

iNEMI 无卤化阻燃剂项目报告

H. Fu, R. C. Pfahl, Jr., iNEMI
S. Tisdale, Intel

国际电子生产商联盟 (iNEMI)

Herndon, Virginia, USA

haley.fu@inemi.org; stephen.tisdale@intel.com; bob.pfahl@inemi.org

摘要

无论是国际环境组织还是客户和市场都要求电子业去除其产品中可能对环境造成潜在危害的毒害物质。其中卤化阻燃剂 (HFR) 被大量用于电子产品的外壳和印刷线路板中。几家领先的电子厂商已公开声明要去除他们部分甚至全部产品中的溴化和/或卤化阻燃材料。国际电子生产商联盟 (iNEMI)，一个工业领导的联盟，正和多家主要的 OEM 和供应商一起，评估向无卤化阻燃剂线路板材料进行大范围转换的可行性。IPC 和 JEDEC 在制定无卤规范，许多公司拥有符合规范的材料，然而对全面转移到这些材料是否就绪还存在一系列关键问题。本文将对 iNEMI 已完成的和尚在进行的关于向无卤化阻燃剂材料转换的项目进行介绍和汇报，包括的项目有：无卤化阻燃剂 PCB 材料，高可靠无卤化阻燃剂 PCB，无卤化阻燃剂信号完整性项目和无卤化阻燃剂 PCB 材料开发项目。

介绍

欧盟 RoHS 限制聚溴联苯 (PBB) 和多溴联苯醚 (PBDE) 在电子设备中的使用。这些化合物被用于防火阻燃材料，但它们对人类健康和环境可能有潜在的危害。

UL 标准的一项关键指标就是要求材料满足 UL94-V0 所规定的可燃性要求。通常，热固性树脂或和其他添加剂形成的合成材料在电子工业被广泛地用于印刷线路板材料中。它们之所以能满足 UL 要求是由于它们相对于树脂含有大约 30-40% 的溴化环氧树脂成分，或者说含有 17-30% 的溴 (基于树脂的总重量)。尽管这些溴化物具有非常好的阻燃性，但它们在不完全燃烧时产生毒害性物质。这些芳香类溴化物的化学分解物产生溴基和溴化氢，具有高腐蚀性。

目前已开发并引入了替代的无卤化的阻燃材料系统。这些系统通常使用氮化合物、磷化合物或者二者综合。有的用于聚合物的主链，如环氧树脂中的四溴双酚 A (TBBPA)。这些阻燃系统目前也用在一些印制线路板和工程塑料中。需要注意的是诸多替代阻燃剂对可靠性的影响还没有在装配级进行质量认证和评估。产品开发人员需要了解替代品是否能达到相同的技术和功能要求，它们是否会降低产品的安全性和可靠性，以及可能会带来哪些折衷。

低卤电子设备

电子产品的低卤化趋势要求供应链对于材料和系统中溴 (Br) 和氯 (Cl) 的最大含量要有一致的要求，这样才能辨别那些低卤 (或所谓“无卤”或“无溴化阻燃剂/氯化阻燃剂/聚氯乙烯”) 的产品。对低卤器件和材料中卤含量采取统一的定义将有助于开发符合要求的材料。以下关于低卤 (“无溴化阻燃剂/氯化阻燃剂/聚氯乙烯: BFR/CFR/PVC-Free”) 的定义受 iNEMI 及其会员企业 (Dell, HP, Intel, Lenovo, Cisco, Sun, Tyco Electronics 等) 的支持。

一个**器件**¹若被称为低卤，则必须满足以下所有的要求：

- 1) 所有印制板和层压板材须满足 IEC 61249-2-21 和 IPC-4101B 中关于低卤的要求，见 1a (根据 IEC 和 IPC 标准的实际要求)。

1a – 非卤化环氧化物的玻璃化温度最低为 120°C。树脂和复合材料增强体中卤的总含量最高为 1500 ppm，其中氯最高为 900 ppm，溴最高为 900 ppm。

- 2) 除了印制板和层压板材之外的其他器件：
器件中的每个塑料含有 < 1000 ppm (0.1%) 溴 [如果溴是源自溴化阻燃剂] 和 **< 1000 ppm (0.1%) 氯** [如果氯是源自氯化阻燃剂或聚氯乙烯或聚氯乙烯的共聚物]。

¹ 除了特别列出的术语如“器件”，该定义中使用的其它术语和 IPC-T-50 及 JESD88 标准中的含义一致。

塑料

任何通过聚合作用合成的或天然的有机化合物，选择性地与添加剂 (有机或无机填充物、改性剂等) 混和而成的均质材料，可模铸、模压、涂覆、印刷或铸造成各种形状和薄膜。

聚氯乙烯共聚物

共聚物是有两个或多个单体衍生出的聚合物。高氯化的聚氯乙烯共聚物、嵌段聚合物及其同类不认为是可接受的聚氯乙烯替代品用于低卤器件。

iNEMI 无卤化项目集

无卤替代材料系统已被开发并引入到产品中，但这些替代阻燃剂对可靠性的影响在装配级还没有得到充分的认证。需要数据来评估替代品是否能达到相同的技术和功能要求，它们是否会降低产品的安全性和可靠性，以及可能会带来哪些折衷。

iNEMI 启动了一系列项目来检验技术是否就绪、产业链的供应能力，以及传统印制线路板的无卤化阻燃剂替代品的可靠性能。这些项目包括：

- 无卤化阻燃剂PCB材料的评估 (项目已完成)
- 无卤化阻燃剂高可靠PCB (项目进行)
- 无卤化阻燃剂领导项目 (新项目)
 - 无卤化阻燃剂PCB材料
 - 无卤化阻燃剂信号完整性
- PVC 替代材料 (新项目)

无卤化阻燃剂PCB材料的评估

和材料供应商以及自愿参加的印制线路板制造商一起，该项目使用IBM和Intel现有的测试板，评估了那些已降低了卤含量材料的电性能、机械性能和可靠性能。

采用无卤替代材料要求对层压板材性能的影响最小化。这些性能包括电性能、机械性能、电迁移、抗化学腐蚀、热性能、吸潮性以及流变性。此外，要有足够的对铜、氧化层以及层压板的附着性。这些层压板的工艺过程和装配性能也必须满足设计要求。

对选出的合适的无卤PCB层压板材料，进行了一系列的测试，以评估其电、热以及物理属性。这些材料是商业可供的。材料首先要通过逐步筛选，之后用其制成测试板来评估材料属性。该项目中使用了三个测试板设计。

IBM SMASPP2z 电测试板

这个测试板的设计特别利用了短脉冲传输 (SPP) [1] 技术来测定介电材料地电特性和总损耗。测试板是一个8层的设计 (MP1-V2-S3-V4-V5-S6-V7-MP8)，具有两种带状线结构的设计，分别第3和第6层，用于项目的中材料评估，见图1。第1和8层还有微带线结构。

启动结构是利用了螺接的高性能SMA连接器，频率为26GHz。

SMASPP2z 测试板的尺寸约为280 x 125 mm [11" x 5"]，这样一个整板可布6块以上。

在3层和6层上的两种带状线结构可分别评估富树脂和贫树脂设计。这可以有效地对任何材料评估其介电常数地范围和有效介电损耗。

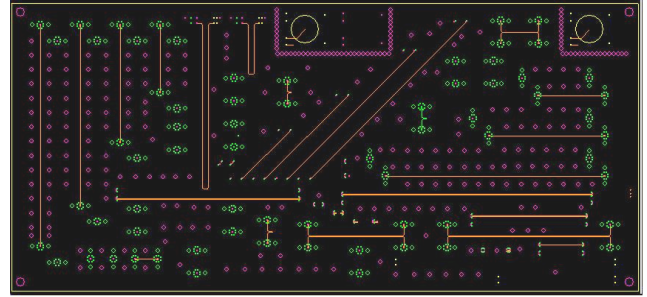


图 1 - SMASPP2z 测试板，其中一层的内部连线

HOP31B 测试板

这个测试板设计特别被用于对基板材料产生质量问题的倾向性进行评估。质量问题有诸如裂纹或多次高温回流工艺造成的分层，如在混和焊接装配工艺或纯无铅焊接工艺条件下。

HOP31B 测试板的尺寸约为 140 x 100 mm [5.5" x 4"]。HOP31B 测试板有各种尺寸的通孔阵列，0.2mm [0.008"]的通孔以0.8mm [0.031"] 间距排列。见图2。这些通孔阵列由于对层压板属性敏感，因此测试板用于对材料进行筛选。

HOP31B 测试板和后面将要介绍MEBII 测试板一样有10层结构。和MEBII一样，采用了两种HOP31B测试板，分别提供了40 mil 和 80 mil 的厚度。

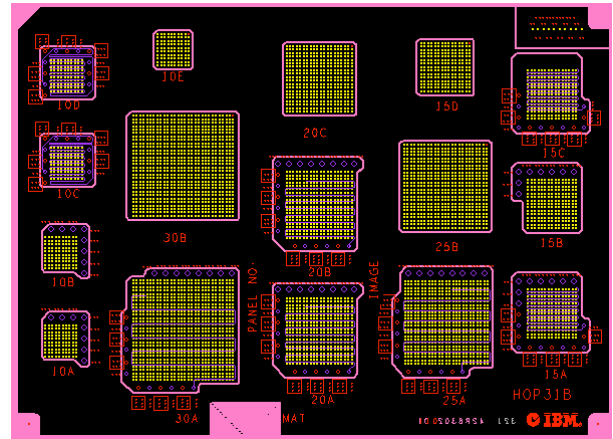


图 2 - HOP31B 测试板

仿真工艺条件

测试板采用了一系列特定的工艺环境：

SMASPP2z: SMASPP2z 测试板在125°C 过夜烘干以除潮，之后使用3次245°C IR 回流焊工艺。

考虑到潮湿度对试验结果的潜在影响，烘干的完成可将所有基板处于同一个水平。

注： SMASPP2z 测试板不小心被置于了165°C 过夜的烘干炉内，而不是所定义的125°C 烘干。

只要可能就使用化学银作为线路板涂层。这么做是为了降低模拟回流工艺过程中（探头）铜氧化。

HOP31B: HOP31B 测试板采用了模拟工艺矩阵。所有测试板首先在125°C过夜烘干以除湿。

注：40 mil的测试板不小心做了165°C 的过夜烘干。

考虑到潮湿度对试验结果的潜在影响，烘干的完成可将所有基板处于同一个水平。

采用了4个单元的仿真装配工艺条件，以模仿混和焊接工艺 (MSA, 245°C) 和纯无铅焊接 (260°C) 回流工艺：

- 3x, 245°C 峰值温度
- 5x, 245°C 峰值温度
- 3x, 260°C 峰值温度
- 5x, 260°C 峰值温度

MEB II 测试板

MEB II（材料评估板）是Intel的第2代多功能测试板，它包含进行电、热和机械性能评估的测试结构。测试板的设计可以满足PCB工厂工作整板的性能测试。它的模块化的设计可分成4部分使得制造完成后便于测试和操作。MEB II的测试结构包括：

include: 1) 阻焊层的对准度试样，内钻和外钻结构分布在PCB整板的4个角上，2) 层压板和铜层试样用于弹性模量和热机械测试(TMA, DMA, DSC), 3) 通孔、埋孔、微孔 IST试样，4) 通孔、埋孔、线列微孔菊链结构用于细间距CAF测试，5) 所有铜层的线及间距能力试样，6) 高压/容抗试样，7) 性能网络分析的电结构，具有GSG微探头连接结构，8) 湿度扩散性试样及SMA连接结构，和9) BGA焊盘结构用于冷球拉拔试验。

MEB II测试板是10层结构，有两种厚度（40 / 80 mils 或

1 / 2 mm）。结构是1-8-1+双层压板，有1到2，2到3，9到8和10到9的微孔，2到9的埋孔，以及1到10的通孔。

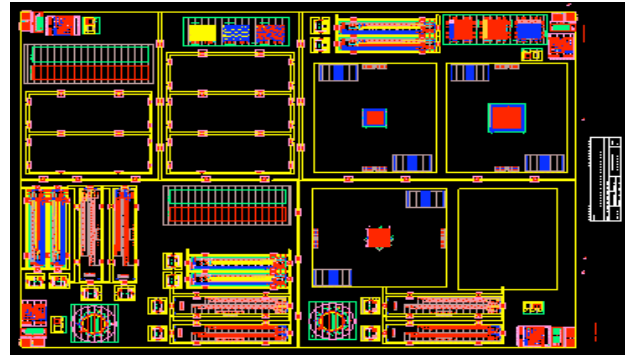


图 3 – MEB II 测试板

总的来说，项目研究发现不是所有的无卤材料都是相当的，没有一个材料可和标准的FR4相媲美。主要结果有：

- 无卤材料通常介电常数Dk较高，介电损耗Df较低
- 大多数无卤层压板材料出现裂纹/分层问题（对较高的回流温度不兼容）
- 在260°C，288°C 和 300°C的分层时间测试中，无卤材料基本没发现问题。这和溴化材料相当
- 24小时室温下的吸潮性相对偏低，一些材料低于0.20%
- 暴露在湿热环境下，某些材料内层出现缺陷
- 大多数材料表现出对铜较好的附着性
- 面内膨胀和溴化材料差不多，在17-22 ppm/°C范围内
- 面外数据较低，低于玻璃化温度Tg下平均约 45 ppm/°C
- 无卤材料属性和性能的主要差异主要取决于设计以及产品的要求。iNEMI项目组建议对任何材料在大批量生产前要针对其特定应用做单独测试。

Mat'l	Dk	Df	H ₂ O Absorb	Tg	CTE	Flex	Td	T260/Cu	T288/Cu	Peel Strength	IST	CAF	UL94V0	Shock	Vibe	Temp Cycle	Cold Ball Pull
A	Green	Green	Yellow	Yellow	Green	Red					Green	Green	Green	Red			Red
B	Red				Green	Red			Yellow			Green	Green				Red
C	Green				Green	Red						Green	Green	Red			Red
D	Green				Green	Red						Green	Green				Red
E	Green				Green	Red				Yellow		Green	Green				Red
F	Red				Green	Red						Green	Green				Red
G	Yellow				Green	Red			Yellow			Green	Green	Red			Red
H	Yellow				Green	Red				Yellow		Green	Green				Red
I	Yellow				Green	Red						Green	Green				Red
J	Yellow				Green	Red			Yellow			Green	Green				Red
K	Green				Green	Red						Green	Green				Red

Color Code
 Equal to or better than FR4 (No Issue)
 Marginal vs FR4 (Issue not clear)
 Worse than FR4 (Clear Issue)
 No Data

表 1: 材料评估小结

无卤化阻燃剂高可靠PCB

此项目是无卤化阻燃剂PCB材料评估项目的延续。它主要针对高可靠产品门类的需求，来评估技术是否就绪、供应能力以及无卤替代材料相对于传统材料的可靠性能。项目的目标是：

- 找出商业可供的材料
- 评估过去的研究工作，找出重要的知识差距和技术问题
- 基于业界现有的知识和能力，包括iNEMI的无卤化阻燃剂PCB材料评估项目
- 设计测试板和测试方法，利用之前的研究，完成必要的试验来评估各种材料

项目选出7种无卤化阻燃剂材料进行评估，并以典型的卤化材料为基准。用于材料评估测试和板级可靠性测试的测试板已设计完成。测试板使用这7种不同的材料已在制作。一旦拿到测试板便要开始相关的测试工作。

无卤化阻燃剂领导项目

几家主要的OEM厂商拟减除印制线路板中卤化阻燃剂（HFR）的使用。虽然手机厂商在这方面已做得很好了，然而下一个领域可能将来自于大批量的客户计算机产品。

整个工业转换到无卤化阻燃剂材料还面临诸多挑战：

- 替代阻燃剂材料的可靠性还没有被充分评估
- 对各种不同的产品应用，还没有建立完整的“技术性能范围”或技术规范
- 对供应链中某些环节设计的认知不足增加了转换过程的风险
- 计算机产品完全地迅速地转换将对供应链产生重要影响，因此需要合作和协调

工业界也已开始寻找低风险的替代材料。虽然法规还没明确要求，但由于HFR材料在焚烧过程中会产生毒害物质，许多公司采取了前瞻性的方式来解决这一问题。

iNEMI组织的无卤化阻燃剂领导项目是为了协调转换的过程，确保所采用的方案是科学的并不会影响产品的质量和可靠性。

消除HFR将改变FR4材料的基本成分，影响材料的属性、产品的设计和性能。无卤化阻燃剂材料通常有较高的介电常数Dk、较低的介质损耗Df，较低的热膨胀系数CTE和较差的吸潮性。而且替代原本标准的阻燃剂有多种选择和配方，致使材料性能的变化幅度就更大了。

OEM和ODM企业必须要了解无卤材料会如何影响他们的设计以优化产品性能。线路板制造商需要开发无卤化阻燃剂的制造工艺并得到UL认证。而层压板材生产商则要在特定区域改进无卤化阻燃剂材料的属性（如改变印制线路板的设计）。

国际电子生产商联盟（iNEMI），正组织多家主要的OEM会员，评估向无卤化阻燃剂线路板材料进行大范围

转换的可行性。IPC和JEDEC在制定无卤规范，许多公司拥有符合规范的材料，然而对全面转移到这些材料是否就绪还存在一系列关键问题。例如：

- 高速信号的传输需要怎样的电性能？
- 许多无卤化阻燃剂材料表现出较高的硬度，为保证系统的可靠性不降低，需要怎样的机械性能？
- 调整设计可以降低对电子和材料性能的敏感度吗？

为此，iNEMI成立了两个子项目：无卤化阻燃剂信号完整性项目和无卤化阻燃剂PCB材料。

无卤化阻燃剂信号完整性

iNEMI无卤化阻燃剂信号完整性工作组在过去的三个月内成立了，目前已有13家公司积极加入。项目组的目标是找出无卤化阻燃剂介电材料的关键电参数，限定这些参数的变化区间从而保证信号完整性在高速总线下不被危及。项目将和材料供应商就这些电参数的限定范围进行沟通，使他们集中精力开发能满足工业需要的产品，反过来也有助于确保产品的大批量生产和降低成本。

这个小组的一个重要目标是开发出通用的测试方法，从而保证评测介电材料电参数结果的一致性和准确性，使业界可以对无卤材料进行同类比较。材料供应商将把这些测试方法作为“标准评估方法”来报告材料数据表单上的关键电参数。

小组已识别出4个关键电参数：1) 介电常数Dk，2)介电损耗Df，3) 吸潮性（特别是它如何影响Dk和Df），以及4) 击穿电压。根据各个公司对高速信号的要求来确定各参数的限定范围。项目将对无卤化阻燃剂材料样品进行测试（使用通用的测试方法）并将结果对照需求，为企业提供一个设计数据库用来选择满足产品要求的材料。

无卤化阻燃剂PCB材料

iNEMI 无卤化阻燃剂PCB材料工作组在过去三个月里已成立，目前已有约20家公司积极参加。小组的目标是识别向无卤化阻燃剂PCB材料转移的材料和技术方面的限制。

小组已找出24个“关注的问题”，见表2，包括热机械性能。目前正在确定出其中哪些对向无卤PCB材料转换是关键路径。小组正展开对度量 and 测试方法的评估，以对这些性能进行量化的度量。项目将会制作测试板来验证所关注性能的测试/度量方法的灵敏度。预计测试方法将包括业界正在使用的标准度量方法，某些情况下会调整参数限定范围。如果没有标准的测试方法可用，将开发出新的测试方法/度量。这些测试方法将成为评估无卤层压板材料的一整套测试方法中的一部分，也会被OEM/ODM用于对层压板材供应商提供反馈的途径。项目将识别大范围转为无卤PCB系统的技术风险，初期将集中在台式计算机和便携式笔记本电脑，并对大批量向无卤转移的制造和供应能力进行评估。

Areas of Concern	
1	UL Fire ratings (V0-V1)
2	Glass transition temperature (Tg)
3	Decomposition temperature (Td)
4	Coefficient of thermal expansion (z-axis and x-, y-axes)
5	Moisture absorption
6	UL CTI rating
7	MOT Maximum Operating Temperature
8	Punchability/Scoring/Breakoff Performance
9	PCB fabrication process, drill wear, lamination & desmear cycle
10	Rework (Pad Peeling)
11	Micro and macro hardness
12	Electrical Properties (Dk & Df)
13	Fracture Toughness of Resin / Resin Cohesive Strength
14	Stiffness/Flexural Strength
15	Copper Pad Adhesion (CBP/Hot Pin Pull/ Shear or Tensile)
16	Co-Planarity Warpage characteristics
17	Long term life prediction, (IST or thermal shock test)
18	CAF resistance
19	Delamination characteristics under mechanical or thermal stress
20	Resin system dependency/hardening/curing agents
21	Affect of Fillers
22	Plastic and elastic deformation characteristics
23	Shock & Vibe and Drop test data
24	Transient Bend

表 2: 无卤化PCB材料项目关注的问题

PVC 替代材料项目

这个新项目是在iNEMI可持续峰会（2008年9月）上提议的项目之一。项目将研究“无PVC”的替代材料，重点包括：

- 对美式可拆台式电脑电源线（电缆，连接器，电线）进行生命周期评估（LCA），比较PVC化合物和无PVC化合物。
- 摇篮到坟墓的生命周期评估，包括生命周期结束后的问题（回收，燃烧，填埋等）
- 比较功能相当的单元，要满足UL要求
- 性能测试，更好地了解无PVC替代材料的电、机械和安全性能

结论

我们研究发现不是所有的无卤材料都是相当的，没有一个材料可和基准的FR4相媲美。和基准材料相比，无卤材料通常介电常数Dk较高，介电损耗Df较低。无卤材料属性和性能的主要差异主要取决于设计以及产品的要求。

虽然介电常数相对不受装配回流工艺的影响，然而对有效介电损耗的影响却很显著，尽管不总一致。这可能是由于层压板材料的湿度变化造成的，它们由层压板厂商、PCB厂商加工，而且对介电损耗和对介电常数的相对敏感度不同。

热膨胀系数在低于和高于玻璃化温度下都进行了测试。表明无卤层压板材料的面内膨胀和卤化材料差不多，在17-22 ppm/°C范围内。面外数据则显示出较低的值，在低于玻璃化温度的情况下平均约45 ppm/°C。较低的面外膨胀性是由于为了达到UL V0标准的要求所使用的填充剂的抑制特性。

项目组建议对任何材料在大批量生产前要针对其特定应用做单独测试。

致谢

iNEMI 无卤化PCB材料评估项目成员、生产商和层压板材料供应商

- Albemarle, Cisco, Clariant, HP, IBM, ITEQ, Sun Microsystems, Vitronics-Soltec, Hitachi Chemical, Nan Ya, Shengyi, Isola, Panasonic, TUC, Multek, Chin Poon, GCE, Meadville, Nan Ya PCB, E&E, Sanmina, PWB Interconnects, IST

iNEMI 高可靠无卤化PCB项目成员、生产商和层压板材料供应商

- Agilent, Albemarle, Celestica, Cisco, Dell, Doosan, Elite Material Co., HP, Intel, IST, ITEQ, Nan Ya, Rohm & Haas, Sun, LG Micron

iNEMI 无卤化领导项目 – 信号完整性和PCB材料工作组

- Albemarle, Celestica, Cisco, Dell, Delphi, Dossan, EMC, Flextronics, Foxconn, Shengyi, HP, Huawei, IBIDEN, IST, Intel, ITEQ, Lenovo, Quanta, Nan Ya, Elec & Eltek 等.

参考文献

1. Extraction of Er(f) and tan d(f) for Printed Circuit Board Insulators Up to 30 GHz Using the Short Pulse Propagation Technique, A. Deutsch, T.M. Winkel, G. Kopcsay, C. Surovic, B. Rubin, G. Katopis, B. Chamberlin, R. Krabbenhoft, IEEE Transactions On Advanced Packaging, Vol 28, No. 1, pp. 4 – 12, Feb 2005.