

特集 自動車圧力センサ用フッ素ゲル材料*

Fluorocarbon Gel for Automobile Manifold Absolute Pressure Sensor

青木 孝司
Takashi AOKI

伊奈 治
Osamu INA

渡辺 善文
Yoshihumi WATANABE

In recent years, automobile manifold absolute pressure sensors are needed to reduce the number of the structural parts dew to low cost. Therefore, the material to protect the IC sensor chip against the ambient circumstance are demanded to have high functions. So far, we have adopted a partial filled structure that is filled with fluorosilicone gel on the organic thin film to protect the IC sensor chip against the exhaust gas or gasoline vapor. In order to reduce the number of the structural parts, we need to develop a full filled structure that is filled with a gel only without the organic thin film. As the diffusion of the gasoline causes the bubbles and cracks in the gel dew to the big thickness of the full filled structure, we have to develop the new material to prevent the bubbles and cracks in the gel. In the paper, we analyzed the mechanism of the bubbles and cracks theoretically and reported that we can accomplish both low cost and high reliability by developing a fluorocarbon gel that have high fluorine ratio and is able to prevent the bubbles and cracks.

Key words : Fluorocarbon gel, Fluorosilicone gel, Crack, Gasoline

1. はじめに

近年、自動車用吸気圧力センサ (Manifold Absolute Pressure Sensor) は低コスト化のために構成材料点数の低減が求められており、それに伴いセンサチップを外部環境から保護する材料の高機能化が求められている。これまで、センサチップを外気の排気凝縮ガス、あるいはガソリン雰囲気から絶縁、保護する構造は有機保護膜上にフロロシリコンゲルを部分的に充填する方法 (部分充填構造) を採用してきた。今回、構成材料点数を削減するためには有機保護膜を使用せず、ゲルのみでセンサチップを充填する (フル充填構造) 必要がある。しかし、この構造においてはゲルの厚みが大きくなり、従来の構造ではゲルの厚みが薄いため問題とならなかったガソリンの拡散によって発生する気泡を抑制できる材料開発が必要である。

本論文では、この気泡の発生するメカニズムを理論的に解明し、気泡を抑制できる材料としてフッ素含有率の高いフッ素ゲルを開発し、低コスト化と高信頼性の両立を図ることができた点について報告する。

2. 課題

ゲルのみでセンサチップを充填し、保護するフル充填構造の課題は、Fig. 1に示す耐ガソリン性評価試験 (ガソリン浸漬後、圧力冷熱複合サイクル) でのゲルの割れの伴う電気リークである。一方、ガソリン浸漬を実施しない耐熱衝撃性評価試験では割れは発生せ

ず、電気リークは発生しない。フル充填構造型圧力センサを開発するためにはこの割れの発生原因を究明する必要がある。

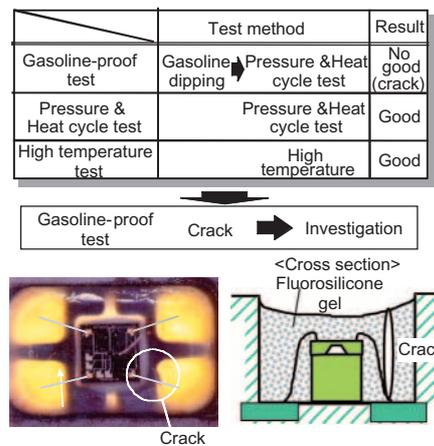


Fig. 1 Result of product test in full filled structure

3. 結果と考察

3.1 ステップ

フル充填構造型圧力センサの開発のステップは次のように設定した。

- ① 割れ発生メカニズムの解析 (発生要因抽出, 発生時期の特定, 仮説)
- ② 対策の検討
- ③ 材料開発
- ④ 開発材料の効果確認

* (社)自動車技術会の了解を得て、「2004年春季大会学術講演会前刷集」No.16-04,77より転載

3.2 割れ発生メカニズムの解析

3.2.1 発生要因の抽出

まず、発生メカニズムの解析を行なうに当たり、発生要因の抽出を行なった。ゲルの割れはガソリンの浸漬後の圧力複合サイクル試験にて発生する。そこで、圧力と冷熱のどちらのサイクルで発生するかを調査することを目的にガソリン浸漬後の単独試験を実施した。その結果、冷熱サイクルの1サイクル目で発生することが明らかとなった (Fig. 2)。

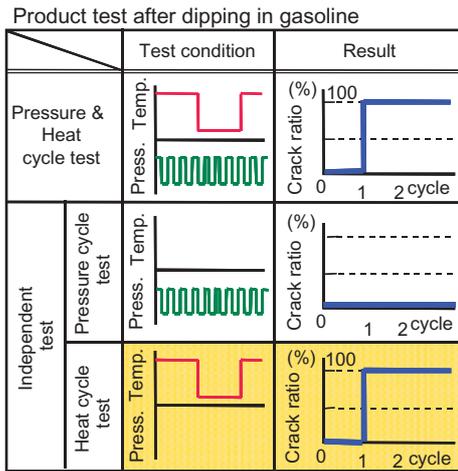


Fig. 2 Relationship between test condition and occurrence time

3.2.2 発生時期の特定 (実験方法)

割れの挙動観察はビデオ観察による方法で行なった。その実験方法はFig. 3に示すようにまず、フロロシリコーンゲルで充填されたセンサ全体を無鉛ガソリンに浸漬させた後、センサを熱板上に置く。そしてその状態でセンサ上部からゲルの挙動をビデオで観察し記録を取る。試験条件は5, 10, 20, 50°C/minの4種の昇温パターンで室温から125°Cまで昇温させた。

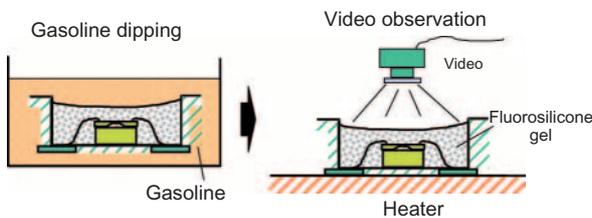


Fig. 3 Method of video observation

3.2.3 ビデオ観察結果

Fig. 4に昇温速度20°C/minで昇温させた時の結果を一例として示す。昇温開始後4分で小さな気泡が発生

し (写真①), 時間の経過とともにその気泡は成長し (写真②), その後, 気泡は弾けて割れ (写真③) となることが明らかとなった。気泡が発生して割れるまでの時間はおおむね30秒前後である。

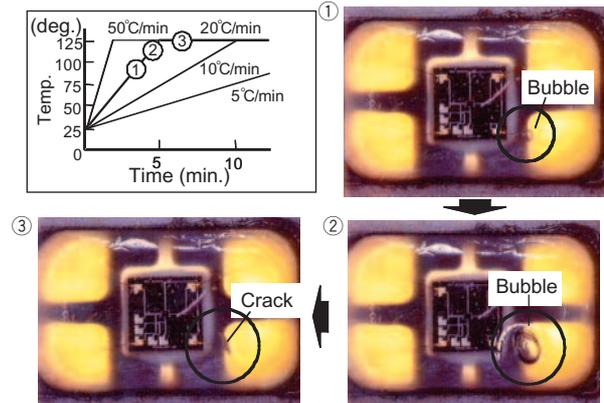


Fig. 4 Result of video observation

3.2.4 観察結果のまとめ

ビデオ観察結果を温度、ゲルの厚み、及び昇温速度に注目しまとめた結果をFig. 5に示す。割れが発生する前には必ず気泡が発生しているため、気泡で整理する。その結果、気泡の発生率 (製品10個中気泡が発生した製品の数、気泡が一つでも発生すれば、気泡発生率とカウントする) は100°C前後より上がる。このことよりガソリンの気化により気泡が発生したと推定される。又、ゲルの厚み、昇温速度で整理すると厚み、及び昇温速度によりその気泡の発生率は依存することも分かった。ゲル厚みが薄い場合においては気泡の発生は無く、厚くなると気泡が発生する。一方、昇温速度に関しても、昇温速度が遅い場合は気泡の発生は無いのに対して、10°C/min以上では気泡が発生する。これらの結果を考慮して昇温過程のガソリン挙動に着目して気泡の発生メカニズムを推定することとする。

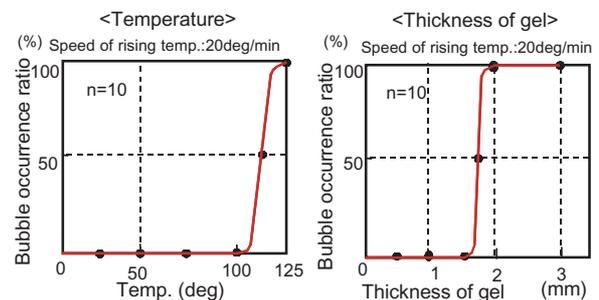


Fig. 5 Summary of video observation

3.2.5 気泡発生メカニズムの仮説

ゲル中に溶解したガソリン成分は昇温とともにゲル内を拡散し大気に蒸発していく。更に昇温が進むとゲル内に未だ残存しているガソリン成分の蒸気圧は高まり、そしてその蒸気圧がゲルの破断強度を超えた時、気泡となると推定する。つまり、昇温過程においてはガソリンの拡散、蒸発と圧力上昇が同時に進行していると推定される (Fig. 6)。

これらの関係をグラフで示すと Fig. 7 のようになる。つまり、温度の上昇に伴い、ガソリンは拡散、蒸発する。その結果、ガソリン残量は低下していく。一方、ゲル内のガソリン内圧は昇温に伴い増大し、ゲルの破断強度以上になったとき気泡が発生する。ここでゲルの破断強度も温度依存性があり、昇温に伴い低下する。そして更に昇温を進めるとゲル内のガソリン内圧はゲル内に残存しているガソリンの残量が少なくなるため、極大値を持った上に凸の形状のグラフとなる。次に上記の仮説を検証するためにゲル内のガソリン内圧を計算するための関係式を立案する。

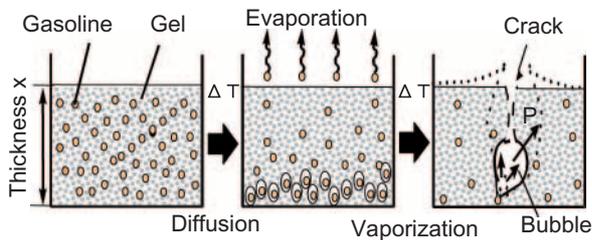


Fig. 6 Mechanism model of cracks and bubbles

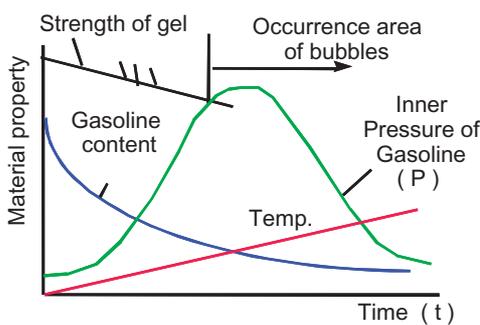


Fig. 7 Mechanism of cracks and bubbles

3.2.6 気泡発生関係式の立案

まずゲル内のガソリンの内圧Pを求める。ガソリン内圧Pは先のモデルよりガソリンの蒸気圧 P_0 とその時のガソリン濃度との積で表すことができる (Fig. 8)。

Formula inner pressure(P) of gasoline in gel

Formula of Raoult

$$P = k \cdot C(x, t) \cdot P_0 \quad \text{--- ①}$$

P : Inner pressure of gasoline
k : Initial gasoline content
C(x, t) : Content ratio of gasoline
 P_0 : Saturation pressure of gasoline vapor

↓

Content ratio of gasoline (c)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial C}{\partial x^2} \quad C: \text{Content ratio of gasoline} \quad D: \text{Diffusion coefficient}$$

$$C(x, t) = C_\infty \left(\frac{4}{\pi} \sum \frac{1}{2k+1} \exp\left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{x^2} D t\right] \sin\left(\frac{(2k+1)\pi x}{x}\right) \right) \quad \text{--- ②}$$

↓

Saturation pressure of gasoline vapor (Formula of Antoine)

$$\text{Log} P_0 = A - B / (E + T) \quad \text{--- ③}$$

A, B, E : Constant
T : Temp.(°C)

Fig. 8 Formulas of inner pressure of gasoline

また、ガソリン濃度は時間とともに拡散・蒸発し減少していくことより初期のガソリン含有率kと深さx、時間tの関数であるガソリン残存率C(x,t)の積で表すことができる。

ここでkは実験で求めることのできるゲル内に含有するガソリンの飽和含有率、C(x,t)は拡散係数Dを定数とした拡散方程式 (Fig. 8②) で表せ、更に P_0 は温度Tで決定される Antoine の式 (Fig. 8③) で表すことができる。すなわち、k、C(x,t)、 P_0 を求めればガソリン内圧Pを計算で求めることが可能である。以後、順次、k、C(x,t)、 P_0 を求め、ガソリン内圧Pを計算していく。

3.2.7 ガソリン濃度の計算 (I)

最初にガソリンの飽和含有率kを求める。kの求め方はフロロシリコンゲルをガソリンに室温で浸漬させ、その膨潤するゲルの重量から求める方法によって求めた。その結果、Fig. 9に示すようにガソリンの飽和膨潤率は10%であり、kは0.1であることが分かった。

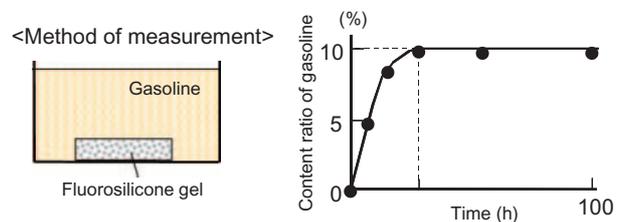


Fig. 9 Initial content ratio of gasoline k

次に $C(x,t)$ を求める際に必要な拡散係数 D を求める (Fig. 10). その方法はガソリンで飽和したフロロシリコンゲルをTG/DTAを用いて高温下で放置し, その減量変化の傾き S から, $D = \pi/16S^2$ の式より算出した.

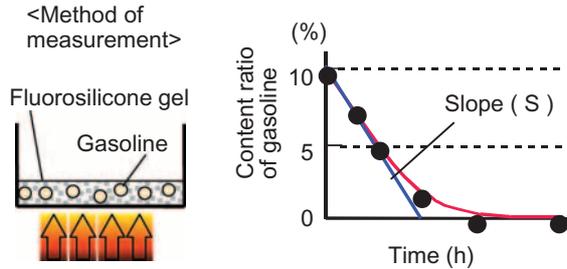


Fig. 10 Diffusion coefficient D

3.2.8 ガソリン濃度の計算 (II)

次にガソリン残存率 $C(x,t)$ を求める. ガソリン残存率 $C(x,t)$ は拡散の方程式に従うため, FEM解析によって求めることが可能である. 解析は非定常の熱伝導解析の手法を用いて解析した.

解析の結果, 初期に含有していたガソリンが時間とともにゲル表面近傍のゲルから拡散し, 最終的にすべてのガソリンが拡散し無くなっていることが分かる. ここでゲル厚みの最も深い部位のガソリンの残存率を計算し, 昇温速度とガソリン残存率の依存性を計算した. その結果をFig. 11に示す. 昇温速度が遅くなるに従い, ガソリン残存率の低下する速度が遅くなり, ガソリン残存率は昇温速度依存性があることが分かった. 次にこの計算結果を基にガソリン内圧 P を求める.

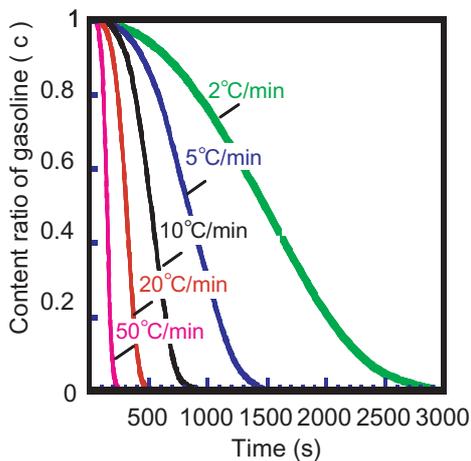


Fig. 11 Content ratio of gasoline

3.2.9 ゲル内ガソリン内圧計算

ゲル内ガソリン内圧 P を求めるには, 更にガソリンの飽和蒸気圧 P_0 を求める必要がある. ガソリンの飽和蒸気圧 P_0 はAntoineの式で求めることができ, その結果をFig. 12に示す.

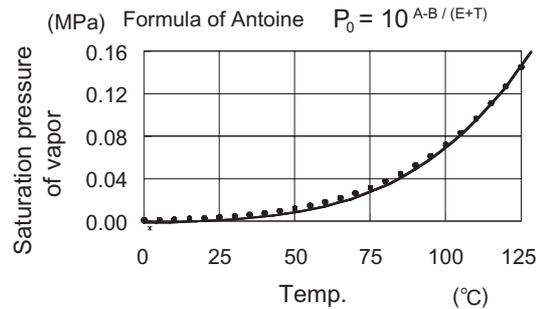


Fig. 12 Saturation pressure of gasoline vapor

次に求めた P_0 に k , $C(x, t)$ を乗じ, ゲル内ガソリン内圧 P_0 を求める. 一例としてフロロシリコンゲルの厚みが2mmの場合の結果をFig. 13に示す.

昇温速度が速いものの内圧が急激に上昇し, 更に極大値をもつことも分かる. この結果はガソリン内圧は時間と共に上昇し, ゲル内のガソリン濃度が下がると下降する考え方とよい一致を示した. ここでゲルの破断強度0.006MPaを閾値として気泡が発生する領域としない領域を縦軸に昇温速度, 横軸にゲル厚みでプロットするとFig. 14の結果となった.

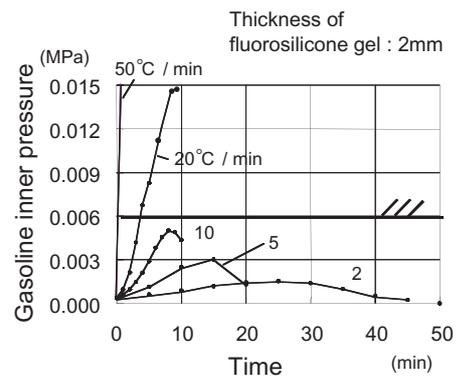


Fig. 13 Calculation result of gasoline inner pressure

計算により求めた理論線より, 右上の領域が気泡発生領域で, 左下の領域が気泡の発生しない領域となる. 更に, ゲル厚み, 及び昇温速度を振った実験結果と計算で求めた理論結果とがよい一致を示したことより, 今回提案したメカニズムの裏付けが取れたと考える.

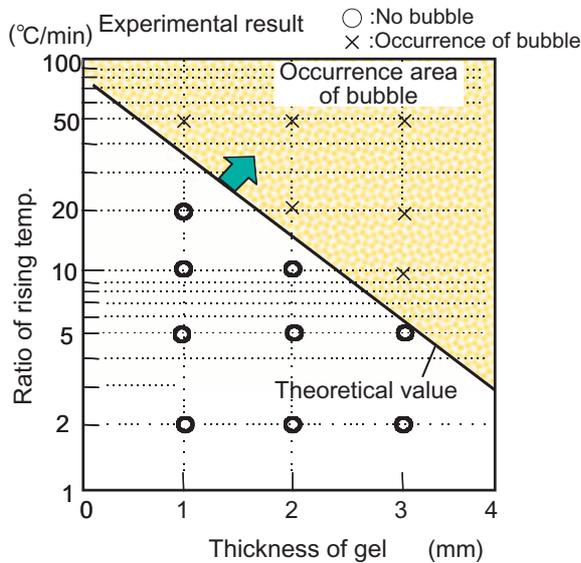


Fig. 14 Occurrence matrix of bubbles

3.3 気泡発生対策の考え方

これまで述べてきた解析結果を基に気泡発生の対策を行なう。その対策の考え方の一覧をFig. 15に示す。対策の考え方は二つある。一つはゲルの破断強度の向上で、もう一つはガソリンの初期含有率の低減である。

まず一つ目のゲル破断強度の向上対策としてはゲルの架橋度のアップがあるが、これはデメリットとして架橋度のアップに伴い、ゲルの弾性率が向上し、ワイヤ切れに至る可能性があるため、この検討は避けることとする。もう一つのガソリン初期含有率の低減としては、ガソリンに溶けにくいゲルを開発することが考えられる。この方法に関しては、製品性能に与えるデメリットも無いと考えられるので以下の開発目標を立てて開発を進めることとする。先の解析より気泡が発

○:Adoption ×:No adoption

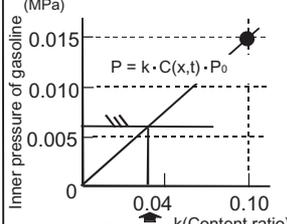
| | Measurement to solve problem | Evaluation |
|--|--|------------|
| Improvement of gel strength | ① Cross linking up <Demerit> Hardness up (destruction of wire) | × |
| Decreasing of initial gasoline content | ② Material design not to dissolve (MPa)  | ○ |

Fig. 15 Measurements to solve problem

生しないための条件はガソリン内圧0.006MPaにおける含有率kを0.04以下に設定する必要がある。以上より、気泡の発生の対策としてはガソリンの初期含有率の低減とし、その開発目標はk=0.04以下とする必要がある。

3.4 気泡発生対策

3.4.1 ガソリン含有率低減

ガソリン含有率kを低減する具体的な方法について述べる。まず含有率の低減について考察を行なう。物質の溶解性は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (Gibbsの自由エネルギーの式)を適用することが可能である。ガソリンがゲルに飽和の状態で溶解した場合は、この式において $\Delta G = 0$ のときである。また、Gibbsの自由エネルギーの ΔH は $V(\delta_1 - \delta_2)^2 k_1$ で表すことができる。上記2式よりガソリン含有率 $k_1 = AT / (\delta_1 - \delta_2)^2$ となり、このことより課題であるガソリン含有率を低減するためには $\delta_1 - \delta_2$ 、すなわちガソリンとゲルのSP値(溶解度パラメータ)の差を大きくする必要があることが分かる。

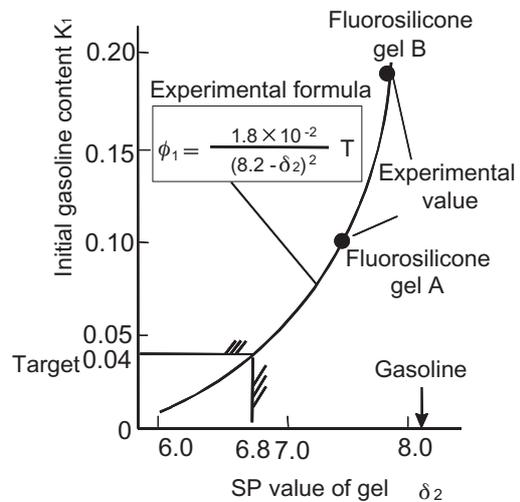


Fig. 16 Relationship between k_1 & δ_2

次にこの考えを基にゲルのSP値 δ_2 とガソリン含有率 k_1 の関係を検討した。フロロシリコンゲルの物性値を $k_1 = AT / (\delta_1 - \delta_2)^2$ に代入することで実験式を求めた結果をFig. 16に示す。この実験式よりガソリン含有率を0.04以下にするためにはゲルのSP値 δ_2 を6.8以下にする必要があることが明らかとなった。

3.4.2 SP値低減

次にゲルのSP値を6.8以下にするための考え方について考察した。ゲル材料のSP値を低減する考え方と

しては、基本的にSP値の小さいフッ素元素を多く含有することでゲル全体のSP値を低減させることが考えられる。その具体的な手法としては次の二つが考えられる (Fig. 17)。

- (1) 主剤の骨格を現状使用しているフロロシリコン骨格からフッ素骨格に変更することでフッ素含有率を向上
- (2) フッ素基を含有する主剤成分の割合を向上し、フッ素含有率を向上

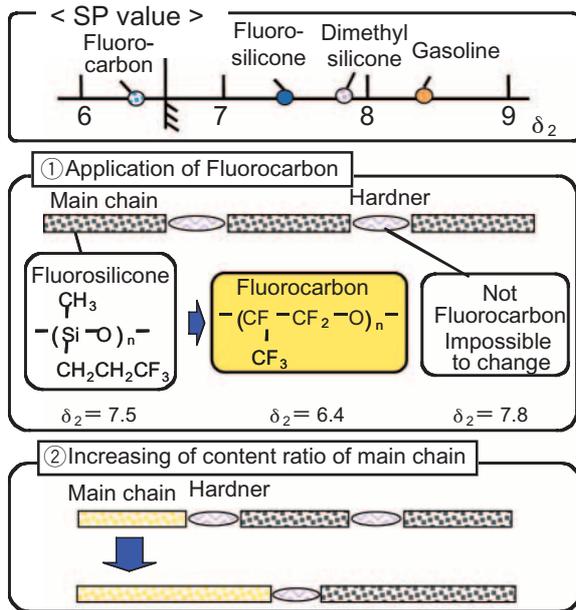


Fig. 17 Decreasing method of SP value

次に両者の予想効果を計算により求めた。(1)のフロロシリコン基からフッ素基にすることでSP値は7まで、(2)においてSP値を7まで低減できることは分かったが、共に目標の6.8以下まで下げることは不可であることが明らかとなった。そこで、目標を達成するためにこれら両者を掛け合わせるにより目標のSP値を達成できないか検討を加えた。

3.4.3 材料開発結果

両者の掛け合わせの結果をFig. 18に示す。従来材のフロロシリコンゲルをフッ素ゲルに変更し、更に主剤成分のフッ素の割合を増加させることでフッ素化率は従来剤の2倍となり、開発ゲルのSP値は目標の6.8を下回る6.5まで下がる事が明らかとなった。更に開発品の物性の確認を行なった結果 (Fig. 19)、従来材のガソリン含有率 k_2 が0.10であるのに対して、今回開発した高分子タイプのフッ素ゲルは0.02と0.04以

下を達成することができた。つまり、開発したフッ素ゲルはフッ素化率を向上することでガソリンの含有率を2%まで低減することができたので、気泡発生を抑制できると考えられる。

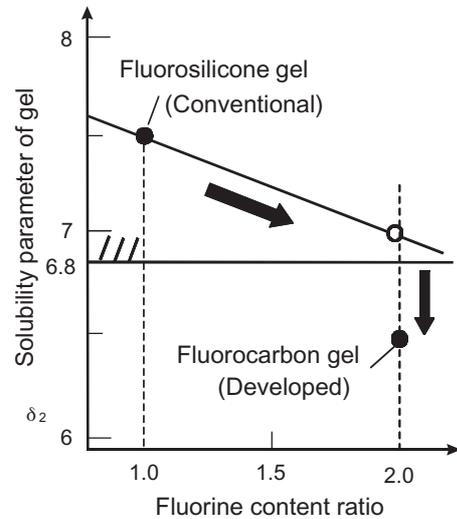


Fig. 18 Comparison of fluorine content ratio

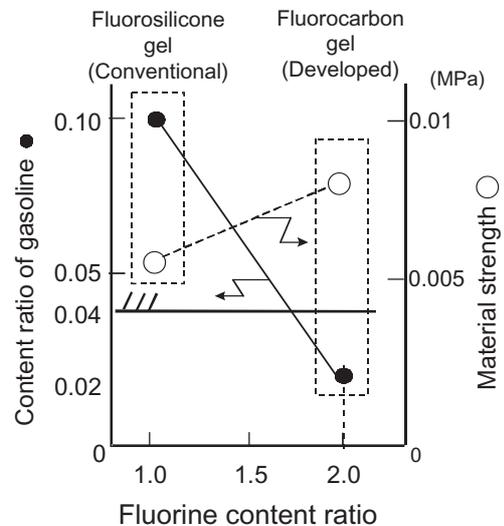


Fig. 19 Comparison between conventional and developed material

4. 製品評価結果

開発したゲルの気泡発生領域のマトリックスをFig. 20に示す。その結果従来材に対して大幅に気泡発生領域を低減することが可能となり、ゲルの厚みが厚い領域でも気泡の発生を抑制することが可能となった。

開発材を用いた製品評価結果であるガソリン浸漬後の圧力冷熱サイクル試験において気泡、及びワイヤの

切れの発生は無く、また、他の一連の耐久評価結果においてもいずれも問題ないことが確認できた。

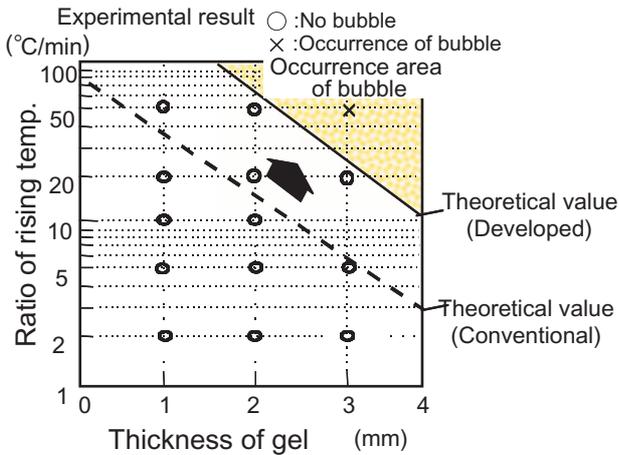


Fig. 20 Occurrence bubbles matrix between conventional gel and developed gel

5. 結言

(1) 自動車用フル充填構造型圧力センサの開発において気泡の発生メカニズムの解析を行ない、以下の三つの項目を明らかにした。

①ゲル中に発生する割れはガソリンが気化することで発生し、その過程はまず気泡が発生しその気泡が成長した後、割れとなることが分かった。

②気泡の発生条件はガソリンの内圧がゲルの破断強度を超えたときに発生する。

③ガソリンの内圧は $P=k \cdot C(x, t) \cdot P_0$ で表される。

(2) 気泡発生対策として、解析の結果よりガソリン含有率に着目し、含有率低減のためにフッ素化率の高いフッ素ゲルを開発した。本開発ゲルを製品に適用した結果、気泡の発生を抑制できることが確認された。現在、本開発フッ素ゲルは自動車用圧力センサに適用されており、安定生産中である。

<参考文献>

- 1) Kazutoshi Koyama: Fluorocarbon resin, Plastic material Lecture10, Nikkan
- 2) Ikuo Narusawa : Strength design and How to choose plastics Industrial investigation First Issue
- 3) 気液工学 (化学工業の進歩 3), 化学工業協会, 日刊工業新聞
- 4) 化学工業便覧, 化学工業会, p.25.
- 5) 沸騰熱伝導, 日本機械学会



<著者>



青木 孝司
(あおき たかし)
材料技術部
絶縁・接着材料の研究開発に従事



伊奈 治
(いな おさむ)
材料技術部
CAE解析に従事



渡辺 善文
(わたなべ よしふみ)
IC技術2部
センサ開発業務に従事