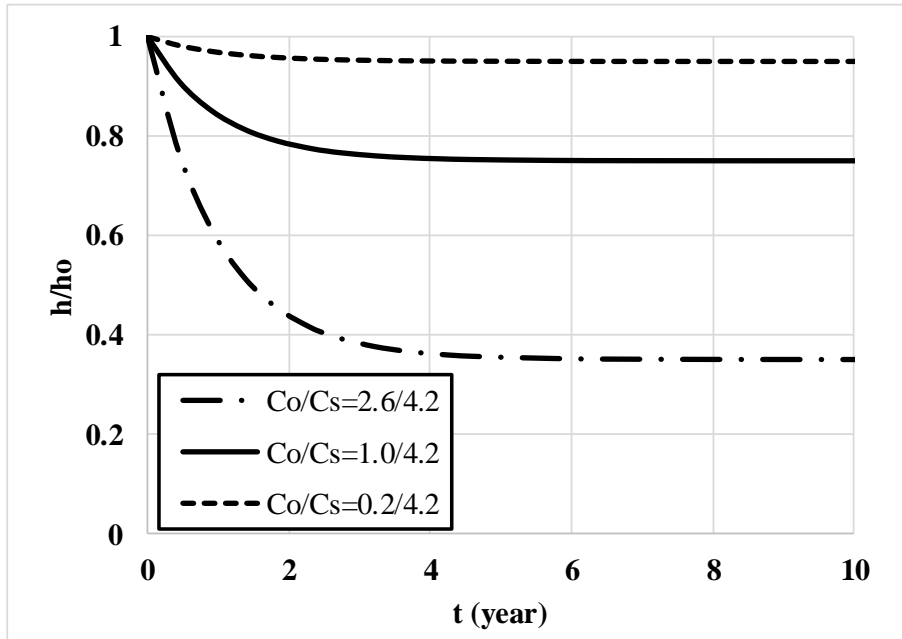


図 5-18 ゴムダクト中の硫黄濃度が寿命に与える影響度

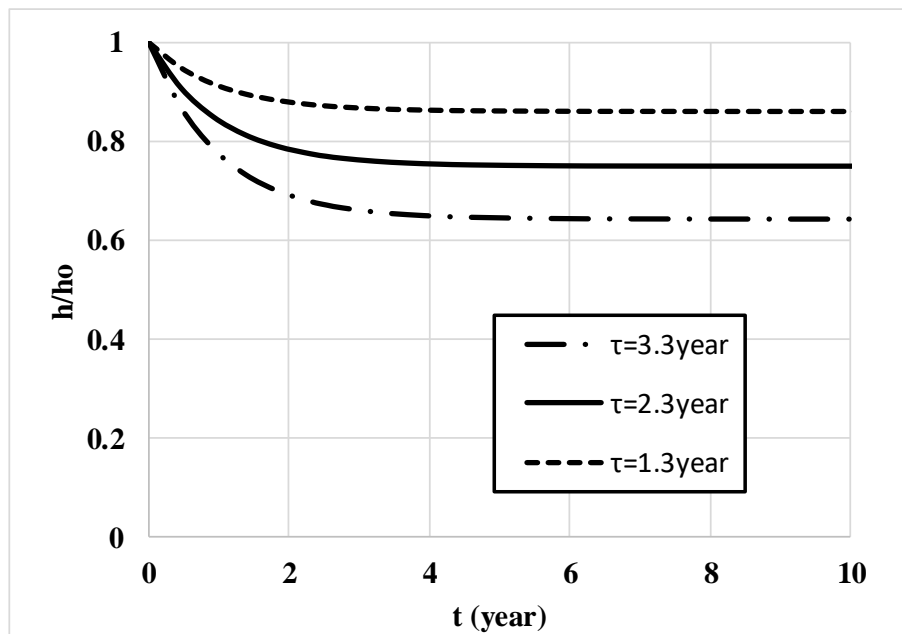


図 5-19 ゴムダクトの時定数が寿命に与える影響度

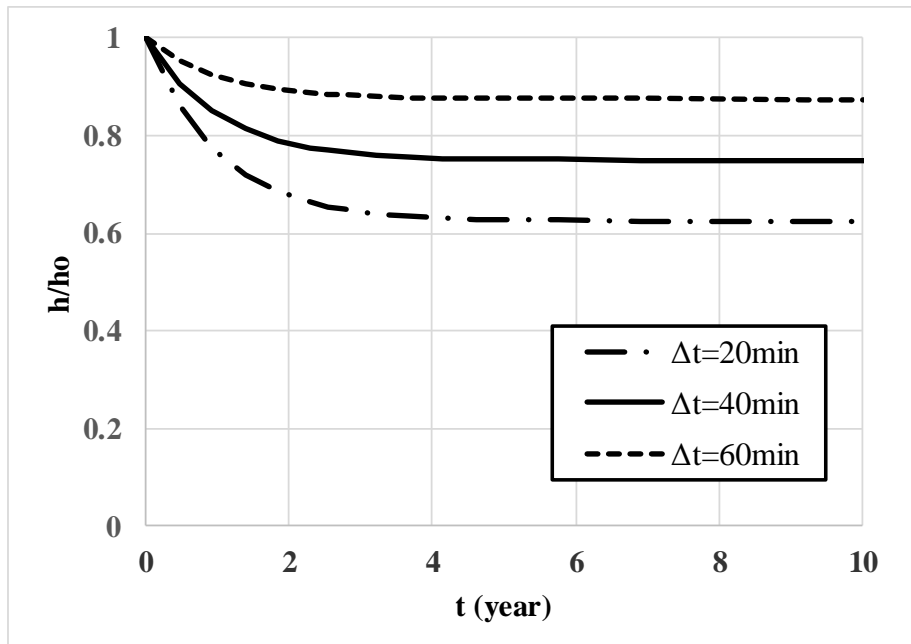


図 5-20 ゴムダクトの最高温度保持時間が寿命に与える影響度

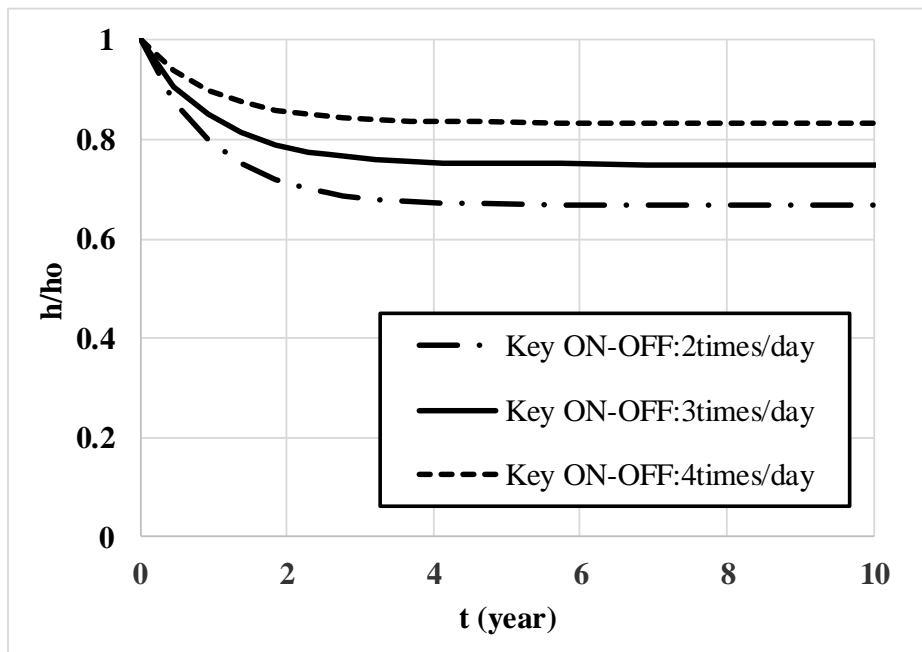


図 5-21 エンジン始動から停止のサイクル数が寿命に与える影響度

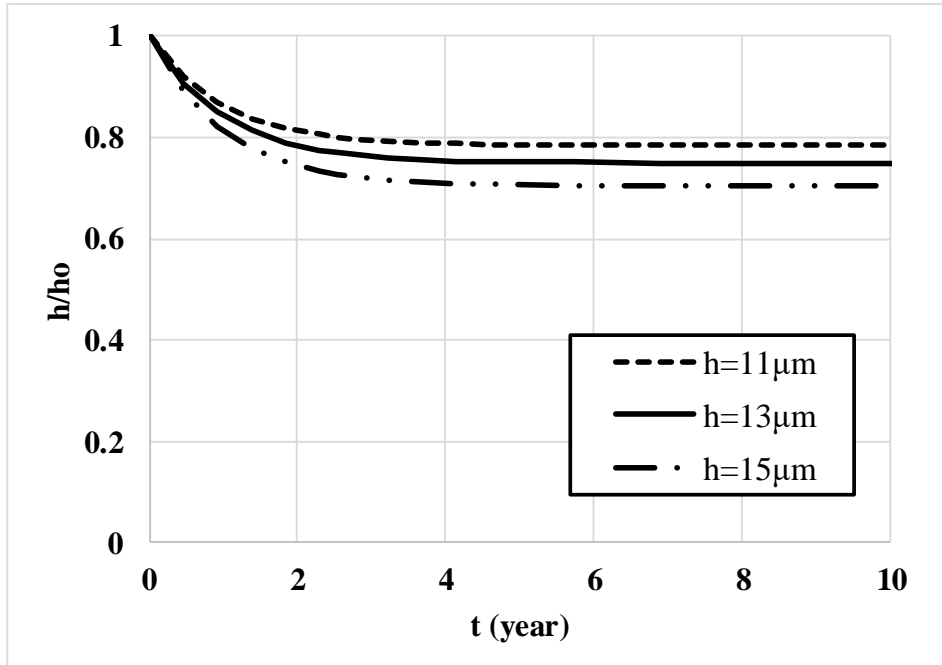


図 5-22 電子機器単体での S_8 ガス試験の寿命時間が寿命に与える影響度

さいことを明らかにした。

エンジン始動から停止までのサイクル数のばらつきが市場寿命に与える影響度の検討結果を図 5-21 に示す。経済産業省および環境省の調査によると、1 日当たりのエンジン始動から停止のサイクル数は軽自動車で 3.75 回、乗用車で 2.62 回、貨物車が 2.23 であることより²¹⁾、基準の $f=3$ サイクルより 1 サイクル増減した値を最大、最小値に設定した。図 5-21 より、ばらつきが最大となる $f=4$ サイクルにおける残存膜厚比率は 0.7 であり、市場寿命に与える因子として影響が小さいことを明らかにした。

電子機器単体での S_8 ガス試験の寿命時間 t_{ftest} のばらつきが市場寿命に与える影響度の検討結果を図 5-22 に示す。 t_{ftest} は回路基板の銀の配線パターン膜厚に依存する。セラミック基板表面にスクリーン印刷で形成する銀配線パターンの膜厚の印刷ばらつきは $\pm 2\mu\text{m}$ 程度であることより、基準となる $13\mu\text{m}$ に対して $2\mu\text{m}$ 増減した膜厚における S_8 ガス試験結果の寿命時間として下限値の $t_{ftest}=1350$ 時間、上限値の $t_{ftest}=1850$ 時間に設定した。図 5-22 より、ばらつきが最大となる t_{ftest} における残存膜厚比率は 0.7 であり、市場寿命に与える因子として影響が小さいことを明らかにした。

5.5.3 腐食寿命の延命策

式 (5-6), (5-7) および, 図 5-17~図 5-22 の結果より, 寿命予測モデルの計算パラメータの増減が電子機器の腐食寿命に及ぼす影響のまとめを表 5-2 に示す。表 5-2 により, 車載電子機器の腐食信頼性を向上するためには, 硫黄濃度 C_0 , 遊離硫黄の時定数 τ , ゴムダクトの最高温度の保持時間 Δt , エンジン始動から停止までのサイクル数 f を小さくし, t_{ftest} を大きくすれば良いことが分った。

この結果より, 車載電子機器の腐食信頼性を向上させるための手法を考察する。 Δt は車種, f は運転者に依存する変動値のため延命策の構築は難しい。一方, C_0 , τ は, 初期的な遊離硫黄を低減できれば C_0 , τ 双方が低減することより腐食寿命を延命できることが分かる。具体的にはゴムダクト形成時の架橋剤となる硫黄を最低限まで減量することが有効である。ゴムダクト成形後に 2 次加硫 (アニール) を実施し, 遊離硫黄をあらかじめゴムダクトより放出させることも有効である。また, 架橋剤の硫黄配合量を低減し, 加硫促進剤を配合する活性強化や, 加硫剤の代替として有機アミンなどの硫黄を含まない物質で加硫したゴムが採用も一部で採用されている²²⁾。

S_8 ガスの促進試験での腐食時間 t_{ftest} は, 回路基板の銀の配線パターン膜厚が全て腐食するまでの時間であり, 膜厚を厚くすることにより t_{ftest} は長くなるために延命効果が期待できる。

表 5-2 各種因子が市場寿命に与える影響度のまとめ

パラメータ	説明	増加	減少
C_0/C_s	ゴムダクト中の硫黄の初期濃度と飽和濃度の比率	腐食信頼性の低下を促進	腐食信頼性はより向上
τ	ゴムダクト中の遊離硫黄濃度の減衰を示す時定数	腐食信頼性は低下	腐食信頼性は向上
Δt	ゴムダクトの最高温度保持時間	↑	↑
f	エンジン始動/停止の回数	↑	↑
t_{ftest}	電子機器形態で実施した腐食促進試験における寿命時間	腐食信頼性は向上	腐食信頼性は低下

5.6 まとめ

エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板の銀配線パターンがゴムダクトなどのゴム部品より放出される S_8 ガスにより腐食断線する現象は自動車の信頼性保証において重大な問題である。このため、フィールドにおける腐食寿命予測技術は重要な技術課題であるが、腐食寿命予測を行う理論と予測モデルは構築されていない。本研究では、ゴムダクトより放出される S_8 ガスが車載電子機器の銀配線パターンを全腐食させるまでの腐食寿命予測モデルを検討し、以下の結論を得た。

- (1) 寿命予測モデルは、ゴムダクトなどの硫黄加硫ゴムより放出される S_8 ガスが、隣接する電子機器のベースとケースの接合部を封止するシリコンをガス透過し内部の回路基板の銀配線パターンを腐食させるメカニズムとした。
- (2) 寿命予測モデルにおける、ゴムダクトから放出される S_8 ガスの挙動は自動車の市場走行時間とともに、 S_8 ガス濃度は減衰し、やがて S_8 ガス発生はなくなる状態とした。このモデルの近似は時定数 τ を用いて表すことにした。
- (3) 回路基板の銀配線パターンは、実車走行後のエンジン停止後の最高温度保持時間にゴムダクトより放出された S_8 ガスにより銀配線パターンが腐食し、エンジン始動から停止のサイクル数とともに腐食が進行することにした。
- (4) 上記の条件設定より、フィールドにおける電子機器の硫黄腐食の寿命予測モデルである式 (5-6)、(5-7)を導いた。

$$\frac{h}{h_0} = 1 - \beta \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (5-6)$$

$$\beta = \frac{C_0}{C_S} \cdot \frac{\Delta t \cdot f \cdot \tau}{t_{ftest}} \quad (5-7)$$

腐食寿命予測モデルの式 (5-7) の t_{ftest} は一定温度の S_8 ガス試験における銀が全腐食するまでの時間となっている。この t_{ftest} は第 3 章で提案した S_8 ガスによる硫黄腐食促進試験の寿命に対応しており、これにより電子機器形態による硫黄腐食促進試験の寿命をもとに腐食寿命を予測できる。

- (5) 実車の環境調査結果を、腐食寿命予測モデルの式(5-6)、(5-7)に代入し腐食寿命を求めた結果、腐食センサーによる腐食速度と近似する結果を得た。特に、ゴムダクト内部の環境における寿命予測結果が良く一致することを明らかにした。
- (6) 腐食寿命予測モデルによる予測結果と、実車の腐食量が良く一致したのは、電子機器単体の促進試験と試験ゴムダクトより放出されたガスは、ともに S_8 ガスであることにより、銀の腐食速度の誤差が小さいためと考えられる。ゴムダクト表

面より放出されるガスが S_8 ガスと異なる化合物となる場合、 S_8 ガスによる銀の腐食速度と異なり寿命予測モデルの誤差が拡大する可能性が考えられる。

- (7) 本研究の硫黄腐食の寿命予測モデルより、腐食寿命の信頼性を改善するためにはゴムダクトの硫黄濃度 C_0 と飽和濃度 C_s の比、時間経過とともに減少する遊離硫黄濃度の時定数 τ 、ゴムダクトが最高温度付近に温度が保持される時間 Δt 、エンジン始動と停止のサイクル数 f を小さくして、電子機器単品で行う S_8 ガスによる腐食促進試験の寿命時間 t_{test} を大とすれば良い。

以上より、実車のゴムダクト中の硫黄濃度、ゴムダクトから放出される S_8 ガスの減衰を表す時定数、ゴムダクトの最高温度保持時間、エンジン始動から停止までのサイクル数、電子機器単品の S_8 ガスによる促進試験の寿命をもとに、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の回路基板の銀配線パターンがフィールドにおいて、全腐食するまでの寿命予測モデルを構築した。寿命予測値を実車に装着した腐食センサーにより実測した腐食速度と比較検証した結果、良く一致したことより、腐食寿命予測モデルは実用化できることを明らかにした。

5.7 参考文献

- 1) R.Minamitani,Journal of the Society of Material Science Japan,57,p.1114(2008).
- 2) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,57,p.96(2008).
- 3) M.Omota, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-kankyo,57,p.358(2008).
- 4) 下平三郎, “腐食・防食の材料科学”, p.303, アグネ技術センター(2000).
- 5) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,56,p.265(2007).
- 6) B.T.Reagor and J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,128,p.701(1981).
- 7) J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,129,p.33(1982).
- 8) 小松公栄, 山下晋三, “ゴム・エラストマー活用ノート”, p.20, 工業調査会(1999).
- 9) 日本ゴム協会編, “新版ゴム技術の基礎”, p.19(2002).
- 10) M.Urabe,Nippon-Gomu-Kyokaishi, 65, 277 (1992).

- 11) 金子秀夫, “応用ゴム物性論 16 講”, p.266, 日本ゴム協会(1968).
- 12) 金子秀夫, “応用ゴム化学 12 講”, p.241, 大成社(1977).
- 13) GMELIN-INSTITUT,GMELINS HANDBUCH, S : Mvol.A3 (1953).
- 14) H.Ishikawa, S.Igarashi, M.Yamada and S.Shimada,
DenkironE,126,8,p.381(2006).
- 15) T.Nomura, Hyoumen-gijyutsu,67,12,p.628(2016).
- 16) M.Fukuda, Membrane,32,2,p.62(2007).
- 17) 伊藤邦夫, “シリコーンハンドブック”, p.316, 日刊工業新聞社(1990).
- 18) T.Harusue, H.Ontsuka and Y.Ohtake,Nihon-gomu-kyoukai-
shi,83,1,p.22(2010).
- 19) 山谷正明監修, “シリコーン大全”, p.11 (2016).
- 20) 国土交通省実施要領,“自動車の燃費性能の評価および公表に関する実施要領
”, 平成十六年一月三十日国土交通省告示六十一号(2004).
- 21) 経済産業省, 環境省, 法令, “PRTR 届出外排出量の推計方法等の概
要”(2016).
- 22) S. Inoue, Nihon-gomu-kyoukai-shi,56,11,p.686(1983).

第 6 章 車載電子機器の防食方法の開発

6.1 序論

第 6 章では、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の S_8 ガスなどの腐食性ガスに対する腐食信頼性を向上させる防食方法を開発する。その方法として、電子機器のケースとベースの接合部を封止するシリコンに金属粉を配合することにより、 S_8 ガスなどの腐食性ガスがシリコン内部をガス透過中に、金属粉にガストラップされることで電子機器内部にガスを拡散させないシリコン部材を開発する。さらに、腐食に対する信頼性の改善効果を第 3 章で研究した硫黄腐食促進試験により確認し、その結果をもとにガストラップシリコンのガストラップメカニズムを含めた妥当性を報告する。

6.2 シリコン封止剤の改良

6.2.1 硫黄腐食防食方法開発の課題

図 6-1 に示す車載電子機器の構造は、銀により形成された回路配線パターンや、電子部品が実装された回路基板を、ガスが透過しないアルミダイキャストなどの金属製ベースに設置し、めっき鋼板やガス透過性が無視できるほど小さい樹脂材料などより成形されたケースおよび、コネクタでベース全体を覆う筐体構造である。ベースとケースおよびコネクタの接合部をシリコンで封止することにより防水構造としている。しかし、エンジンルームに装着されるゴムダクトなどから放出される単体硫黄ガス (S_8) などの腐食性ガスに曝された場合、 S_8 ガスはガス透過性の高いシリコンを透過し電子機器内部の回路基板の銀配線パターンを腐食させる懸念がある¹⁾⁻³⁾。この

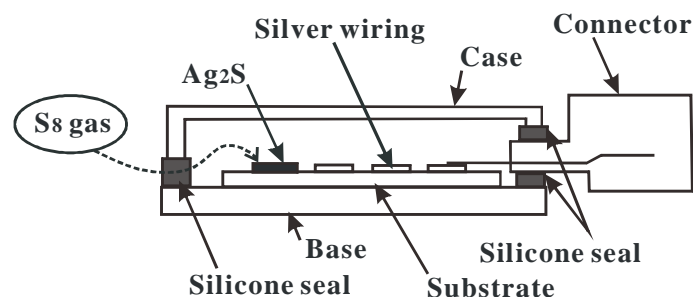


図 6-1 車載電子機器の構造

ような状況において、車載電子機器の防食手法として腐食性ガスが透過しにくいシリコン部材開発は重要な技術課題となっていた。シリコンのガス透過性の低減策として、変性シリコンなどの分子構造改良による手法⁴⁾やシリコンに金属粉を配合する手法⁵⁾は実現しているが、こうした部材をエンジンルーム内に装着する電子機器の封止剤に用いた場合の、部材の腐食信頼性向上に関する研究は見当たらない。

本章では、車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンを腐食より保護するために、ガス透過性が低いシリコン部材開発を検討する。そのシリコン部材を電子機器のベースとケースの接合面の封止剤に用いた場合の腐食信頼性の改善効果を、第3章で研究した硫黄腐食促進試験により検証し、その防食効果を明らかにする。

6.2.2 ガス透過性の低減策

ガス透過は高分子の空間をガス分子が通過する現象である^{6), 7)}。図6-2(a)に示すように、一般的な高分子は架橋点が多く分子間の隙間が小さいため、ガス透過性は低い。しかし、シリコンはシリコンポリマーを構成するシロキサン結合の分子間距離が大きいため分子間力が小さい。このため、図6-2(b)に示すようにガス分子は分子間の隙間よりガス透過する。表6-1に電子機器のベースとケースの封止に用いられるペースト状の1液性の加熱硬化型のシリコン封止剤を例に、その構成材料を示し、材料の組成変更によるガス透過性の低減の可能性を示す。

シリコンのメインポリマーはビニル基を有するポリシロキサンで有機基Rにメチル基(-CH₃)を配位したジメチルポリシロキサン(図6-3)、フェニル基(-C₆H₅)を配位

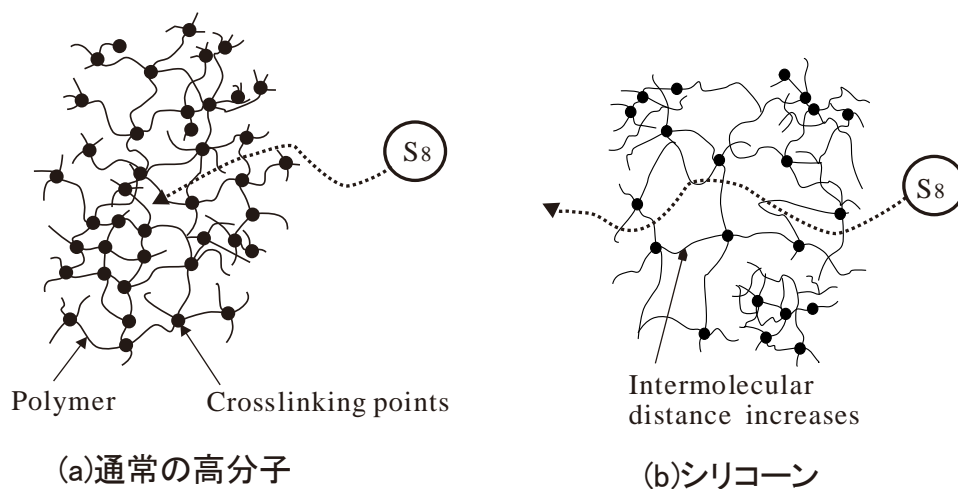
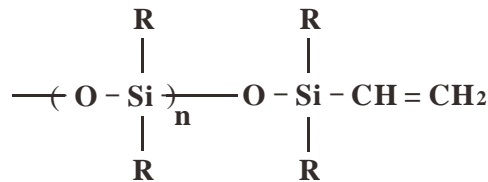


図6-2 高分子のガス透過の概略図

表 6-1 シリコーン封止剤の組成とガス透過の改良可能性

No	構成材料	組成	改良の可能性
1	ベースポリマー	末端にビニル基を有するポリシロキサン	・分子構造改良困難
2	架橋剤	ケイ素と結合した水素原子を持つポリシロキサン	・分子構造改良困難
3	充填剤	・補強材としてシリカ(SiO ₂)などを配合 ・熱伝導としてアルミナ(Al ₂ O ₃)などを配合 ・導電性としてAgを配合	・金属粉でガストラップ ・フィラー高充填
4	硬化触媒	塩化白金などの硬化触媒(ppmオーダーで配合)	・ガス透過性に無関係
5	接着付与剤	シラノール基を有するシロキサン	↑
6	反応抑制剤	アミン化合物など	↑
7	顔料	着色用有機顔料	↑



R:有機基(CH₃, C₆H₅など)

図 6-3 メインポリマー

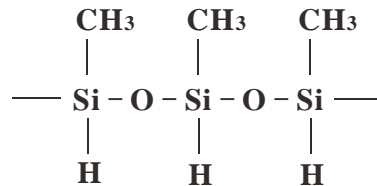
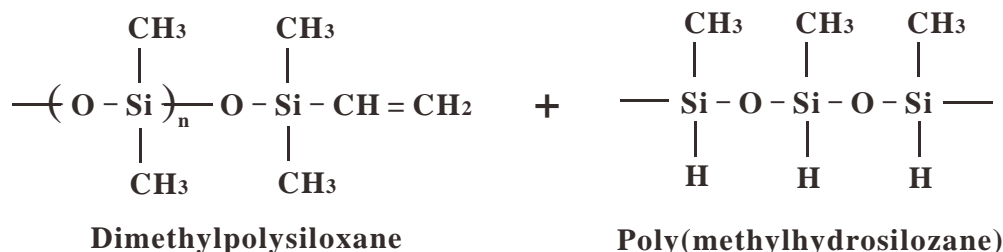


図 6-4 架橋剤

したメチルフェニルポリシロキサンがほとんどである。ガス透過性を低減する手法として、側鎖に配位する有機基にエポキシ基を配位し、ガス透過性を低減させる手法⁴⁾は実現されているが、分子構造のシリコーン部分よりガス透過するため、ガス透過性は低減するものの緻密なガスバリア性は期待できないと推定される。また、変性シリコーンは製造コストが高く汎用品への採用は困難である。また、自動車のエンジンルーム内部は最高温度 90℃程度に達するため、シリコーン分子は熱による振動（ミクロブラウン運動）により分子間の隙間が大きくなることに対応してガス透過性も増大するため有効な手法ではない。

図 6-4 に示す架橋剤はシロキサンのケイ素(Si)に水素原子が配位したポリシロキサ

ンで、図 6-5 による付加反応により、メインポリマーがゴム化するための架橋点を形成する基点となるポリマーである。メインポリマーと同じポリシロキサンポリマーをベースにする架橋剤の分子構造の改善によるガス透過性の低減は、メインポリマーと同様に有効性はない。



↓ Hydrosilylation reaction

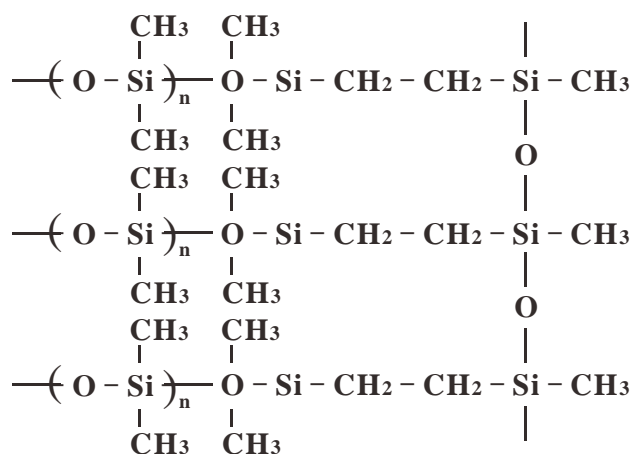


図 6-5 シリコーンの付加反応

一般的に充填剤はシリカ (SiO₂) を指す。シリカの配合はシリコーンゴムの機械的強度の補強剤として、ほとんどのシリコーンゴムに配合されている。その配合量は一般的なシリコーンゴムで 5~40mass%程度であるが、チクソ性付与、半導体用の特殊用途は≥50mass%配合するシリコーン製品もある。熱伝導率を増加するために、アルミナ (Al₂O₃) を配合したシリコーンもあり、導電性を付与するために銀を配合剤としたシリコーンも製品化されている。シリコーンの特徴に金属、無機、有機を問わず配合部材剤との相性、つまり分散性が良いことが挙げられる。この特徴を生かして、シリコーンに S₈ ガスなどの腐食性ガスと反応性の高い金属粉を配合することにより、シリコーン内部を透過中の S₈ ガスなどの腐食性ガスをトラップさせる手法を検討する。

シリコーンに配合した金属粉によりガスをトラップする概略図を図 6-6 に示す。シリコーンに配合する金属粉を Me とし、シリコーンを透過する硫黄ガスを S とした場合、式(6-1)による反応により、硫黄ガスは金属粉と化学反応し硫化物 MeS を形成し、シリコーン内部に安定物として滞留する。この金属粉が S₈ ガスをガストラップする防食効果は飽和するまで、継続して得ることができる。



他にも、シリカや無機フィラーを高密度で配合する方法もあるが、セメント状となることで作業性の悪いペーストとなることと、樹脂分の減量による接着性の悪化により、ガス透過性の低減手法として有効ではない。

他の構成材料として、付加反応の触媒となる塩化白金などの白金触媒、シラノールなどの接着付与剤、低温度でのシリコーンの反応を平衡状態に保つ反応抑制剤、着色剤としての顔料が含まれるがガス透過性とは無関係である。

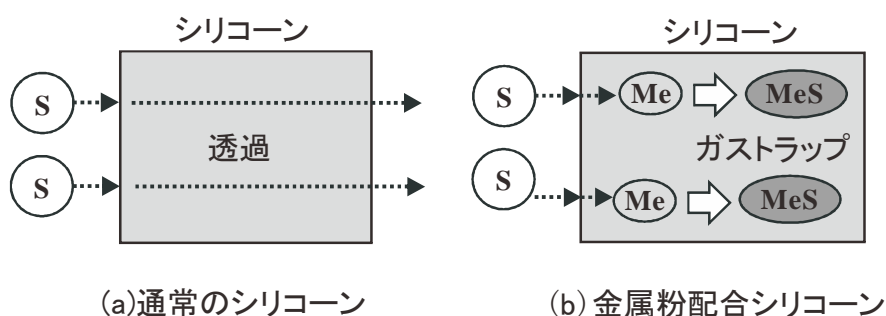


図 6-6 ガストラップシリコーンのガストラップメカニズムの概略図

6.2.3 ガストラップシリコーンの効果

図 6-7 は電子機器内部の銀配線パターンの腐食進行と時間の関係を示す模式図である。図 6-1 に示す電子機器において、腐食性ガスがシリコーン表面に吸着、さらに溶解し、シリコーン内部をガス透過して筐体内部に侵入するまでの時間を t_1 とする。腐食性ガスが電子機器に侵入してから、銀の回路配線パターンを腐食させて断線に至るまでの時間を t_2 とする。ここで、金属粉を配合したシリコーンにより腐食性ガスをトラップさせることより、図 6-7 に示すように t_1 から t_1' に腐食信頼性が向上する。一般的なシリコーンで封止した筐体内部の銀配線パターンが腐食するまでの寿命を式(6-2)に示す T_f とし、金属粉を配合したシリコーンで封止した筐体内部の銀配線パターンが腐食するまでの寿命を式(6-3)に示す T_f' とした場合、式(6-4)に示す腐食信頼性の改善

効果, ΔT_f が期待できる。

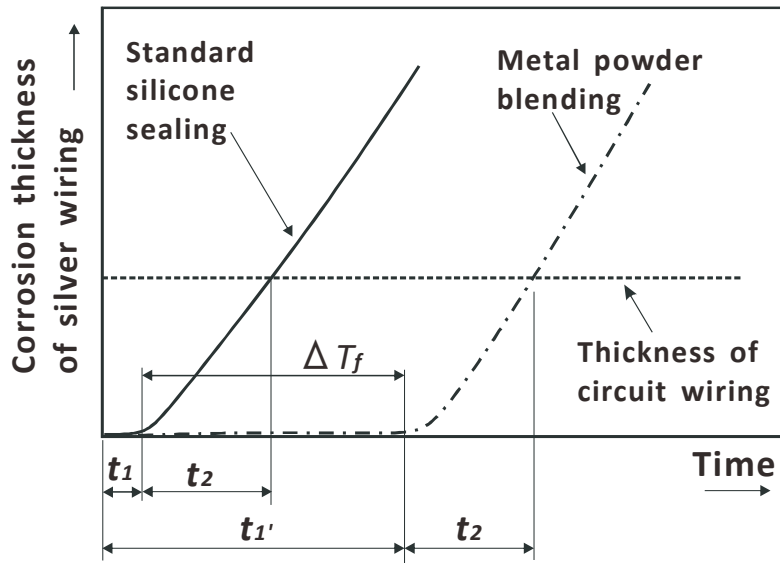


図 6-7 電子機器内部の銀配線パターンの腐食進行と時間の関係

$$T_f = t_1 + t_2 \quad (6-2)$$

$$T_{f'} = t_{1'} + t_2 \quad (6-3)$$

$$\Delta T_f = t_{1'} - t_1 \quad (6-4)$$

6.3 実験サンプルと実験方法

6.3.1 ガストラップ用金属粉選定

防食対象を回路基板の銀配線パターンとし, シリコンに配合する金属粉の選定す

表 6-2 金属粉選定

No	金属	S ₈ ガスとの反応	備考	判定
1	Ag	16Ag + S ₈ → 8Ag ₂ S	貴金属のため高価	○
2	Cu	8Cu + S ₈ → 8CuS	安価	◎
3	Al	反応性低い	安全性に問題	×
4	Sn	↑	ウイスキー発生	×
5	Ni	↑	安全性に問題	×
6	Ti	↑	顔料、粉末冶金	×
7	Fe	↑	酸化	×

ることとした。表 6-2 にシリコーンに配合する金属粉の選定結果を示す。シリコーンに配合する金属粉は S_8 ガスなどの腐食性ガスに対する腐食感受性が高いことが必須条件であるが、大気腐食にも強いことも条件であるので銀や銅が適している。銀と銅の粉末はともにシリコーンとの混練において、凝集せず分散性が良いため、品質ばらつきが少なく、配合量を調整すれば絶縁性も確保できる⁵⁾。ただし、貴金属である銀は高コストなため、安価な銅を選定した。

6.3.2 銅粉配合シリコーン

銅粉を配合したシリコーンの仕様を説明する。銅粉を配合する一般的なシリコーンは車載電子機器のベースとケースおよび、コネクタなどの接合部の封止剤として実績ある Momentive の 1 液性シリコーン接着剤、TSE322S とした。これに配合する銅粉は電子部品用の平均粒径が約 $6\mu\text{m}$ の粉末として、酸洗いをした後にシリコーンに配合、攪拌した。電子材料としての絶縁体であることを阻害しないための上限は 5mass% 程度であるため、本研究では 1, 2.5, 5 mass% を試みた。銅粉配合前のシリコーンは淡い青色をしているが、銅粉を配合することでピンクとなり、配合量の増

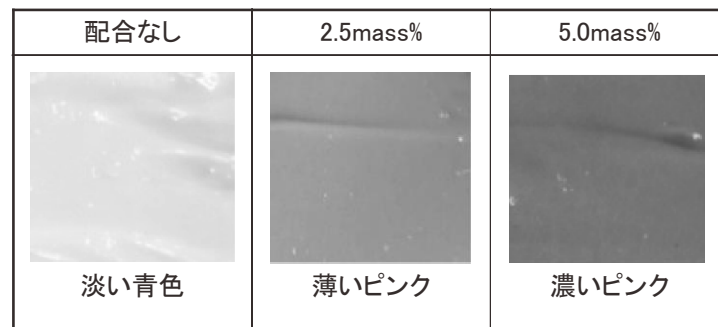


図 6-8 銅粉を配合したシリコーンの外観

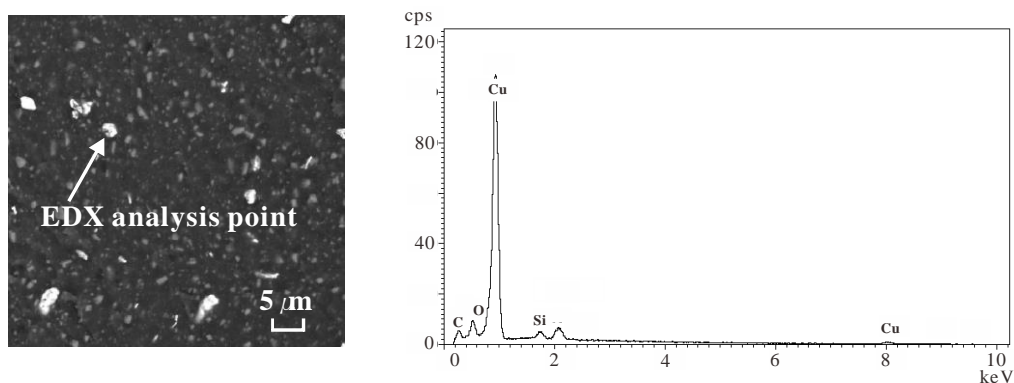


図 6-9 銅粉配合シリコーン破断面の SEM/EDX 分析結果

加とともにピンクの色彩が濃くなった。この様子を図 6-8 に示す。図 6-9 には銅粉を配合したシリコンを硬化した後、破断させた表面を EDX で分析した結果である。図 6-9 により、シリコン中に銅粉は分散し、銅粉が凝集した痕跡はないことを確認した。

6.3.3 実験サンプル

実験サンプルの簡略図を図 6-10 に示す。アルミニウムのベースに回路基板を設置し、ガス透過性が十分に小さく無視できることを確認した PBT (Polybutylene terephthalate) で成型した筐体ケースで全体を覆い、ベースとケースの接合面をシリコンで封止した。回路基板の基体はセラミックであり、その表面に銀ペーストをパターン印刷、焼成することで電子回路の配線パターンを形成した。銀配線パターンの膜厚は、回路配線パターン細線のライン部やベタ導体部分でのばらつきを含めて 7~14 μm 程度である。なお、サンプルの銀配線パターンの膜厚ばらつき程度は、成膜方法を考慮すると変わらないと推測する。

上記の実験サンプルは腐食性ガスに曝された場合、シリコンを透過する以外に筐体ケース内部の銀配線パターンを腐食させることができない構造である。

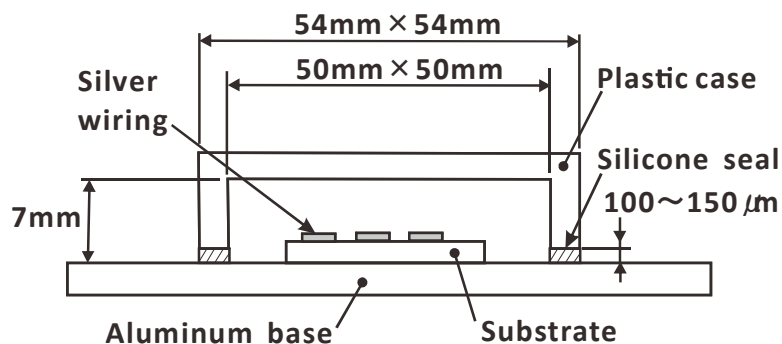


図 6-10 実験サンプル

6.3.4 評価方法

ゴムダクトより放出される S_8 ガスがシリコンを透過し、電子機器の筐体内部の回路基板の銀配線パターンを腐食させるメカニズムを想定し、銀に対する腐食促進性が高い S_8 ガス試験とした⁸⁾⁻¹⁰⁾。 S_8 ガス試験は図 6-11 に示すように 90 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内に硫黄粉末とサンプルを共存させ放置する試験で、 S_8 のガス濃度は恒温槽の温度に対応する硫黄の飽和蒸気圧により決定する。恒温槽内の S_8 ガス濃度は飽和状態と仮定する

と 90℃における濃度は約 4ppm である¹¹⁾。

実験サンプルの回路基板には、図 6-12 のようにブリッジ回路が形成されており、電圧を印加することで回路出力が一定電圧として出力される。この出力電圧を常時モニターし、配線パターンが腐食断線し回路出力が途絶える時間を腐食寿命とした。

試験後の外観観察は、光学顕微鏡（キーエンス社製：VHS-1000）で観察した。表面詳細観察を SEM（Scanning electron microscope, 日立ハイテクノロジーズ製：TM-3000）で観察し、同様に銀と硫黄の元素分析を EDX（Energy dispersive X-ray spec-trometry, OXFORD 社製：Swift ED 3000）により実施した。

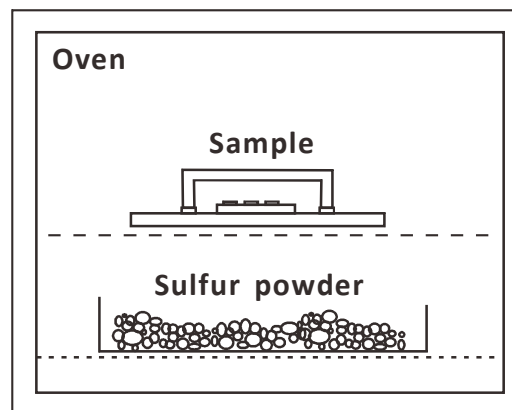


図 6-11 S₈ガス試験

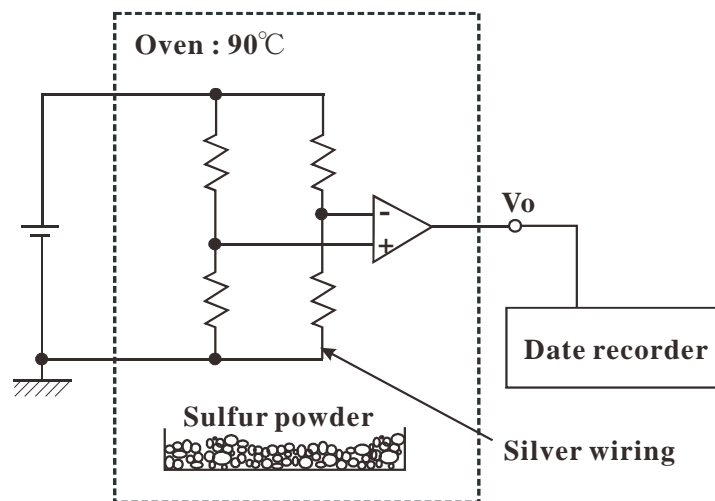


図 6-12 腐食寿命計測回路

6.4 実験結果

S₈ガス試験によるシリコンへの銅粉配合量と筐体内部に格納された回路基板の銀配線パターンが腐食断線するまでの寿命時間の関係を図 6-13 に示す。図 6-13 の黒点はそれぞれの銅粉配合量における、各 n=9 の平均腐食寿命時間を示し、エラーバーは、それぞれの上限と下限を示している。図 6-14 に試験後の銀配線パターンの外観例として、銅粉を 2.5mass%配合したシリコンで封止した筐体内部の銀配線パターンの初期外観と S₈ガス試験 24 時間後、120 時間後の銀配線パターンの外観を示す。

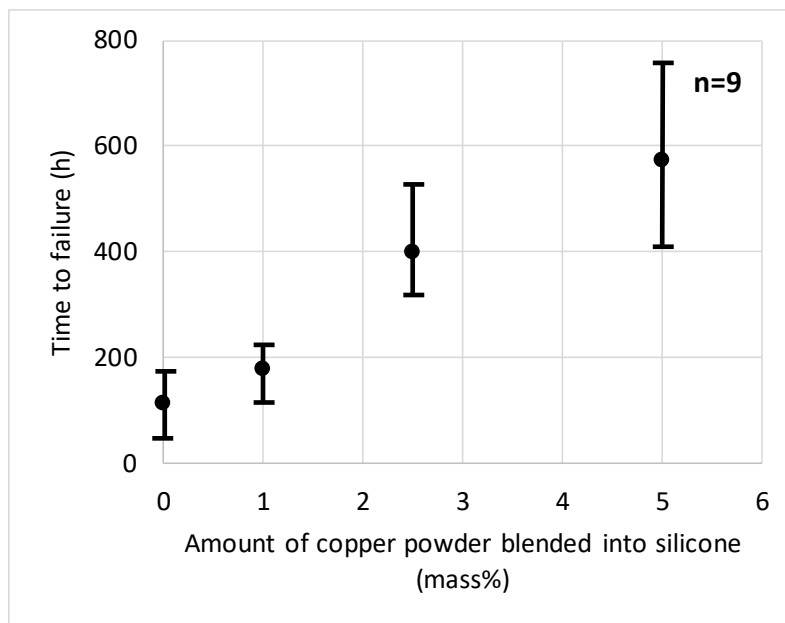


図 6-13 シリコンへの銅粉配合量と寿命時間の関係

	Initial	24h	120h
No blended	 No corrosion and discoloration	 Discoloration on the surface	 Formation of silver sulfide
2.5 mass% blended		 No corrosion and discoloration	 No corrosion and discoloration

図 6-14 銀配線の初期外観と S₈ガス試験 24 時間後、120 時間後の外観

さらに、S₈ガス試験 120 時間後の銀配線パターン表面の SEM 観察と、EDX による元素分析結果を図 6-15 に示す。

図 6-13 より、一般的なシリコンで封止した筐体内部に格納した銀配線パターンが腐食断線するまでの平均時間は 115 時間であった。銅粉を 1mass% 配合することで、平均寿命は 181 時間に延命した。2.5mass% 配合で 402 時間となり、5mass% 配合で 575 時間であった。この結果より、銅粉の配合量と銀配線パターンの腐食断線時間に相関性を確認し、平均寿命時間と銅粉配合量の関係を直線近似した結果、銅粉 1mass% 配合につき 96 時間の延命効果を確認した。

図 6-14 より、一般的なシリコンは S₈ ガス試験 24 時間で銀配線が薄黒く変色し腐食生成物が確認され、120 時間後の外観は黒色の腐食生成物による全面腐食が確認された。銅粉を配合したシリコンは S₈ ガス試験 120 時間が経過しても銀配線の変色などの外観変化はなかった。なお、1mass% 配合の場合、24 時間経過で薄黒く変色し、120 時間後はさらに黒変化していることより腐食が進行していることを確認した。一方で、5mass% 配合した場合、2.5mass% 配合と同様に、S₈ ガス試験 120 時間後も銀配線の変色は確認できないことより腐食していないことを確認した。

図 6-15 より、一般的なシリコンで封止した筐体内の銀配線パターン表面の腐食生成物を EDX による元素分析を行った結果、銀と硫黄が検出されたことより、腐食生成物は硫化銀(Ag₂S)と推定した。一方、銅粉を配合したシリコンで封止した銀配線

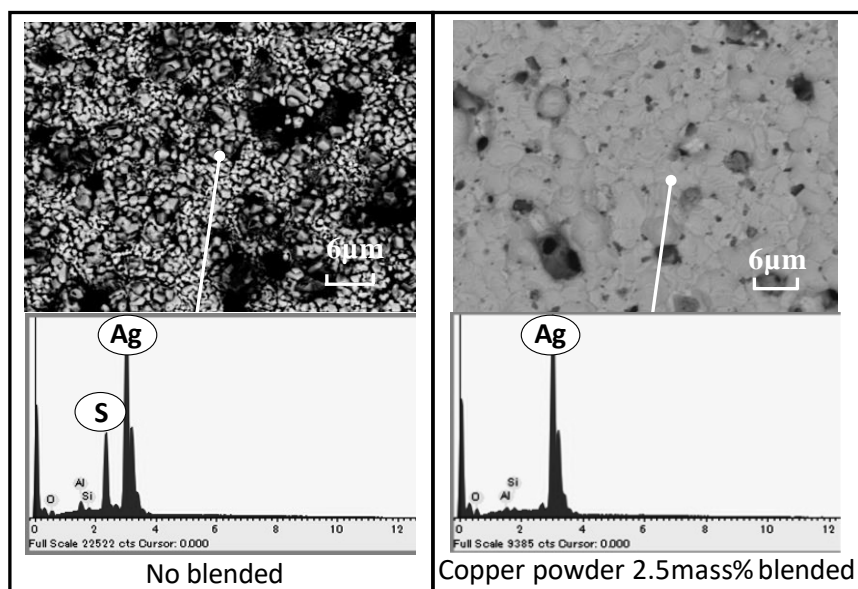


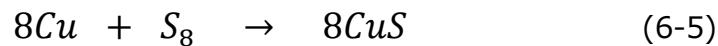
図 6-15 S₈ ガス試験後の銀配線パターン表面の SEM/EDX 分析結果

パターンからは銀が主成分として検出され、腐食の痕跡がないことを確認した。

6.5 車載電子機器の防食技術

6.5.1 銅粉の S_8 ガストラップ性

シリコーンに銅粉を配合することで電子機器の腐食信頼性が向上した。これはシリコーンに配合した銅粉が S_8 ガスと式(6-5)に示す反応により硫化銅を生成したためと推測する。



式(6-5)に示す硫化銅は S_8 ガスと直接反応により生成された化合物で、そのギブスの自由エネルギー(ΔG)は 298K において、 $-53.6\text{kJ/mol}^{12)}$ と $\Delta G < 0$ であることより、安定した状態でシリコーンに滞留することが推測される。式(6-5)の反応を確認するため銅粉を配合したシリコーンを準備し、初期状態と S_8 ガス試験 120 時間後のシリコーンに配合された銅粉を EDX により元素マッピングした分析結果を図 6-16 に示す。図 6-16 の初期状態において、シリコーンに配合された銅が検出されているが、 S_8 ガ

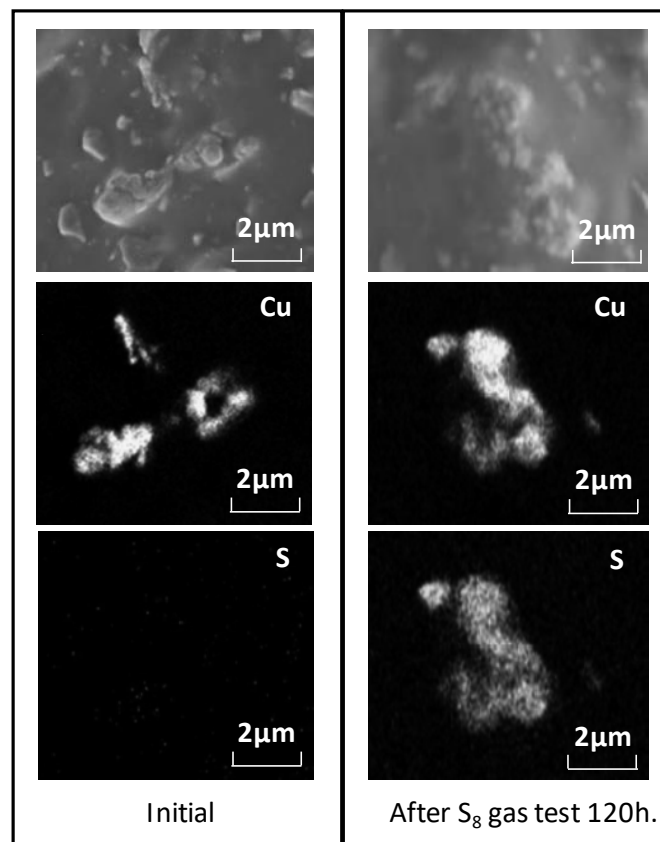


図 6-16 シリコーンに配合された銅粉の元素マッピング分析結果

ス試験 120 時間後の元素マッピング分析には、銅と同じ部位に硫黄も検出されたことより硫化銅を生成していることを確認した。以上より、シリコーンに配合された銅粉は S_8 ガスをトラップしていることを確認した。なお、銅粉の EDX マッピング分析で使用した SEM は、日立ハイテクノロジーズ製の SU8240 で、SEM に組み合わせて用いた EDX は堀場製作所製の EX-370 である。

6.5.2 シリコーン内部での S_8 ガスの侵入速度

一般的なシリコーンと銅粉を配合したシリコーンの内部への S_8 ガスの侵入速度を実験的に求め、これについて考察する。図 6-17 にシリコーン内部への S_8 ガスの侵入速度を測定するための試験サンプルを示す。ガラス板にガス透過性を無視できることを確認したフッ素テープを貼り、トリミングすることで幅 5mm×深さ 0.5mm の溝を形成し、この溝にシリコーンを塗布し硬化させた。端部を残して全周フッ素テープで覆うことで、端部以外は S_8 ガ스에曝されないようにした。この試験サンプルを図 6-11 に示す S_8 ガス試験を実施し、任意の時間で S_8 ガス試験槽より抜き取った。実験サンプルの外観例として図 6-18 に初期外観と、 S_8 ガス試験 72 時間後の外観を示す。外観を観察した結果、一般的なシリコーンはシリコーン内部への S_8 ガスの侵入量が分からないため、 S_8 ガスの吸着面であるガラス板端面を基準に 0.2~0.5mm の間隔ごとに EDX によるシリコーン表面の元素分析を行い、硫黄の検出濃度が 0 となるまでの距離と S_8 ガス試験時間の関係より侵入速度を求めることにした。一方、銅粉を配合したシリコーンは図 6-18 に示すように S_8 ガスと反応することにより色調がピンクより黒くなるため、変色した距離と S_8 ガス試験時間の関係よりシリコーン内部への S_8 ガスの侵入速度を求めることにした。実験温度は 60℃, 75℃, 90℃で実施した。図 6-19 に一般的なシリコーンを透過した S_8 ガスの侵入距離と S_8 ガス試験時間の関係を示し、図 6-20 に銅粉を配合したシリコーンの変色距離と S_8 ガス試験時間の関係を示す。さらに、侵入速度の温度依存性を図 6-21 に示す。図 6-19 より、一般的なシリコーンにおいて、 S_8 ガス試験時間とシリコーン内部への S_8 ガス侵入速度には相関性があり、温度の上昇と共にシリコーン内部への S_8 ガスの侵入速度が速くなることを確認した。図 6-20 に示す銅粉を配合したシリコーンの試験結果も図 6-19 と同様な関係を確認した。図 6-21 より、一般的なシリコーンの S_8 ガス侵入速度は温度依存性が大きく、銅粉を配合したシリコーンの S_8 ガス侵入速度は温度依存性が小さいことを確認した。この差異が、式(6-4)に示した腐食信頼性の改善効果 ΔT_f と考えられる。

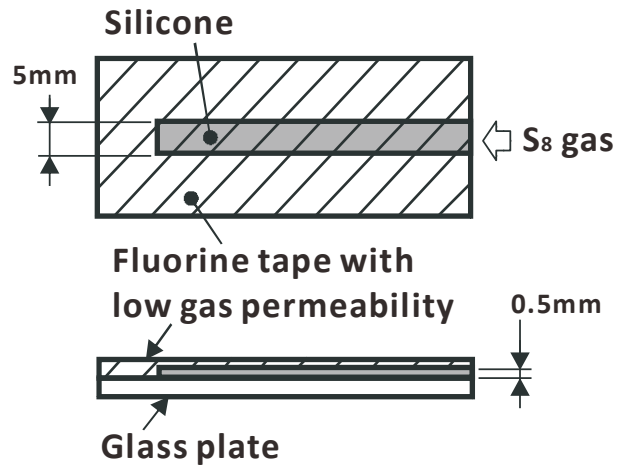


図 6-17 シリコン内部への S_8 ガスの侵入速度の測定サンプル

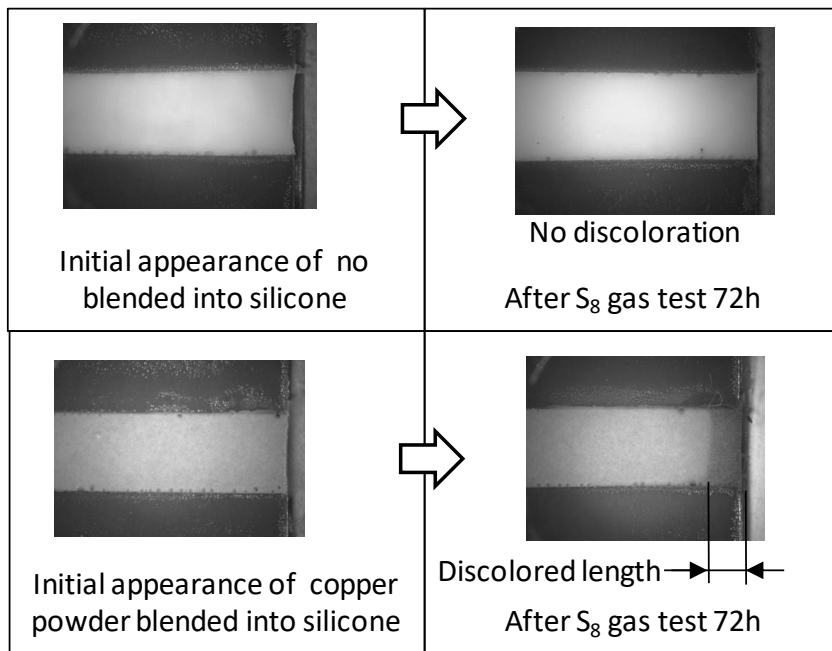


図 6-18 初期外観と, S_8 ガス試験 72 時間後の外観

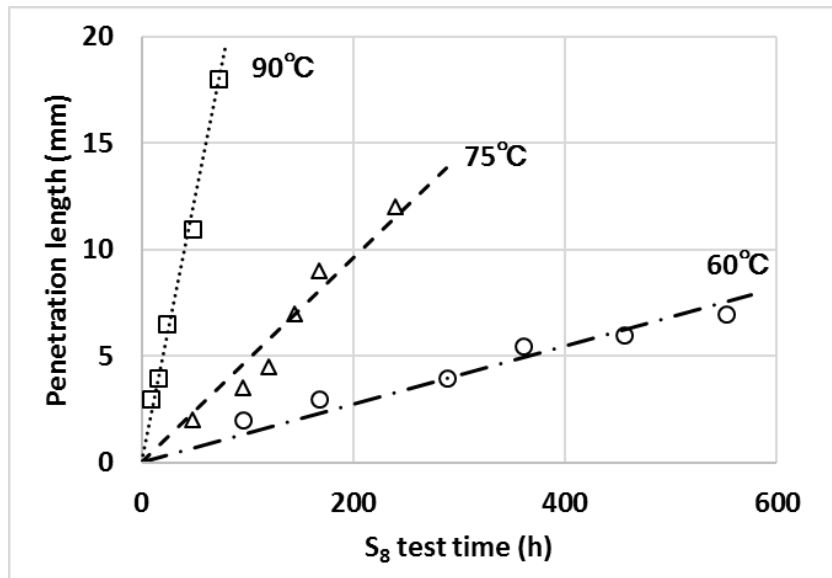


図 6-19 一般的なシリコンにおける S₈ ガスの侵入距離と S₈ ガス試験時間の関係

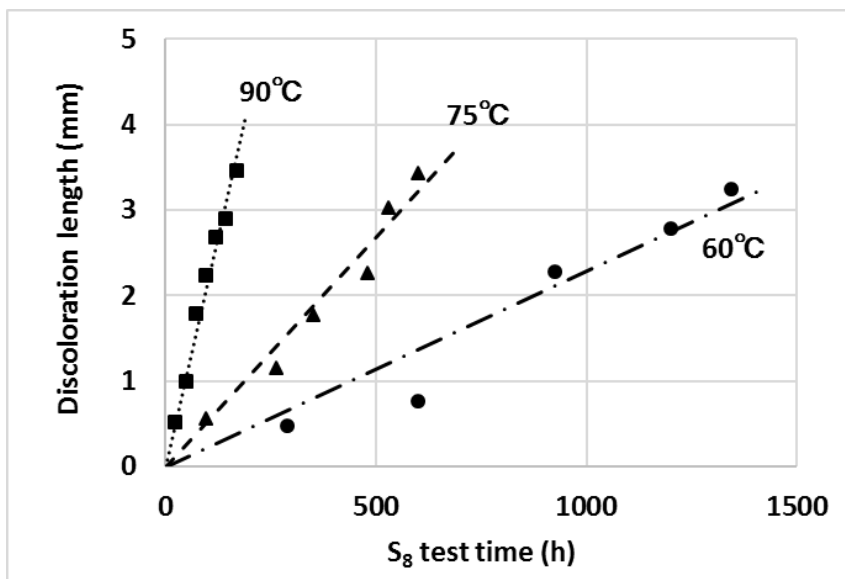


図 6-20 銅粉を配合したシリコンの変色距離と S₈ ガス試験時間の関係

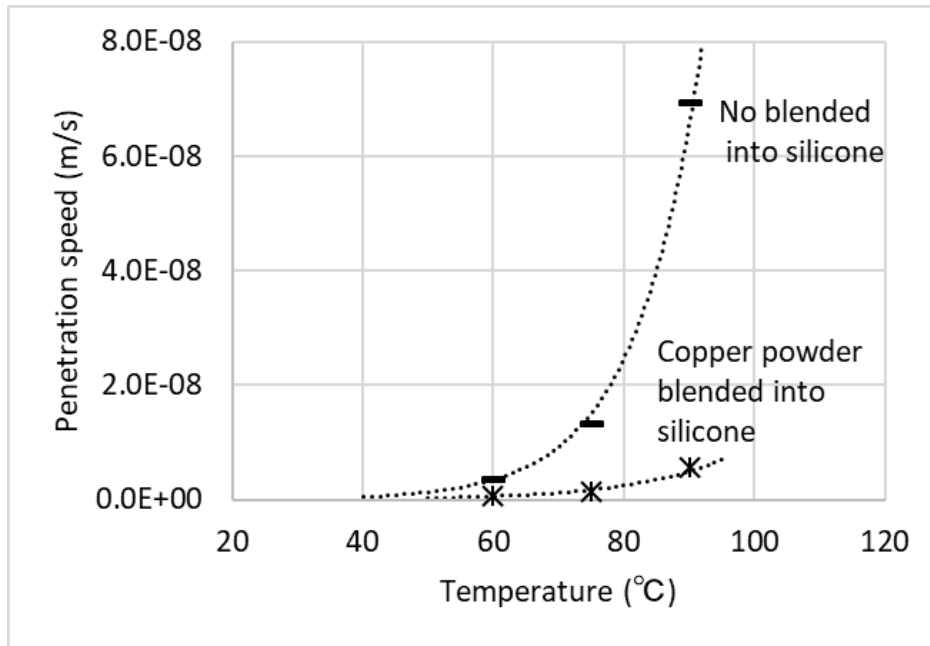


図 6-21 シリコン内部に侵入する S₈ ガスの侵入速度の温度依存性

6.5.3 シリコンへの銅粉配合量が硫黄腐食寿命に与える影響のモデル

シリコンに配合した銅粉が S₈ ガスなどの腐食性ガスをガストラップすることで電子機器内部の銀配線パターンを腐食から保護する防食効果を実験により確認した。シリコンに配合した銅粉の配合量が硫黄腐食寿命に及ぼす影響のメカニズム解明のため、シリコンに配合した銅粉の配合量と S₈ ガスによる電子機器内部の銀配線パターンの硫黄腐食寿命（銅粉による硫黄吸収）の関係を表す計算モデルを導く。

シリコンに配合する銅粉の配合量と硫黄腐食寿命の関係を求めるために、銅粉を配合したシリコン内部を透過する S₈ ガスの侵入速度 dx/dt を求める。S₈ ガスを含んだ空気中からシリコン表面に供給される硫黄分子の数は、S₈ ガスの分圧 p に比例するので、微小時間 $d t$ の間にシリコン表面から単位面積あたりに供給される硫黄分子数は α を係数として、 $\alpha \cdot p d t$ と表せる。一方、S₈ 分子がシリコン内部に微小距離 $d x$ だけ侵入するとき、このシリコンの微小厚さ $d x$ の部分に吸収蓄積される硫黄分子の数は $p d x$ となる。ここで、 p はシール中で吸収蓄積される単位体積あたりの硫黄分子数で、硫黄吸収と定義することにする。上記の供給分子数と蓄積分子数が等しいとすれば、 $p d x = \alpha \cdot p d t$ となるので、侵入速度 dx/dt は式(6-6)となる。

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{p}{\rho} \quad (6-6)$$

硫黄吸収 ρ は、銅粉による吸収 ρ_{cu} とともにシリコンによる吸収 ρ_{si} の和と考えて式(6-7)となる。

$$\rho = \rho_{cu} + \rho_{si} \quad (6-7)$$

ρ_{cu} について、銅粉と S_8 ガスの直接反応による硫化銅生成は式(6-5)による。この場合の銅粉による S_8 ガスの吸収を考える。シリコン内部の銅原子の数濃度を n_{cu} とした場合、 ρ_{cu} は式(6-8)で表される。

$$\rho_{cu} = \frac{n_{cu}}{8} \quad (6-8)$$

n_{cu} は銅粉の質量濃度と銅原子1個の質量の商である。ここで、銅粉の質量濃度はシリコンの密度と銅粉の質量分率の積であり、銅原子一個の質量は銅の原子量と原子質量単位の積である。従って、 ρ_{cu} は式(6-9)となる。

$$\rho_{cu} = \frac{(\text{シリコンの密度}) \cdot (\text{シリコン内部の銅粉の質量分率})}{8 \cdot (\text{銅の原子量}) \cdot (\text{原子質量単位})} \quad (6-9)$$

ここで、シリコンの密度を 1000kg/m^3 、銅の原子量を 63.55 、原子質量単位を $1.661 \times 10^{-27}\text{kg}$ を代入すると、式(6-10)となる。

$$\rho_{cu} = \gamma \cdot w_{cu} \quad (6-10)$$

w_{cu} はシリコン内部の銅粉の質量分率、 γ :定数で、 $\gamma=1.184 \times 10^{27}\text{m}^{-3}$ となり、式(6-6)に、式(6-7)と式(6-10)を代入すると、式(6-11)となる。

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot \frac{p}{\gamma \cdot w_{cu} + \rho_{si}} \quad (6-11)$$

ここで、図6-19に示す実験結果によると、一般的なシリコンは $w_{cu}=0$ である。図6-20に示す銅粉配合のシリコンは $w_{cu}=0.025$ である。90℃の試験結果より、 dx/dt は約0.088倍となるので、 $\rho_{si}=2.86 \times 10^{24}\text{m}^{-3}$ (90℃の場合)となる。

次に、 α を求める。式(6-11)より、式(6-12)になる。

$$\alpha = \frac{(\gamma \cdot w_{cu} + \rho_{si})}{p} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (6-12)$$

S_8 ガスの分圧は文献¹¹⁾より90℃において、 $p=0.288\text{Pa}$ である。さらに、図6-20($w_{cu}=0.025$)の90℃の場合、 dx/dt が約 $6.1 \times 10^{-9}\text{m/s}$ となるので、この値を式(6-12)に代入して、 $\alpha=6.88 \times 10^{17}\text{m}^{-2}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ を得た。

次に、腐食寿命の式について考える。6.2.3項の式(6-2)より、

$$t_1 = \frac{L}{dx/dt} \quad (6-13)$$

ここに、 L はシリコンの幅である。式(6-11)を式(6-13)に代入し、さらに式(6-

4) に代入すると、式(6-14)が得られる。式(6-14)より、電子機器内部の回路基板の銀配線パターンが腐食に至るまでの寿命時間 t_f をシリコンに配合した銅粉の配合量をパラメータにして計算できるモデルである。

$$t_f = \frac{L \cdot (\gamma \cdot w_{cu} + \rho_{si})}{\alpha \cdot p} + t_2 \quad (6-14)$$

図 6-13 に示す腐食寿命評価結果において、 $L = 0.002\text{m}$ とした場合、式 (6-14) から α を求めるため変形し式(6-15)より、

$$\alpha = \frac{L \cdot \gamma \cdot (w_{cuB} - w_{cuA})}{p(t_fB - t_fA)} \quad (6-15)$$

図 6-13 より $w_{cuB} = 0.05$ の場合、 $t_fB = 580$ 時間であり、 $w_{cuA} = 0$ の場合、 $t_fA = 100$ 時間とすると、 $\alpha = 2.38 \times 10^{17} \text{m}^{-2}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ を得た。この値は、式 (6-12) で求めた値より小さな値となっている。

また、図 6-13 のデータにおける、 $L = 0.002$ で $w_{cu} = 0$ で $t_fA = 100$ 時間より t_2 を求める。 $w_{cu} = 0$ の場合、式(6-14)を変形して式 (6-16) となり、

$$t_2 = t_fA - \frac{L \cdot \rho_{si}}{\alpha \cdot p} \quad (6-16)$$

各項を代入した結果、 $t_2 = 76.8$ 時間を得た。以上をまとめて、式 (6-14) によりシリコンに配合する銅粉の配合量と電子機器内部の銀配線パターンの腐食寿命の関係を計算した結果を図 6-22 に示す。図 6-22 により、銅粉配合量より計算で求めた硫黄腐食寿命と図 6-13 による実験結果は近似している結果より、式(6-14)で構築したモデルは妥当であることを確認した。

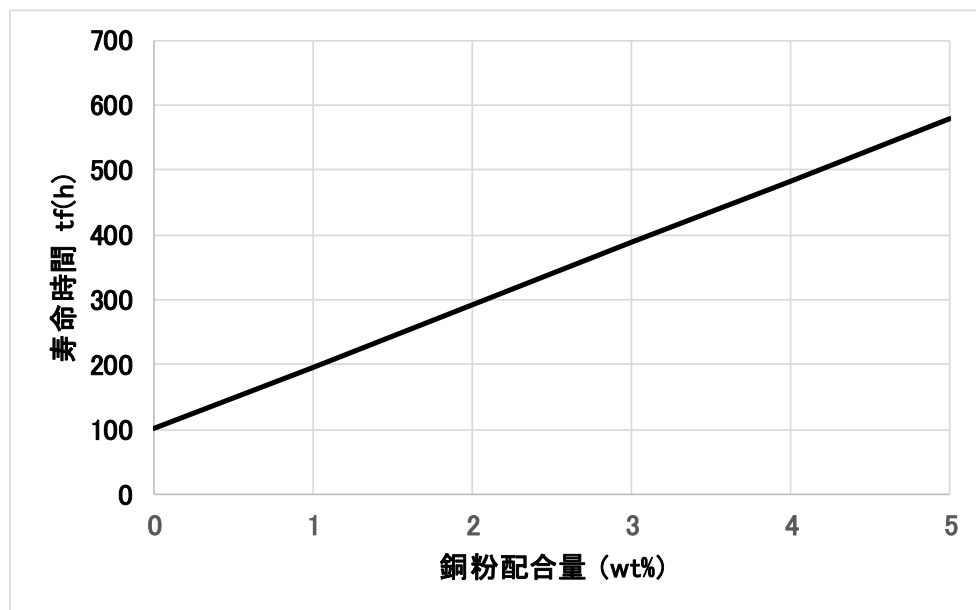


図 6-22 銅粉の配合量と銀配線パターンの腐食寿命の関係

6.5.4 実験による腐食寿命の差異

図 6-13 に示した結果より銅粉を 2.5mass%配合したシリコンで筐体の全周を幅 2mm で封止した場合の銀配線が電氣的に断線するまでの寿命は 400 時間であった。一方、図 6-20 に示した結果よりシリコンが 2mm 変色するまでの時間は約 100 時間であり、双方の実験結果に 300 時間もの差異が発生した。この差異が発生した原因の考察を図 6-23 により説明する。図 6-13 に示した電氣的な寿命判断は図 6-23 の A の位置に示す状態、つまり、銅粉が S_8 ガスをトラップし飽和する時間を示している。一方、図 6-20 に示したシリコンの変色距離は図 6-22 の B の位置を計測しており、見かけの腐食距離を測定したため差異が発生したものと推定される。寿命評価の絶対値を論じる場合は、図 6-13 に示す手法による結果が正しい。しかし、図 6-17 に示すガラス板の評価方法は、 S_8 ガスの侵入速度を測定する有効な手法と考えられる。

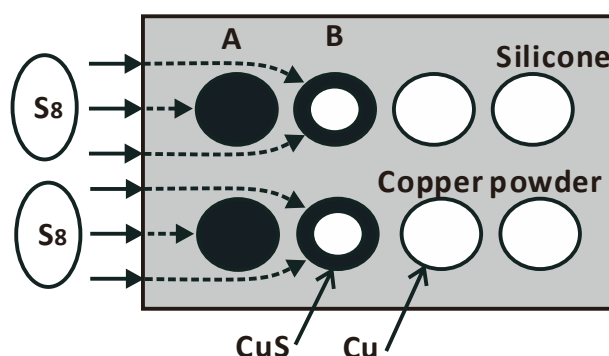


図 6-23 実験によるシリコン内部への侵入速度の差異に対する考察

6.5.5 金属粉配合シリコンの妥当性

電子機器の筐体とベースの接合面にシリコンが用いられているのは、接着性や電氣的特性が優れている特徴もあるが、ゴム弾性によることが大きい^{13), 14)}。アルミニウムやアルミダイカストで形成されるベースと、亜鉛メッキ鋼板や樹脂成型された筐体は、異種材料の組み合わせとなるために、材料間の線膨張係数の差分に比例する熱応力が発生する。この熱応力ははんだやボンディングワイヤの接合部に加わることでより電子機器の信頼性を低下させる懸念がある^{15), 16)}。シリコンが有するゴム弾性は部材間の熱応力を吸収するため、製品の信頼性保証には不可欠である。過去より、シリコンに替わる封止剤の採用も検討されてきたが、自動車の使用環境である-40～150℃の温度域でゴム弾性を維持する封止材料はシリコン以外に開発されてい

い状況である。このことより、シリコーンに腐食性ガスをトラップする金属粉を配合した封止剤のコンセプトは妥当と考えられる。

6.5.6 金属粉配合シリコーンの信頼性

金属粉を配合したシリコーンの信頼性について考察する。新車の場合、硫黄加硫されたゴムダクトやゴム部品も新品であるため、 S_8 ガス発生源となる遊離硫黄¹⁷⁾が多いため、放出される S_8 ガス濃度は最も高い状態である。しかし、自動車の走行時間とともに S_8 ガス発生量は減少し、やがて S_8 ガス放出はなくなる¹⁾。一方、 S_8 ガスをトラップする銅粉を配合したシリコーンも、初期においては銅粉がフレッシュなため、 S_8 ガスのトラップ性は高いものの、やがて金属粉と腐食性ガスのトラップ反応が飽和する。つまり、ゴムダクトからの S_8 ガス放出量の減衰に合わせた銅粉をシリコーンに調整し、配合する最適化が重要な課題となる。シリコーンに配合する銅粉量の適正化は、ゴムダクトに配合する硫黄の配合量のばらつきを把握することにより、このばらつきに対応した銅粉の配合量にコントロールすることにより達成される。

なお、本研究による金属粉をシリコーンに配合する防食手法は、腐食性ガスが時間とともに減衰するような環境にある車載電子機器や民生機器には好適でも、腐食性ガスが常時、放出され続けるエンジンの排気管内やプラント設備の配管内などでの使用は、金属粉のトラップ機能が飽和してしまうため限界がある。

6.6 まとめ

自動車のエンジンルーム内部に装着される、ベースとケースをシリコーンで封止された筐体構造の車載電子機器において、ゴムダクトなどから放出される S_8 ガスなどの腐食性ガスがシリコーンを透過し電子機器内部に拡散することにより、回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極を腐食させる懸念がある。自動車における電子機器の腐食による回路の故障は重大な問題となるため、 S_8 ガスなどの腐食性ガスより車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンや電子部品の銀電極を腐食より保護するための防食策を検討し、以下の結論を得た。

- (1) 車載電子機器内部の回路基板の銀配線パターンの腐食や電子部品の銀電極に対する防食方法として、 S_8 ガスなどの腐食性ガスと反応性の高い金属粉をシリコーンに配合する手法を選定した。これは、シリコーン内部に配合された金属粉が S_8 ガスなどの腐食性ガスと反応することにより、シリコーン内部にガストラ

ップするメカニズムである。

- (2) シリコンに配合する金属粉は S_8 ガスなどの腐食性ガスに対する腐食感受性が高いことが必須条件であるが、大気腐食にも強いことも条件であるので銀や銅が適している。
- (3) 銅粉配合量が 0mass%、1mass%、2.5mass%、および 5mass%のシリコンで封止した筐体サンプルを作成し、90℃の S_8 ガス試験で評価した結果、腐食寿命は銅粉配合量に比例して延命し、その延命効果は 1mass%あたり 96 時間であることを明らかにした。
- (4) S_8 ガス試験後の銅粉の EDX 分析結果より、銅粉を配合したシリコン内部を S_8 ガスが透過中に、直接反応により硫化銅を生成しシリコン内部に安定物として滞留することを明らかにした。
- (5) ガラス板上にシリコン膜を形成し、シリコン端部からの S_8 ガス侵入長さと、 S_8 ガス試験時間の関係を検討した結果、一般的なシリコンはシリコン内部への S_8 ガスの侵入速度の温度依存性が大きいことを確認した。
- (6) 上記と同様に、銅粉を配合したシリコンで膜を形成したサンプルによる S_8 ガス試験の結果より、 S_8 ガスのシリコン内部への侵入速度を大幅に低減できることと、温度依存性を低減する効果を確認し、この差分が腐食信頼性の改善効果 ΔT_f であることを明らかにした。
- (7) シリコンに配合する銅粉の配合量より、電子機器内部の銀配線パターンの腐食寿命の推定できる寿命予測モデルを検討した。銅粉の硫黄吸収とシリコン自身の硫黄吸収を考慮したモデルによる計算値と実験値は近似しており、式(6-14)で構築したモデルは妥当であることを明らかにした。
- (8) 金属粉をシリコンに配合する防食手法は、腐食性ガスが時間とともに減衰するような環境にある車載電子機器や民生機器には好適でも、腐食性ガスが常時、放出され続けるエンジンの管内やプラント設備の配管内などでの使用は、金属粉のトラップ機能が飽和してしまうため限界がある。

以上より、エンジンルーム内部に装着される車載電子機器がゴムダクトなどから放出される S_8 ガスに曝された場合、ベースとケースを封止するシリコンをガス透過して電子機器内部の回路基板の銀配線パターンを腐食することに対する防食方法として、シリコンに銅粉を配合する方法を検討した。この防食方法の効果を実験により

検討した結果, シリコンに配合する銅粉の配合量と回路基板の銀配線パターンの腐食寿命は比例関係にあり, 銅粉配合量により腐食寿命つまり防食効果を制御できることを明らかにした。

6.7 参考文献

- 1) R.Minamitani,Journal of the Society of Material Science Japan,57,p.1114(2008).
- 2) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,57,p.96(2008).
- 3) M.Omota, T.Oshika, J.Sakai and Y.Ishikawa, Zairyo-to-kankyo,57,p.358(2008).
- 4) 山谷正明監修, “シリコン大全”, p.306, 日刊工業新聞社(2016).
- 5) 原寛保他 : 日本特許公報 : 4114037 (2008).
- 6) B.Takeda, Nihon-gomu-kyoukai-shi,29,667(1956).
- 7) T.Harusue, H.Ontsuka and Y.Ohtake,Nihon-gomu-kyoukai-shi,83,1,p.22(2010).
- 8) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,56,p.265(2007).
- 9) B.T.Reagor and J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,128,p.701(1981).
- 10) J.D.Sinclair, J.Electrochem.Soc.,129,p.33(1982).
- 11) GMELIN-INSTITUT,GMELINS HANDBUCH, S : Mvol.A3 (1953).
- 12) 日本化学会編, 化学便覧 II, p.287(2002).
- 13) 日本ゴム協会編, “新版ゴム技術の基礎”, p.74(2002).
- 14) 伊藤邦夫, “シリコンハンドブック”, p.297, 日刊工業新聞社(1990).
- 15) 保川彰夫, “新材料力学”, p.89, プレデアス出版 (2015).
- 16) 三好俊郎, 白鳥正樹, 尾田十八, 辻裕一, 千強, 共著, “大学基礎 新版 材料力学”, p.33 (2011).
- 17) M.Urabe,Nippon-Gomu-Kyokaishi, 65, 277 (1992).

第7章 本研究成果の製品への適用

図 7-1 に製品開発への本研究の適用例を示す。

第 2 章の研究成果である，HPLC 分析による S_8 ガス分析と GC-MS によるガス分析の組み合わせによる環境分析手法は自動車部品メーカーなどにおいて，自動車のエンジンルーム内部の環境調査や、ゴム部品からの放出されるガス分析などに活用されている。

第 3 章の研究成果である，電子機器形態で実施する S_8 ガスによる硫黄腐食促進試験は，車載電子機器のみならず，電子部品や部材単体の硫黄腐食促進試験として電子機器メーカーなどで実用化されている。

第 5 章の研究成形である，電子機器のフィールドにおける硫黄腐食寿命の予測モデルを用いた検討により，車載電子機器の寿命予測を行うことが可能となった。この硫黄腐食の寿命予測モデルにより電子機器，電子部品の腐食信頼性設計に採用され実用化されている。

第 6 章の研究成果である， S_8 ガスなどの腐食性ガスをシリコン封止剤内部に配合

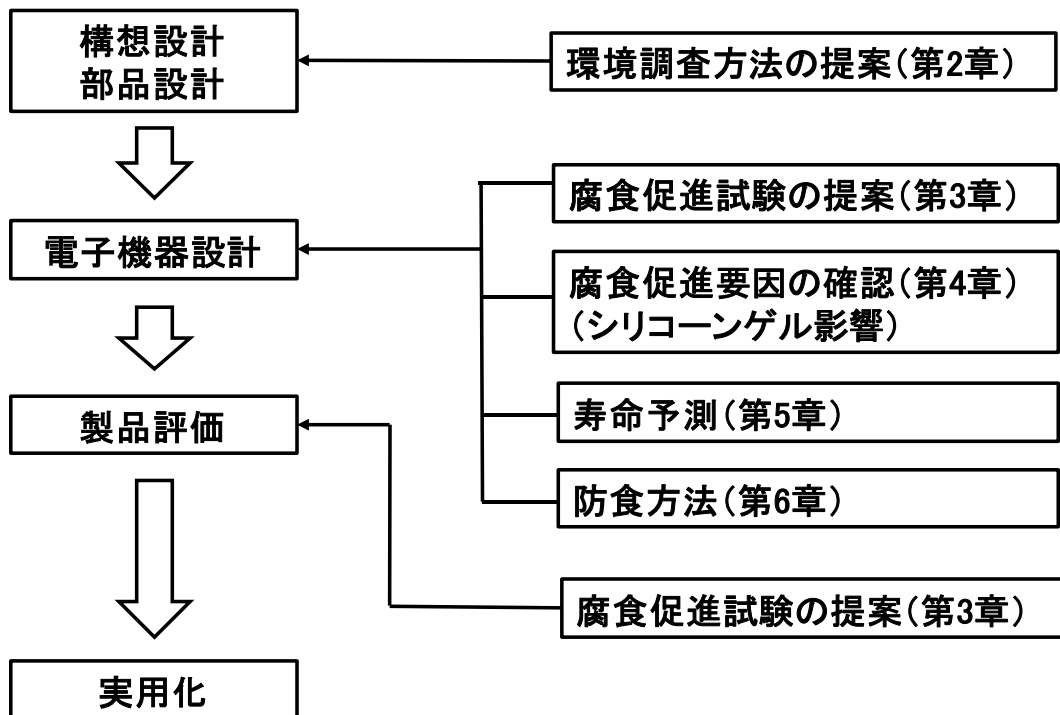


図 7-1 製品開発への本研究の適用

した銅粉でガストラップすることによる電子機器の防食方法は、車載電子機器などで実用化されている。

以上、本研究による、 S_8 ガス分析技術、硫黄腐食促進試験技術、フィールドにおける寿命予測モデル、 S_8 ガスのガス透過性を低減したシリコン部材による防食技術は、車載電子機器の製品開発に活用され、その技術が適用された製品の生産は 2 億台を超える。さらに、今後も本研究成果の活用は継続すると考えられる。

第 8 章 総括

8.1 序論

本論文を構成する各章に渡る研究は、自動車のエンジンルーム内部に搭載される車載電子機器、電子部品の製品開発における腐食信頼性に係るものである。これらの研究では、電子機器の回路基板の銀配線パターンの硫黄腐食に関する課題を網羅して、技術課題ごとの解決策を提案した。本章では、本論文で述べた各章の研究成果について総括する。

8.2 エンジンルーム内部の硫黄ガスの分析技術（第 2 章）

本研究では、自動車のエンジンルーム内部の環境調査方法として、硫黄を含む腐食性ガスの分析手法を検討した。特に、銀に対する腐食感受性の高い S_8 ガスの検出手法の検討を行い、まだ確立されていない S_8 ガスの分析方法を確立した。これらの検討結果より、自動車のエンジンルーム内部の環境調査手法として、GC-MS 分析による混合ガスの定性分析と、HPLC 分析によるゴム部品などから放出される S_8 ガス分析を併用する分析手法の技術を開発した。

8.3 車載電子機器の硫黄腐食促進試験技術（第 3 章）

エンジンルーム内部に装着された車載電子機器内部に設置された回路基板の銀配線パターンが腐食性ガスに曝された場合を想定し、電子機器形態で実施する促進性の高い硫黄腐食試験方法を検討した。電子機器形態で実施する硫黄腐食促進試験は、恒温槽内に粉末を敷き詰め 90℃に加熱した状態に電子機器を放置する試験であり、回路基板の銀配線パターンの硫黄腐食試験として促進性の高い腐食試験方法技術を開発した。

8.4 回路基板保護用シリコーンゲルが硫黄腐食に与える影響（第 4 章）

エンジンルーム内部に装着される車載電子機器内部の回路基板やボンディングワイヤーの保護として電子機器内部に充填されるシリコーンゲルが、銀配線パターンや電子部品の銀電極の腐食に与える影響を検討した。シリコーンゲルは 60℃から 90℃において、回路基板の銀配線パターンの腐食速度を 1.3 から 2.6 倍に腐食速度を促進させることを明らかにした。

8.5 フィールドにおける車載電子機器の寿命予測モデルの構築（第5章）

エンジンルーム内部に装着された車載電子機器の回路基板の銀配線パターンが腐食し、電子機器が誤動作するまでのフィールドにおける寿命予測モデルを検討した。このモデルは車種やエンジンの固有差、運転状態によるばらつき、および、ゴムダクトの硫黄濃度ばらつきなどの初期的な実車環境を調査した結果と、上記 8.3 項による電子機器単体での硫黄腐食促進試験結果をもとに、フィールドにおける腐食寿命を予測するモデルを構築した。

8.6 車載電子機器の防食方法の開発（第6章）

エンジンルーム内部に装着される車載電子機器の S_8 ガスなどの腐食性ガスに対する腐食信頼性を向上させる防食方法を検討した。その方法として、電子機器のケースとベースを封止するシリコーンに銅粉を配合することにより、 S_8 ガスなどの腐食性ガスがシリコーン内部をガス透過中に、銅粉にガストラップされることで電子機器内部にガスを拡散させないガストラップシリコーン部材を開発した。

Appendix 1 フィールド回収ゴムダクトの硫黄濃度の分析方法

第5章，式(5-6)の寿命予測モデルにおける，ゴムダクト中の硫黄濃度の定義について考察する。ゴムダクト中の硫黄濃度は遊離硫黄を指し，その含有濃度の分析方法はJIS K 6234 のゴムー遊離硫黄定量¹⁾によると，ゴムダクトから遊離硫黄定量分析は，ゴムダクトを粉砕しアセトンによるソックスレー抽出した後に，銅網と硫化反応させることで定量する銅網法などが規定されているが，これらの分析方法は専門技術と専用設備が必要で分析に手間がかかる。そこで，SEM と連動した EDX による硫黄濃度分析値の寿命予測モデルへの適用を検討した。

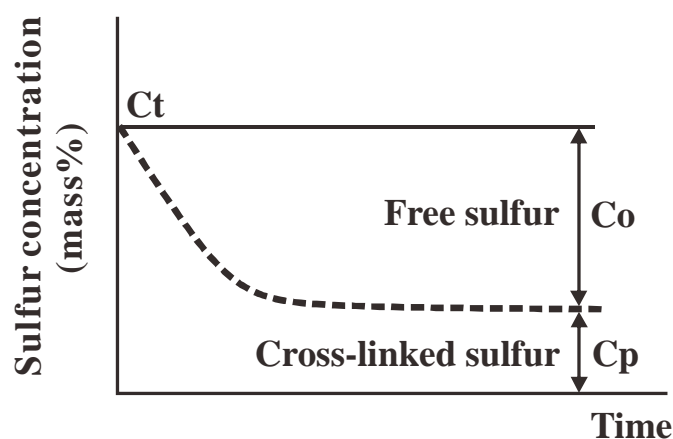


図 A-1 時間経過によるゴム中の硫黄濃度

図 A-1 はゴムダクト中の硫黄濃度が実車の経過時間とともに硫黄濃度が減衰するイメージを示す。ゴムダクト中の遊離硫黄濃度 C_o ，ゴム分子の架橋を形成する安定化した架橋硫黄濃度 C_p とし，その和を全硫黄 C_t とすると， $C_t = C_o + C_p$ となる。ここで，架橋した硫黄濃度 C_p は恒久的に安定で，これを一定と仮定することにより，EDX 分析による全硫黄の濃度減衰比率と遊離硫黄の減衰比率は同等と仮定した。このことを確認するために，同一車種のゴムダクトの新品とフィールド走行品からランダムにゴムダクトを回収し，これらのゴムダクトの EDX による全硫黄分析値と JIS K 6234 による遊離硫黄定量分析値の関係を図 A-2 に示す。図 A-2 によると EDX による全硫黄定量値と遊離硫黄定量値には相関関係が確認され，EDX による全硫黄分析において約 0.36mass% は架橋硫黄であることを明らかにした。このことより EDX による全硫黄定量値 $\leq 0.36\text{mass}\%$ のゴムダクトは電子機器の銀配線パターンを腐食させることはないことを明らかにした。

また、同様に第 2 章で研究した HPLC(High Performance Liquid Chromatography)^{2), 3)}による S₈ ガス分析方法による S₈ ガス濃度と EDX による全硫黄濃度分析値の関係を図 A-3 に示す。図 A-3 より、HPLC による S₈ ガス濃度と EDX による全硫黄濃度分析値には相関関係が確認され、EDX による全硫黄分析値 ≤ 0.35 mass% はゴムダクトからの S₈ ガスの放出されないため、電子機器の銀配線パターンを腐食させることはないことを明らかにした。図 A-2 より、EDX による硫黄濃度分析値で ≤ 0.36 mass% で S₈ ガスの発生はなく、図 A-3 でも EDX による硫黄濃度分析値で ≤ 0.35 mass% で S₈ ガスの

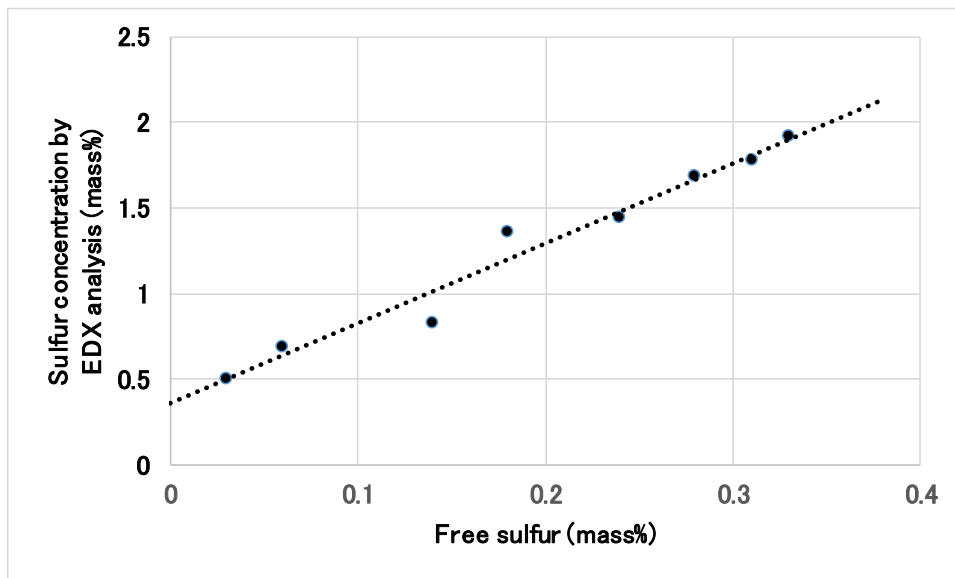


図 A-2 EDX による全硫黄分析値と遊離硫黄分析値の関係

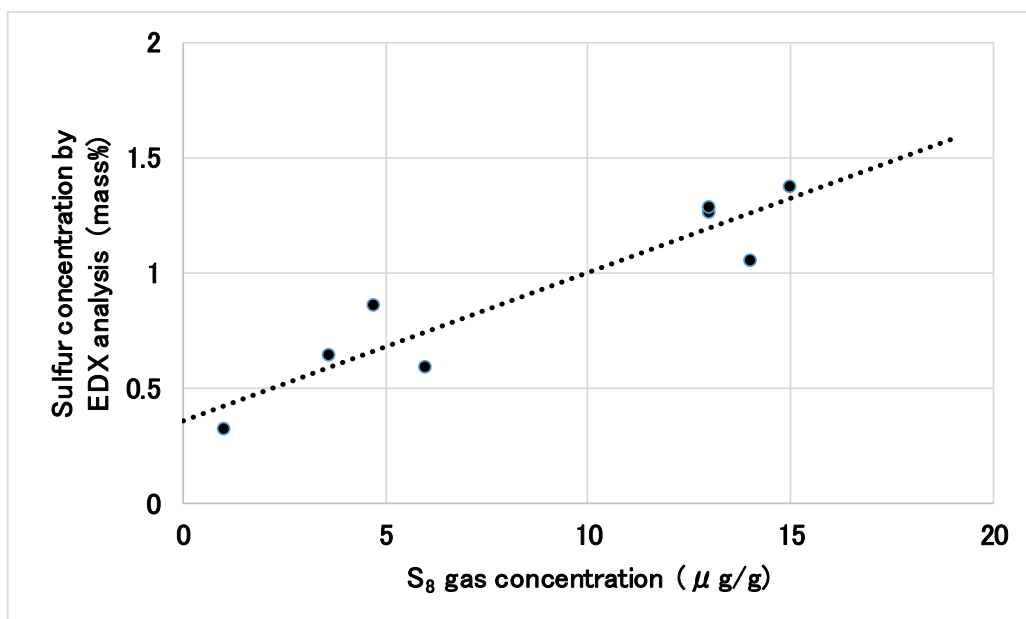


図 A-3 S₈ ガス濃度と EDX による全硫黄濃度分析値の関係

発生がない近似した結果より、EDX による硫黄濃度分析値を市場寿命予測モデルに用いることは妥当と考えられる。

さらに、EDX による硫黄分析は一定の試料の量が必要となる遊離硫黄測定などによる化学分析と異なり、少量の試料があれば硫黄濃度を分析できることも利点である。本研究でも、一定期間をフィールドで走行したゴムダクトを採取する場合に、ゴムダクトそのものを入手し分析するのではなく、ゴムダクトの一部など、機能に影響を及ぼさない部位を採取することで対応できたため、フィールドでのデータ採取方法としても好適であると考えられる。

参考文献

- 1) JIS K6234, ゴム-遊離硫黄の定量(1998).
- 2) JIS K0124, 高速液体クロマトグラフィー通則(2011).
- 3) N.Kagawa, Network-polymer,32,5,p.283(2011).

Appendix2 実車運転時のゴムダクトの最高温度保持時間の評価法

第5章の寿命予測モデルの式(5-6), (5-7)において, 寿命予測のために用いるゴムダクトの最高温度保持時間 Δt の評価法について考察した。本研究の寿命予測式(5-6), (5-7)は, エンジン停止後にゴムダクトが最高温度 θ_{max} で温度が一定に保たれたと仮定しており, Δt は, このときの保持時間である。これに対して実際の状態は, ゴムダクトは運転時に空気の流れて空冷された温度から, エンジン停止後に, ゴムダクトを冷却する空気流がなくなることより, 温度上昇し最高温度 θ_{max} に到達した後に, 自然冷却により徐々に温度が低下する。ゴムダクトから放出される S_8 のガス濃度は, この温度変化に応じて大きく変化する。そこで, この時間変化する S_8 ガス濃度による腐食量と同じ腐食量を, θ_{max} 一定温度の条件で生じるような等価な時間を Δt とすれば, 式(B-1)が得られる。

$$\Delta t = \frac{\int dh/dt(\theta(t))dt}{dh/dt(\theta_{max})} \quad (B-1)$$

ここに, $dh/dt(\theta)$ は温度 θ における腐食速度, $\theta(t)$ は時刻 t における温度である。ここでは, dh/dt が θ の関数であり, θ が t の関数であることを明示するため, それぞれ (θ) と (t) を付けて表した。

式(5-5)より, $dh/dt(\theta)$ は式(B-2)で表せる。

$$dh/dt(\theta) \propto Ps(\theta) \quad (B-2)$$

ここに, $Ps(\theta)$ は温度 θ における S_8 ガスの飽和蒸気圧で, その温度依存性は式(B-3)で近似できる。

$$Ps(\theta) \propto \exp(c \cdot \theta) \quad (B-3)$$

ここで, c は定数であり使用温度範囲付近(60℃~90℃)で, 次のようになる。

$$c = 0.097(1/K) \quad (B-4)$$

式(B-2), (B-3)で表されるように, $Ps(\theta)$ は θ 依存性が大きく, θ_{max} 付近以外では腐食はほとんど進行しないと考えられるので, 式(B-1)を計算する上で, $\theta(t)$ を θ_{max} 付近だけ正確に近似すればよい。そこで, $\theta(t)$ を式(B-5)で近似する。

$$\theta(t) = \theta_{max} - b \cdot (t - t_0)^2 \quad (B-5)$$

ここに, b と t_0 は実車ダクト温度測定により求める定数である。

式(B-1)に式(B-2), (B-3), (B-5)を代入すると, 式(B-6)を得る。

$$\Delta t = \int \exp(-c \cdot b \cdot (t - t_0)^2) dt \quad (B-6)$$

ここで、積分公式：式(B-7),

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 \cdot x^2) dx = \sqrt{\pi/a} \quad (\text{B-7})$$

を用いれば、式(B-8)が得られる。

$$\Delta t = \sqrt{\pi/(c \cdot b)} \quad (\text{B-8})$$

この式に、今回対象とした車両のゴムダクトでの温度測定の結果、次の値が得られた。

$$b = 0.018(K/min^2) \quad (\text{B-9})$$

この値と式 (B-4) の値を式 (B-8) に代入して、図 5-8 に示すゴムダクトの最高温度保持時間を得た。

$$\Delta t = 42min = 0.7h \quad (\text{B-10})$$

式 (B-8) を求める際に、 $-\infty \sim \infty$ の範囲の積分公式を用いた。実際には、有限の時間範囲の積分（エンジン停止から次のエンジン始動までの積分）で腐食は進行する。しかし、ほとんどの腐食は、最高温度付近で生じるため、その誤差は小さいと推定される。

最高温度点付近だけを評価することによる誤差は、次のように考えられる。式 (B-6) の積分の中の関数は、ガウス分布（正規分布）の密度関数となっている。ガウス分布の性質から、例えば、分布の最高点の前後の標準偏差 σ の 1.64 倍の範囲（ $\pm 1.64\sigma$ ）より外の部分の割合は 10%となる。式 (B-6) の形から、 1.64σ に相当するのは、 $1.64/\sqrt{2cb}$ となる。これに、今回対象とした実車の値（式 (B-9)）と蒸気圧温度依存性（式 (B-4)）を代入すると 28 分となる。このことから、最高温度時点の前後 28 分の範囲より外の領域を無視することによる、腐食量の予測誤差は 10%程度と推定される。

Appendix3 係数 α の統計力学からの検討

第 6 章 6.5.3 項のシリコンへの銅粉配合量が硫黄腐食寿命に与える影響のモデルの検討においては、 S_8 ガスがシリコンをガス透過する際の透過速度を銅粉の硫黄吸収量として捉え、銅粉の配合量と電子機器内部の銀配線パターンの硫黄腐食寿命の関係のモデルを検討し、実験値と近似する結果を得た。本検討では、シリコン内部の銅粉に S_8 ガスがガストラップされる現象を統計力学からも考察する。

統計力学によれば、固体表面の単位面積に単位時間に衝突する気体の分子数 Z は、式(C-1)で示される。

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (C-1)$$

ここに、 p : 衝突する気体分子の分圧、 m : 気体分子の質量、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度である。 S_8 ガスを含んだ空気中からシリコン表面に供給される硫黄分子の数は、 S_8 ガスの分圧 p に比例するので、シリコン表面から供給される硫黄分子数は α を係数として、 $\alpha \cdot p$ である。一方、シリコン内部の銅粉の S_8 ガスの分子吸収割合を β とすると、衝突分子数 Z の内の β の割合が銅粉に吸収されるとすると、式(C-2)が成立する。

$$\alpha \cdot p = \beta \cdot Z \quad (C-2)$$

式 (C-2) に式 (C-1) を代入して、式(C-3)を得る。

$$\alpha = \frac{\beta}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (C-3)$$

上式のパラメータ β (ガス分子吸収割合) は、理論的に算出するのが困難な係数なので、実験結果から推定してみる。式 (C-3) を変形して式(C-4)となる。

$$\beta = \alpha \cdot \sqrt{2\pi mkT} \quad (C-4)$$

式(C-4)に、6.5.3 項より、 $\alpha = 2.38 \times 10^{17} \text{m}^{-2}/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ 、硫黄の原子量 M_s を 32.07 である。原子質量単位 u は $1.661 \times 10^{-27} \text{kg}$ であるが、 S_8 ガスは硫黄原子 8 ケより成る分子構造なので、原子質量単位 u は $1.661 \times 10^{-27} \text{kg} \times 8$ となる。 $m = M_s \cdot u$ であり、前記の値を代入することより、 $m = 4.26 \times 10^{-25} \text{kg}$ となる。さらに、 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 、 $T = 7363 \text{K}$ (90°C) を代入すると、 $\beta = 2.76 \times 10^{-5}$ を得た

この値は、南谷の研究¹⁾により求められた単体硫黄からの距離と腐食速度の解析結果による反応確率の値 $\beta = 3 \times 10^{-5}$ と、よく一致している。

参考文献

- 1) R.Minamitani,Zairyo-to-kankyo,56,p.265(2007).

謝辞

本論文をまとめるにあたり多大なるご指導・ご鞭撻を賜りました，東京電機大学大学院先端科学技術研究科・齋藤博之教授に厚い感謝の意を表します。また，本論文に関し，懇篤なる御指導と御助言を賜った大澤基明教授，辻裕一教授，五味健二教授に厚く御礼申し上げます

また，このような研究機会を与えていただいた日立オートモティブシステムズ（株）パワートレイン&セーフティシステム事業部 ICEBU 電子製品本部 センサ設計部 エキスパートエンジニア・保川彰夫博士，（株）日立製作所 研究開発グループ 機械イノベーションセンタ 信頼性化学研究部 主任研究員・南谷林太郎博士には，心より感謝の意を表します。保川彰夫博士から工学全般のご指導を仰いだことが学位取得を目指す契機となりました。浅学菲才な身を学術の世界に誘っていただき厚い感謝の意を表します。

本研究は，筆者が（株）日立製作所自動車機器グループ センサ設計部（現 日立オートモティブシステムズ（株））において行ってきた成果を含み，研究をとりまとめたものである。論文の執筆に際して貴重なご助言とご便宜をいただきました，日立オートモティブシステムズ（株） シニア ヴァイス プレジデント・石川人志ソフトウェア事業部長，シニア ヴァイス プレジデント・佐々木昭二パワートレイン&セーフティシステム事業部長，パワートレイン&セーフティシステム事業部 ICEBU・佐々木正浩電子製品本部長，パワートレイン&セーフティシステム事業部 ICEBU 電子製品本部 担当本部長 兼 ADBU AD/ADAS 本部 半澤恵二本部長，パワートレイン&セーフティシステム事業部 ICEBU 電子製品本部 センサ設計部 齊藤孝行部長には心より感謝いたします。

また，日立オートモティブシステムズ（株）パワートレイン&セーフティシステム事業部 ICEBU 電子製品本部 製品管理部 小林千尋主任技師，センサ設計部 伊集院瑞紀技師，Ms.FATIN FARHANAH BINTI HARIDAN のご協力，ご配慮に感謝いたします。

最後に，すべてにおいて支えてくれた妻・みゆきと娘・瞳美に心より感謝いたします。

研究業績目録

【本研究に関する論文】

1. H.Abe, Y.Yasukawa, R.Minamitani & H.Saito,
A field life prediction model of electronic modules corroded by S₈ gas
Released from rubber ducts in-vehicle engine rooms.,
Corrosion Engineering, Science and Technology, 53, 4, 276-282(2018).
2. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
車載電子機器のシリコン封止剤への金属粉配合による腐食信頼性向上,
材料試験技術, 63, 4, 156-162(2018).
3. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
エンジンルームに搭載される筐体構造電子機器の S₈ ガスによる硫黄腐食促進試験
方法の提案,
材料と環境, 67, 4, 513-518 (2018).
(英訳) Proposal of sulfur corrosion accelerated test method by S₈ gas
for cased-structure electronic modules installed in engine room.,
Corrosion Engineering, 67, 12(2018).
4. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
車載電子機器の回路基板保護用シリコンゲルが 硫黄腐食に与える影響,
材料試験技術, 64, 2, 4-11(2019).

【本研究に関する学会発表・研究発表】

1. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
車載電子機器の回路基板保護用シリコンゲルが硫黄腐食に与える影響,
第 63 回 材料と環境討論会, 大阪(2016).

2. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
車載電子機器のシリコン封止剤への金属粉配合による腐食性信頼性向上,
材料と環境 2017, 東京(2017).

3. H.Abe, Y.Yasukawa, R.Minamitani & H.Saito,
Corrosion Life Prediction of Electronic Module Mounted in Engine Room by
S₈ gas released from rubber duct.
EUROCORR 2017 & 20th ICC & Process Safety Congress 2017,
Prague(2017).

4. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
エンジンルーム環境の S₈ ガス分析手法,
材料と環境 2018, 東京(2018).

5. H.Abe, Y.Yasukawa, R.Minamitani & H.Saito,
Proposal of an accelerated test in sulfur corrosion by S₈ gas of casing
structure electronic modules mounted in engine rooms.,
IUMRS-ICEM2018, Daejeon(2018).

6. 阿部博幸, 齋藤博之,
エンジンルーム内に搭載される車載電子機器の硫黄腐食
日本材料試験技術協会, 第9回実用試験研究部会 話題提供, 東京(2018).

7. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
車載電子機器のシリコン封止剤への金属粉配合による腐食信頼性向上,
日本材料試験技術協会, 第276回材料試験技術シンポジウム, 東京(2018).

【本研究に関するショートペーパー】

1. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎, 齋藤博之,
エンジンルーム環境の S₈ ガス分析手法の提案,
材料と環境, 67, 11, 453-456(2018).
(英訳) Proposed method for analyzing S₈ gas in an engine room environment.,
Corrosion Engineering,67, 11(2018).

【その他のショートペーパー】

1. 阿部博幸, 南谷林太郎, 保川彰夫,
エンジンルームに実装される筐体構造電子部品の硫黄腐食における
加速試験方法の提案,
材料と環境, 65, 5, 193-196(2016).
(英訳) Proposal of an Accelerated test method in sulfur corrosion of the
housing structure of electronic components mounted in engine room.,
Corrosion Engineering,65,5(2016).

【その他の学会発表】

1. 阿部博幸, 南谷林太郎, 保川彰夫,
筐体構造電子部品の硫黄腐食における加速試験方法の提案,
第 62 回 材料と環境討論会,福岡(2015).
2. 阿部博幸, 保川彰夫, 南谷林太郎,
ゴムダクトから放出される硫黄ガスによる車載電子部品の腐食寿命予測,
材料と環境 2016, つくば(2016).