

無鉛焊接 的 到來與因應

TPCA 技術顧問 白蓉生

一、鉛的用量與危害

各種行業使用鉛的歷史已有千年以上，目前全球之年用量約在 500 萬噸左右，其中 81% 是用於蓄電池，其次是氧化鉛白色塗料與武器，兩者用途也約在 10% 左右，是大宗用鉛的三種去處。**其實真正用在電子產品之焊接工業者，也只不過是 0.49% 而已**，但由於其散佈範圍太廣，而且非常不易回收與再利用，是故所造成的污染危害則不能算不嚴重矣！

表 1. 鉛用量在各種產品上的比例

Product	產品別	Consumption(%)
Storage batteries	蓄電池	80.81
Other oxides(paint, glass and ceramic products, pigments, and chemicals)	氧化鉛白色顏料	4.78
Ammunition	武器	4.69
Sheet lead	鉛板	1.79
Cable covering	電纜外包層	1.4
Casting metals	鑄造品	1.13
Brass and bronze billets and ingots	黃銅青銅	0.72
Pipes, traps, and other extruded products	水管散件等	0.72
Solder (excluding electronic solder)	一般錫料	0.70
Electronic solder	電子產品錫料	0.49
Miscellaneous	其他	2.77

鉛化物很容易滲入地下水，將成為飲用水的潛在危機。以日本為例，其環保法規中即要求地下水中的鉛不可超過 0.3ppm(0.3mg/l)。至於美國更在其 EPA40 CFR141 中，規定飲用水的鉛含量更嚴格到上限只有 15ppb(0.015mg/l)的微量。如再按美國環保署 EPA40 CFR261 中 TCLP 毒物溶出之試驗時，鉛的最高溶出量只能分析到 5mg/l，而一般電子產品各種錫點中的含鉛，廢棄後在自然界的流失量(Leaching out)，卻高出上述溶出試驗的數百倍之多，如此危險焉能不令人戒慎恐懼小心翼翼！

二、歐盟之積極禁鉛

無鉛錫料(Lead Free Solder)不但專利與配方極多，令人不知所從，而且焊接過程之溫度驟增(平均比現行錫鉛者至少增加 30 以上)，對電路板與各式元件都帶來了莫大的衝擊與傷害；更有甚

者是焊點之完工品質與後續可靠度均大幅劣化衰弱，故業界長期流行著一種"Lead Free is a Lie"的說法。然而今年(2003.2.13)歐盟(EC 共 13 個國家，並另有 10 國將在 04 中正式加入)竟然通過了無鉛之正式文件，使得千般不是的"無鉛焊接"在強大政治壓力下，已不存在任何抗拒的空間，而成為必須落實執行的政策。一向嗤之以鼻的不屑，如今居然變成了"Lead Free is a Low"鋼鐵一般的法律，於是業界只好從原本鄙視與排斥的態勢中，一轉而為不甘心又不得不接受的事實。

歐盟的強大環保壓力，是源自兩項重要的文件，現分別說明如下：

2.1 WEEE (Waste from Electrical and Electronic Equipment)

1998 年歐盟(EU)議會即起草了一份著名 WEEE(Waste from Electrical and Electronic Equipment)的指令(Directive)，點明從 2004.1 起，除汽車工業外(蓄電池已可完全做到回收)，其他行業一律都要開始規劃禁鉛；並要求在各成員國的法律中，明文加以規定電子產品自 2006.7 起即應徹底禁鉛。本文件要求含鉛產品進入市場前，應先行代繳回收的費用，每件產品以\$30 元計算。

歐盟以廢棄品的回收再利用(Recovery and Recycling)為手段，來迫使業者採用無鉛焊接。從 2003.2.13 的「歐盟公報」(Official Journal)編號 L37/29 中，規定了各類產品回收率的起碼比例，分別有 65%，75%到 80%之不等。

2.2 RoHS (Restriction of Use of Hazardous Substances)

此份指令比上述 WEEE 對於無鉛更為積極與嚴格，並已在今年 2 月 13 日以歐盟公報正式發佈「歐洲議會」(European Parliament)及「評議會」(Council)的決議，亦即：禁鉛、禁汞、禁鎘(Cadmium)、禁六價鉻(Hexavalent Chromium)與禁溴耐燃劑(Flame Retardents)之 PBB (Polybrominated Biphenyls)與 PBDE(Polybrominated DiphenylsEthers)等條款。並規定成員國須在 2004 年 8 月 13 日以前(即 RoHS 通過後 18 個月以內)正式在各國中完成立法。然後在 2006.7.1 開始執法。下列者係在 RoHS 通過後，經歐盟所正式同意的某些特殊例外：

IBM 的 C4 式 Flip Chip 高鉛量錫球凸塊(95Pb/5Sn)者，在律師團遊說下竟然已獲豁免權(凡鉛在 85wt%以上者皆屬之)。

某些重要之系統產品如 Servers, Storage Systems 等，其之錫鉛錫料尚可延用到 2010 年。

網路架構管理系統，或電傳通訊等大系統所用有鉛錫料，仍可延用到 2010 年(此二類產品之定義將於 2005.2.13 前明確做出)

陶瓷電子元件仍可使用有鉛錫料。

監控儀器與醫療儀器等，則不在 RoHS 的管轄範圍之內。

三、其他國家的禁鉛

至於日本的"電子工業發展協會"(JEIDA)也訂定出無鉛錫料的使用時程，規定 2003 年起所有"新產品"都要使用無鉛錫料。2005 年起含鉛錫料者只能用在某些已講明白的特例上。

目前某些知名的業者如：Sony、Toshiba、Matsushita、Hitachi 及 NEC 等，均已嚴格禁鉛；甚至還在歐美市場上極力標榜其各種產品之無鉛，以環保意識為生意手法而大肆推銷商品，對台灣與大陸的現行電子電機產品或代工製造者，造成很大的壓力。

美國電子業界的態度則不如歐盟與日本那麼積極，但經過數年公益性的宣導後，NEMI 也認為 2004 年起，境內的業者們亦應開始逐步禁鉛無鉛。然而正在興起的錒錫凸塊的覆晶(FC)技術，甚至時脈高達 10GHz 的下一代無核板(Core-Less)式全新載板，為了良好與可靠之互連起見，其晶片與載板之間所用到的凸塊(Bump)，目前最可靠最好的高熔點金屬將只有 95Pb/5Sn 而已。一旦禁鉛則下一代用於 SIP 或 SOC 之高階 FC 技術恐將無法及時上路！IBM 在歐盟的豁免權是否能全球通用則仍未可知。好在這種高階的特用 ASIC 其用量並不大，想要回收時比起手機或 PC 的全球充斥，應該要容易多了。

目前已成為全球電子產品製造基地的中國大陸，預計將會全數接受 RoHS 的規定，並決定不允許有任何例外出現。據稱即將在 2003.10 進行立法，並將在 2006.1.1 起開始執法。世界潮流所趨，台灣業者勢必也只能接受事實，準備 2006 年起改採無鉛的電子焊接了。

四、無鉛的定義與範圍

鉛常以雜質(Impurity)的角色存在於錒或其他金屬中，其重量比每低於 0.1%wt，於是用錒去配製各種無鉛錒料(Solder)時，其中就自然含有了這種微量的鉛了。此種極少量之雜質，很難用一般冶金技術將之完全去除，是故英國一個協會組織"高密度封裝用戶團體"(HDPUG)，建議目前各種無鉛錒料中，可將鉛雜質的上限訂定為重量比 1%，待全球業者經過數年的改善後，應可達成重量比為 0.1%的目標，但此項建設並未獲重視。

目前全球對無鉛的定義尚未統一，只能從歐、美、日三巨頭中某些重要協會組織的定義而加以說明，即：

歐盟 EUCLVD	之 0.1wt%Pb
美國 JEDEC	之 0.2wt%Pb
日本 JEIDA	之 0.1wt%Pb

從上述的定義看，只要不是故意在錒料中加鉛者，應都可算是無鉛了。現在的問題是應採用何種「公定方法」去進行分析與檢驗，才不致發生紛爭與困擾，此難題預計在新組成的 IPC-SPVC 主導下，要到 2004 年以後才會討論出答案來。

為了主導"錒銀銅"無鉛錒料的檢測標準化起見，共有 16 家美日歐的錒料業者在 IPC 所召集的 "Solder Products Value Council"(SPVC)臨時性組織，共同研究如何消除歧見，對無鉛錒料所必須測定的"沾錒時間"(Wetting Time or Zero Cross Time),"沾錒力量"(Wetting Force)，散錒性(Spreading)，以及熔點(Melting Point)等，找出最精確而又能為大家所接受的方法。2003 年 7 月初步發出白皮書 IPC-SPVC-WP-006，內容只在參與者的充分發表意見，目前尚未做出具體的結論。

全球電子業將於 2006 年 7 月 1 日起全面禁鉛,以下五種電子業領域即為無鉛焊接所涵蓋的範圍:

- 表面貼焊或重工熔焊所使用的錫膏(Solder Paste)。
- 電路版面的可焊處理層(Solderable coating)。
- 零件腳或焊墊之處理之處理(BGA 球腳亦須整體無鉛)。
- 波焊(Wave Soldering)的錫料。
- 元件內部各種互連點(但 F.C.用的 C4 凸塊則例外)。

五、無鉛錫料之配方與經驗

無鉛錫料雖仍未在業界大量使用,但各種專利配方商品之多,早已令人眼花瞭亂一頭霧水。且各種品牌莫不自我美言盡撿好的說,更是讓人有如丈二金剛不知如何是好?短時間內想要從簡單的幾項實驗結果,去正確評估出各種大量產的長期可靠度,其不令人大冒冷汗者,幾希!以下即為無鉛錫料的一些公認的評選準則:

- 無毒性(Nontoxic)
- 供應無缺且價格合理(Available and Affordable)
- 塑性範圍要很窄 Narrow Plastic Range(指抗拉強度試驗)
- 沾錫性須能允收(Acceptable Wetting)
- 為可量產的物料(Material Manufacturable)
- 製程溫度不致太高而能被廣泛認同(Acceptable Processing Temperature)
- 錫點可靠度良好(Form Reliable Joints)

大致符合此等條件而可取代現行 Sn63/Pb37 之合金錫料者,過去幾年中較受重視的配方約有下列數類:

5.1 錫銀共熔(Eutetic) 合金 Sn96.5/Ag3.5

此兩相合金之熔點為 221 ,早已在陶瓷混合板業(Hybrid)使用多年,並最被美國 NCMS, Ford, Motorola 以及日本 TI 與德國研究者所看好,認為是取代 SnPb 最合適的錫料。但亦有美國業者認為其熔焊過程(Reflow)中時的沾錫性(Wetting)很差,難逢品質之盡善盡美。此乃因其液態時表面張力過高,造成接觸角(Contact Angle)過大,以致散錫性(Spreading)不足所致。但此料之導電性卻比 Sn63/Pb37 者增加 30%, 比重也下降 12%。不過熱脹係數(CTE)卻又負面的高出 20%。

5.2 錫銅共熔(Eutetic) 合金 Sn99.3/Cu0.7

此兩相合金之熔點為 227 ,美國 Nortel 認為在電話產品中其(氮氣環境之波焊)焊接品質幾與 Sn63/Pb37 者不相上下。但若在一般空氣中進行錫膏熔焊時,不但沾錫性會變差,而且錫點遠出現粗糙與織紋狀之不良外觀,更甚者其機械強度亦頗佳,幾乎名列各種無鉛錫料之榜末。然而由於價格便宜且錫流中尚不易發生氧化,而且浮渣也不多,令美國 NEMI 認為用於波焊(Wave Soldering)者還頗合適,足故亦樂於推薦。PCB 業者仍欲噴錫時,此合金應為較合適的用料。

表 2. 無鉛兩相合金中適於熔焊與波焊之兩種錫料與現行 Sn63 者在物性上的比較

性質	96.5Sn-3.5Ag	99.3Sn-0.7Cu	63Sn-37Pb
熔點()	221	227	183
表面張力(dyne/cm) at 260	460 at 260 271 (air); 493 at 271 (Nitrogen)	491 at 277 (air); 461 at 277 (Nitrogen)	380 at 260 ; 417 at 233 (air); 464 at 233 (Nitrogen)
密度(gm/cm ³)	7.36	7.31	8.36
電阻率(μ)-cm)	10.8	10-15	15.0
導熱率(W/cm)	0.33 at 85	---	0.509 at 30 0.50 at 85
熱脹係數(CTE) at 20 (ppm/k)	30	---	25
硬度	16.5[Vickers hardness(VH)] ; 40(Brinell)	---	12.8(HV) ; 17(Brinell)

5.3 錫銀銅共熔(Eutetic) 合金 Sn/Ag/Cu

此最具主流三相合金之共熔(Eutetic)溫度在 217 附近(Sn3.5Ag0.9Cu)，不同重量比之近似配方者竟有七八種之多，漿態範圍均極狹窄，是目前業者公認最佳的兼用無鉛錫料及最可能的通用標準錫料。其中少量銅份所扮演的角色為：

- (1) 可減少焊點中外來銅份的繼續增加。
- (2) 可降低錫料的熔點
- (3) 可改善沾錫性、加強焊點的耐久潛變性(Creep)以及長期耐熱疲勞性(Thermal Fatigue)等品質與可靠性，並為美國 NEMI 所認同為錫膏與 BGA 球腳之理想組成。

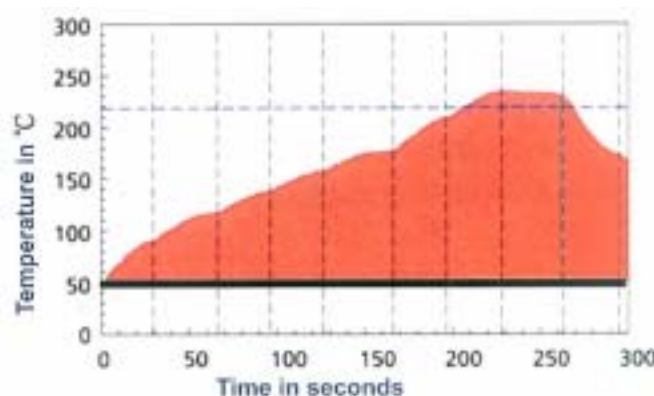
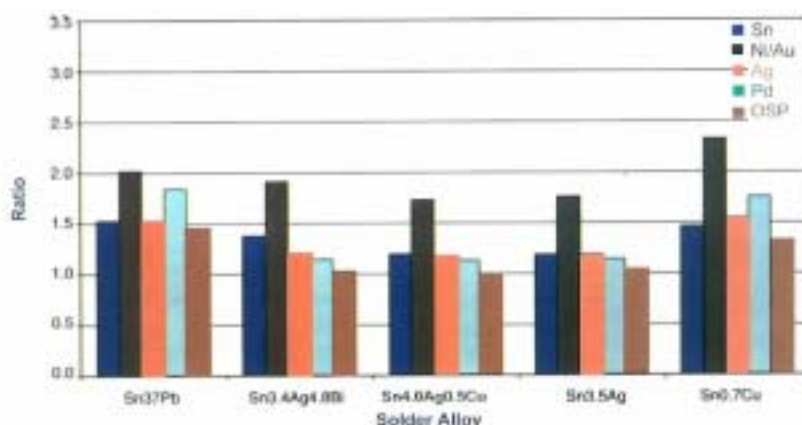


圖 1 此為錫銀同之錫膏利用水溶型強活性助劑所進行熔焊時其升溫曲線之一例

文獻中無鉛錫料的各種合金多達百餘種，無論在焊錫性與錫點強度以及價格上的比較而言，任何一種比起現行 Sn63 來，都不免遜色極多。從多方面條件的評估考量看來，錫銀銅三相共熔合金者，仍將是各種爛蘋果中稍好的一種，目前已成為歐美日三方面最關注的寵兒，下圖 2 即為五種無鉛錫料分別在五種無鉛可焊處理表面上就「散錫性」的比較。

圖 2.此為五種無鉛錫料與現行 SnPb，針對五種無鉛表面處理，分別進行「散錫性」的試驗(Spreading；指散錫面積對印膏面積的比值而言)所得的結果。但從各方面仔細分析時，未來的表面處理將只有 I- Sn 與 OSP 最有希望成為板面的可焊處理。



Nokia 及 Multicore 兩公司也都認為此類錫料之良率與可靠度都還不差，甚至有些業者認為比起前述 Sn/Ag 或 Sn/Cu 等還要更好，已可充當一般性焊接之用途(但冷卻後表面凹凸不平)。以下列舉之四者即為不同重量比的三相合金。其他或有或無專利者甚多，將不再一一舉出。

Sn93.6/Ag47/Cu1.7(熔點 216-218)，為美國愛荷華大學之 AMES 實驗室所配製並有專利，還將比例不斷加以變化為 Ag(3.5-7.7%),Cu(1-4%)等。

Sn95/Ag4.0/Cu4.0(熔點 217-219)，亦為 AMES Labs 之專利)。

Sn96.5/Ag3.0/Cu0.5(為 Harris Brazing Co.,之專利)。

Sn95.75Ag3.5/Cu0.75(為日本 Senju Metals 千住金屬之專利)。

表 2. 相關錫料之密度比較(gm/cm³)

Cu ₆ Sn ₅	8.28
Cu ₃ Sn	8.9
Ni ₃ Sn ₄	8.65
63Sn-37Pb	8.4
95.5Sn-3.8Ag-0.7Cu	7.5
96.5Sn-3.5Ag	7.5
99.3Sn-0.7Cu	7.3
Sn	7.3
Ni	8.9
Cu	8.9

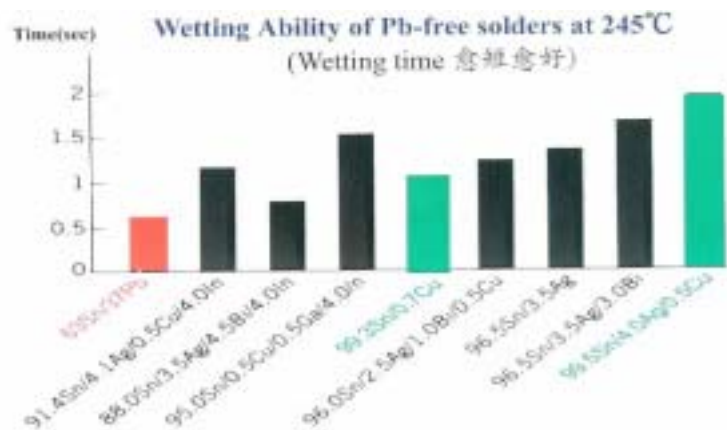


圖3. 此為8種無鉛錫膏針對現行Sn63錫膏(液態時黏度最低故流动性最佳)，在相同條件下所測得沾錫時間已延長之不良情形。

5.4 錫銀銅再加其它金屬之四相合金 Sn/Ag/Cu/X

(此處之 X 係表示 In、Bi、或 Sb；以後二者之用途居多)。

5.4.1 Sn96/Ag2.5/Cu0.8/Sb0.5(熔點 213-218)，可鑄造)，曾經多家美國業者所研究與試做，如"國際錫金屬研究學會"(ITRI)，Lucent、Ford 及著名的 Sandia Labs 等，均發現其錫點之抗疲勞性質(Fatigue Performance)甚至比 63/37 的錫鉛共熔合金還要好，而且強度也不錯。

5.4.2 還有另一家知名的錫料供應商 Kester，其已商品化的 SAF-A-LLOY 亦為此類，此商家指出其含銻(Sb)之四合金錫料者(Sn97/Ag0.2/Cu2.0/Sb0.8)，尚可用之於未來的波焊作業(226-228)。

5.5 錫銀鈹另加其他金屬之四合金 Sn/Ag/Bi/X

當此合金錫料中加入鈹後會使得熔點下降，並還有沾錫性改善的優點，而且焊錫性也幾乎是所有無鉛錫料中之最佳者。不過卻容易發生"鈹裂"(Bi-segregation)的麻煩。且 NCMS 還說含鈹者容易在波焊中發生"通孔環面填錫浮裂"(Fillet Lifting)之缺失，但仍為日本業者所偏好。以下即為此系列中較常見的案例：

Sn91.8/Ag3.4/Bi4.8(202-215)，為 Sandia Labs 專利)，本法已蒙美國官方"國家製造業科技中心"(National Center for Manufacturing Sciences，NCMS)之青睞與推薦。

Sn93.5/Ag3.5/Bi3.0(210-217)，為日本本田公司之專利，且松下公司亦有多種此類的專利)。
 Sn90.0/Ag2.0/Bi7.5/Cu0.5(係美商 Alpha Metals 在 ITRI 計劃中所開發之錫料)。
 此外其他尚有含鋅(Zn)之各種無鉛錫料，雖較易出現錫點腐蝕之問題，不過由於價格較便宜且
 熔點甚低，故仍為日本家電業所樂用。

表四. 各種典型無鉛錫料之用途與問題

說明 分類	合金錫料	熔點	性能及用途	出現的問題
高熔點錫料 (205 以上)	SnCu	227	便宜，可用於波錫或噴錫	熔點太高會對板才與綠漆造成軟化與傷害
	SnAg	221	沾錫性尚好可熔焊，耐疲勞性亦佳，可靠度不錯	銀之溶出物具毒性
	SnAgCu	217	波焊與熔焊兼用，抗拉強度良好，廣受歡迎	銀之溶出物具毒性
	SnAgCuBi	217	可供波焊，可靠度良好	銀與銻之溶出物均有毒
中熔點錫料 (180 以上)	SnAgCuBi	200-216	適於 SMT 貼裝，Bi 可降低熔點，熔焊與波焊兼用	銀溶出物有毒，Fillet Lifting 的現象
	SnZn	199	為熔點較低之錫料，兼用於波焊與熔焊	鋅易氧化，錫點久了容易腐蝕，須強烈助焊劑，經常產生浮渣，沾錫性差
低熔點錫料 (180 以下)	SnBi	138	可用於不耐高溫之焊接，SMT 耐疲勞性良好，亦可用於波焊	銻為鉛礦的副產物，可添加於其錫料中用以降低熔點，但亦會出現通孔 Fillet Lifting 之缺點

5.6 成本比較

大量產的業者們當然要考慮錫料的成本，下表以 Sn63/Pb37 共熔錫料為基準，而比較出各種錫料之成本。且該表更附列有各種純金屬的單價，係以鉛價為"1"而比較出其他不同的價差，以供讀者參考。

表 5. 相關無鉛錫料與各種純金屬之價格比較

Solder Alloy	Relative bar cost (\$/kg)	Relative paste cost (\$/kg)
Sn63/Pb37	1	1
Sn96.5/Ag3.5	2.29	1.07
Sn95/Ag3/Bi2	2.17	1.06
Sn96.1/Ag2.6/Cu0.8/Sb0.5	2.06	1.05
Sn91.8/Ag3.4/Bi4.8	2.26	1.06
Sn95/Ag3.5/Cu0.5/Zn1	2.27	1.06
Sn93.6/Ag4.7/Cu1.7	2.56	1.08
Sn96.1/Ag3.2/Cu0.7	2.21	1.06
Sn95.2/Ag3.5/Cu1.3	2.28	1.06

Note : Relative cost of selected metals : Pb-1,Zn-17,Cu-3,Sb-3.9,Bi-8.6,Sn-11,Ag-260,Au-15000

5.7 先行者的經驗

目前國外某些知名的業者，已逐漸在部份產品上開始試用無鉛錫料，希望先以帶頭性的指標作用，倡導所有電子業者逐漸進入無鉛的時代，以下即為其等之使用情形：

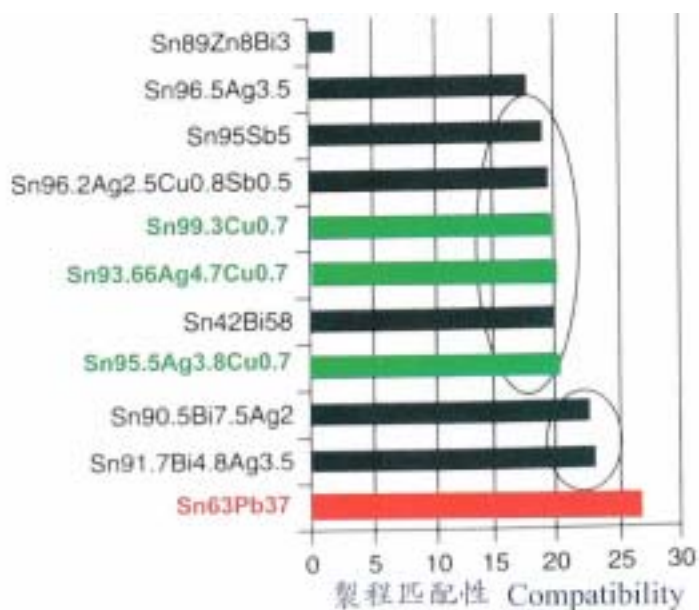
表 6. 知名系統業者所採用之無鉛錫料

系統業者	無鉛錫料之組成及用途
Nortel	Sn99.3/Cu0.7：用於氮氣環境之波焊及熔焊
Motorola	Sn95.5/Ag3.8/Cu0.7 及 Sn96.5/Ag3.5
Ford	Sn96.5/Ag3.5
Texax Inst.	Sn/Ag/Cu/Sb(焊墊採鍍鈹式表面處理)
Delco	Sn/Ag/Cu
Nokia	Sn95.5/Ag3.8/Cu0.7
Hitachi	Sn91.75/Ag3.5/Bi5.0/Cu0.7
NEC	Sn94.25/Ag2.0/Bi3.0/Cu0.75/以及 Sn97.25/Ag2.0/Cu0.75
Matsushita	Sn90.5/Ag3.5/Bi6.0 與 Sn/Ag/Bi/X 系列
Fujitsu	Sn42.9/Bi57/Ag0.1
Toshiba	Sn/Ag/Cu
Sony	Sn93.4/Ag2.0/Bi4.0/Cu0.5/Ge0.1(該公司認為此種錫料組成之可靠度已達 Sn63/Pb37 的 5 倍左右。

其中日本業者使用的時間較久經驗較多，普遍認為低階電子產品可先試用 Sn/Ag/Bi/X 之系列組成。至於高階產品(如覆品之凸塊)，則以 Sn/Ag/X 系列為宜。但若就熔焊所用之各種免洗錫膏而言，還須對整體組裝製程的配合程度(Compatibility, 係指免洗, Flux 溫度, Flux 中活性劑之無鹵, 空氣或氮氣, 可否電測等進行評比), 從下述五項評比的結果來看, 現行 Sn63/Pb37 錫膏對焊接之配合度約為 26.5 度(30 度為滿分), 其他各種無鉛錫料之配合性之評分可見下圖 4：

圖 4.

錫料的選擇除了著重品質、可靠度、成本，以及環保外；還要考慮量產中對於整體製程管理的方便性或匹配性(Compatibility)究竟如何。從本圖中可看到兩種含鉍的無鉛錫料，其焊接製程之匹配性已達 23% 而與傳統有鉛錫料已很接近，其餘六種均已在 18% 以上。



當選用無鉛錫膏時進行熱風熔焊，若需考慮與整體組裝製程能否良好匹配者，其指標有：

- (1)沾錫指數(Wetting Index ; **WI**)
- (2)不良錫球指數(Solder Balling Index ; **SBI**)
- (3)銲點外觀指數(Solder Appearance Index ; **SAI**)
- (4)可黏著時間指數(Tack Time Index ; **TTI**)
- (5)儲齡指數(Shelf Life Index ; **SLI**)等

每個指數又按其表現成績的最差到最佳，而分別予以從 0-10 的評分。錫膏之總體匹配度 (Compatibility)可按各指數的重要性而另給予不同的比例，以下即為所設定之計算公式(滿分為 30 分)：

$$C = WI + SBI + 0.4SAI + 0.3TTI + 0.3SLI$$

5.8 歐盟立法後的新局面

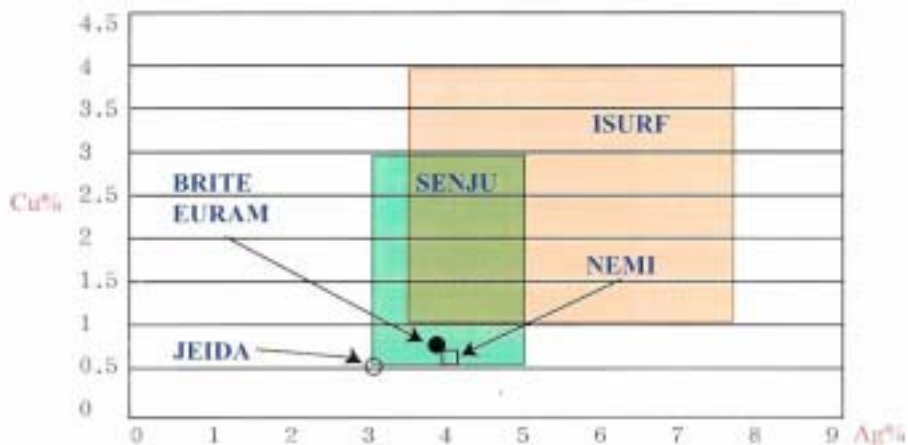
自從正式具有法律力量的 RoHS 指令通過禁鉛的內容後，無鉛銲料的急迫性已更甚於前。上述各種不同花樣各自為政的無鉛銲料，何者能提供龐大組裝工業的順利量產與正常良率？且價格與供應均能為各方面所認同，才算正式有了秩序。否則一旦群雄並立多頭馬車，則最後受害者仍將是廣大的消費者。有鑑於此，歐美日三方的 EMS 業者，銲料供應商與公益協會等，目前已彼此合作希望能找出一種全體都能接受的銲料，以減少不必要的紛爭。以下即為共同認為最具可行性之"錫銀銅"配方。

美國 NEMI 所認定熔焊的 95.5Sn/3.9Ag/0.6Cu 與波焊的 99.3Sn/0.7Cu

歐盟 BRITE-EURAM 推薦波焊與熔焊兼用的 95.5Sn/3.8Ag/0.7Cu

日本 JEIDA 建議兼用的 96.5Sn/3.0Ag/0.5Cu

果真如從上述三種合金決定一種標準銲料時，則範圍內原始專利擁有者的日商千住金屬 Senju Metal 與美國"愛荷華州立大學研究基金會"(ISURF)兩家將會是最大的贏家。據說這兩家已組成了一個業務與技術公司，以便專門向全球各銲料供應商收取權利金而大肆搶錢呢！



US Patent No. 5527628 (Iowa Stat & Ames) 3.5-7Ag 1-4Cu 0.-10Bi 0.1Zn

JP Patent No. 5050286 (Senju) 3-5Ag 0.5-3Cu 0-5Bi 0-5Sb

圖 5. 目前最熱門的無鉛銲料為 SnAgCu 三者之共熔合金，箭頭所指示者即為美日歐三方面 (NEMI, JEIDA, EURAM)所各自認同的比例。

六、無鉛錫料的現場操作

現行 PCBA 絕大部分元件已採用熱空氣或熱氮氣之 SMT 錫膏熔焊(Reflow Soldering), 只有少數零件(如連接器或插座等講究接合強度者)仍採用舊式的波焊(Wave Soldering)。然而家電或工業控制之某些組裝板類, 當仍需用到體型碩大重量又不輕的變壓器或電解電容器時, 則只得續用強度更好的通孔插焊, 因而無鉛焊接當然要兼顧到熔焊與波焊兩方面的操作, 缺一不可。

6.1 錫膏熔焊(Paste Reflow Soldering)

6.1.1 升溫曲線 Profile 的比較

現行共熔(Eutectic)錫鉛之錫膏, 其熔點(M.P.)為 183 , 無鉛焊接最有希望之錫膏(錫銀銅共合金 95.5Sn/3.8Ag/0.7Cu)其熔點為 217 , 下二圖即說明其等熔點的差異, 與熔焊溫度對不同時間的變化曲線(Profile), 兩者已出現明顯之不同:

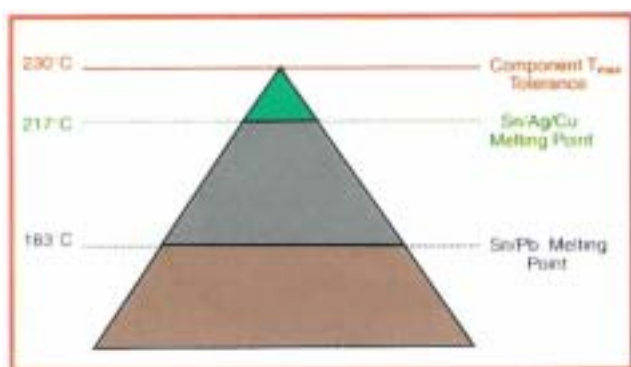


圖 6. 長時間(45-60 秒)高焊溫(217 以上)的無鉛式錫膏的過程中, 板面元件可忍耐的極限(230 以上)與新舊兩類錫料其 MP 的比較。

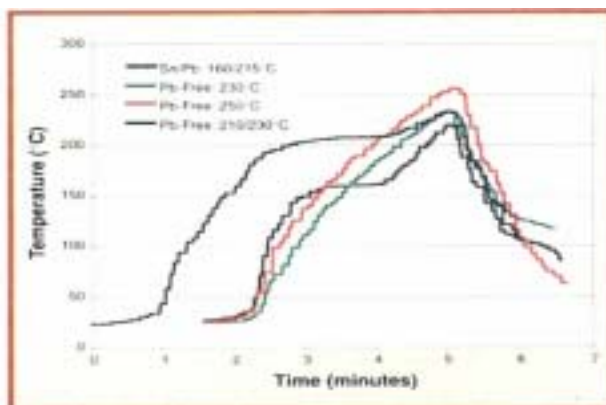


圖 7. 此為三種無鉛式錫膏對現行 Sn63 錫膏, 在熔焊升溫曲線的對比情形。

表 7. 有鉛與無鉛二者熔焊的比較

錫料與溫差	預熱溫度	上限溫度	液化時段(秒)	峰部 T()
Sn/Pb 160~215	160	220	49(> 183)	6
Pb-Free(綠色者)	無	236	33(> 217)	5
Pb-Free(紅色者)	無	257	67(> 217)	6
Pb-Free(藍色者)	210	234	49(> 217)	2

共熔錫鉛(63/37)已使用多年之錫膏, 其溫度對時間所變化的 Profile, 幾乎一律設定為一波三折馬鞍式(Ramp-Soak-Spike-Cool)馬鞍式的變溫曲線, 中間恆溫的 Soak 時段, 是為了讓整體均勻吸熱以減少傷害。但無鉛錫料為了顧及不同的組裝類型, 及減少對元件與板子的衝擊起見, 除了繼續使用一波三折的馬鞍曲線外, 也曾試探一波兩折(Ramp-Spike-Cool)無預熱式的三角形變溫曲線。但其中恆溫與焊溫的時段都已加長, 如此一來所使用的各種助焊劑, 其熱裂解的危機也增加甚多。

上圖 7. 四種錫料之熔焊其各種數據之比較, 可進一步於下表 7 中見到詳細資料。

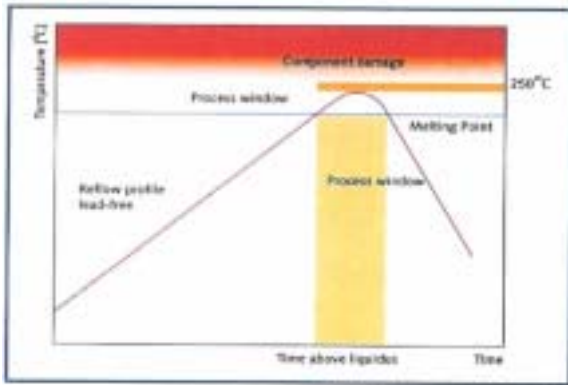


圖 8. 此為無鉛錫料一波兩折的三角形升溫曲線。

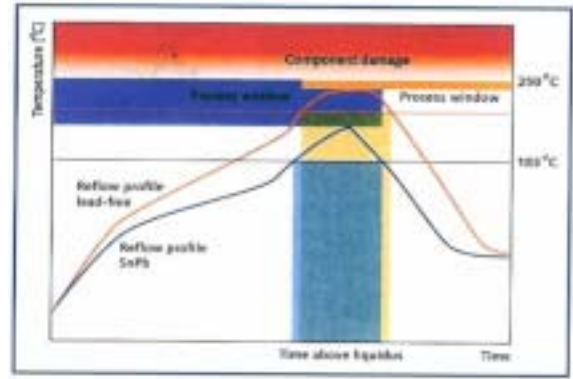


圖 9. 此為有鉛與無鉛兩種錫料一波三折馬鞍式之升溫曲線之二例。

6.1.2 升溫曲線 Profile 的取決

由於業者對無鉛熔焊所使用的機組不同，待焊的板面大小與零件佈置也各自互異，且所用到的原物料又彼此有別；因而必須要在量產之前先行小批試做，以 DOE 方式就其等相關因素進行分析，而找出最佳的升溫曲線(Profile)。換句話說”升溫曲線”並非為一種固定的管理手法，必須就產品特質而隨機加以調變。

其中一個重要的原則就是：

待焊板面上各位置的溫差 (T)，最好能拉近到 15 以內，最糟時也不要超過 30。現場做法是以精確測溫的，”熱偶”(Thermal Couple) 安置在板面各處，然後就所用的 Profile 進行試焊，經由多次調整的參數中，即可從所得錫點品質回溯找出最佳 Profile。下圖即為數家日本電子業者對 SnAgCu 錫膏所慣用的 Profile，特列於此以供後進者之參考。

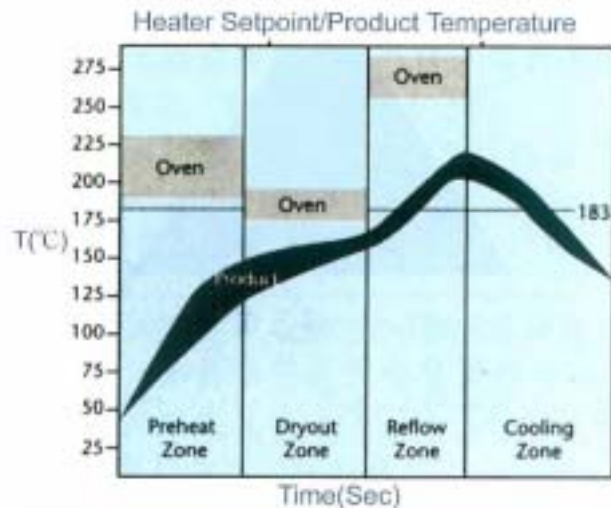


圖10.此為無鉛式錫膏最常見的熔焊升溫曲線 (Profile) 圖，也就是所謂“一波三折式”溫度的變化範圍，其中之Dryout亦即前文所說的Soak恆溫段。



圖 11.此為日本業者對無鉛熔焊較廣用的 Profile，注意其中之恆溫吸熱段已延長，且熔焊區的峰溫時間竟達 10 秒左右，對板材的衝擊將會不小。

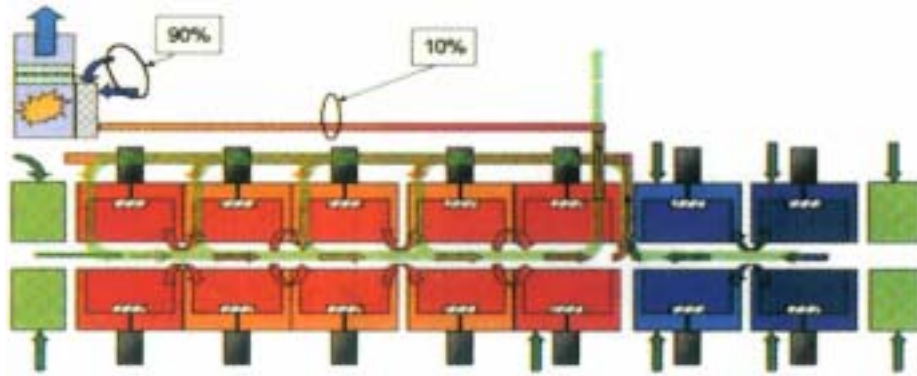


圖 12. 由於無鉛熔焊的高熱量與長時間，而助焊劑的活性也加強很多，故板面上的殘渣將很難清洗。且錫膏所逸出的助焊劑氣體對機器與環境都會造成污染，故新式機組板子進入冷卻段之前必須要將有害的氣體截面下來。

6.2 無鉛之波焊

無鉛錫料之波焊比起熔焊來還要麻煩，若仍以 SnAgCu 之錫料而言。其機組中的錫池平均溫度，須增高 50 而約在 250 至 260 左右；至於焊接瞬間的波峰溫度則更將高達 280 以上(約 3-6 秒)，且預熱時間亦需加長，以減少高溫的熱衝擊。如此之熱量大增下。所帶來的負面效果自必極多，現就其等缺失與改善分別說明如下：

板材的 T_g 至少要 170 以上，而且還要具有抗 CAF 的功能。

助焊劑容易裂解，且在固形物松香(Rosin)增多下，所遺留的殘跡不但變多而且又很難清洗，可加裝氮氣環境減少氧化而改善之。

高溫氧化增強之下，**也造成錫池本身浮渣(Dross)的增多**(相同機組相同氮氣情況下，SnPb 之浮渣量每小時約為 12gm/hr，但 Pb-Free 者卻高達 27gm/hr)，而且 Pb-Free 之錫料與助焊劑之成本又比 SnPb 貴了許多，致使總體成本大幅上揚。而且為了品質與可靠度著想，還須加裝氮氣環境以做為改善。

Pb-Free 的錫料比重變輕，使得 IMC 不易浮出且溶銅量亦加快，以致造成提早換池，增加成本。加以耗熱量增大，致使現行之波焊機組已經不能再適應，必須設法改裝(Retrofit)或另購新機。

為了要使無鉛錫點結晶變得細膩而更為可靠起見，**焊後的冷卻速率必須要加快才行**。且還須加裝特殊配件，以防助焊劑闖入冷卻段中，而得以減少污染與後患的發生。

所用不銹鋼之錫池與螺旋槳，長期強熱中均將遭到高比例純錫的攻擊，免不了會有鐵份溶進錫池中形成 SnFe 式的 IMC，造成不銹鋼本體的蝕點(Pits)與破損，並帶來焊接困難與錫點不良。必須定期更換錫池中的錫料(或鐵量到達 0.3%時)，每半年亦應更換不銹鋼錫池與受損的推進器(見下圖 13)。當然亦可換裝已具有保護膜的新機，或對舊機增加保護性之特殊表面處理。

當然也可直接採用能夠抵抗熔融純錫攻擊的特殊合金，不過其成本將會相當昂貴。

為了防止熔融純錫對推進器的攻擊，**現已開發出一種“電磁幫浦”式(Electromagnetic Pumping)的波焊機**：係利用電流與磁場的力量

做出抽送的動作，可使波幅的寬度增至 500mm，而實用性相當不錯。此機係以鑄鐵建造錫池本體，另外貼附上非導體且能抗錫攻擊的表面處理。但要注意浮渣的去除，以免對槽體造成傷害。最好還應加裝氮氣環境，以降低浮渣與減少維修，並還具有節省助焊劑，以及提升沾錫性與抑制缺點的好處。

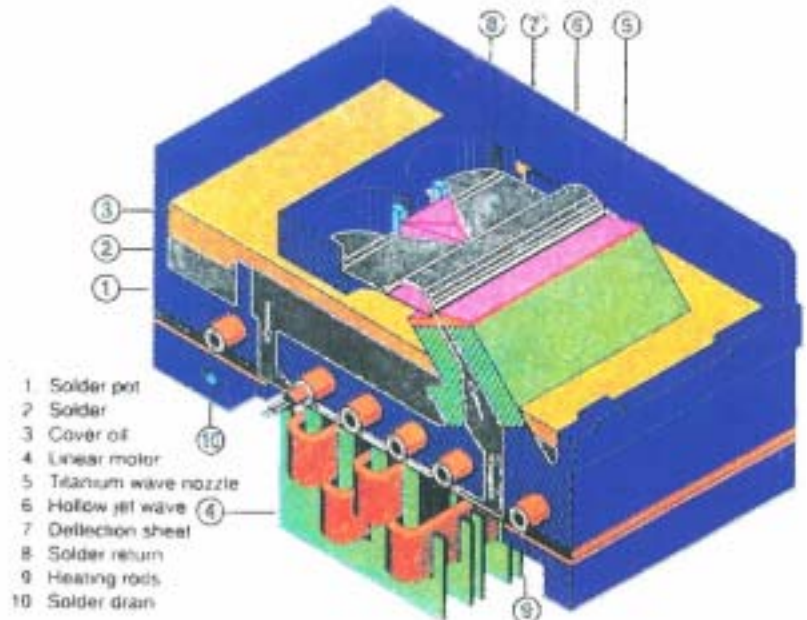


圖 13.

上左圖即為無鉛波焊造成不鏽鋼推進器已受損情形，右圖為推進器加做特殊表面處理後之完好外貌。

圖 14.

右圖為無鉛波焊全新設計電磁式 (Electromagnetic) 波焊機之部分說明圖，當其錫料採用 Sn99.3Cu0.7(熔點 227)時，則全機至少可耐得 280 的長期高溫操作，才能成為量產的實用機組。



6.3 氮氣的影響

現行共熔錫鉛之錫膏，其中所摻入活性較弱的免洗助焊劑，經過供應商多年努力後，即使活性不算很強者，但在焊錫性方面卻也有了極大的改進。故即有了氮氣環境(殘氧率為 1000ppm 以下)的協助，其品質可改善的空間已經不多。於是現行代工組裝者(EMS)為了節省成本起見，氮氣環境的流行已漸退燒以減少開支。

圖 15.

此為三種無鉛錫料(上二圖及下左圖)與現行 SnPb 錫料，分別在熱空氣與熱氣中熔錫後的外觀比對。對三種無鉛錫料而言，其氮氣中的散錫面積都要比熱空氣中更好，而且外觀的光滑度也差異頗大。

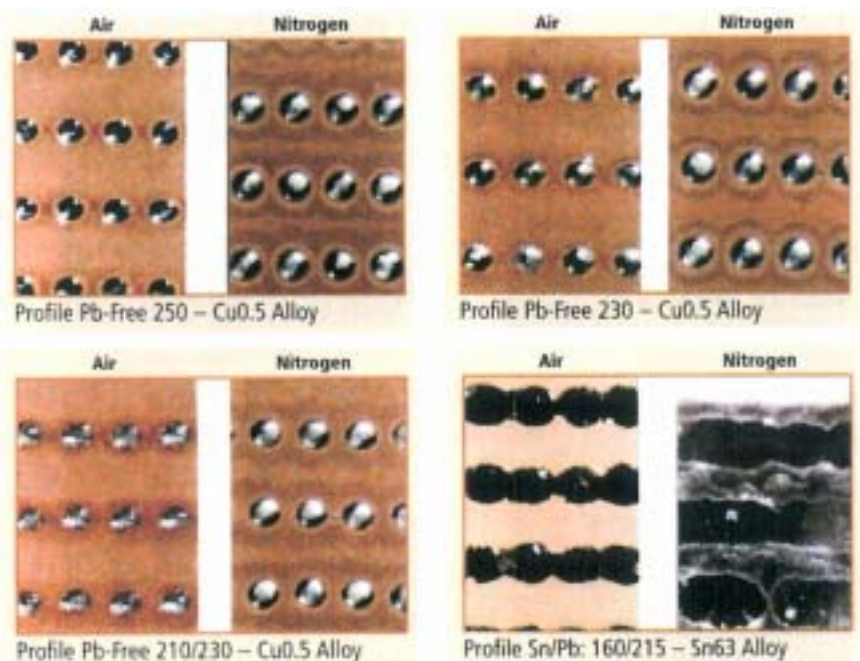
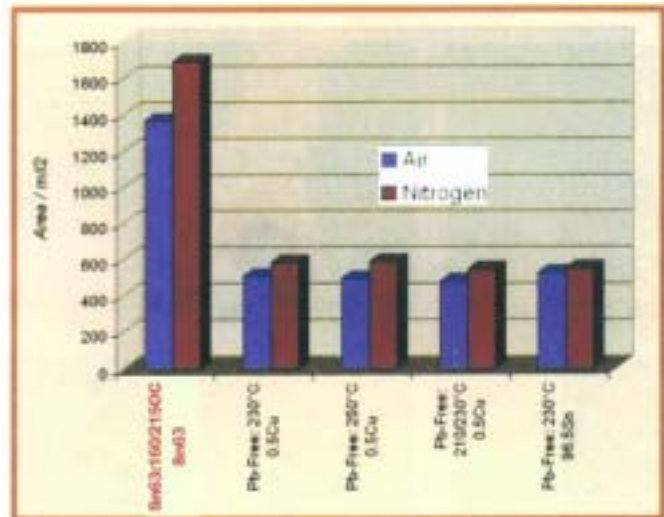


圖 16.

此為四種無鉛式錫膏與 SnPb 錫膏，分別在熱空氣與熱氮氣之熔焊後，就其所量測散錫面積的比較，由圖可知現行有鉛錫料之熔焊，的確比無未來無鉛者優異頗多。



然而無鉛式錫膏由於沾錫性(Wetting)欠佳與散錫性(Spreading)較慢，在先天上已經大大的不足。若以接觸角(Contact Angle)的大小來度量焊錫性之品質者(為沾錫性與散錫性的總和)，則 Sn63 為 11.1°，而 SnAgCu 者則已增大到 33.9-34.2° 之譜。無可奈何之下，於是只好不得不將不具腐蝕性而活性較弱之免洗助焊劑，改為強活性的水洗式助焊劑(VOC-Free Water based Flux)，並還須延長其操作時間以促進反應。若能再加入氮氣環境以減輕高溫之氧化效應時，其散錫性與外觀品質當然就會出現相當大的改善，而且焊溫至少還有降低 10° 的利益，以及消除墓碑(Tomb-Stoning)減少助焊劑劣化等好處。上列之圖 15 與 16 二者即為其實物外觀與統計數字之比較情形。

由於無鉛錫膏中助焊劑的先天不足，一經改用強活性水溶助焊劑後，在更熱與更久的煎熬下，其過度氧化所產生的殘渣，不但很難清洗外觀十分難看，而且後患也不小。甚至與現行的自動化機組也很難配合。此時若能獲得氮氣環境的協助，外觀與可靠度方面當然就會出現較好成績。

從原理上進行探討時，額外的氮氣環境對無鉛熔焊與波焊而言，事實上完全不能助焊，而只能減低高溫中待焊件表面的氧化情形而已，然而間接方面對焊錫性與錫點強度，卻也提供了極大的助益。從日前的各種結果看來，無鉛焊接要想不用氮氣，其機會恐怕實在不多了。

七、無鉛錫點的各種缺失

無鉛錫料不僅成本較貴(目前約高出 1.8-2.5 倍，未來量產時仍約貴 30%)，焊接溫度攀高(平均約 30°)，而且其錫點強度 (Joint Strength)方面，也還不如現行共熔合金 Sn63/Pb37 之可靠。不管波焊或熔焊，無鉛錫點都會經常出現空洞(Voids)、漏焊(Skip)、錫球(SolderBall)，搭橋(Bridge)、豎碑(Tombstone)等缺點，比起正統錫鉛者當然要嚴重很多。以下即就某些常見的明顯缺失，詳細加以說明。

7.1 高溫對板材與元件所帶來的衝擊

由於各種無鉛焊接之熔點與焊溫，平均要上升 30° 以上，且預熱時間與焊接時間也會隨之增長，難免會對零組件與板材帶來很大的衝擊。例如電解電容器(Electrolytic Capacitors)即很容易遭到熱傷害，某些塑膠封裝的 IC 本體(如 PBGA 類)也常發生爆米花(Popcorn)式的龜裂或變形。

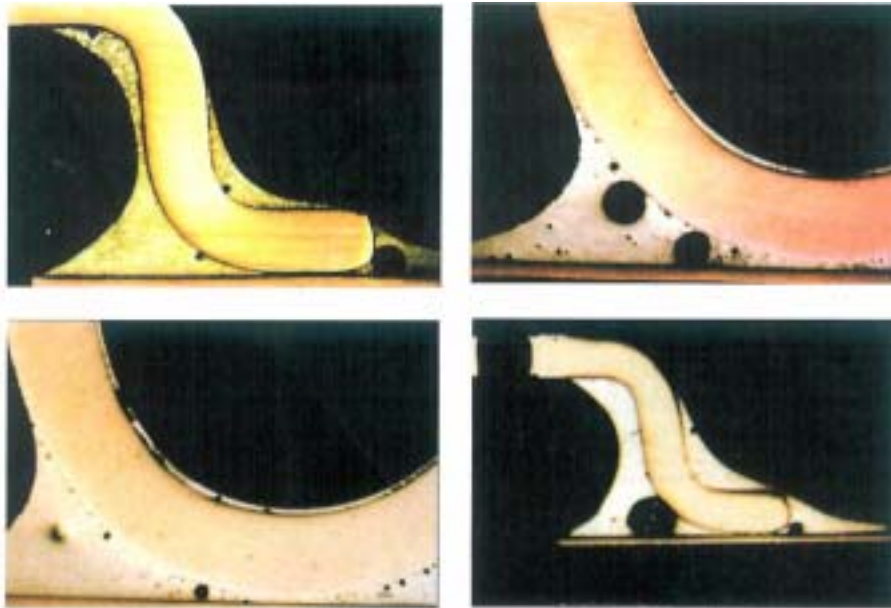


圖 17. 左上圖為 SnPb 現役錫膏所熔焊成的焊點，其腳尖焊性困難區仍可能會出現空洞。上右為某種 SnAgCu 無鉛錫膏所得到的鐸點，下兩圖則為另二商品化錫銀銅之錫膏所形成的鐸點，大體看來品質還算不錯。

至於長時段高溫後的板彎板翹，更將是司空見慣俯拾皆是。有時連線漆也會變軟，以致所產生的錫球錫碎也為之額外增加。外觀即使還過得去，其功能上的障礙亦在所難免。而且此等高焊溫與長焊時的無鉛焊接，惡劣者甚至可能造成目前含鹵板材(環氧樹脂含溴之重量比約 20% 以上)的裂解，更糟時還會出現巨毒戴奧辛(Dioxin)的風險。因而無鉛焊接還必須配合無溴高 T_g 板材的同步上線，方不致功虧一簣為德不卒。其實無鉛鐸料也並非絕對無害於環境，所加入的銻與銀含量亦須法通過 EPA 之溶出試驗。

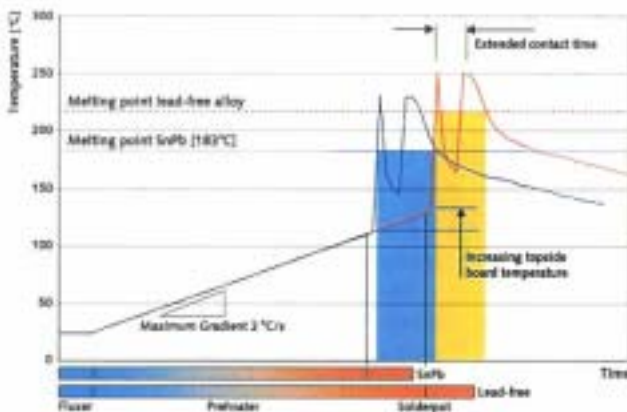


圖 18. 無鉛 SnAgCu 波焊(275)之焊溫已較現役 SnPb 者(250)高出 20-30 ，且預熱時間也須延長。

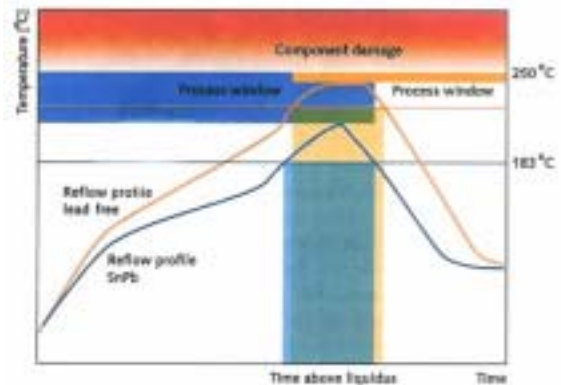


圖 19. 此為現役 SnPb 錫膏與無鉛錫膏之兩種熔焊，在峰溫與焊時方面的比較，後者峰溫已達 250 ，時間也延長到 50 秒以上。

7.2 通孔波焊容易發生環面鐸點浮裂(Fillet Lifting)

通孔中插腳經波焊後，其引腳與焊環之間所形成的無鉛填錫體(Fillet)，很容易會從銅質焊環表面向上翹起浮離；以含銻者最糟。通常該等鐸點之愈外緣處裂口最大。經過許多業者針對其各種失效機理(Failure Mechanism)之深入分析，可從下二圖及圖說中得窺一二。

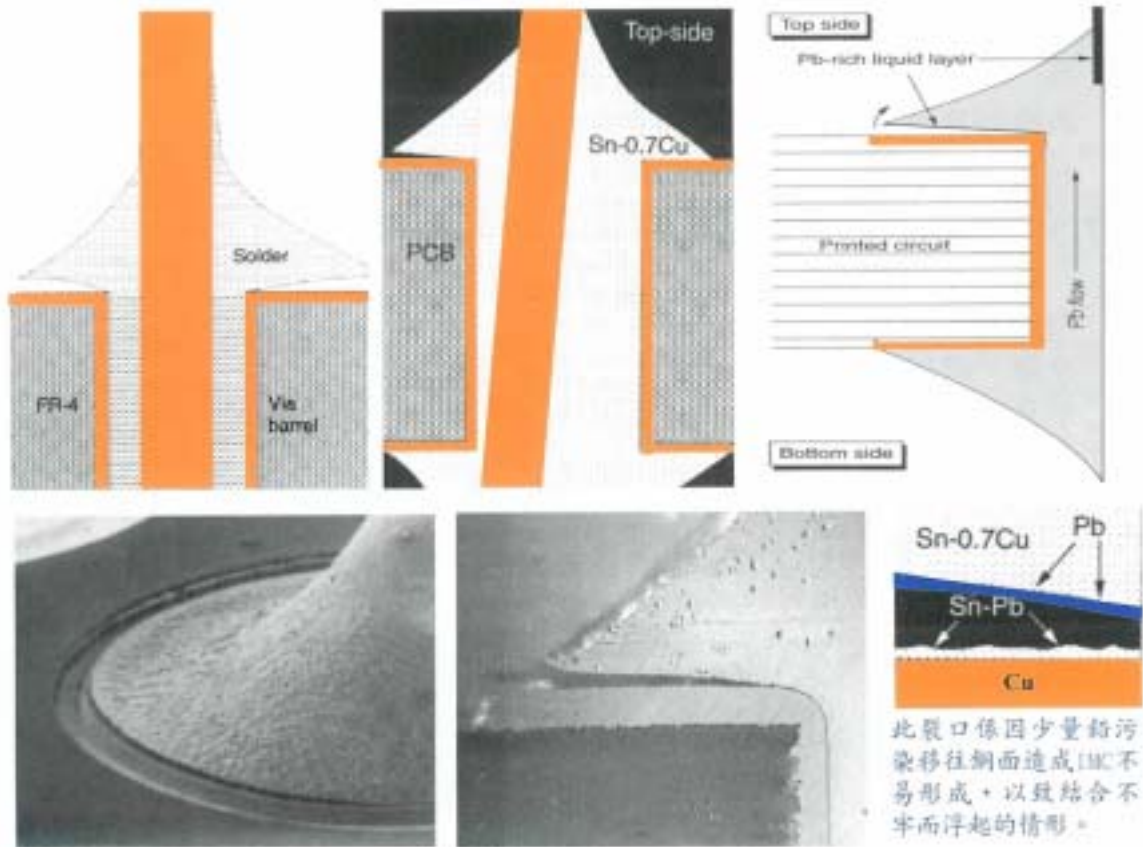


圖 20. 此圖即為無鉛錫料波焊後其通孔焊環面填錫體所發生"浮裂"(Fillet Lifting)之情形。原因是出自無鉛錫料在 X 與 Y 方面的熱脹係數(TCE)大於 PCB；而電路板在 Z 方向的 TCE 又超過無鉛錫料，於是冷卻收縮中雙重剪應力(Shear Force)兩害相逼之下；又加上液化熔點(Liquidus Point)與固化熔點(Solidus Point)之間的不良漿態範圍(Pasty Range)甚寬。以致延遲固定等各種負面效應的累積，造成此種前所少見的特殊缺失。幸好經過各種可靠度考驗後，此種浮裂還不至進一步惡化。在無法徹底避免前，於是就有人提出乾脆一律視為正常算了。

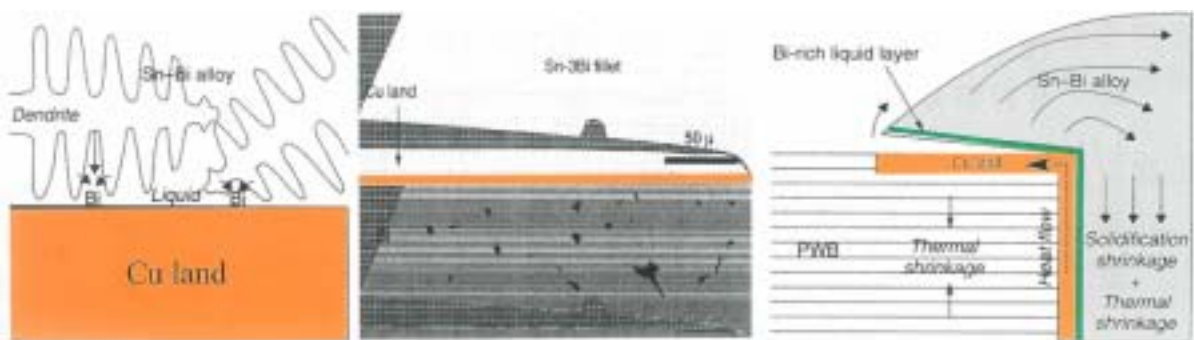


圖 21. 此三圖即為"Bi-Segregation"失效的過程說明。左二圖表示降溫接近固化點時，含鈹錫料的某些局部分區域，會從漿態先行硬化而成為固態，形成魚骨狀的 Dendrite，同時還會將鈹原子趕出到鄰近尚處於液態的錫料中。當鈹成分接近銅面時還會進一步妨礙銅錫之間良性 IMC(Cu_6Sn_5)的形成。終而減弱了介面的固著力而出現所謂的鈹裂。右圖說明無鉛錫料與銅墊間生成"多鈹"(Bi-Rich)的不良薄層後，又加上錫料與板材兩者收縮中剪應力的雙重打擊，於是造成了垂直的浮裂。

目前已研究出解困的方法有二：其一是焊後之降溫刻意加速冷卻之；其二是錫秘之外再另加第三或第四種金屬。此等手法不但可使得錫點合金的微結構(Microstructure)更為細膩化，還可對此種 Bi-Segregation 的致命傷予以降低，並更能減少鉍成份往銅體移動的趨勢。

7.3 無鉛錫料不可匹配現行有鉛之噴錫處理

凡採用無鉛錫料時，其板面錫墊或零件腳等，所有表面之可焊處理層均不可含有鉛份。否則錫點將因少量之「鉛污染」，進而造成孔環錫點的浮雕。原因是焊接中少許鉛量地台往銅介面處移動，在 Cu_6Sn_5 良性 IMC 的不易形成下，將很容易出現浮離裂口(見前圖 20 之右下小圖)。

且含鉍者尤其對鉛污染非常敏感，因此等鉛污染會使得錫點組織中形成 Sn-Pb-Bi 三相共熔之侷部結構，進而會帶來錫點強度不足的隱憂。下左圖為熱震盪(Thermal Shock)前的微晶結構，右圖為熱震盪後的微晶結構。此種共晶式強度不足的缺失，加入 2-3%的銻(Indium)即可得到改善。

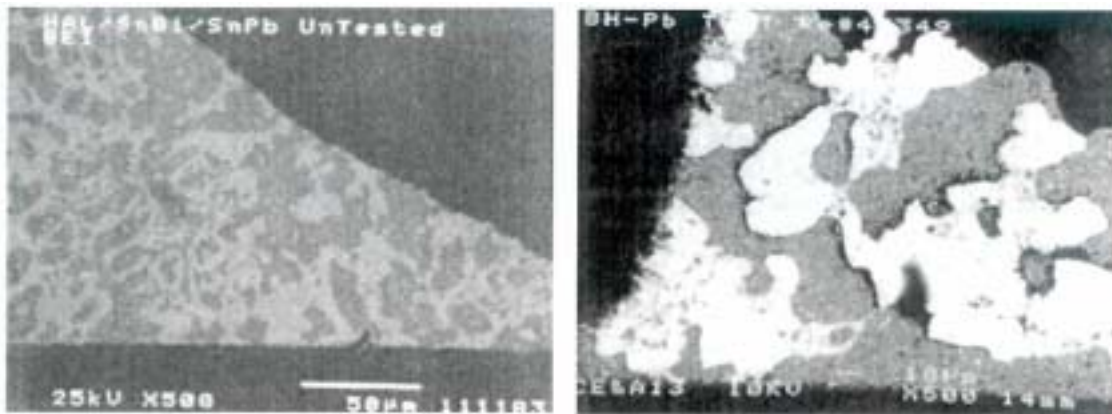


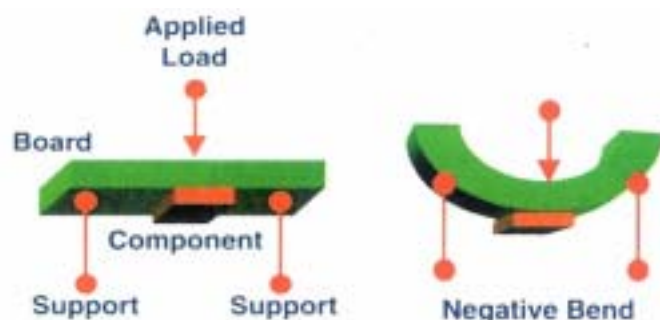
圖 22. 無鉛錫料中含鉍者，固然可擁有熔點降低及價格便宜的好處，但其缺點除了會發生「鉍裂」之外，經過熱震盪後還會發生粗大不良的再結晶，以致錫點可靠度也為之不足。

7.4 表面貼裝元件(SMC)熔焊之浮裂與空洞

採用無鉛錫膏對 SMC 進行熱風或熱氮氣之熔焊(Reflow Soldering)時，其錫點強度也不夠好，同樣也會發生類似波焊之錫點浮裂情形(Fillet Lifting)。不過其失效原因與通孔環面之浮裂者並不完全相同，而是出自於板彎板翹所形成外力的迸裂(Ruptures)所致。當然含鉍無鉛錫料之固化過程中，鉍含量會往銅面遷移的惡行，已公認是固著力不足無法抵賴的真正原因。再者 SMC 本身大小不同且又與板面相差很大，致使其等熱容量(Thermal Capacity)也極為懸殊。凡溫差梯度愈大者，其錫點強度也愈必定糟糕，反之亦然。固採用無鉛焊接之 SMT 者，必須要設法降低板面與元件之間的溫差，才可舒緩錫點強度不足的苦惱。

圖 23.

此二圖為表面貼裝元件，其錫點強度與可靠度之破壞性檢測方法之示意圖。此種破壞性之式最常用於 BGA 式之球腳元件。



最常見「錫銀銅」無鉛錒料之比重為 7.5，現行之錫鉛(63/37)比重為 8.4。比重變輕了，使得液態時的表面張力也隨之增大，因而所形成的空洞也自然會多一些。但從 X-Ray 的檢查中，「錫銀銅」所出現的空洞仍比其他無鉛錒料還要少，這也是錫銀銅被眾所認同的優點之一。

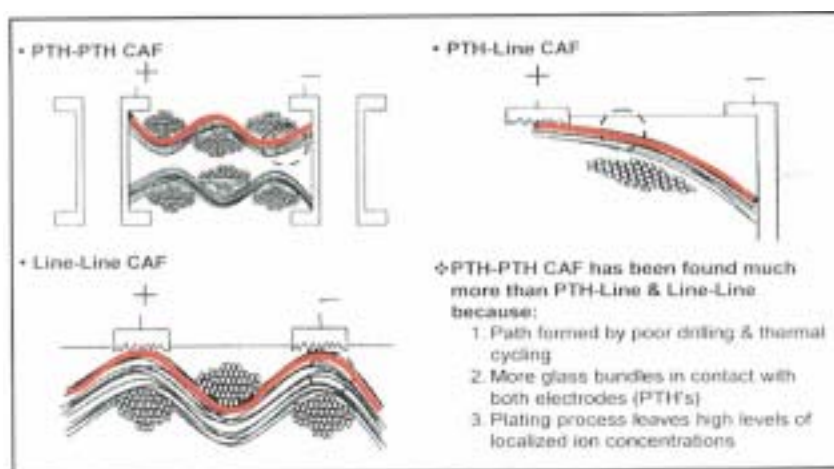
7.5 無鉛錒料容易造成板材的 CAF 問題

由於無鉛焊接之溫度已高出 30℃，且又因現行免洗助焊劑之活性不足，而不得不改用非揮發有機物之水溶性者(VOC Free Water Based)，於是高熱久留又加上活性較強的化學作用之下，其水火夾攻下很容易會使板材發生"玻纖紗陽極性漏電"(Conductive Anodic Filament)的後續痛苦。此所謂 CAF 者係指電路板中電位不同的兩導體(即指已有偏壓存在)，若又被同一束玻纖紗所搭連者，在高溫高濕與偏壓惡劣環境所摧殘下，常會發生銅導體的腐蝕，進而出現銅鹽由陽極往陰極遷移而漏電之不良行為，即謂之 CAF。日本業者提早採用無鉛焊接，因而在板材之 CAF 問題上也最先受害，目前已悉數要求全用 Anti-CAF 的板材了。

圖 24.

此為台灣 Isola 公司所提供 CAF Growth(紅色部分)的示意圖與原文之內容說明，對 CAF 發生經過之了解頗有助益。

不過目前台灣基板業者所進行之 CAF 試驗皆為日式規格，並非美式背板之高階規範，且 IPC 亦尚未具備完整之試驗方法。



其解決辦法是避免使用強活性松香 Rosin 的水性 Flux，儘量降低焊溫等，然而對於無鉛而言，這都將是遙不可及的虛幻目標。最好是還是改用 Anti-CAF 品質良好的板材，以徹底解決無鉛的頭痛問題。

無鉛焊接的板材中除了上述的 CAF 問題外，板面上彼此相鄰兩導體之間，也另會發生銅鹽的遷移行為，而出現樹枝狀的生長與蔓延，此即另一種惡名昭彰的 Dendsites，本會刊曾在 17 期有專文介紹。

圖 25.

當板面相鄰之兩導體，若處於高溫高濕及電解質的環境中，且兩導體之間又存在者電位差的偏壓(Bias)時，則在板面上很可能會出現如樹枝狀的 Dendrites，其破壞絕緣性的後患可想而知。



7.6 無鉛錫點表面粗糙，抗疲勞強度不足

一般無鉛錫料所形成的各種錫點較易氧化，不但外觀會呈現粒狀昏暗無光的形紋，而且晶粒粗大結構粗糙，抗疲勞性(Fatigue Life)亦遠遜於 Sn63/Pb37，其主要原因就是含錫量太高所致。有效的解困的辦法是焊接後加速錫點的冷卻，如此將可使結晶變細，外表也變的更為平滑光亮。是故使用無鉛錫料的各式焊接機具，其焊後必須改採高速率之冷卻系統，以提升無鉛錫點的可靠度。

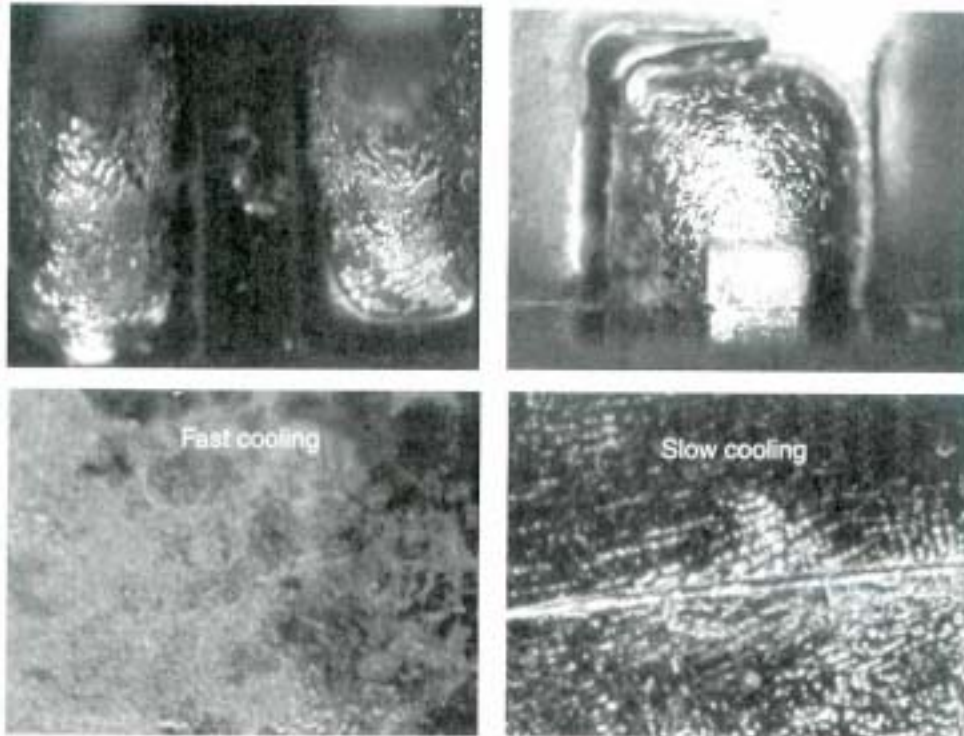


圖 26. 上二實像圖為 95.5Sn/3.8Ag/0.7Cu 之錫膏錫點，由於含錫量太高，不但外觀不亮而且表面也非常粗糙。下二圖為相同之無鉛式錫膏，但焊後冷卻速率不同，導致結晶大小也有所差異。

7.7 錫鬚問題 Tin Whisker

7.7.1 . 壓縮性內應力為生鬚的主因

由於各種無鉛錫料或某些無鉛表面處理層的含錫量都偏高，經過長時間老化後即容易在密集線路之間發生"錫鬚"短路的困擾。1998 年秋美國 NASA 曾發現軌道中的商業衛星，其某一 Relay 即出現過錫鬚的問題。由經驗可知，電鍍純錫的後續使用歲月中幾乎一定會生鬚，尤其是光澤性電鍍錫，幾乎是立竿見影絕無僥倖。妙的是只要加了鉛含量 10% 以上時，經驗中即可防止此種致命的缺點。將來銅面上各種高錫量的無鉛錫料，想要避免錫鬚恐怕就不太容易了。

多位專家追究其根本原因時發現，幾乎可以確定「應力」是生鬚的主要原因。一旦錫料或表面處理層中摻入有機雜質而影響晶格正常發展組成者，即將會存在壓縮性的內應力(Compressive Inner Stress)，且愈厚愈糟。錫鬚的發生其實就是一種"釋放應力"的行為，有時連綠漆底下或護形漆(Conformal Coating)覆蓋區也照長錫鬚不誤。另一根本原因(Root Cause)是當銅份滲入錫體形成 Cu_6Sn_5 的 IMC 之際，同時也造成存純錫原子被排擠出去，於是就逐漸而形成錫鬚(見後圖 34)。

表 7. 鍍錫層終有機雜質與外來應力對生鬚長度的影響

Organic Impurity	No Bend	Compressive Bend
0.2%	245 microns	312 microns
0.01%	7 microns	12 microns
0.004%	6 microns	6 microns

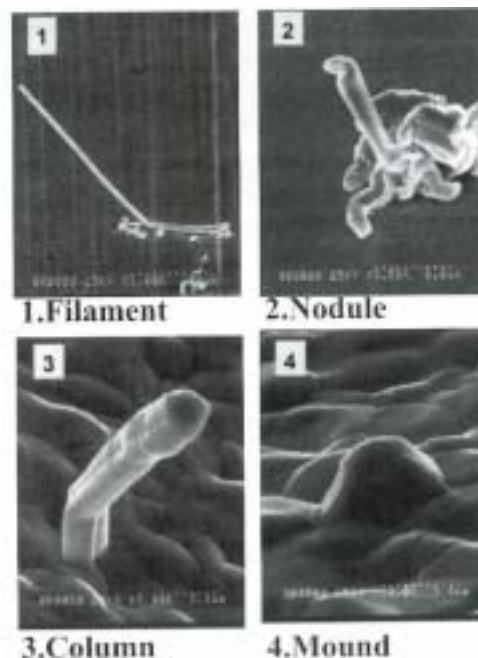
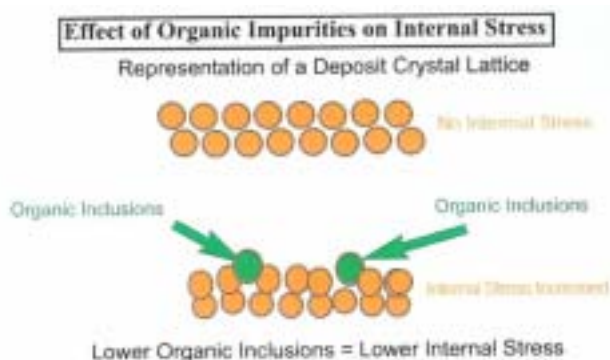


圖 27. 上圖為有機物參與電鍍錫層中，造成彼此傾軋排擠的內應力，此即鬚生長的根本原因。右四圖為不同錫鬚之詳細外貌，此係 Lucent Tech 研究者所攝得的 SEM 圖。

以光澤性電鍍錫為例，由於有機物參與鍍層甚多，早已成為生鬚的第一要犯。至於半光澤的 Satin Sn 雖然生鬚的趨勢已大為減少，不過一旦遭受外來的壓縮應力時，則二者皆難逃厄運。

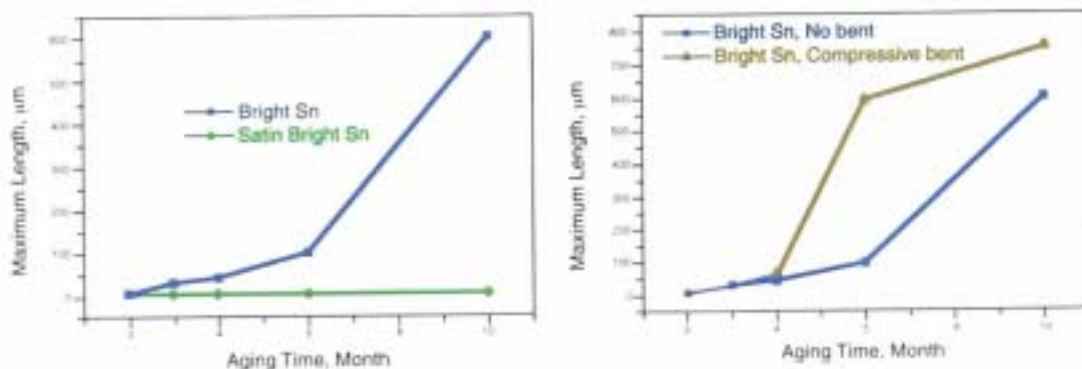


圖 28. 由左圖可知光澤錫鍍後 5 個月，即開始快速生鬚，而緞面半光澤錫則未見生鬚。但由右圖得知凡遭到壓縮性的外應力後，兩者皆會生鬚。

7.7.2 加鍍底鍍與回火後不易生鬚

常見的錫鬚是一種單晶的成長，直徑約 0.1-5 μm ，長度有時可達 10mm，有時會生長好幾年之久。只要在 50% 與 RH50% 以上的加速老化環境者，就會長鬚。業者也發現若銅面先鍍有底鍍 (1.5 μm 以上) 層時，則絕大部分的錫鬚問題都可迎刃而解。原因是鍍鍍層本身結晶為片會呈現 "伸張性應力" (Tensile Stress)，並又阻擋了銅份往錫體中的遷移，於是就不再發生錫鬚。然而最近 Motorola 與 Shipley 又發現即使有了底鍍鍍層，仍然還會生鬚，只是時間忍耐較久而已。

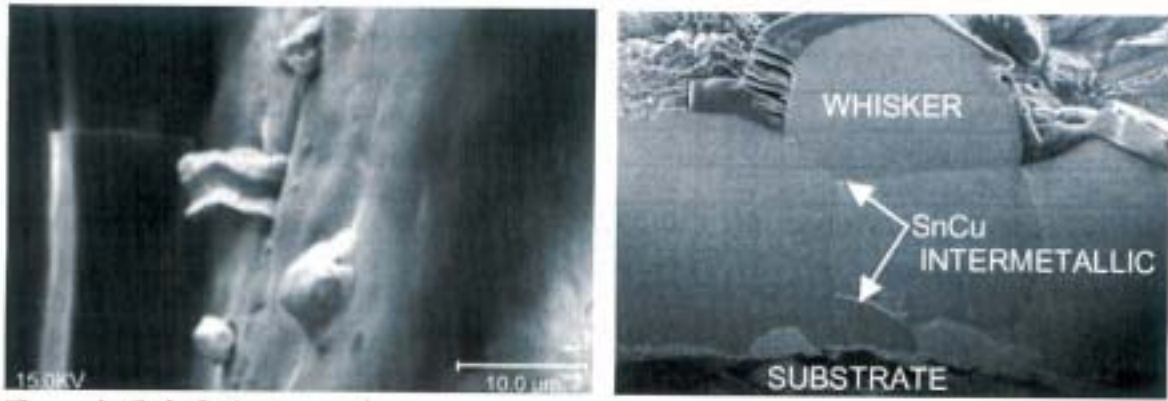


圖 29. 左圖為電鍍錫鉛之處理再經錫銀銅(3.8Ag/0.7Cu)之錫膏熔焊，之後又再經 - 55 ~ 85 之 500 次溫度循環後，所出現的錫鬚情形。右圖為 Cu_6Sn_5 之 IMC 擠向錫層而出現錫鬚的初步。此二圖均為 Motorola 在 ECWC 2003 所發表者。

近來著名通訊大廠 Lucent 研究者們發現， Cu_6Sn_5 的 IMC 層會有一種往面錫層擠靠的趨勢，因而容易迫使純錫層生鬚(見圖 34)。但鍍面的 Ni_3Sn_4 的 IMC 層，卻呈現往底鍍層進逼的行為，因而較不易生鬚，然而老化過久者還是無法阻止生鬚。

有時 Tin Whiskers 會出現各種不同的形狀，如 Filament, Nodule, Column, Needle, 或 Mound(丘狀)等(見 27 圖)，嚴重時將會造成短路的問題。通常電鍍光亮錫時(硫酸亞錫)，最容易發生錫鬚而且還會不斷生長，至於霧面錫(Matte Tin, 或稱 Satin Bright 緞面錫)之結晶較為粗大及穩定，而厚度又不超過 $10\ \mu\text{m}$ 時，其發生的機會將大為減少，也較易達成平衡而不至繼續生長。目前解決方案還不多，可將完工的鍍錫層另在 170°C 高溫中回火(Annealing)1 小時，多半可使症狀消除。不過此法卻也會使 IMC 長的更快，其質也並非良好的對策。

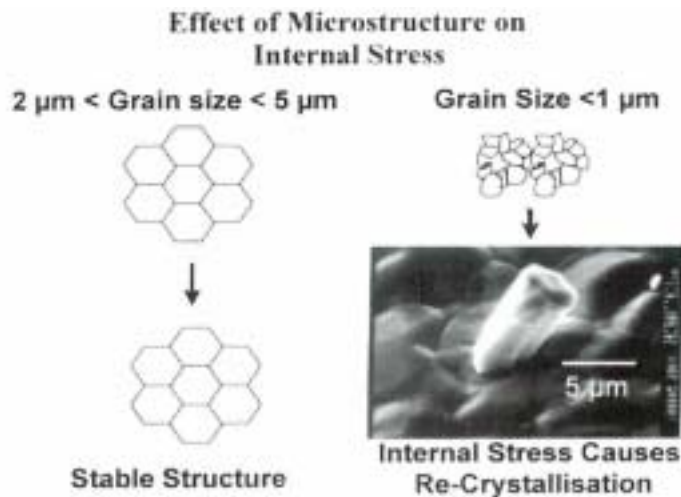


圖 30 左二圖說明當晶粒的尺碼(Grain Size)介於 2-5 微米之間時，則結構較穩定生鬚現象較少。但當右圖中之粒度縮小到 $1\ \mu\text{m}$ 以下時，其結構中之內應力將開始累計，而使得生鬚的潛力大為增加。此種內應力的彼此擠壓下，會出現再結晶的效應。進而逐漸發生錫鬚。

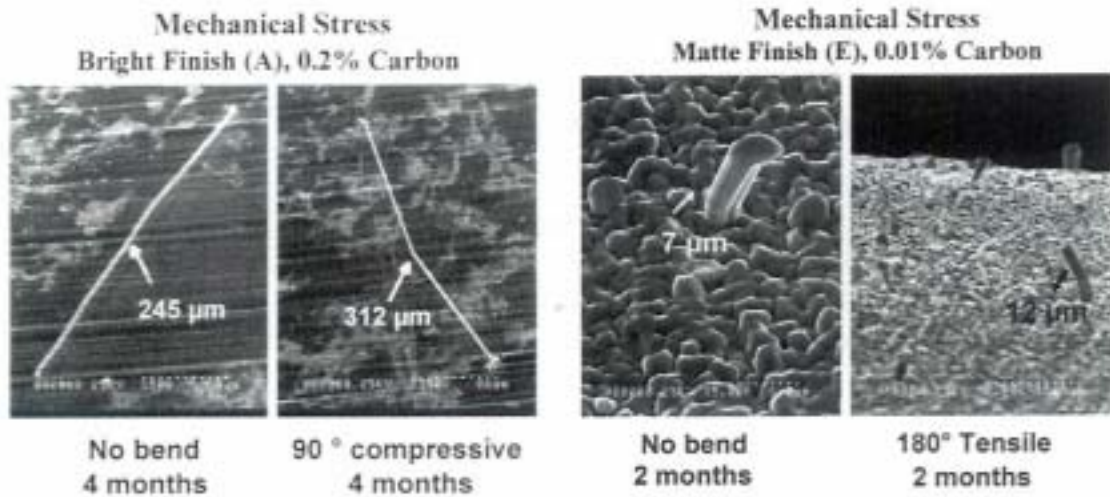


圖 31. 左二圖光亮鍍錫之生鬚，未受外應力者四個月可長到 245 μm ，受到外來壓縮應力者四個月竟長到 312 μm 之多。右二圖為霧面鍍錫之生鬚，未受外力者兩個月長到 7 μm ，受到拉伸應力(Tensile Stress)者兩個月後亦長到 12 μm ，以上皆為 Lucent Tech 近來的研究。

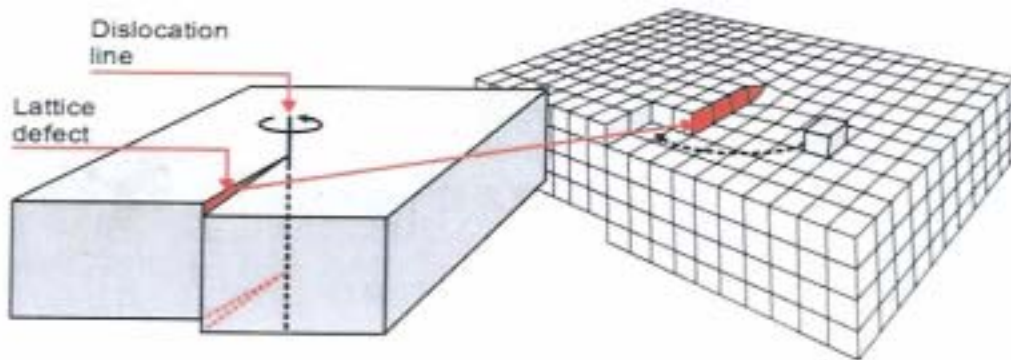


圖 32. 電鍍錫過程中其錫原子沉積的表面，若已呈現螺旋型的差排(Screw Dislocation)者，於是新登陸的錫原子就只能按差排線的方向著落再有缺陷的結晶格子上，此種潛在性的內應力，就成錫鬚的主因了。

7.7.3 愈厚愈老化愈生鬚

純錫鍍層愈厚時，有機物雜愈多，內在壓縮應力愈大，當然就愈容易生鬚。Lucent Tech 公司 2002 年在 APEX 的論文中，曾宣稱在鍍純錫現場的過程中，即可同時測到內應力，並發現愈厚愈糟。從前文中可知凡介面間產生 Cu_6Sn_5 不均勻性的 IMC 層，且又出現往面錫層推進的現象者，當然一定是會生鬚。不過若面錫表層已累積了氧化錫層(SnO/SnO_2)時，幾可阻止錫鬚的冒出。然而一旦尚存在純錫的破綻處，則一定會自該處破土而出！(見圖 34)

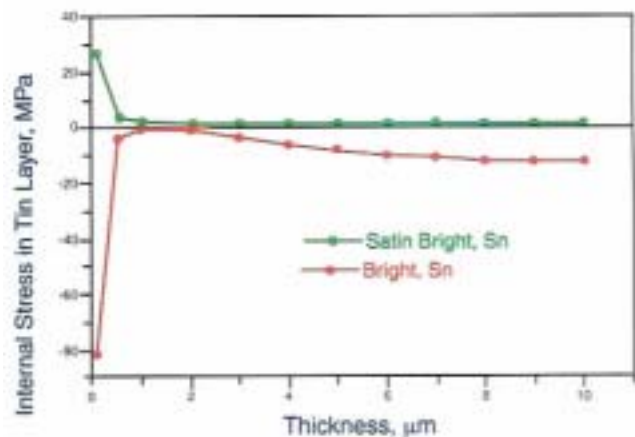


圖 33. 此為電鍍純錫其現場立即監測內應力所得之結果，明顯可看到當光澤錫的厚度愈厚時，其壓縮應力(即內應力)也愈大。至於鍍面半光澤錫雖在電鍍的當時未見內應力，但老化後仍難逃厄運。

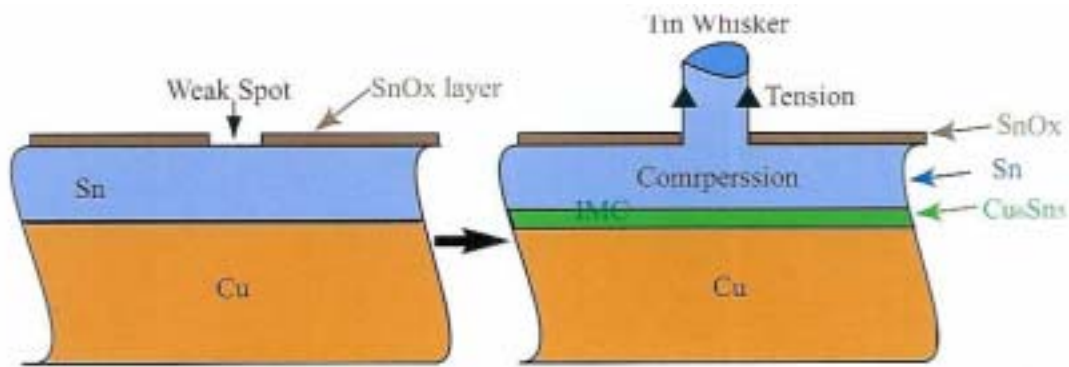


圖 34. 銅面直接鍍純錫時，老化中將會產生 Cu_6Sn_5 的 IMC。此 IMC 層會往面錫層產生一種擠靠的作用，進而逼迫純錫層擠出錫鬚。且只會從表面無 SnO 薄膜的缺口處不斷長出。(此圖取材自 Dr. John Lau 之講義)

為了預測純錫層是否會生鬚的問題，歐美日三方業者正在研究可能模擬(Simulation，大陸譯為「仿真」，比直譯更為貼切)的方法，如高溫高濕的加速老化(60℃，93%RH，美 NEMI 規定 1008 小時不許生鬚)，或溫度循環試驗(-55℃ 到 85℃，共 1000 次不可生鬚)等。至於正常環境的自然老化，則目前尚未訂定出最適宜的對比做法與允收標準。

總計文獻中各種之事實發現與原因追究，可將錫鬚生長的機理(Mechanism)整理如下，以供讀者參考：

鍍錫層本身出現內應力(Inner Stress 亦即殘餘應力 Residue Stress)者，將造成原子間彼此排擠壓迫，進而持續性的推出一個單晶，以減除所存在的壓力。**通常光亮鍍錫要比霧狀鍍錫更易生鬚。**

此內應力的成因可能是鍍層形成時錫原子的差排(Dislocation 見前圖 32)，有機物的共鍍，晶粒尺碼的過度差異，等所引發再結晶以釋放原有的應力的行為。**且晶粒愈小愈易生鬚。**

甚至外來的機械應力，尤其是壓縮性應力，也會造成錫鬚。

銅面直接鍍錫者，當介面所形成 Cu_6Sn_5 的 IMC 之際，將對面錫造成壓力，也會將錫鬚不斷擠出去。而且 IMC 的形成愈不均勻愈為老化時，則愈容易生鬚。

加鍍底鍍後，原本壓縮性內應力與 Cu_6Sn_5 擠壓等原因雖已消除，但老化太久仍會生鬚。至於其他原因則仍尚待繼續研究。

八、結論

無鉛錒料不但要來而且還會來的很快，台灣與大陸目前已成全球電子產品代工生產的基地，兩地雖然尚存在著產品難易的市場區隔，但無鉛焊接種種苦難的進逼，則並無輕重緩急之分。在"客戶永遠是對的！"(Customer is always right！)生意原則之下：出錢者老大的態勢，再加上歐美客戶先天優越的心理因素；關鍵時刻黃皮膚的代工者，想要據理力爭挽回頹勢，其成功機會豈非緣木求魚麵杖吹火呼？

好在一般讀書不多的歐美洋客，只是在英文表達方面確實高明外，至於無鉛焊接之全新製程，不但基本知識涉及甚少，深入之技術與原理者付之闕如，實務經驗方面當然更是不知所云。然而其於拒收時高姿態的嘴臉，與其膚淺固執之認定，確實令人難以消受。飽經洋氣之餘還須小心陪侍，希望能在高抬貴手下順利出貨換回銀子。此時，除了機智、涵養，與禮貌外，業者對於焊接

基本原理的學習，對於無鉛焊接整體的熟稔，對於前人已獲得各種寶貴經驗的借鏡，在在都必須要及時努力與認真掌握，以 Knowledge is power 的態度來因應 2006 即將全而展開的無鉛焊接！I

九、參考資料

1. Impacts of Lead-free soldering on HDI ; Dr. John Lau's Workshop at Shenzhen (Sept4-5, 2003)
2. Environment Friendly Electronics : Lead-Free Technology ; by Jennie Hwang ; Electrochemical Publication(2001)
3. Electronics Manufacturing with Lead Free, Halogen Free, and Conductive Adhesive Materials, by John Lau, C.P. Wong, Ning-Cheng Lee and Ricky Lee ; McGraw Hill (2003)
4. Reflow Soldering Process and Troubleshooting ; by Ning-Cheng Lee ; Newnes 2001.
5. Round Robin testing and Analysis, IPC-SPVC-WP-006(July 2003).
6. Five Steps to Successful Lead-Free Soldering, Circuits Assembly (Apr.-Aug. 2001)
7. New Avenues for Wave Soldering and Lead-Free Conversion, by M. Theriault and A. Rahn ; Circuits Assembly ; Apr. 2002.
8. Are Lead-Free Solder Joints Reliable ? by J.Sohn ; Circuit Assembly (June 2002)
9. New No-Lead Solder Paste and Reflow Technology ; J Raby and D. Heller ; Circuits Assembly ; Mar 2002.
10. The Costs of Going Green ; by Dr. A Rae ; Circuits Assembly (July 2003).
11. Understand Whisker Phenomenon ; by Y. Zhang et al ; Lucent Tech ; IPC Apex 2002. Proceedings.
12. Step by step SMT Soldering ; by J.Hwang ; SMT Magazine, Aug1998.
13. the Evaluation of Tin Silver Bismuth and Tin Silver copper No Lead Solder Paste and Reflow Techniques ; by J. Raby and D. Heller ; The Board Authority, Apr.2002
14. Pb-Free Finishes for Lead Frame Packaging by Fw Wulfert and N.D. Vo(Motorola) ; On Board Technology Feb. 2003.
15. A Scientific Guide to Surface Mount Technology ; by C. Lea ; Electrochemical Publications ; 1998
16. Kinetic of Whisker Growth on Immersion Tin ; By Atotech Berlin, Oct.2002

十、附記

新興無鉛焊接的學術領域中，國際知名的研究者，學者，與新出版的經典書籍，多半是中國人的地盤，如劉漢誠博士(Dr. John Lau)李寧成博士(Dr. N.C. Lee)，黃桑希蘭博士(Dr. Jennie Hwang)，汪建平博士(Dr. C.P. Wong)，李世瑋博士(Dr. Ricky Lee)等，均為經驗豐富著作等身的現役專家，讀者們想要深入者，上列各類新書已成為必讀的課本，尚盼有心人不宜輕易錯過。