

印刷電路板材料與製程之環保趨勢

邱國展
工研院工業材料研究所
奈米混成有機材料計畫 研究員

摘要

近年來，由於全球環保意識的抬頭，因此電子材料正進行一場綠色環保大革命。而印刷電路板是所有電子產品不可或缺的主要部分，其提供電子零組件在安裝與互連時的主要支撐載體，而廣泛應用於資訊、通訊、家電、航空、太空、交通、工業儀器及自動化設備等領域，其整個的發展與電子產品有著密不可分的關係。無論無鹵、無鉛、無銻甚至無鹵無磷環保材料，已成為未來印刷電路板材料及製程演進的必然趨勢。基於上述基板材料特性及製程需求，引入自組裝奈米材料技術，預期可開發出新穎的材料，突破目前系統設計上的瓶頸。除了新材料開發之外，尋找並開發新的PCB製程，以降低目前印刷電路板材料的使用極限；並建立一套可靠的風險評估標準，以作為電子材料設計開發的準則。

關鍵詞

印刷電路板(Printed Circuit Board; PCB)；無鹵(Halogen-Free)；無鉛(Lead-Free)；無鹵無磷(Halogen-Free Phosphorus-Free)；奈米材料(Nano Materials)

前言

保護居住環境已是所有文明國家的共識，其中以歐盟國家最為積極，其推動方式首先從立法著手。雖然歐盟國家都有各自的環保規章，例如德國推行的藍天使標準(Blue Angel Standard)及瑞典的TCO 99標準等；但以歐盟所制定之電器及電子設備廢棄物處理草案(Waste

Electrical and Electronic Equipment, WEEE)，最被重視且視為各個環保法規制定的圭臬，該草案對於整個印刷電路板產業造成相當程度的影響，尤其是「無鉛製程」及「環保印刷電路板材料」兩者受到影響最大。由於鉛對於人體危害性極大，預期各國將立法禁止使用。對於電子工業組裝之銲接(Soldering)與印刷電路板之電鍍錫鉛及熱噴錫鉛，均將

因應無鉛政策而有所變革。雖然，關於環保印刷電路板材料取代品問題仍有些許爭議，但各國仍默默地持續開發新一代環保產品來因應此一時代洪流。在此WEEE草案中，預計即將禁止使用的成份及材料整理於表一中；而WEEE草案中，所涵蓋的電器及電子產品種類，也是對未來產業即將造成衝擊的部分，整理於表二中。

印刷電路板是所有電子產品不可或缺的主要部分，其提供電子零組件在安裝與互連時的主要支撐載體，而廣泛應用於資訊、通訊、家電、航空、太空、交通、工業儀器及自動化設備等領域，其整個的發展與電子產品有著密不可分的關係。然而，為了因應全世界不可抗拒之環保趨勢，因此對於環境衝擊的課題在印刷電路板工業也越來越受重視。其中所產生的問題包含氟氯碳化合物(Chlorofluorocarbons, CFC)被指為破壞臭氧層(Ozone Layer)的元兇，造成全世界的溫室效應提高、氣候異常；鉛錫成份中含有鉛，會引起重金屬污染；光阻劑

(Photoresist)中的溶劑和清洗製程中的洗液，會造成化學溶劑的污染；鹵素型難燃劑的使用，造成電子廢棄物燃燒過程中，可能釋放出致癌的毒性氣體等問題。為了因應環保問題對於電子產業所造成的衝擊，因此世界各大原料商及基板廠商針對此一嚴肅問題，無論是基於環保或商業考量的前提下，無不制定本身的環保政策及積極開發各類型新一代的環保電子產品，來因應這波不可阻擋的世界潮流。綜合言之，各國對於環保課題主要根據下列幾項原則來加以規劃執行：(1)減少原材料及能源的使用、(2)減少廢棄物的產生、(3)利用清潔的技術及(4)回收和再利用化學品及有生命週期之設備。

環保型材料趨勢

於2002年4月8日所召開的歐盟會議二讀會中，通過WEEE·RoHS修正案，對廢棄家電回收及有害物質使用有明確

表一 WEEE草案預計禁止使用的成份及材料

Components and Materials
1. Lead (except lead in cathode ray tubes)
2. Mercury
3. Hexavalent Chromium
4. Cadmium
5. Polychlorinated biphenyls
6. Halogenated flame retardants
7. Radioactive substances
8. Asbestos
9. Beryllium (except alloys where the beryllium content does not exceed two percent of the overall weight of the alloy)

表二 WEEE草案所包含之電器及電子設備範圍

Categories
1. Large household appliances
2. Small household appliances
3. IT equipment & Telecommunication -Equipment
4. Consumer equipment
5. Lighting equipment
6. Electric and electronic tools
7. Toys
8. Medical equipment systems(with the exception of all implanted and infected products)
9. Monitoring and control instruments
10. Automatic dispensers

的規範。該規定針對2006年1月以後所販賣的所有新產品為對象，將對家電等相關零件部份造成很大的影響。特別是在溴系耐燃劑方面，目前危險度評價(Risk Assessment)結果明確顯示，PBB (Poly-brominated Biphenyls)及PBDE (Poly-brominated Diphenyl Ethers)二種物質將被列為限制物質。在歐盟的危險度評量中，PBT三條件都具備的物質（難分解性(P)、生物體內蓄積性(B)、慢性毒性(T)），禁止使用的共識將被確立；而溴系耐燃劑中，十倍(Deca)BDE及TBBPA是不具有蓄積性與毒性，因此目前還在等待危險度評價的最終結果。

對於應用於高功能性印刷電路板上環氧樹脂之特性要求，其中相當重要的是須具有耐燃的性能，如UL-94防火測試需達V-0的規定。耐燃性環氧樹脂基板材料可將耐燃添加劑以物理摻合(Blending)方式，或是將耐燃性環氧化合物(Epoxy)或耐燃性硬化劑(Curing Agent)利用化學反應方式導入環氧樹脂材料結構體中製得。一般而言，採用摻合型的耐燃劑，雖加工容易及成本較低，但其與基材間僅為物理作用力，要考慮相容性問題，且耐燃劑容易遷移後流失，所以需要較高的添加量，對材料本身性質的影響較大且會污染PCB後段製程；而反應型耐燃劑與基材間為化學鍵結，具有較持久的耐熱性質及較佳的難燃效果。雖製備成本較摻合型高，但所需添加量遠較摻合型為低，是近年來主要研究重點。

隨著電子、通訊及資訊等產業的蓬勃發展，環保型印刷電路板材料所扮演的角色益形重要。為了因應整個無鉛製程所需的耐熱性並兼顧防火安全性之前提下，因此各國積極地投入研究開發無

鹵材料(Halogen-Free Materials)，甚至無磷材料(Phosphorus-Free Materials)。一般而言，目前雖然此類型環保印刷電路板材料以整體營業額來看，只佔7~8%的營業額，但未來的需求性將逐漸增加，成為下一世代的明星產品，儼然不可檔的世界潮流。

環保型無鹵基板材料開發

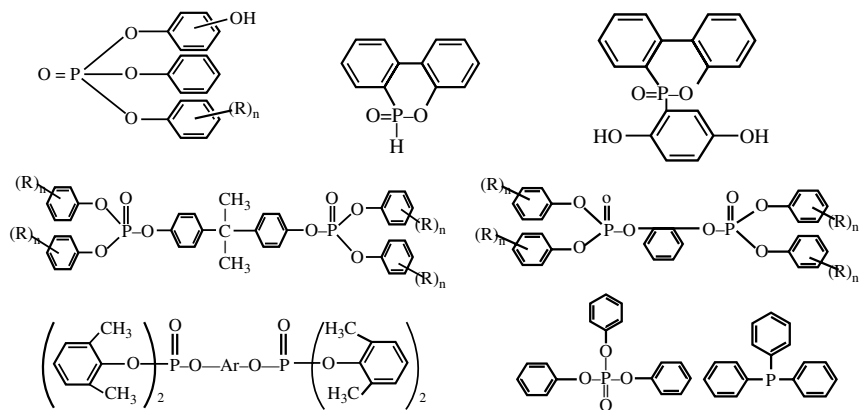
在無鹵型材料的開發歷史中，世界各大廠商開始尋找開發鹵素材料的替代品。在目前全世界之環保型印刷電路板材料開發及商品中，有機耐燃劑方面主要集中在磷系及氮系化合物；而無機耐燃劑方面則主要為氫氧化金屬及氧化金屬化合物等。這些耐燃化合物可單獨使用或者是互相搭配來當作耐燃劑，經大致整理列於表三。關於磷系耐燃劑之作用，早期認為只與材料中之磷含量有關，與耐燃劑存在於高分子的方式和種類沒有太大的關係。但後來的研究發現，磷系耐燃劑的阻燃功效不僅與耐燃劑存在於高分子的方式有密切關係，耐燃劑本身及高分子之結構亦有極大的影響。目前已被開發的磷系耐燃劑很多，其結構如圖一及圖二所示。而表四及表五分別列出幾種有機磷化合物耐燃劑的性質與用途。

就目前技術及法規來講，大部分產品主要集中於磷系改質材料上，例如Toshiba採用磷系酚醛樹脂當作硬化劑或使用RDP(Resorcinol Diphenyl Phosphate)當作改質劑再搭配無機金屬氫氧化合物及紅磷當作耐燃劑、Hoechst Aktiengesellschaft使用小分量磷酸脂類當作改質劑、Sumitomo使用磷酸脂類或Dihydrooxaphosphenantrhrene來改質環氧樹脂、Mitsubishi也使用磷酸脂類來改質環氧樹脂、

Matsushita使用DOPO、DOPO-HQ當作改質劑及Siemens使用Propanephosphonic acid anhydride來改質環氧樹脂等。其中改質的技術包含添加及反應兩種形式，而以反應型改質劑所獲得的材料特性較佳，且較不會有析出的問題造成後段PCB製程的污染。而這些商品的組成中，都需再搭配一些無機填充劑，例如雲母(Mica)、黏土(Clay)、硼酸鋅(Zinc Borate)及氫氧化金屬(Metal Hydroxides)等物質，以確保材料具有UL 94-V0的耐燃特性。然而，這些替代品的開發，除了特性希望能與FR-4相當外，成本也是一大考量重點。基於保護地球生態而言，初期環保基板的成本比FR-4高約20% 仍是可接受的範圍。就目前而言，另一個研發中最被關心的問題在於它們是否能在既有的製程下運作。而在PCB業界的製程中，所需考慮的因素包含電鍍性(Platability)、鑽

孔對位(Drilling Aspects)及化學相容性(Chemistry Compatibility)等問題。這些問題將牽涉到在測試及品質管制的過程中，其時間及成本是否增加，是未來環保印刷電路板材料是否迅速普遍化的關鍵點。常見環保型材料及產品之應用範圍整理於表六中。

目前最常被使用之新型非溴系耐燃系統主要為有機磷系耐燃劑，其中包含個別性質、主要供應商及應用特徵整理於表四中；而無機磷系耐燃劑只是添加



資料來源：日本IC構裝聯盟，第八回論文集

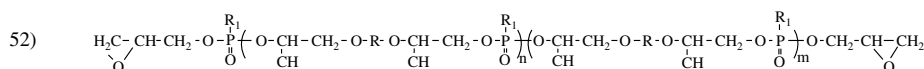
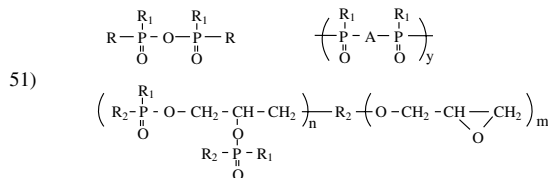
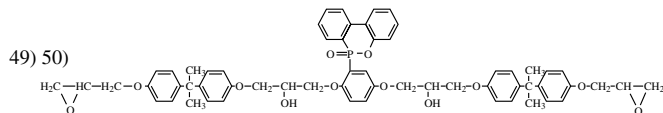
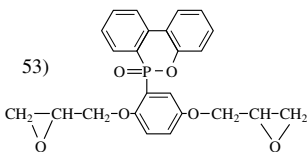
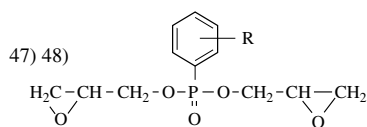
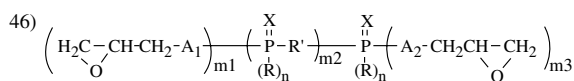
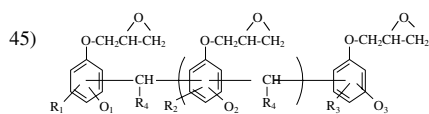
表三 有機及無機物當作難燃劑一覽表

Phosphorus types	Organics-phosphates	Phosphorus is toxic when burned. 30% more expensive for chemical supplier to produce high water absorption = lower electric properties
	Inorganics-red phosphorus	
Nitrogen types	Organic-melamine cyanurate	Poorer flame retardation High dosage required 40-50% by weight
Metal hydrate types	Inorganic-alumina	Poorer flame retardation High dosage required 40-50% by weight
Metal oxide types	Inorganic-Antimony trioxide	Antimony is a carcinogen Poorer retardation High dosage required
	Antimony pentoxide Antimony hydroxide	
High carbon/hydrogen ratio resins Sometimes called high carbon ring density polymers	Some biphenyl types Some naphthalene types	Good flame retardation Very high cost High dosage required Completely different polymer Chemistry not compatible with existing Laminate manufacturing procedures

▲圖一 磷系化合物

於系統中，且需添加大量耐燃劑才能達到UL 94-V0程度，故對於基材特性的降低、製程的污染及生態環境的破壞皆比有機磷系來得嚴重。因此，反應型有機磷系耐燃劑是目前開發中的主要思考方向，但在製造的過程中，磷化合物相較於溴化合物而言，其穩定性較差。再者，磷化合物除了本身之吸水率會隨著添加量增加而增加外，其未來最終處理含磷廢棄物仍可能會對地球水生環境造成危害，故對於含磷類的材料研發過程中，需特別注意其對環境的潛在危害性。因此，下一代環保型印刷電路板材料開發將會從目前含磷系統更進一步往無鹵無磷的方向開發演進。

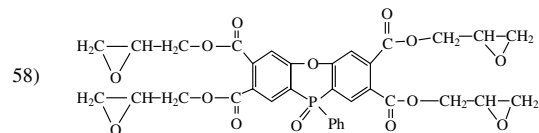
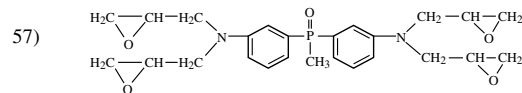
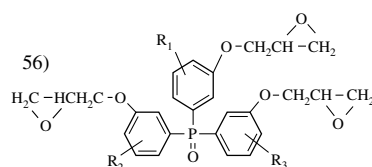
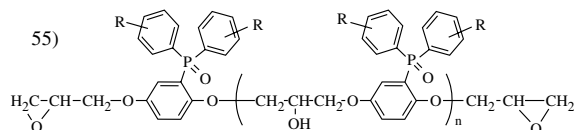
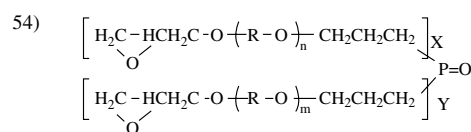
▼圖二 磷系環氧樹脂



資料來源：日本IC構裝聯盟，第八回論文集

環保型無鹵無磷基板材料
開發

未來新型無鹵無磷材料的開發將會往氮系、矽系或碳系化合物發展，雖然就耐燃特性而言，磷系化合物確實比氮系、矽系或碳系化合物效果為佳，但單獨使用仍無法達到UL 94-V0的程度，必需搭配無機化合物使用才行。因此，為了符合未來保護地球生存環境及法規規範的需求，新型耐燃材料的選擇將會以含氮或含矽結構化合物為主，其中分子架構主要為芳香族結構，因為其耐燃性比脂肪族結構來得優異，再配合新開發合成技術製造出新型環保耐燃樹脂。再者，另一方面必須針對無機化合物進行



探討，開發出有別於傳統的無機添加劑之合成及改質技術。例如無機物奈米化、無機物有機化及有機無機混成等相關技術來提昇個別的耐熱性和耐燃性，以因應未來無鉛製程的需求。世界主要基板材料大廠幾乎都已具備無鹵材料的能力，而目前也漸漸地往無鹵無磷的方向研發。然而，在基板材

表四 有機磷化合物難燃劑的種類與性質

化合物學名	主要供應者	性質	應用特徵
1. Triphenylphosphate (TPP)	Daihachi Kagaku, Ajinomoto Fine Techno., Akzo Kashima , Others	White flake solid MP:48~49°C SG:1.185 BP:370°C FP:220°C	Flame retardancy, water and Oil resistance, Low volatility. Flame retardant and plasticizer for phenol resin multilayered board, and engineering plastics. Used in Coating
2. Tricresylphosphate (TCP)	Daihachi Kagaku Ajinomoto Fine Techno., Akzo Kashima Others	Phosphorus content:8.7% MP:-35°C FP:234°C Viscosity:58CP SG:1.07	Used for improving of heat resistance and electrical insurance and flame retardancy of PVC. Plasticizer for phenol resins, epoxy resins and for a variety of engineering plastics.
3. Resorcinol bis (diphenyl) phosphate	Daihachi Kagaku Akzo Kashima Others	Pale yellow Viscosity:630CP SG:1.303 FP:300°C	Aromatic phosphate ester oligomers, used for PPE,ABS and PET resins. Low volatility, high heat resistance, suitable for engineering plastics.
4. Aromatic phosphate esters	Daihachi Kagaku	Pale yellow liquid SG:1.16 MP:-15°C Viscosity:1,500CP FP:256°C	Excellent chemical resistance, insurance, and styrene resistance. Used for thermosetting resins such as phenol resins, epoxy resins, and urethane resins, and many engineering plastics.
5. Tris(chloroethyl) phosphate	Daihachi Kagaku Akzo Kashima	SG:1.428 MP:-20°C FP:222°C IP:285°C Viscosity:35CP	Chlorine content: 36.7%, Phosphorus content:10.8%,high flame retardancy. Inexpensive, and used widely for polyurethane, PET, PVC, epoxy, phenol PVAC, and cellulose.
6. Tris(chloropropyl) phosphate	Daihachi Kagaku Akzo Kashima Nihon Yushi	Phosphorus content:9.5% Halogen content:32% SG:1.293 FP:210°C Viscosity:70CP	Low volatility, high chemical and heat resistance. Used for PVC, urethane foam, PET, and epoxy resin.
7. Aromatic condensed phosphoric acids, ammonium, amide	Daihachi Kagaku	Phosphorus content:8.0~10.6% Viscosity:500~4,500CP FP:302~340°C	Excellent heat resistance, suitable for engineering plastics. Chemical resistance, high insulation.
8. Polyphosphate ammonium, amide	Sumitomo Chemical Taihei Sangyo	-	Used for plastics, adhesives, laminated boards, and papers.
9. Red phosphorus	Rin Kagaku Nihon Kagaku Suzuhiro Kagaku Tosoh	Red phosphorus content>75% Average diameter: 10~15 μmeter SG:2.0~2.1 FP:>300°C	Excellent flame retardancy at concentration of 1~10%. Used widely both for thermosetting and thermoplastic resins. Used for electrical appliances, wire/cables and sealing Materials.
10. Ammonium polyphosphate (APP)	Sumitomo Chemical, Taihei Sangyo, Chisso, Mitsui Chemical Fine	-	Used as a non-halogen flame retardant chemical for thermoplastic resins and engineering plastics.

MP: melting point, SG: specific gravity, BP: boiling point, FP: flash point, IP: ignition point.

資料來源：Japanese R&D Trend Analysis, KRI, March 2001。

料開發方面，各廠商採取的策略巧妙不同，例如Hitachi使用氮系之Melamine Cyanurate當作耐燃劑；Mitsui使用Bis(3-ethyl-5-methyl-maleimidophenyl)methane和polyethersulfone當作耐燃劑使用；工研院材料所也自行設計合成氮系結構之耐燃改質劑來改質環氧樹脂等方法。但其中整體的組成配方需要搭配特殊合成、改質或細微化的無機化合物，如此才能符合UL 94-V0之規格要求。

無鹵無磷基板材料開發設計除了考慮原料成分問題外，也需針對PCB後段製程參數之變動進行思考，例如無鉛鉛錫材料的替代合金物質。而目前從文獻

中蒐集到無鹵無磷基板材料的資料相當少，且由於整體法律規範未臻完善，因此市場產品需求未具急迫性。話雖如此，無鹵無磷基板材料未來幾年將會迅速崛起，成為環保課題之產品決勝關鍵。

固態模封材料(Epoxy Molding Compound, EMC)

就模封(Molding)製程技術看，1999年迴錫(Solder Reflow)溫度最高為245°C，2000年已提升到280°C，因此對EMC中的環氧樹脂的要求也由雙苯酚型

表五 有機磷化合物難燃劑應用於各種塑膠表

化合物學名	熱塑性塑膠										熱固性塑膠			其他				
	ASB	Polystyrene	Polypropylene	Polyethylene	Polycarbonate	PC/ABS	Polyamide	Polyester	Polyvinylchloride	Expandable polystyrene	Expandable polyurethane	Epoxy resin	Unsaturated polyester	Phenol resin	Elastomer	Adhesives, paints	Fiber	Wood
Triphenylphosphate	○	○			○	○	○	○	○		○	○		○		○		
Tricresylphosphate									○		○	○		○	○	○	○	
Trixylenylphosphate									○		○	○		○	○	○	○	
Trimethylphosphaeate																		
Triethylphosphate											○							
Cresyldiphenylphosphate									○		○	○		○	○	○		
2-Ethylhexylphosphate		○	○										○	○	○	○		
Triarylphosphate		○	○		○	○			○		○	○		○	○	○	○	
Other aromatic condensed phosphate esters		○	○						○			○	○	○				
Aromatic condensed phosphate esters		○			○	○	○	○	○		○	○	○	○			○	
Tridichloropropylphosphate		○							○		○	○		○				
Tris α-chloropropylphosphate		○							○		○	○		○		○	○	
Other chlorinated phosphate esters		○							○		○	○		○		○		
Chlorinated condensed phosphate esters		○									○	○	○	○	○	○		○
Polyphosphate ammonium/amide			○	○											○		○	
Other polyphosphates																	○	○
Red phosphorus	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○	○			

資料來源：Japanese R&D Trend Analysis, KRI, March 2001。

(Biphenyl Type)環氧樹脂改為高Tg型樹脂，熱膨脹係數要求也逐漸下降。模封後的厚度亦逐漸下降，預計到2010年構裝後厚度將下降到0.2-0.5mm，同時也必須是完全為環保性產品。表七列出模封製程中技術發展及材料特性需求之趨勢。

目前EMC技術發展趨勢朝向低應力、抗龜裂、高耐熱性、無鹵素等方向發展，在做法上主要有以下幾個重點：

(1) Silica含量提高：Silica與矽晶圓具有相同的材質，提高Silica含量，對縮短EMC與晶片間之熱膨脹係數差距非常

有幫助。

(2) 環氧樹脂種類/組成變化：改變環氧樹脂的種類，如導入Naphthalene或Biphenyl骨幹，有助於提昇Silica含量；導入聚醯亞胺可提升產品的耐熱性。

(3) 降低存放時的吸濕性：一般從環氧樹脂結構及組成加以改善。

(4) 機械強度提昇：目前多從產品的Tg方面著手，但必須考量適宜的溫度範圍，否則太高的Tg將會增加molding的困難度。

(5) 環保產品開發：目前多從含磷之替代品或研發新的耐燃機制著手。

表六 環保型材料和產品之運用範圍

Product	Commercial halogen-free material +available (+)available for some applications -not available	Price of product Compared to BFR containing material -about the same >more expensive >>more than twice as expensive	Commercial halogen-free product +available (+)available for some applications -not available
Epoxy based laminates for printed circuit boards	+	>>	+
Phenolic/paper based laminates for printed circuit boards	+	-	+
Housing of electronics	+	>	+
Electronic component encapsulates	(+)	>	(+)
Components of PBT/PET	-		-
Components of polyamide	+	-	+
Wall sockets and mounting boxes	+	>	+
Rubber cables	(+)	>	(+)
Other cables	+	>	+
Sockets for incandescent and fluorescent lamps	+	>	+
Insulation of cold-storage plants, freezing rooms, etc.	+	-	(+)
Insulation of foundation, ground deck, parking deck, etc.	+	-	+
Protective clothing	+	Variable	+
Furniture textiles	+	Variable	+
Furniture Foams	+	-	+

Source: "Brominated Flame Retardants, Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives" June 1999 Page 188. Danish Environmental Protection Agency

目前NEC已開發出具有耐燃及可自熄性(Self-extinguishing)之新型環氧樹脂封裝材料，此型EMC材料不含鹵素及磷化合物等可能之危害添加劑，因此對於環境將不會造成污染。此自熄性EMC係由芳香族類環氧樹脂和酚系硬化劑組合而成，兩者在化學結構主鏈上均有特殊的芳香族結構，因此可大幅提昇新EMC的耐熱性質。至於耐燃部分，在不添加鹵素及磷化合物等耐燃劑，藉由燃燒時會在樹脂表面形成一層發泡層(Form Layer)，延緩氧氣的穿透及熱量的傳遞來達到極佳的耐燃效果。

無鉛錒錫製程開發現況

無鉛錒錫材料的替代合金物質也是目前相當熱門的研究課題。而目前開發

問世的無鉛錒錫合金，其熔點都比傳統的錒鉛錒錫還高，這將會對印刷電路板材料及其附屬元件構成重大的影響。如果在單獨改變使用無鉛錒錫合金的話，這將會傷害及降低基板的可靠度，故在此同時，印刷電路板業者必須確認所生產的基板材料，可承受得住多道高溫回流的製程考驗。然而對於錒錫溫度較高之問題，印刷電路板材料必須注意之關鍵點：(a)Z軸膨脹(Z-axis Expansion)和(b)裂解(Decomposition)的問題。因為較高的錒錫溫度將導致較大的Z軸膨脹，而這可能會影響通孔的可靠度(Through Hole Reliability)。因此，必須開發High Tg的材料來防止此類問題的產生。

由於印刷電路板材料目前還是以環氧樹脂為主要原料，因此要提昇印刷電

表七 模封製程技術及材料特性需求

製程及材料項目		1999年	2000年	2005年	2010年
製程	迴焊(solder reflow)	最高溫度/°C	245	280	280
		樹脂型態	聯苯型	聯苯型	聯苯型
		Silica含量/wt%	85-90	85-95	85-95
		CTE/ppm/°C	7-15	6.5-10	6-10
	耐熱性	Tg/°C	120-170	120-170	150-200
	較低耐熱性	TCR(10-4cl/cms°C)	50-80	70-90	90-95
	Silica	Silica型態	熔融型silica 結晶型silica	熔融型silica Al-Nitride	熔融型silica Al-Nitride
		Silica含量/%	85-90	85-95	85-95
	耐燃劑	無鹵素	部分	部分	100%
		無銻	部分	部分	100%
	壓模技術	壓模系統	多plunger	多plunger	多plunger
		PKG厚度/mm	0.4-1.0	0.2-0.8	0.2-0.5
		PKG大小V/mm	40	40	40
		Molding cycle/sec	40-120	40-100	30-100
	TCP用樹脂	材料	液態環氧樹脂	液態環氧樹脂 聚醯亞胺	液態環氧樹脂 聚醯亞胺
	FC用underfill樹脂	材料	液態環氧樹脂	液態環氧樹脂 聚醯亞胺	液態環氧樹脂 聚醯亞胺

資料來源：EIAJ，展望21世紀電子產業及構裝技術研討會

路板材料的耐熱性，就必須由改善環氧樹脂之耐熱性著手，其方法有下列幾種：

1. 多官能基環氧樹脂：此類是以具三個、四個或更多官能基的環氧樹脂取代傳統雙官能基環氧樹脂，或是使用多官能基性的硬化劑，藉由交聯程度的提高，來增加環氧樹脂的耐熱性質。但此類常會導致吸濕性的增加、電氣絕緣性的下降，因此須針對耐熱性和吸濕性間取得平衡。

2. 高T_g環氧樹脂：此類是將剛硬結構導入環氧樹脂結構中，例如Biphenyl、Naphthalene以及雙五雙烯環(Dicyclopentadiene, DCPD)。此類在具有耐熱性的同時，雖交聯密度低但因剛硬結構導致自由體積降低，加上疏水結構的加乘效果，亦可達到低吸濕性的效果。同時DCPD類環氧樹脂的粘度低，應用在封裝膜封材時可做到較高的填充比例。

3. 使用高功能性樹脂改質環氧樹脂：此類是以高功能性樹脂如BT (Bismaleimide Triazine)樹脂、氰酸酯樹脂(Cyanate Ester, CE)、聚醯亞胺(Polyimide)樹脂等改質環氧樹脂，所得之T_g普遍高於傳統環氧樹脂，對於尺寸安定性有很大的幫助，但價格昂貴，主要應用於特殊規格的基板材料上。

另外，在高錒錫溫度作業下，可能會造成高分子材料的裂解或斷鏈的問題產生，而這將使材料的特性變差，例如含水量增加、T_g點下降及介電性質變差等。除此之外，也將影響油墨、接著、註記及電鍍等品質管制。因此，目前錒錫開發的基本目標主要為具有低熔點的合金物質，

而在這方面的開發還沒有任何的專利發表，是一個值得投資開發及充滿商機的領域。現有無鉛錒錫的種類及應用整理於表八中。另外，美國NEMI (National Electronics Manufacturing Initiative)、NCMS(National Center for Manufacturing Sciences)及 ITRI (International Tin Research Institute)等三個組織建議使用的錒錫合金物質整理於表九中。除了無鉛錒錫新材料的開發外，例如：(1)以導電性接著劑替代錒接、(2)以熱壓及超音波打線替代錒接等方法來開發新製程，也是另外一種思考的方向。

結語

最近由於全球環保意識的抬頭，環保型產品已不再是口號或道德訴求而已，因此電子材料正進行一場綠色環保大革命。而印刷電路板材料也朝環保的方向設計開發，已是不可抗拒的趨勢。雖然是為了要減少列管有害化學物質的使用，以降低對於人類及環境的衝擊及

表八 現有無鉛錒錫的種類及應用

Solder	Melting point(°C)	Industry served	Company
SnAg	221-226	Automotive	Visteon (Ford)
SnAgBi	206-213	Military/Aerospace	Panasonic
		Consumer	Hitachi
SnAgBiCu	Not available	Military/Aerospace	Panasonic
SnAgBiCuGe		Consumer	Sony
SnAgBiX	206-213	Consumer	Panasonic
SnAgCu	217	Automotive	Panasonic
		Telecommunications	Nokia
			Nortel
			Panasonic
			Toshiba
SnBi	138	Consumer	Panasonic
SnCu	227	Consumer	Panasonic
		Telecommunications	Nortel
SnZn	198.5	Consumer	NEC
			Panasonic Toshiba

表九 不同組織建議使用之無鉛錒錫合金物質

Organization	Solder
NEMI	Sn0.7Cu Sn3.5Ag SnAgCu
NCMS	Sn3.5Ag Sn58Bi Sn3.0Ag2.0Bi SnAgCuSb(CASTIN) Sn3.4Ag4.8Bi Sn2.0In2.8Ag(Indalloy) Sn3.5Ag0.5Cu1.0Zn
ITRI	SnAgCu Sn2.5Ag0.8Cu0.5Sb(CASTIN) Sn0.7Cu Sn3.5Ag SnBiAg SnBiZn

危害，但期間的轉變並不是表面所見到的那麼單純，這不只是一場單一的置換，然而必須尋找更多種類的化合物互相搭配、群策群力，才能達到真正的需求。

目前環保材料開發的過程中，我們必須認真面對下列幾個問題並尋求突破瓶頸，才算真正成功地開發出與大地環境能夠和諧共存的新一代綠色環保材料。

(1) 此環保材料對於人類及環境是否較不具毒性或危害性？

(2) 目前開發出來的無鉛錒錫具有較高的熔點，印刷電路板材料被迫必須往高T_g發展，而其中組裝的元件是否能承受得住較高的加工溫度，也是一大問題？

(3) 大部分無鉛錒錫的產品皆為三至四種金屬元素所組成的合金，是否有一定的再現性？

無論無鹵、無鉛、無銻甚至無鹵無磷環保材料，已成為未來印刷電路板材料及製程演進的必然趨勢。基於上述基

板材料特性及製程需求，引入自組裝奈米材料技術，預期可開發出新穎的材料，突破目前系統設計上的瓶頸。除了新材料開發之外，尋找並開發新的PCB製程，以降低目前印刷電路板材料的使用極限；並建立一套可靠的風險評估標準，以作為電子材料設計開發的準則。

由於奈米材料技術的蓬勃發展，已知大小介於1~100 nm範圍的材料，尺寸已接近光的波長，加上其具有大表面積的特殊效應，因此其表現的特性，例如熔點、磁性、光學、導熱、導電等特性往往不同於該物質在整體狀態時所表現的性質。而以有機材料為基材的印刷電路板材料搭配上無機材料，可視為是一種複合材料，當材料的分散粒徑大小在奈米範圍時，就稱為奈米複合材料，而奈米複合材料將是未來製備無鹵無磷材料值得努力的一個方向。

參考資料

1. "Eco-Technology 2000", Japanese Printed Circuit Association Show 2000, Japan.
2. Chris Jorgensen, "Dodging the Bromine Bullet" PC Fab, 56-58, August, 2000.
3. Mark Hutton and Debra Mann, "European PCB Industry Trends", PC Fab, 42-48, November, 1999.
4. "Brominated Flame Retardants, Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives", June 1999, p188. Danish Environment Protection Agency.
5. Draft proposal for a European Parliament and Council Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment, 2000.
6. Japanese R&D Trend Analysis, KRI, March 2001.
7. 日本IC構裝聯盟，第八回論文集。
8. L. Lewin, S. M. Atas and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymeric Materials", Plenum Press, New York (1975).
9. J. W. Lyons, "The Chemistry and uses of Fire Retardants", Wiley Interscience, New York (1970).
10. EIAJ, 展望21世紀電子產業及構裝技術研討會。