



## 无铅化挑战的电子组装与封装时代

摘要: 无铅化是环境资源发展客观趋势, 本文从无铅化发展的国际背景出发, 分析无铅化的阶段性状况以及无铅化水平。

关键词: 无铅化; 环境污染; 无铅焊料; 无铅焊接

**Abstract:** Lead-Free is surely the objective trend for environmental resources development. The following passage deeply analyzes the different stages of lead-free development and the extent for lead-free.

**Keywords:** Lead-Free; Environmental Pollution; Lead Free Solider; Lead-Free Solidering

### 一、无铅化的起源

将金属铅用作低温焊料已有多年的历史, 其优点在于铅锡合金在较低温度下易熔化, 而且铅的储量丰富、价格便宜。但 Pb 是一种有毒的金属, 已经广为人知: 对人体有害, 并且对自然环境的破坏性很大, 尤其废弃的电子器件垃圾中铅的渗透产生的污染, 含铅器件的再利用过程中有毒物质的扩散等。随着人们环保意识日益增强, 作为污染土壤和地表水的潜在因素, 人们对铅限制使用的呼声越来越高; 尽管电子组装与封装行业所用的铅占不到世界铅耗量的 1%, 但行业所废弃的焊接件占废弃铅元素比例迅速增加, 因此表面贴装业的无铅化已成为社会共识。

90 年代初, 美国率先提出了无铅工艺并制定了一个标准来限制产品中的铅含量, 但由于当时无铅工艺还不成熟, 加上这样做会加大厂商的制造成本, 所以标准最终未能执行。但无铅工艺的发展没有停滞, 制造商正在积极讨论在材料、回流焊温度、PCB、装配过程和检测等方面制定统一的标准。

“无铅概念” 90 年代末起源日本, 2003 年末电子工业大约 70%~80% 已生产无铅产品, 日本电子信息技术产业协会将在 2005 年全部实现无铅化: 无铅焊料应用于所有元件、材料和产品中。日本的无铅化进程主要是由其产业界驱动, 日本的 JEIDA (日本电子工业发展协会) 已提出新产品中的无铅化路线图: 日立公司 2001 年实现无铅, 并建成 36 条无铅电装生产线; 松下公司 2001 年前全部消费电子产品实现无铅; 索尼公司 2001 年除了高密度封装外, 产品已实现无铅; 东芝公司 2002 年对手机实现无铅; 富士通公司 2002 年 12 月实现所有产品无铅



化；日本 OEMS 公司 2001 到 2002 年按计划分步骤地禁止使用电子铅料。同时日本颁布了一些相应的法律：《家电回收法》、《绿色采购法》和《资源有效利用促进法》。

日本的行动激发了美国，美国也加速了无铅化技术的开发与应用。1999 年美国 NEMI 成立专门工作组，帮助北美公司于 2001 年启动无铅电子组装，并且 TRI 公布禁止使用铅等有害物质相关法律。在发展无铅技术中，美国 NEMI 成员广：AIM、Alpha Metals、Celestica、Chip PAC、FCI Electronics、IBM、Indium、Intel、ITRI、Johnson Manufacturing、Kester Solder、Motorola、NIST、SCI Systems、Storage Technology、Texas Instruments、Universal Instruments 和 Vitronics Soltec 等；据悉，摩托罗拉 2002 年通讯产品中的无铅产品已占 5% 以上，2010 年将全部实现无铅化。

而后欧洲联盟以严格的法律加以响应，2002 年 10 月 11 日，欧洲议会和欧盟部长理事会批准通过了 WEEE（报废电子电气设备）和 ROHS（关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质）指令；2003 年 2 月 13 日公布欧盟成员国将在未来 18 个月通过各自关于该指令方案的法律；经过数年的磋商和讨论之后，到 2005 年有 25 个欧洲联盟成员国，开始执行“禁止在电子器件中使用铅的法律”，要求从 2006 年 7 月 1 月开始，所有用于欧洲市场的电子产品必须是无铅的，包括信息通讯技术设备、消费类电子、家用电器等。

该项法律也规定了多项例外：用于服务器、存储器、以及特种网络设施的焊料，到 2010 前仍然可以含铅；含铅量超过 85% 的焊料也不在此项规定范围。欧洲委员会还在启动一项针对更多免责的评估，比如用于高端 PC 处理器的倒装芯片封装的互连中的含铅焊料，大多数这种互连是高度含铅的 C4 焊球。欧盟关于铅等危险物的限制原则是尽量替换铅，只有在“技术上无法替换”时才可以使用铅。指令的适用范围有时定义得也不太明确，例如：消费电子不可以用铅，而汽车电子可以，那么汽车内的收音机怎么办？目前允许汽车收音机含铅，但是还有些类似情况仍然有待进一步裁决。由于供应链的全球化，欧联的无铅法律将影响全球电子产业，其它国家已经开始有了类似的法律。例如：中国已经提出了禁止同样物质的类似法律，而且最后期限也设定为 2006 年 7 月 1 日。

中国正在与世界同步地进行着无铅化技术方面的研究和开发工作，出台了



《电子产品生产污染防治管理办法》。清华大学材料系电子材料与封装技术研究室研究了向 Sn-Ag-Cu 基体中添加 In 和 Bi 元素，从而得到较好的无铅焊料。然而，与世界相比，中国的电子产品绿色无铅化研究还处于初始阶段。

## 二、无铅焊料发展状况

随着 2006 年无铅化的最终期限日益临近，无铅化技术挑战中，无铅材料的供应是个重大的问题。无铅化，主要在于无铅焊料的选择及焊接工艺的调整，其中尤以无铅焊料的选择最为关键。

无铅焊料与有铅焊料主要区别在以下几个方面：一、成分区别：通用 6337 有铅焊丝组成比例为：63%的 Sn, 37%的 Pb, 无铅焊丝的主要组成复杂(以 Alpha metal 的 reliacore15 为例：96.5%Sn; 3.0%Ag; 0.5%Cu)；二、熔点及焊接温度：一般来说通用 6337 有铅焊丝熔点为 183℃、焊接温度为 350℃，无铅焊丝熔点为 220℃、焊接温度为 390℃。选择无铅焊料的原则是：熔点尽可能低、结合强度高、化学稳定性强。人们先后研究过许多锡基合金，发现 Sn-3.5Ag 是众多无铅焊料的基础，熔点 2210℃ (Sn-Pb 焊料的熔点为 1830℃)，液态下表面张力大、润湿性差、强度高、抗蠕变性强。Sn-3.8Ag-0.7Cu：熔点 2170℃，Cu 的引入不仅降低了熔点，且显著改善了润湿性能；2450℃即具有很好的润湿性，但在表面贴装时，由于大元件较大的热容量，回流焊温度需提高到 2600℃；对有引线及无引线元件的热循环试验表明，Sn-Ag-Cu 不比 Sn-Pb 焊料差。

在电子装配中，元器件的无铅电镀是实现无铅化的首要条件，这样，对元器件供应商提出了挑战。由于无铅电镀和含铅电镀的工艺基本是一样的，故电镀的无铅化难度相比贴装无铅化要简单一些，关键是要选择适当的替代合金，使镀层质量和使用性能能够满足焊接要求。镀层质量指电镀不产生晶须、表面光泽好、与镍层结合牢固；使用性能包括：湿润性(润湿角、一定温度下的润湿时间)、与焊料接合强度、回流焊后的气孔、抗老化性能等。

半导体装配委员会 (SAC) 近来声称，在元件接触电镀技术中使用无铅合金焊料，并已证明铜锡合金焊料的特性与铅锡合金焊料的状况相符合，大部分无铅焊料含锡合金的比率很高。国际锡研究协会 (ITRI) 的焊接技术研究部门，对已开发的主要无铅焊料进行了综合性能试验比较，从综合性能看 Sn-Ag-Cu 为最好，而且是目前使用最多的主流无铅焊料合金；这种合金具有优良的物理性能和高温



稳定性，已在世界范围内推广使用。

虽然目前大器件提供纯锡合金电镀技术，但并不是有的元器件都要遵守此规则。因此，纯锡合金并不是无铅焊料的惟一选择；正在研究和已经实用化的无铅焊料可分为三类：高温的 Sn-Ag 系、Sn-Cu 系，中温的 Sn-Zn 系，低温的 Sn-Bi 系。目前比较成功的无铅电镀合金有两种：美国开发的 Ni-Sn 系统和日本开发的 Cu-Sn 系统，基本满足了上述镀层质量和使用性能要求。

日本推荐的 Sn-Ag-Cu-Bi 合金中，Sn-3.4Ag-4.8Bi，熔点 200~2160℃，润湿性佳，表面亮，抗热疲劳及耐蠕变性与 Sn-Ag-Cu 焊料相当，强度优于 Sn-Pb。但该合金对铅极为敏感，极少量的铅也会使其熔点降至 960℃，当线路板暴露在 1000℃ 以上温度时，焊点就会脱落。Sn-Cu：熔点 2270℃，屈服强度低，蠕变速度高，最适合取代现在的高铅焊料（熔点大于 3000℃），用于倒装芯片焊接。Sn-Zn 系列：包括 Sn-9Zn 和 Sn-Ag-Zn；Sn-Zn 的低共熔点 1990℃，接近于 Sn-Pb；Zn 在空气中会迅速氧化，形成大量氧化皮，故该焊料必须在完全无氧的环境下使用，此时其润湿性接近 Sn-Pb 焊料，但 Zn 在固态下仍易于腐蚀，从而降低了焊料的耐腐蚀性，因此，该合金的广泛使用仍存在着无法逾越的障碍。

无铅焊料的供应大致有两种形式：(一)传统的固态棒状、丝状、块状等固态焊料；(二)液态焊料：焊膏。焊膏在印刷电路板中广泛使用，尤其小间距模板、能适应微细间距对焊膏的要求较高，以优化印刷参数。现在焊膏供应商以提供了几种无铅焊膏：SnAg3.5、SnAgBixx 和 SnCu0.9。

### 三、无铅焊接技术

无铅焊接技术是针对焊料材料的变化，在传统的 Sn-Pb 焊料焊接技术上的突破与改进。一般焊接技术是把元器件固定在 PCB 板上，其作业目的如下：（一）机械的连接：把两个金属连接，相互固定；（二）电气的连接：把两个金属连接，良好电气导通。这种电气的连接是焊接作业的特征，是粘合剂所不能做到的。

焊接技术按焊接作业特征分为两种：①一次可以完成大量的焊接，例：利用喷流槽进行的波峰焊接技术，采用黏胶状焊膏；②简单可以修正的手工焊接，采用丝状焊锡。大量焊接一般用在工厂流水线批量生产上，与我们日常应用离得很远；在日常工作中我们一般接触手工焊接技术。手工焊接虽然有人员使用上熟练程度的差异，但无铅化给我们提出了新的挑战。由于无铅焊料熔点高、润湿性差、



扩散性不好，会产生一些更棘手的问题：焊点的氧化严重，造成导电不良、焊点脱落、焊点不光泽等质量问题。现在，市面上有一些提供手工焊接的厂家已对无铅化手工焊接设备，提出了许多可操作与可行的解决方案，例 Weller、Hakko、Metcac 等公司的代表产品：Hakko 的代表产品 FR-801、FX-951 等，Metcac 的代表产品 MX500、SP200 等，Weller 的代表产品 WD1000、WD2000、WSD81、WSD151 等。在使用无铅化手工焊接设备时，我们需要注意以下问题：

#### 1、使用热回复特性对于负热性能方面优越的焊接设备

使用无铅焊锡进行焊接的场合，由于焊锡熔点高  $20\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，烙铁头的温度也需要随焊锡熔点提高而相应提高；但是零件的耐热性、安全进行作业等的需要，烙铁头的温度不能设定太高，设定在传统铅锡相同条件下  $350^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$  左右较为理想。这样一来，为了进行焊接，烙铁头的温度尽量降低至关重要，需要使用：1) 热回复性好的烙铁；2) 热容量大的烙铁；3) 烙铁头的尖端形状与要进行焊接部分相配合的烙铁。

#### 2、选择最合适的烙铁头形状

在使用烙铁来进行焊接时，选定最合适的烙铁头形状很重要。将烙铁头加粗可将热容量加大，在焊接时可以减少烙铁头的温度下降。

#### 3、进行润湿扩大和氧化改善

无铅焊锡润湿扩大性能不良，因此其作业性不好。为了防止漏焊、焊桥等现象发生，氮气（非活性气体）的使用是一种有效的解决方案。利用高温氮气覆盖焊接部分来防止焊锡和电路板的氧化，同时也改善润湿扩大性，特别对 Sn-Zn 系列的焊锡氧化效果。并且使用氮气的烙铁场合，由于喷出的氮气处于高温状态，可将零件、电路板进行预热。

#### 4、烙铁头的寿命会变短

烙铁的烙铁头为了要有良好的热传导性，通常使用铜，为了预防表面氧化，一般会镀上铁。使用无铅焊锡使烙铁头侵蚀量增加，由于烙铁头表面铁质和其他金属易发生反应，温度较高时更易导致。以铅共晶焊锡为例：在烙铁头温度  $400^{\circ}\text{C}$  时，Sn-3.5Ag-0.7Cu 焊锡侵蚀量大约是其的 3 倍，Sn-0.7Cu 焊锡约为 4 倍。

#### 5、关于烙铁头氧化

使用无铅焊锡进行焊接，烙铁头表面会黑化造成无法继续进行焊接。像这种



黑化的烙铁头，会丧失润湿性而造成无法将热量供给要进行的焊接部位；这是因为烙铁的烙铁头所保有的焊锡成为导热媒介将热传给进行焊接的部位。没有润湿性的烙铁头在焊接部位只会进行铁的接触关系，不能进行热量传导，将这种烙铁头的黑色物质进行分析，得知在烙铁头表面发生了如下情形：1) 在烙铁头铁质部分上烧附着有助焊剂的炭化物、残渣等；2) 烙铁头露出铁质部分发生高温氧化；3) 锡与铁的金属间化合物发生高温氧化。

以上情形虽然有可能是单独发生，但是大多数情况下，都会发生比较复杂的情形。总而言之，使用无铅焊锡来进行焊接时，烙铁头表面由于烙铁头处于高温，并且不含铅的缘故，会导致容易发生氧化。由此可见，在进行下面作业时较易发生氧化，需要加以注意：1) 不进行焊接但是却将烙铁长时间放置于通电的状态；2) 将烙铁头温度设定在 400℃ 以上时；3) 使用活性特别小助焊剂进行焊接时（流动焊接后进行焊桥现象修正作业时）；4) 使用特殊无铅合金焊锡时。

#### 6、烙铁头的保养

从上可知，烙铁头对无铅焊接至关重要，其保养的好坏，会影响焊接效果。烙铁头保养时，我们需要注意以下问题：1) 尽量将烙铁头设定在较低的温度（360℃ 以下）；2) 作业结束后，每次都供给新的焊锡，将之放在烙铁架上；3) 10 分钟以上不使用的時候，请关掉烙铁电源；4) 烙铁头有氧化、黑化的情形，就算供给焊锡也无法回复润湿性时，请使用钢棉或较细的砂纸来将氧化物去除，然后沾上新的焊锡。

#### 7、预防焊锡飞散，使用助焊剂充分发挥效果

无铅焊锡熔点较高，会引起焊锡和助焊剂飞散，易导致电路短路；为了防止焊锡飞散现象，焊锡形成 V 型沟可以解除助焊剂在焊锡当中膨胀爆发情形。焊锡、助焊剂不会飞散，也可以改善焊锡的扩散性。

### 四、结论

未来，随着科技进步、社会要求和经济发展，电子无铅化的研究和实践将不断深入和完善，采用无铅装配已成为电子封装产业的全球性规则。今后，绿色无铅化电子产品将全面上市，为无铅化做好准备，积极开展绿色无铅化的各项工作，努力提升自己产品在世界市场的竞争力，已是各个企业和研发机构所面临的严峻现实与挑战。



从无铅化的发展来看，通过各国和地区的严格立法及相关企业业对环境保护重视，实现无铅化指日可待。但是要彻底实现无铅化，有一定的难度，例如：无铅焊接要求的温度 $\geq 260^{\circ}\text{C}$ ，会对面积较大的 PCB 板产生变形、翘曲等，这对 PCB 板制造商的材料要求更严。

实际上，大多数可行的无铅化替换方案不光有铅毒性的威胁，而且还包含对环境的其它负面影响，例如：高熔点意含的高能耗，当然，使用先进的设备和新的回流焊温度焊接设备，有可能会得到高熔点、低能耗的效果；同时，用含银的材料替代铅锡焊料，会产生另外的生态环境负面影响，需要大量开采和加工贵重的金属矿石。最后，电子行业对环境的污染主要是由电子废弃物造成，着重“绿色产品”，即可回收产品的设计与开发，才能从根本上消除电子行业对环境的污染。

#### 参考资料：

1. Erik Jung, Fraunhofer IZM, 《无铅化挑战组装和封装材料》, Karsten Schischke 柏林技术大学；
2. 日本白光株式会社, 《无铅焊锡和焊接》；
3. 北京海洋兴业科技有限公司, <http://www.oitek.com.cn/service/service016.htm>: 《关于无铅焊锡的认识》。