

無鉛錒錫

相關議題漫談

財團法人台灣電子檢驗中心 林育堯

為了周延這一期綠色產品專輯內容的深度與服務讀者，在此特別增加一篇無鉛錒錫之問答式文章，嘗試以問答方式將相關議題說明清楚，期望對閱者有所幫助，若有不足或不清楚也希望先進不吝指正。

一、「無鉛錒錫」緣起與最新法規要求

Q1：要求「無鉛」的原因及各國情況

說明：鉛屬於重金屬會沉積在人體內，血液含量超過25 mg/dl就出現中毒現象，影響到神經系統、生殖系統造成新生兒IQ降低(智障兒)，且鉛會溶於酸性水中(酸雨)，在土壤中會擴散難以回收。

在90年代初期美國先有無鉛之提議，美國環保署(EPA)希望美國國民之血液含鉛量能由12.8 mg/dl降至2.8 mg/dl，並規定TRI (Toxics Release Inventory) 廠商使用申報量由25000 lb/year降至100 lb (原規劃為10lb/year)。在電子產品無鉛化議題方面，雖是美國開始，但由於相關技術未臻成熟及工業界反對力量形成之國會遊說壓力，美國相關發展，在90年代末期趨於冷淡，只有IPC 1999發表「美國無鉛錒錫發展藍圖(Roadmap)」之後並無明確進展。同時，日本電子產業積極推動無鉛化，各

大廠爭先恐後推出無鉛產品，尤其SONY因PS-2電源線含鎘事件遭受頗鉅損失，日本企業對此議題皆嚴陣以待；歐聯WEEE指令衍生出的禁限用物質RoHS指令經多年角力爭執終於在2002.10達成共識，2003.2.13正式公告，2006.07.01開始電子產品禁用鉛，現此一趨勢已演變成全球性要求。

Q2：為何先對鉛使用量不及1%之電子業下禁令？

說明：使用鉛之工業產品有：Battery、Ammunition(軍火)、Paints、Sheet lead、Solders(焊料)。鉛酸電池是最大宗之鉛使用者，但已建構完整電池回收、再利用體系，至於軍火部份已有射擊靶場附近土壤遭鉛污染案例發生，針對軍火子彈不使用含鉛材料已有研究專案進行中。電子資訊產品鉛使用量雖佔總用量不到1%，但由於電子資訊通訊產品之回收、再利用體系尚在起步，加上廢棄之含鉛PCB於戶外因酸雨溶出而

污染土壤之情形日益嚴重，故有從源管制之構想。以資訊通信電子製造業而言，產品無鉛化包括使用無鉛錒錫、PCB及零件腳鍍層無鉛化、及零件內部接點無鉛化(參考圖一所示)。

Q3：何謂RoHS指令？其要求內容為何？

說明：歐聯WEEE指令於2000年一分為二成為現有之2002/96/EC WEEE指令(waste electrical and electronic equipment)及2002/95/EC RoHS指令(the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 有害物質禁用指令)；前者強調回收、再利用與再生，後者規範產品中禁用物質的要求。

其中RoHS指令方面，歐聯議會和部長級理事會一致同意自2006年7月起禁止在電子電器設備中使用鉛、鎘、汞、六價鉻等四種重金屬以及PBB和PBDE等兩種溴化物阻燃劑，其適用範圍參見表一。此外，指令提案附件中列示了一個免除清單(如表二所示)，以保證在一定條件下(沒有可行、經濟的替代方案等情況)使用上述物質將不受影響。但是歐聯有關機構將對這一清單作定期評估，並逐漸減少豁免範圍，指令中的要求則是2005年3月前需重新評估管制範圍。

為因應RoHS指令，大部分企業直接採用材料取代的方式，以不受限制的材料來取代指令中禁用的材質。以現今常為人討論的產品無鉛化而言，不論是錒材本身或零件的成分，近年來已有不少的產品進入市場；關鍵錒材選用方面，目前以錒銀銅合金為主流。雖然2006.7看似久遠，我們建議應配合產品開發週期提前因應，切莫等到指令生效日前才採取動作。

Q4：何謂「無鉛」化產品？

說明：由於物理特性，微量的鉛可能存在於不同合金之中，故先要定義何謂「無鉛」，在WEEE及RoHS指令中對此並無明確界定，有人以 $< 0.2\%$ 有人以 $< 0.1\%$ 為判定標準，目前業界逐漸形成之共識是以「在每一均勻材質皆 $< 0.1 \text{ wt.}\%$ ($< 0.1 \text{ wt.}\%$ Pb in each homogeneous material)」為判定標準，也就是說不是以裝備、PCB、或零件總重為基礎，產品需要進行拆解再分析測試判斷。在此另要強調，因為目前並無一致性規定各公司可能有不同之規定，材料/零件製造商必需明確了解自家產品之特性。

Q5：如何檢測？誰可以測？

說明：由於在RoHS指令中對檢測方法並無明確界定，據了解目前並無針對相關分析之標準方法(含取樣、前處理)，大部份廠商是以歐聯規定分析土壤中含重金屬量之方法進行測試、或參酌美國EPA之相關分析方法，不幸的是不同方法得到結果會有不同，此一部份仍有待進一步協商決定。

至於誰可以測試，會因不同狀況而有不同解答，歐聯基本上採用廠商自我宣告模式，廠商可以自行測試或尋求外部獨立實驗室測試；另外各別廠商則有不同規定，例如SONY原在其SS-00259規格中「建議(recommend)」實驗室可找SGS，為此ETC曾去函詢問，相關負責人員明確告知SONY並未指定實驗室，只要有能量SONY都會接受。故個人建議廠商或可自行建立分析能量、或找獨立實驗室，但重點是要確保測試分析能量已經ISO17025認證(如

CNLA、IECQ...), 如此測試報告才會有公信力。

表1 RoHS管制適用範圍

類別	例
1 大型家電	refrigerators, freezers
2 小型家電	vacuum cleaner, toaster
3 資訊通信裝備	mainframes, PC, printers, cellular
4 消費電子	radios, TV
5 燈具	fluorescent lamps
6 電動工具	drills, saws
7 玩具、休閒、運動裝置	
8 醫療設備	
9 監控裝置	smoke detector
10 自動販賣機(dispensers)	

表2、RoHS管制範圍之例外

物質	例外範圍
汞	<ul style="list-style-type: none"> * 小型日光燈中不超過5毫克/燈者。 * 特殊用途的直管日光燈中的汞。 * 附錄中未特別提及的其他照明燈中的汞含量。
鉛	<ul style="list-style-type: none"> * 陰極射線管、電子部件和發光管的玻璃內的鉛含量。 * 鋼中合金元素中的鉛含量達0.35%、鋁含量達0.4%、銅合金中的鉛含量達4%。 * 高溫鋼材中的鉛。 * 用於交換、信號和傳輸，以及電信網路管理的網路基礎設施設備中鋼材中的鉛。 * 電子陶瓷產品中的鉛。
鎘	<ul style="list-style-type: none"> * 根據修改關於限制特定危險物質和預製品銷售和使用的第76/769/EEC 號指令的第91/338/EEC號指令禁止以外的銅電鍍。
六價鉻	<ul style="list-style-type: none"> * 吸收式電冰箱中作為碳鋼冷卻系統防腐劑的六價鉻。

二、「無鉛錒錫」各國產業進展及對我國製造業者之影響

Q6：針對「無鉛錒錫」各國產業進展

說明：根據日本JEITA(Japan Electronics and Information Technology Industries Association)於2002.09公佈的「Lead-free Roadmap 2002 (ver. 2.1)」及英國SOLDERTEC公司

2003.02所公佈之「Second European Lead-free Soldering Technology Roadmap 2002」, 歐洲產業針對無鉛化仍有46% 左右未擬定因應策略, 歐洲大廠有47% 會全球同步要求無鉛化, 有9% 會主動提供海外技術協助, 72% 的兩支時才提供 0.1wt.% hole 零組件能耐受新製程條件(波焊260°C/10 Sec, 參見圖二所示)有24% 及18%、不確定的有52% 及64%、可能無法承受的有24% 及18%。依據2002.12東京舉行之「第二屆世界無鉛高峰會(the second lead-free world summit)」結論可摘要如下:

*由JEITA與SOLDERTEC等廠「Framework for an International Lead-free Soldering Roadmap」做為電子業無鉛化之指導綱要

*建議以0.1 wt.%做為(法規)無鉛之判定標準

*建議採用「AuSn60」等錒

*證明現有PWB仍適用新無鉛錒錫製程

*鉛禁用之時程表:

(1) 零件業:

2001.12: 開始供應無鉛零件

2003.12: 零件端子(terminal)完全無鉛

2004.12: 零件腳電鍍完全無鉛

(2) 組裝業:

2002.12: 開始製造無鉛產品

2005.12: 所有產品完全無鉛化

註:上述時程是指產業平均時程, 領導廠商會超前一年, 而技術跟隨者會延後兩年左右; 但要注意RoHS 2006.7之規定不變, 廠商要自行控制進度

*針對重L1/再利用需要, 零組件有標示使用材料成分之需求, 但相關標示方

本報專稿

法標準仍待討論。

Q7：針對「無鉛錫」我國製造業面對之問題

說明：由於我國電子產業在全球資訊電子供應鍊中主要負責OEM、ODM等製造者角色，面對無鉛化要求時我國業者承受壓力將遠大於國外產業，因為無鉛錫製程是電子產品無鉛化核心，加上客戶不只一家各個客戶要求又不盡相同甚至有所衝突，使問題更形複雜。個人認為面對無鉛化要求，我國業者需面對之議題有：

- (1) 新材料評估及選用-在產品無鉛化過程可能涉及的材料有油墨、無鉛錫、PCB及零件腳鍍層等，選擇新材料當然會考慮其品質特性、法規符合性、不同零組件相容性、成本，針對此議題另有專利問題必需考慮。
- (2) 客戶關係與溝通能力-由於不同客戶對無鉛錫可能有不同要求，但製程標準化是追求生產管理效率重要因子，國內廠商需以技術資料與不同客戶溝通協調，才能得到最佳組合。
- (3) 綠色供應鍊管理能力-裝備產品為達到無鉛，根本解決之道「就源管制」所使用所有零件、材料皆為無鉛，故供應鍊管理將成為重要議題；目前業界較為人知曉的是SONY的GP(綠色夥伴)計畫要求，本期專題另有文章說明。
- (4) 零組件管理能力-對代工製造廠而言，馬上面對的是無鉛製程轉換與不同客戶不同要求的問題，無鉛製程將是以階段性逐步導入方式轉換、轉換期間製造廠仍需負責舊有產品維修重工，另外不同客戶對無鉛錫選用、零組件電鍍成份可能有不同規定，製造廠勢將面臨更多零件種類、型態，如何有效管理零件不致混料與缺料將

是一大工程。

(5) 製程技術能力-錫銀銅錒錫熔點在217°C左右，比傳統63/37錫鉛錒錫(熔點在183°C左右)高出約30°C，吃錫能力亦有不同，雖然錒錫提供廠商會建議適合其材料之最佳製程條件，但設備限制及產品差異性，製造廠必需改變調整包括迴焊、波焊與手焊之製程參數，以達最佳製程條件，尤其研究指出新錒錫溫度輪廓之允許溫差(window)將縮小到10°C左右(參見圖三所示)，另外所有老闆都希望原有設備可以不必更換延用，但新錒錫之最佳使用條件可能需要更長預熱時間、更多溫度控制區，可見要以最低成本維持高良率將是製造工程師一大考驗；而近幾年針對高密度組裝需求而發展應用的光學自動檢驗系統，也將因錫銀銅錒點亮度降低而需要調整以免誤判。

- (6) 符合性驗證-如前所述「無鉛」之判定標準、測試分析方法各國法規、各公司仍有不一致或不明確情形，如何有效測試驗證「無鉛」是另一待解決議題。
- (7) 確保產品品質與可靠度-「不劣於錫鉛錒錫之特性」是目前所有客戶之要求，但如何證明則沒有共通之依據標準，新的錒錫材料、新的接點、新製程條件是否可以延用原有的可靠度試驗方法與模式，是每一個可靠度工程師皆有興趣知道的議題。

Q8：「無鉛錒錫」相關檢測試驗有那些？

說明：若從裝備製造廠來看，無鉛錒錫相關之檢測試驗可區分成：

- (1) 無鉛錒錫材料評估試驗：評選新無鉛錒錫材料與供應商、及常態性進料檢驗是其應用時機，包括合金與助焊劑特性兩部份。
- (2) 無鉛錒錫用零組件試驗：用於評選新零件與供

廠商，評估重點在不合鉛、耐焊熱、製程適合性(如可焊性、焊點強度...)及其他(如錫鬚試驗)；不同廠商可能有不同要求條件與項目。

(3)製程檢驗：包括自動檢驗及目視檢查之判定標準皆需重新檢討與設定。

(4)「無鉛」符合性驗證：證明產品完全符合相關環保法規要求。

(5)實裝板與裝備可靠度驗證：目的在驗證無鉛製程產品其品質與可靠度「不劣於傳統錫鉛產品」及尋找失效模式和正確加速試驗因子，目前試驗會以驗證焊點壽命為主，如溫度循環、振動試驗。

三、「無鉛錫」材料選用與製程技術

Q9：全球「無鉛錫」選用之主流為何？

說明：根據日本JEITA及英國SOLDERTEC公司公佈之資料顯示，錫銀銅合金仍是主流無鉛錫之選擇(歐系廠商建議Sn-3.8Ag-0.7Cu，日系廠商建議Sn-3.0Ag-0.5Cu)，詳細資料摘要如下：

(1) 不同機構之建議

- 1996-1999歐洲的IDEALS研究計畫結論建議採用Sn-3.8Ag-0.7Cu
- SOLDERTEC於1999.10建議採用Sn-(3.4~4.1)Ag-(0.45~0.9)Cu
- JEITA在2000及2002皆建議採用Sn-3.0Ag-0.5Cu
- 美國NEMI在2000建議採用Sn-3.9Ag-0.6Cu

Q10：無鉛化印刷電路板表面處理

說明：基本上現有印刷電路板鍍熱表面處理皆可適用無鉛製程，依據JEITA公佈之Lead-free Roadmap 2002建議Land

finish為(plating)Au、(solder precoat) Sn 3 Ag 0.5 Cu。依JEITA & SOLDERTEC 2002.12公佈「Framework for an International Lead-free Soldering Roadmap」，目前業界最普遍使用的是Au/Ni(歐31%、日37%)，其他有SnAgCu(歐6%、日21%)、純錫(歐12%、日9%)、Pd/Au(各3%)、SnCu(日12%)、純銀(歐9%)、OSP等。

Q11：無鉛化零組件表面處理及錫球材料

說明：依據JEITA公佈之Lead-free Roadmap 2002建議solder balls使用Sn3Ag0.5Cu，零件表面處理則依不同零件而有不同選擇：

- 半導體：(主要) SnBi，其餘依序為SnCu、純錫、SnAg、SnPd。
- 被動元件：(主要)鍍純錫，其餘依序為SnCu、SnBi。
- 零件端子：(主要)鍍SnCu與純錫，其餘有鍍金。

依SOLDERTEC公佈之「EU Lead-free Soldering Roadmap(2003.2)」，目前業界solder balls使用最普遍的是SnAgCu，其次為純錫(13%)、SnAg(9%)；零件腳表面處理目前並無共識，常見的有純錫(24%)、Au/Ni(14%)，而在連接器則以純錫為主。

Q12：針對迴焊製程是否有建議之溫度輪廓(thermal profiles)？

說明：常見的迴焊溫度輪廓有三種：angle、hat、linear type(參見圖四)，JEITA在Lead-free Roadmap 2002中建議使用hat type(參見圖四)，但SOLDERTEC以問卷調查方式統計廠商製程情況發現歐洲有37%使用linear type、29%使用angle type，並沒有廠商使用hat type；再參考

SOLDERTEC調查發現歐洲廠商有43%認為導入無鉛製程不必更新設備，可知歐洲大部份廠商是以現有設備能量特性調整做為無鉛製程解決方案。

事實上所有無鉛錒錫供應商皆會提供針對其材料建議之「溫度輪廓」，但實際建置時需考慮設備能力(如溫度區數目、溫升曲線...等)、產品特性(如過錫爐之溫度分佈...)，這時就是在考驗各公司之製程及產品設計工程師技術能力與功力。

四、錫鬚試驗

Q13：何謂「錫鬚(tin whiskers)」？

錫鬚是無鉛製程中常見之缺陷，其形成原因與材料特性、製程參數、產品設計及組件位置(參見圖五)，造成導體間短路，此為無鉛化過程中始料未及之技術問題，相關議題已成為學術界及業界皆重視之題目。2003.5.15在日本東京召開" Tin Whisker Joint Meeting"，不同機構在會中各自提出研究報告與發現，例如定義「錫鬚」(長>10um或長/寬比>2，有一致橫切面中心)之形成原因、組件位置(參見圖六)、樣品處理與試驗方法...。會中並協議由日JEITA、美NEMI及英SOLDERTEC組成專案小組，研究錫鬚生成機制，並在2004之前提出「錫鬚試驗方法」之IEC標準草案。

Q14：錫鬚試驗方法

說明：目前JEDEC建議之試驗條件為：熱衝試驗(TC)：-55°C/85°C，每循環20分鐘，濕熱試驗：60°C，90 +/-5% RH，室溫試驗：~23°C；但由於試驗之重複

與再現性不佳，JEDEC也註明試驗目的是幫助評估鍍層處理，並不是用來做可靠度評估用。2003東京召開的" Tin Whisker Joint Meeting"，與會者對錫鬚試驗之初步共識為：

- 高溫/濕試驗(high temperature/humidity condition test)：60°C，93 +/-3% RH
- 熱衝試驗(Thermal Cycling, TC)：高溫85°C，低溫-40°C 或-55°C，高低溫停留時間及溫變率(待決定)。
- 室溫環境(Ambient conditions)：20~25°C 或 15~35°C (待決定)。

五、電檢中心可提供之服務

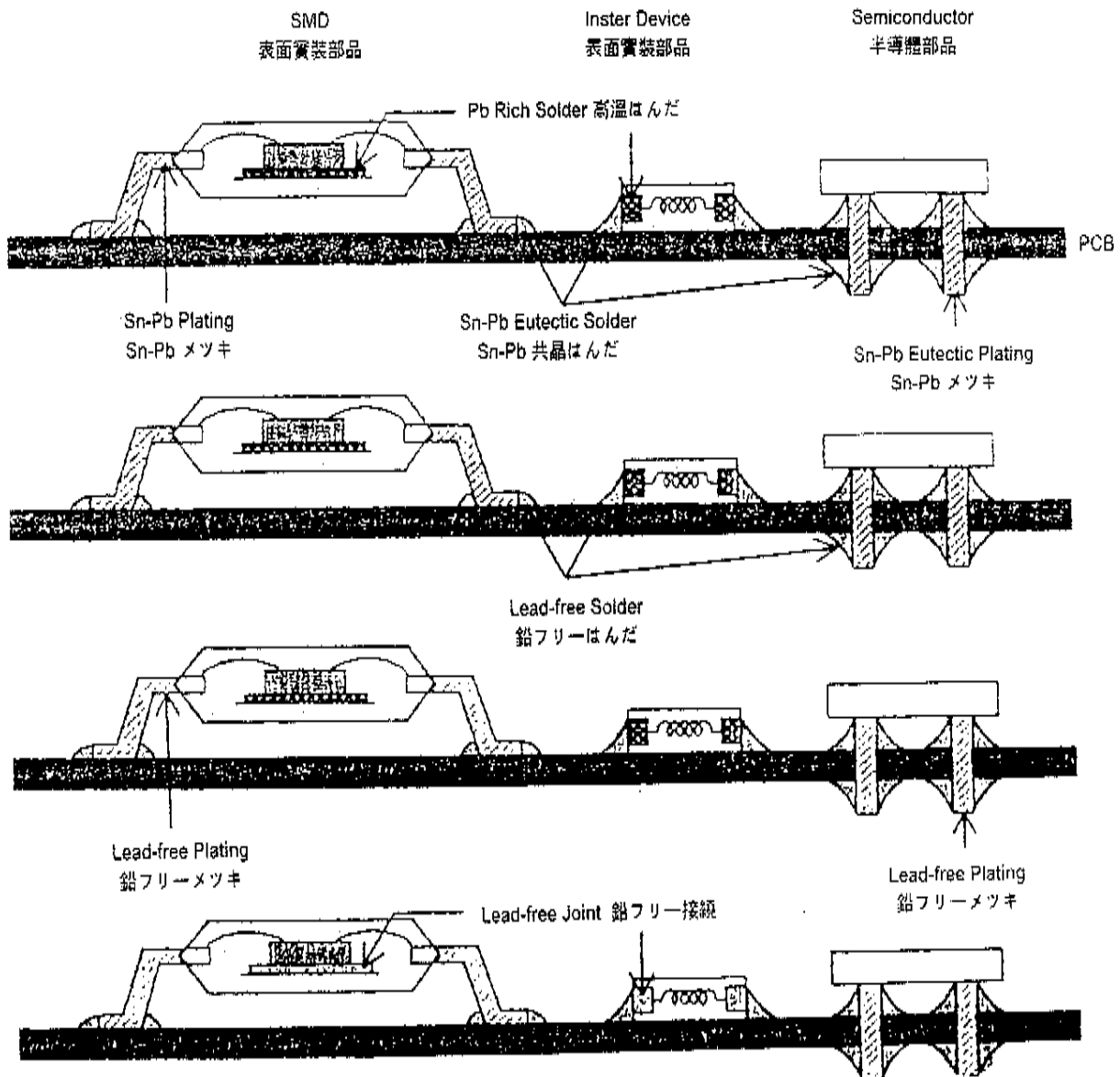
說明：針對無鉛錒錫議題，ETC可以提供之服務如下：

- (1) 資訊提供-系列研討會(包括ETC人員參與其他機構主辦研討會、邀請專家舉辦專題研討會)、到廠說明解釋、ETC季刊專題。
- (2) 綠色供應鏈管理輔導-以SONY的GP為標的協助廠商建立「綠色供應鏈管理系統」。
- (3) 無鉛製程導入技術輔導-組成技術輔導小組，協助廠商順利導入無鉛錒錒製程。
- (4) 符合性測試驗證--針對RoHS指令要求進行測試分析，出具獨立實驗室測試報告(ETC環保分析實驗室取得CNLA認可、目前正與SONY相關實驗室進行能力比對中)。
- (5) 無鉛製程驗證及特殊評估、無鉛化零組件特性測試(包括可焊性、耐焊熱、焊點強度...)、實裝板可靠度試驗。

七、結語

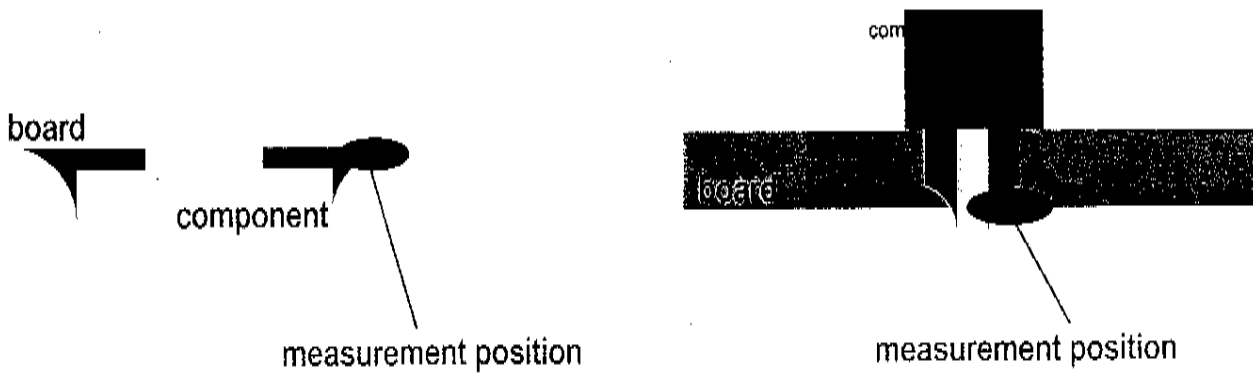
翻開舊資料從民國89年ETC就曾舉辦過相關議題研討會，也持續在蒐集資料研究、進行準備，針對2002.10 RoHS指令公告，及國際大廠一道又一道的催促要求，ETC自然很樂意扮演某種對產業有助益之角色。

當然不論是相關無鉛製程、測試分析技術、檢測設備能量，ETC仍有許多改善空間，但只要有機會ETC願意站在與業界(資訊及測試能量)互補、協助產業技術提昇角色，提供一份心力。 **ETC**



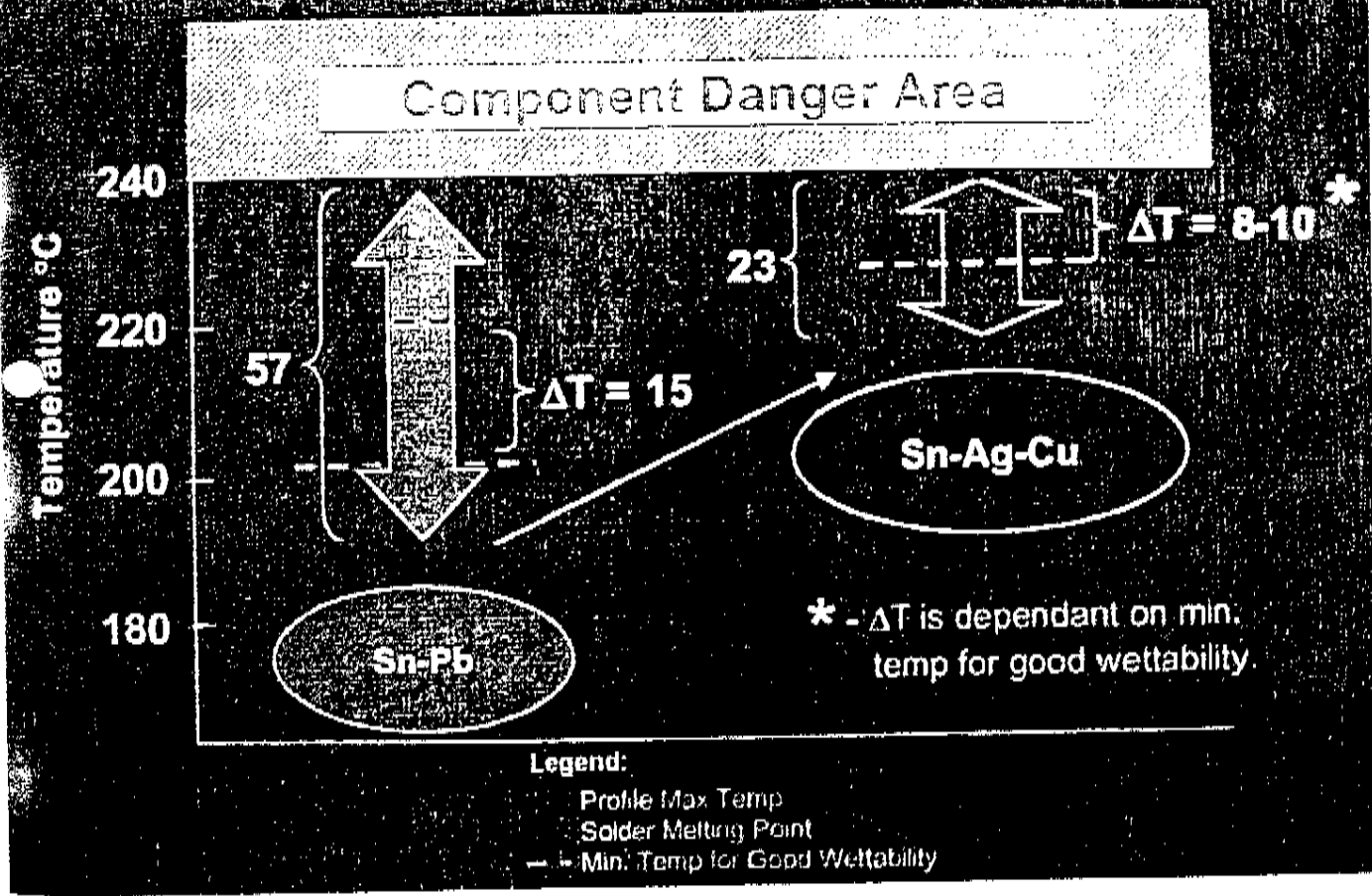
圖一、電子產品無鉛化示意 資料來源：Nikkei Electronics 2000

本報專電

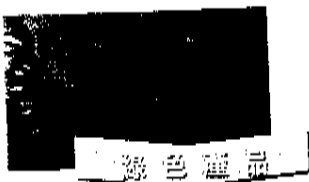


圖二、零組件耐焊熱溫度量測點 資料來源：「2nd EU LEAD-FREE SOLDERING ROADMAP」-SOLDERTEC

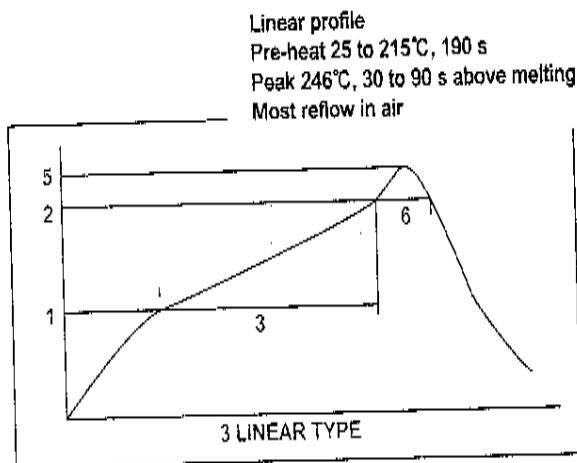
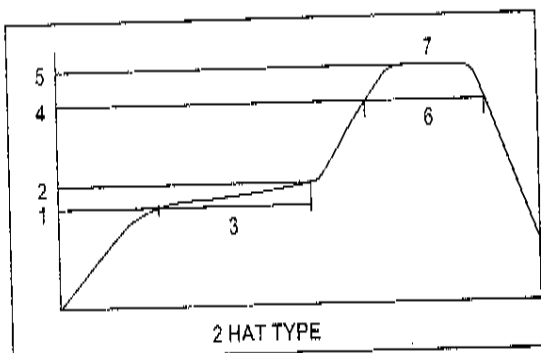
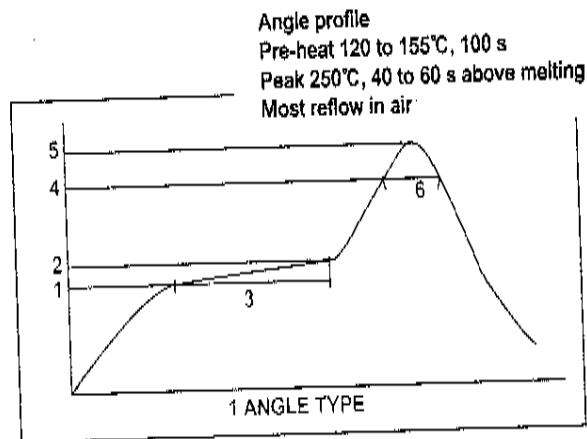
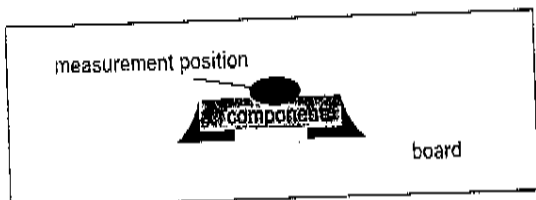
Pb-free Process Implications



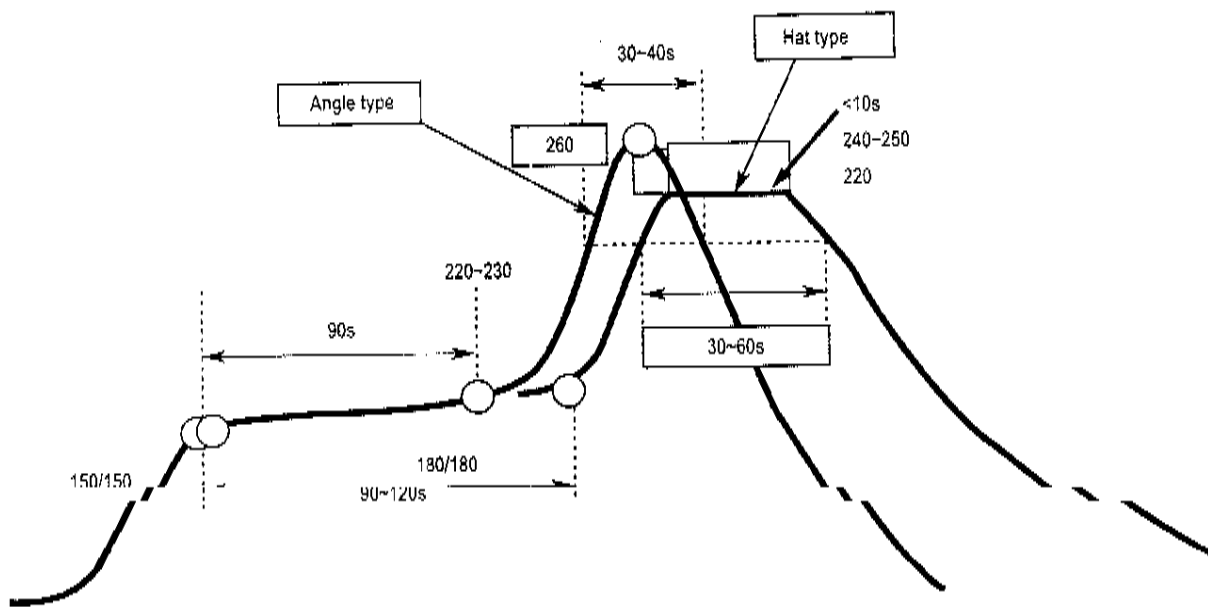
圖三、溫度輪廓之允許溫差範圍(window)示意 資料來源：工研院電子所游善浦博士92.8研討會資料



圖四、(a) 迴焊溫度輪廓型態



(b) JEITA建議使用



資料來源：「2nd EU LEAD-FREE SOLDERING ROADMAP」-SOLDETEC

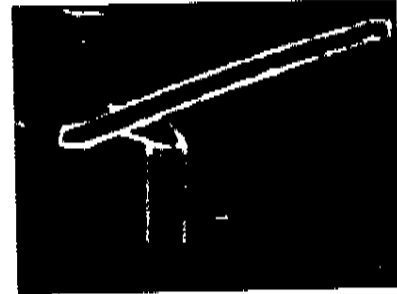
「Lead-free Roadmap 2002」--JEITA



Striations on whisker and
consi-sent cross-section



Very rarely, whiskers may
branch

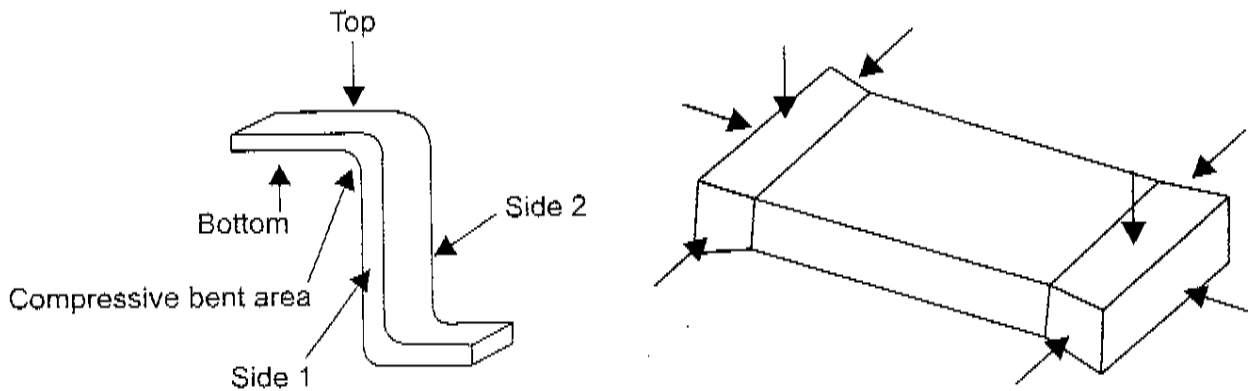


Kinked whisker

SEM photos-courtesy of p. Bush, SUNY at Buffalo

圖五、錫鬚

資料來源：NEMI Sn Whisker Project



圖六、建議錫鬚試驗檢視位置

資料來源：NEMI Sn Whisker Project

電檢中心服務窗口

針對"RoHS及無鉛化服務"，ETC已組成服務團隊，由黃凱顯博士為總召集人
(Tel:03-3276767 hkhung@etc.org.tw)，相關分工及負責人如下：

- (1)綠色供應鏈管理輔導—吳爾昌 課長(03-3276143)
- (2)無鉛製程導入技術輔導—黃凱顯 博士 (03-3276767 hkhung@etc.org.tw)
- (3)產品RoHS符合性測試驗證—孫秀鳳 課長 (03-3280026 ext292)
- (4)無鉛鉍錫驗證及特殊評估—黃凱顯博士 (03-3276767)
- (5)無鉛化零組件特性與實裝板可靠度試驗—彭心旭 課長(03-3276184
eric@etc.org.tw)及吳錦豐組長(03-3276159 joy@etc.org.tw)。