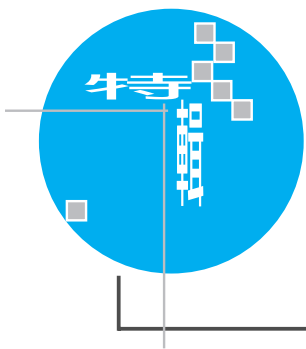




無鉛錒料簡介

◆陳信文

國立清華大學化學工程學系教授

一、前言

軟焊(Soldering)是以錒料(Solder)將上下母材連接的一項程序，在電子產業中應用廣泛。有別於硬焊(Brazing)與熔接(Welding)，軟焊的溫度通常較低。軟焊的溫度低於母材、但高於錒料之熔點。在軟焊的製程中，錒料首先被加熱熔融，進而潤溼(Wet)上下母材。隨後製程溫度逐漸降低，錒料隨之固化，錒料與母材潤溼的界面成為接合點，完成了上下母材的連接。波焊(Wave Soldering)與熔焊(Reflow Soldering)是主要的軟焊製程，鉛錒合金則是電子產業中最常見的錒料。依軟焊在電子產業中之應用，可分成晶片層次(Chip Level)與組件層次(Module Level)。前者如覆晶結合(Flip Chip Bonding)製程，後者則為各種電子組件錒在印刷電路板(Printed Circuit Board)上之組裝(Assembly)製程。

雖然鉛錒合金性質良好，在電子產業中應用廣泛，所須的助焊劑(flux)與相關的製程技術都非常成熟；但因鉛對人體健康存在著可能的威脅，因此有著很大的尋找替代鉛的「無鉛錒料(Lead-free Solder)」之呼聲。一般認為如果血液中鉛含量超過25mg/dl，人就會有鉛中毒之徵狀^[1]。美國在1991年已有眾議院之法案，對鉛額外徵稅，以進一步促使工業界尋找鉛的代用品^[2]。近年來無鉛錒料的研究，是非常熱門的課題^[3-6]。一旦無鉛錒料的開發成熟，鉛錒合金將有遭遇禁用的可能。基於永續經營及清潔生產之理念，與亟思鉛錒合金禁用後對現有製程的衝擊，所以必須對無鉛錒料之發展現況與未來有所瞭解。

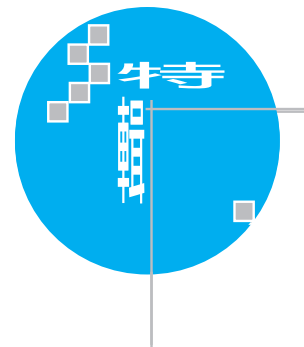
二、錒料特性需求與鉛錒合金簡介

錒料於製程中熔化，並將上下母材潤溼。因此錒料的熔點、與對母材的潤溼性，是錒料最重要之特性。錒料的熔點決定了軟焊製程溫度的高低。近來在薄型封裝(Thin Package)與球腳陣列封裝(Ball Grid Array)中常見的爆米花效應(Popcorn Effect)，除了可以藉封裝材與預處

理之改進予以控制外，軟焊溫度降低亦可以減少此危害。通常錒料為合金，所以若其合金組成不是恰好為共晶組成，其熔點將出現在一個溫度區間中。開始熔化的溫度為固相溫度(Solidus Temperature)，完全熔化的溫度為液相溫度(Liquidus Temperature)，固相點與液相點間則為固液相共存之二相區。二相區內之合金流動性差，而且缺乏機械強度，一般而言錒料二相區的溫度範圍愈窄愈佳。

熔融錒料與母材接觸其間，除了潤溼效應外，一般皆難以避免會有伴隨著界面反應之產生。其所展現的現象主要為母材的溶解(Substrate Dissolution)、與介面金屬相(Intermetallic)之生成。界面反應有助於界面之潤溼，但介面金屬相通常較硬較脆，會嚴重降低錒點的機械強度與疲勞性質，進而影響到接點的可靠度。所以錒料與母材的界面反應特性，是錒料所須瞭解之重要特性。界面反應在錒料凝固後，仍會持續進行，但因為溫度較低，所以速率明顯減緩。不過因為軟焊過程的時間較短，所以大部份的研究都集中在錒料凝固後與母材之反應，即固相—固相的反應^[7,8]，有關液相—固相反應的探討反而較少^[9,10]。其實焊接過程雖然短暫，但其反應激烈，且與製程操作參數直接相關，所以二者資料應同等重要。除此之外，錒料的導電性、導熱性、機械性質、熱疲勞性質、抗腐蝕性質與氧化特性，亦皆是須考慮之性質。

鉛錒合金作為錒料的使用，最早可追溯到西元前1350年^[3]。整體的錒料特性良好、價格便宜、相關製程與助焊劑發展成熟，是鉛錒錒料在電子工業應用上最大的優勢。鉛錒合金與常見的母材如銅、銅合金、鐵鎳合金潤溼性良好；錒與大部份的基材都會反應生成介面金屬相，鉛則不會^[7,10]。純鉛的熔點為327.5°C，純錒的熔點為232°C，共晶溫度183°C，所須的軟焊溫度與目前基板的耐熱溫度相當。鉛與錒二元合金無介面金屬相之生成，鉛有相當高的錒溶解度，在共晶溫度時溶解度最高為18.3wt%。相對的錒對鉛的溶解度則較低，最大溶解度僅有2.2%。鉛錒的共晶組成為Pb-



61.9wt%Sn^[11]，在工業使用上則普遍認定Pb-63wt%Sn為共晶組成。共晶與近共晶(Near-eutectic)鉛錫合金，Pb-63wt%Sn與Pb-60wt%Sn，是最常使用的鋁料。Pb-10wt%Sn與Pb-5wt%Sn鉛錫合金，因熔點較高，是常見的高溫鋁料。除此之外，上述的鉛錫合金亦常因特殊之目的，而有其它少量元素之添加。如添加銀以提昇機械強度，減緩鋁料對銀的溶入；添加鎳以提高抗疲勞性質…等。

三、無鉛鋁料的現況

無鉛鋁料目前皆處於開發與少量使用的階段，如表一所示^[6]各式各樣的無鉛鋁料正在被探討。具有潛力取代鉛錫合金的無鉛鋁料，在特性上需滿足下列之條件^[4-6]，以符合製程與使用上之需要：

1. 熔點與鉛錫合金相當，尤其是共晶的鉛錫合金。
2. 狹窄之固液二相區。
3. 與電子產品中常見的各種母材溼潤性良好。
4. 與電子產品中常見的各種母材無劇烈的界面反應
5. 與電子產品中常見的各種母材，如銅與Alloy 42，熱膨脹係數接近。
6. 熱傳性質良好。
7. 導電性質良好。
8. 合適的抗拉強度。
9. 良好的抗熱疲勞性質。
10. 良好的抗蠕變(creep)性質。
11. 良好的抗腐蝕性質。
12. 良好的抗氧化性質。
13. 與現存的助焊劑相容。
14. 容易被加工製成各種形式的鋁料，尤其是製成鋁膏(Solder Paste)形式時，須能保有足夠的儲存年限。
15. 在波焊製程中不會有太多鋁渣(Dross)之生成。
16. 無放射性。
17. 無毒。
18. 價格便宜。

以下分別對表一中最常被探討的無鉛鋁料作進一步之介紹：

Sn-Bi

錫鉍系統與鉛錫系統類似，僅有一個共晶反應，無介面金屬相之存在。共晶反應的溫度為139°C^[12,13]，共晶的組成為Sn-57wt%Bi^[13]。一般在工業界上以Sn-58wt%Bi為共晶合金，且曾被IBM實際應用在組裝上，因此被認為是極

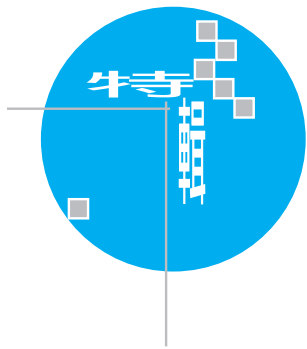
具潛力的合金。與其它無鉛鋁料比較，錫鉍合金價格便宜，與母材之溼潤性尚可。惟其溼潤性受到雜質之影響甚巨，僅0.0002%磷的存在，就會使溼潤性劣化。這對使用含磷之無電鍍鎳頗多之電子工業，是一項嚴重之缺陷。與錫鉛共晶鋁料比較，Sn-58wt%Bi合金之熔點較低，機械性質二者相倣^[14]，在組裝製程上是有利的條件。錫鉛共晶合金及Sn-58wt%Bi合金二種鋁料與金及銅的界面反應生成相相同，但是Sn-58wt%Bi合金有較低的溶解速度，與較慢的介面金屬相生成速率^[14]。與一般之金屬不同，鉍在固化時體積膨脹。雖然錫在固化時體積收縮，但不及鉍膨脹的量，所以Sn-58wt%Bi合金在固化時體積膨脹。

Sn-In

錫銲系統的共晶組成為In-49.1wt%Sn^[15]，但是工業中使用的合金組成為In-48wt%Sn。其共晶溫度非常低，僅120°C^[15]，常被用在階段焊接(Step Soldering)之最後一站。錫銲系統之共晶由一個多銲(In-rich)相與一個多錫(Sn-rich)相所組成，其微結構受到冷卻速率與界面反應之影響^[14]；如液態錫銲鋁料對銅之溶解速率頗快，因此在銅母材上的錫銲鋁料於固化後其微結構就較在鎳上的不規則。在使用活性較強的助焊劑情形下，熔融的In-48wt%Sn合金對大部份的母材之溼潤性尚佳，但對金的溼潤性很差。與鉛錫合金中之鉛不同，In-48wt%Sn合金中的銲亦參與界面反應。In-48wt%Sn合金與銅反應後生成含銲的Cu₂(Sn, In)及Cu₂In₃Sn相。In-48wt%Sn對金的溶解速率十分緩慢，是一項優點；主要的原因為界面反應後生成AuIn₂，阻擋了金的擴散。In-48wt%Sn合金的延展性良好，抗蠕變行為與錫鉛鋁料相當^[14]，但其抗熱疲勞性質^[14]卻不及鉛錫鋁料。

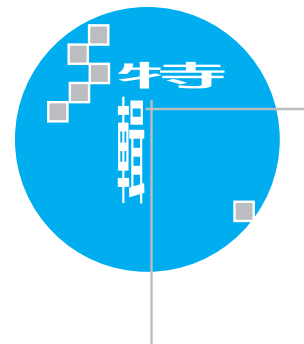
Sn-Ag

常見的錫銀鋁料亦為共晶合金，其組成為Sn-3.5wt%Ag^[16]，在固態時為錫相與Ag₃Sn相組成。其熔點較高，221°C^[12,16]，是此合金之缺點，而且此合金對銅之溼潤性不佳。Sn-3.5wt%Ag合金最好的特性之一，為其對金的溶解有很好的容忍性。在含了5wt%Au的情形下，此合金依然保持很好的延展性。但是對鉛錫合金而言，5wt%Au的溶解量已使其展現脆



表一 常見的無鉛焊料^[6]

合金系統	組成	固相溫度(°C)	液相溫度(°C)	備註
Sn-Pb	63Sn-37Pb	183	183	Eutectic
Au-Sn	80Au-20Sn	280	280	Eutectic
Bi-Cd	60Bi-40Cd	144	144	Eutectic
Bi-In	67Bi-33In	109	109	Eutectic
Bi-In-Sn	57Bi-26In-17Sn	79	79	Eutectic
Bi-Sn	58Bi-42Sn	138	138	Eutectic
	95Bi-5Sn	134	251	
Bi-Sn-Fe	54.5Bi-43Sn-2.5Fe		137	
Bi-Sn-In	56Bi-42Sn-2In		138	
Bi-Sb	95Bi-5Sb	~275	~308	
In-Ag	97In-3Ag	143	143	Eutectic
	90In-10Ag	141	237	
In-Bi-Sn	51.0Ub-32.5Bi-16.5Sn	60	60	Eutectic
In-Sn	60In-40Sn	118	~127	Eutectic
	52In-48Sn	118	118	
	50In-50Sn	118	125	
Sn	100Sn	232	232	
Sn-Ag	96.5Sn-3.5Ag	221	221	Eutectic
	95Sn-5Ag	221	~250	
Sn-Ag-Cu	93.6Sn-4.7Ag-1.7Cu	216	216	Eutectic
Sn-Ag-Cu-Sb	96.2Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb	210	217	
Sn-Ag-Sb	65Sn-25Ag-10Sb		233	
Sn-Ag-Zn	95.5Sn-3.5Ag-1.0Zn		217	
Sn-Ag-Zn-Cu	95.0Sn-3.5Ag-1.0Zn-0.5Cu			
Sn-Bi-Ag	91.8Sn-4.8Bi-3.4Ag		211	
Sn-Bi-Ag-Cu	91.0Sn-4.5Bi-3.5Ag-1.0Cu		210	
Sn-Bi-Cu-Ag	48Sn-46Bi-4Cu-2Ag			
Sn-Cd	67.8Sn-32.2Cd	177	177	Eutectic
Sn-Cu	99.3Sn-0.7Cu	227	227	Eutectic
	99Sn-1Cu	227	227	
	97Sn-3Cu	227	~330	
Sn-Cu-Ag	95.5Sn-4Cu-0.5Ag	225	349 (260)	
Sn-Cu-Sb-Ag	95.5Sn-3Cu-1Sb-0.5Ag		256	
Sn-In	70Sn-30In	120	~175	
	58Sn-42In	118	145	
Sn-In-Ag	77.2Sn-20.0In-2.8Ag	175	187	
Sn-In-Ag-Sb	88.5Sn-10.0In-1.0Ag-0.5Sb		211	
Sn-In-Bi	90Sn-8In-2Bi			
	80Sn-10In-10Bi	153	199	
Sn-In-Bi-Ag	78.4Sn-9.8In-9.8Bi-2Ag			
	80Sn-10In-9.5Bi-0.5Ag	179	201	
Sn-Sb	95Sn-5Sb	~234	240	
Sn-Sb-Bi-Ag	Sn approx 90-95%, Sb 3-5%, Bi 1-4.5, Ag 0.1-0.5.			
Sn-Zn	91Sn-9Zn	199	199	Eutectic
Sn-Zn-In	87Sn-8Zn-5In	175	188	
Sn-Zn-In-Ag	87Sn-8Zn-5In-0.1Ag			
Sn-Zn-In-Cu	87Sn-8Zn-5In-0.1Cu			



性的行為。大部份無鉛錒料與母材的界面反應行為，尚未被探討的十分清楚。Sn-3.5wt%Ag合金、純錒、與鉛錒共晶合金，與銅母材的反應均生成相同的介面金屬相， Cu_3Sn 與 Cu_6Sn_5 ，但是其成長速率並不相同^[17]。錒銀合金之機械性質優異，如抗拉強度及抗蠕變性質都優於傳統之鉛錒合金。在高剪應力下，其熱疲勞性質亦優於鉛錒合金；在較低剪應力下與室溫下，其熱疲勞性質則與鉛錒合金相當。

Sn-Zn

Sn-9wt%Zn合金亦為共晶合金，其熔點為 198.5°C ^[18]，曾被用在鋁材之焊接上^[19]。但是因其易氧化之特性，所以必須使用活性非常強之助焊劑。而且含錒的錒料在波焊的製程上，會有很多的錒渣之生成，是嚴重之缺點。

Sn-In-Ag

基於固液二相區不宜太寬的考量，無鉛錒料的選擇都以二元合金之共晶相為對象。但是少量的其它元素添加，常常可以有效的增進合金的性質，給予合金設計很大的助力。所以只要不影響合金熔化與固化性質太大，三元或四元的無鉛錒料因有較大的合金設計彈性，所以常常能獲得較佳之錒料性質，Sn-20wt%In-2.8wt%Ag就是三元錒料合金之代表。與鉛錒共晶合金比較，Sn-20wt%In-2.8wt%Ag合金與其對母材的潤溼行為相當。Sn-20wt%In-2.8wt%Ag合金熔化之溫度區間為 $178-189^\circ\text{C}$ ，亦與鉛錒共晶合金之 183°C 接近。此合金之抗拉強度優於鉛錒共晶合金，有較高的彈性係數，且有較大的延伸率，這代表著此合金將有足夠的延展性來進行加工。此合金之抗蠕變性質亦優於鉛錒共晶合金。整體而言，此合金的機械性質優於傳統之鉛錒共晶合金。此合金對母材的潤溼性質，則略遜於鉛錒合金。

四、結語

整體而言，目前並無價格便宜、卻又具有整體性質與鉛錒錒料相當之無鉛錒料，所以在短時間內鉛錒錒料應該還是電子工業中軟焊錒料之主流。不過隨著無鉛錒料的研發、人們對綠色產品的要求、以及法令規範上對鉛使用的限制，可以預見無鉛錒料將逐漸具有競爭力，進而在錒料市場上佔有一席之地。重要的是無鉛錒料取代鉛錒錒料之競爭，不是一場你來我往的拉鋸戰，而是一個無可避免的趨勢。除非鉛錒錒料在環保與工安的疑慮上有突破性的改變，不然人們等待的是無鉛錒料技術的趨於成

熟，那也將是無鉛錒料正式入主電子工業錒料市場之一天。

參考文獻

1. C. Ernhart and S. Scarr, presented at the ACYF research conference, New Directions in Child and Family Research, (1991).
2. B. Cardin and H. Waxman, "Lead-based Paint Hazard Abatement Act" (H2922), (1991).
3. P. T. Vianco and D. R. Frear, JOM, Vol. 45(7), pp. 14-19, (1993).
4. J. Glazer, International Materials Reviews, Vol. 40(2), pp. 65-93, (1995).
5. W. J. Plumbridge, Journal of Materials Science, Vol. 31, pp. 2501-2514, (1996).
6. N.-C. Lee, 「1998先進電子封裝技術趨勢研討會」講義, 新竹, pp. 8/1-8/8, (1998).
7. R. J. Klein Wassink, "Soldering in Electronics", 2nd ed., Electrochemical Publications Ltd., Isle of Man, British Isles, pp. 149-162, (1989).
8. D. Romig, Jr., Y. A. Chang, J. J. Stephens, D. R. Frear, V. Marcotte, and C. Lea, in "Solder Mechanics- A State of the Art Assessment", edited by D. R. Frear, W. B. Jones, and K. R. Kinsman, TMS, Warrendale, PA, pp. 29-104, (1991).
9. S. K. Kang and V. Ramachandran, Scripta Metall., Vol. 14, pp. 421-424, (1980).
10. L.-H. Su, Y.-W. Yen, C.-C. Lin, and S.-W. Chen, Metall. Trans. B, Vol. 28B, pp. 927-934, (1997).
11. Karakaya and W. T. Thompson, in "ASM Handbook, Vol. 3: Alloy Phase Diagrams", ed. by H. Baker and H. Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 2-335, (1992).
12. S.-W. Chen, C.-C. Lin, and C.-M. Chen, Metall. Mater. Trans. B, Vol. 29A, pp. 1965-1972, (1998).
13. H. Okamoto, in "ASM Handbook, Vol. 3: Alloy Phase Diagrams", ed. by H. Baker and H. Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 2-106, (1992).
14. J. W. Morris, Jr., J. L. Freer Goldstein and Z. Mei, JOM, Vol. 45(7), pp. 25-27, (1993).
15. H. Okamoto, in "ASM Handbook, Vol. 3: Alloy Phase Diagrams", ed. by H. Baker and H. Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 2-260, (1992).
16. I. Karakaya and W. T. Thompson, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8(4), pp. 340-347, (1987).
17. 顏怡文與陳信文，中國材料科學學會1998年度年會論文集(H), pp. 63-66, (1998).
18. Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior, and J. Salawa, in "ASM Handbook, Vol. 3: Alloy Phase Diagrams", ed. by H. Baker and H. Okamoto, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 2-372, (1992).
19. 呂傳盛、陳立輝與莊強名，中國材料科學學會1998年度年會論文集(H), pp. 53-56, (1998).