

## Q&A これで納得！ 錫・亜鉛共晶はんだ(Sn-9Zn)が優れる理由 — トラブル説明編 —

ヒューマンユニテック株式会社

**Q:** 次に示すような文献には、Sn-Zn系Pbフリーはんだを使用すると積層セラミック・コンデンサの絶縁抵抗(IR)が劣化するとされています。どのようなことが起こっているのかよくわかりませんので、Sn-Zn系の採用は控えたいと考えています。よろしいでしょうか。

文献

- 1) <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/WORD/20060428/116737/> 日経エレクトロニクス用語 絶縁抵抗(IR)劣化問題
- 2) [http://tsc.jeita.or.jp/TSC/org/c003/7\\_EASM/japanese/hyojun/data/sekisou\\_kondensa.pdf](http://tsc.jeita.or.jp/TSC/org/c003/7_EASM/japanese/hyojun/data/sekisou_kondensa.pdf) Sn-Zn系はんだ使用時における高容量積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗劣化現象に対する JEITA からの報告
- 3) JEITA 鉛フリー化活動成果報告会 2007, p89-101.

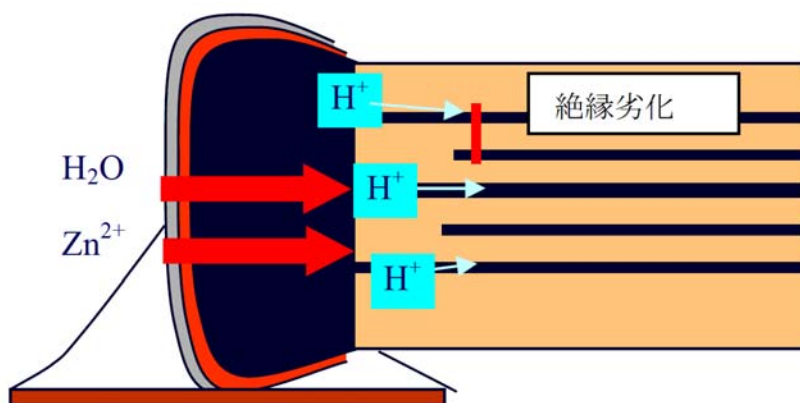


図 1、コンデンサ劣化モデル図

文献 2)の図

**A:** これは文献にあるように水素の侵入により絶縁性能が低下する現象ですが、この現象が明快に解説されていないため、不安に駆られる傾向があります。しかし、現在の進歩した科学でこのような現象が解明されないわけがなく、明快に説明ができます。現象が理解できれば解決策(対策)も明快です。まず、主たる解決策を述べ、なぜそれが解決策なのか説明します。

### A-1: 解決策

解決策は水をなくして水素の発生を抑えることです。Zn が存在して水がなければ水素は発生しません。はんだ付け後にフラックス残渣として潮解性物質の残らないはんだを使うか、水洗浄により、潮解性物質を除去してしまうことです。したがって、対策は

- ①リフローでははんだ付け後に潮解性物質の残らないソルダーペーストが販売され始めましたので、これを使用することです。1~2年前までとは状況が違います。
- ②フロー用にも潮解性物質の残らないタイプのフラックスを使用します。
- ③BGA ボール用フラックスがセラミックスコンデンサに触れることは通常ありません。したがって、

通常は関係ありません。なお、BGA 用は水洗浄でフラックスが除去できるタイプが準備されていますので、水洗浄します。水洗浄不要のタイプも開発中です。

リフロー用のソルダーペーストでは、はんだ付け後にフラックスを樹脂化させて潮解性をなくすタイプ、あるいは高温でのみ活性化し、常温では不活性となり潮解性のないフラックスを使用したタイプが商品化されており、これらは 85°C-85%の環境でも腐食を起しません。潮解性がなければ水に浸けたままにしておくなどしなければ、水素の発生がないわけです。

## A-2： 現象の解明

### (1)水素の発生と透過（侵入）

文献 3)を見るとコンデンサの絶縁抵抗が初期に  $10^6 \Omega$  程度あったものが、2000 時間で  $10^5 \sim 10^6 \Omega$  程度まで低下しています。また、これらの文献からは劣化は湿度が高い時に起こり、IR 劣化を生じた積層セラミック・コンデンサでは例外なく水素( $H_2$ )や水素イオン( $H^+$ )が検出されているとされます。すなわち、セラミック・コンデンサの内部に水素が透過・侵入したとしか考えられません。

なぜ、水素が検出されるのでしょうか。それは常温での金属の腐食のほとんども水が関与し、亜鉛と接触する金属表面に水素が発生しやすいからです。また、水素イオンは陽子ですから極めて小さく、軽いために振動速度が大きいため、金属は常温でもかなりの水素を通すからです。身近な例としてはステンレス魔法瓶にジュースなどの酸性水溶液を入れた時に発生する水素侵入による保温性低下があります。ステンレス魔法瓶もジュースなどの酸性水で極めて僅かですが、腐食し水素が発生します。ただし、泡は見えません。発生した水素はステンレス内に入り込み 0.5~1mm もあるステンレスを通り抜け、真空内に侵入して真空度を低下させます。僅かな真空度の低下ですが、水素の分子運動が速く熱を伝えやすい気体であることも影響し、保温性能が低下します。

セラミック・コンデンサの端子部は魔法瓶に比べずっと薄く、融点の低い金属のため、水素が通過しやすいのです。水素が発生すれば通過を止めることは容易ではありません。リード線を介して接続すれば水素の透過は抑えられますが、現在の一般的構造のセラミック・コンデンサでは、水をなくし、水素の発生を抑えることが解決策です。ステンレス魔法瓶であればジュースを入れないようにするよう、はんだ表面が水に濡れないようにすれば良いのです。

### (2)はんだ付け面が濡れる理由

では、なぜはんだ付け部に水が存在するのでしょうか。氷を入れたコップに水滴が付く、これは良く見る現象です。冷たいものに水滴が付くのは当たり前ですが、大気と同じ温度のものに水滴が付くのでしょうか。実は、押入れ乾燥剤に入っている塩化カルシウム( $CaCl_2$ )のようなものが表面についていると冷たなくても水滴が付くのです。押入れ乾燥剤は空気中の水分を吸収し、飽和水溶液が下部の受器にたまるようになっています。このように、物質が空気中の水蒸気を取り込んで水溶液となる現象を潮解と言います。

潮解性物質を含むはんだフラックスは数多くあります。このようなはんだフラックスを使用したはんだ付け部は、湿度がある程度高くなると濡れた状態となります。このようになると、亜鉛部が腐食すると共に、水素の発生が起こるようになります。塩化物、ヨウ化物のようなハロゲン化物には潮解性の高いものが多いのです。

### (3)水素による絶縁性能の低下

水素が侵入するとなぜ絶縁抵抗が劣化するのでしょうか。セラミック・コンデンサの電極間距離は1~3μ程度です。また、セラミックスの粉を焼き固めています。溶かして固める方法と違い電極間は細かな穴が連結して多数あいた状態になっており、この連結した穴の中を水素ガスは容易に行き来できます。また、水素ガスだけではなく、水素は電極表面の酸化物と反応し、水(蒸気)も存在します。水蒸気の一部からは



と水素イオン(H<sup>+</sup>)が発生します。

また、水素の解離エネルギーは4.7eV程度なので、ある程度の電圧を掛けると解離して水素イオンとなります。

このような状態ではコンデンサの+極でプラスの電気を持つ水素イオン(H<sup>+</sup>)が生じ一極に移動し、一極では、水素イオン(H<sup>+</sup>)が電子を受け取り、水素や水に戻ります。すなわち、微弱ながら電流が発生するようになります。これが絶縁性劣化です。

### (4)水素発生 of 電気化学(補足)

水素発生については電気化学により理解を深めることができます。

亜鉛の腐食・溶解反応は単純化して次の2つの式で表すことができます。



電気化学では(1)式をアノード反応と呼び、(2)式をカソード反応と呼びます。

亜鉛の標準電極電位は-0.763V(水素電極基準)であり、理論的には電位-pH図に示すようにこの電位ではpH10以下で水素が発生します。(ただし、実際にはpH5~6程度以下にならないと水素発生はほとんど起こらないようです。)

Sn、Cu、Agなどは標準電極電位がそれぞれ-0.136、+0.337、+0.799Vと高く電位-pH図から見てもこれらの金属だけでは水素発生は起こりません。しかし、亜鉛とSn、Cu、Agなどの金属とを繋ぐと水溶液中に電位差が生じ電流が発生し、Sn、Cu、Agの表面がカソードとなり、Znではなく、他の金属表面で水素発生が起こります。

亜鉛は水溶液中にZn<sup>2+</sup>として溶出し、溶け残った亜鉛中にe<sup>-</sup>を残します。このe<sup>-</sup>のため、電位が低下しますが、これを補うため、他の金属の表面で水素イオン(H<sup>+</sup>)とe<sup>-</sup>が反応し、水素ガスが発生します。酸性の強い水溶液ほど水素イオン(H<sup>+</sup>)が多いため、水素ガスの発生は多くなります。

