

# iNEMI 项目评价无 BFR PCB 材料

英特尔公司: Stephen Tisdale, Gary B Long; IBM 公司: Roger Krabbenhoft;  
Endicott 互连公司: Kostas Papathomas 博士; 日立化学公司: Terry Fischer

## 摘要

电子工业一直处于淘汰溴化阻燃剂 BFR (brominated flame retardants) 的压力之下, BFR 曾广泛应用于电子厂房和机房中, 也极广泛地应用于印制电路板。由许多早期的采用者参与的 iNEMI 的无 BFR 项目研究声称, 新型无卤素材料具有更好的性能。该团队采用 IBM 和 Intel 的著名设计评价了“卤素减少”材料的电气、机械和可靠性性能。本文对其重点结果进行讨论。

## 关键词:

无 BFR; 无卤素材料; PCB 材料; 可靠性评价; 工艺兼容性

一些一流的电子公司已公开表示他们将打算从他们的部分产品或全部产品中消除溴化或卤化阻燃剂。目前开发的无卤素材料正在引入产品中, 一般使用基于氮或磷的化合物, 或两者的组合。然而, 许多可替代的阻燃剂在组装级不能完全胜任。业界需要明确: 是否替代物质能够满足同样的工艺和功能要求, 是否将降低产品的安全性或可靠性, 还是有折衷解决的办法。

iNEMI 无 BFR PCB 项目对一些新的无卤素材料进行了测试以确定其性能。本文是这些测试的重点结果。

## 材料评价

采用无卤素替代物要求积层对电气、机械、电迁移、耐化学品性、热性能、吸潮和流变性有极小的影响。除此之外, 还要有足够的对铜、氧化处理和积层本身的附着能力。积层产品的工艺和组装性能必须满足设计要求。

iNEMI 团队对 10 个市场上可获得的无卤素 PWB 积层材料进行了一系列的测试(在本研究中标记为材料 A~K), 评价这些新材料的电气、热性能和物理性能。这一测试为确定每一种材料在半固化片和积层状态下的坚固性提供了充足的资料。

采用树脂含量为 50%~70% 的 1080 玻璃布类半固化片对无卤素材料与溴化物基准材料进行比较。主要目的是识别具有最佳性能(根据实验)的材料, 并预测它们通过各种工艺的性能, 通过基本材料性

能要求的材料进入第二阶段——制造测试媒介物——评价材料的其它性能如可加工性、钻孔、孔清洗、电镀、尺寸稳定性、组装和可靠性等性能。

## 半固化片和积层特性

采用 Wabash 公司的封闭真空、双开口、电动层压机对所有选中的无溴化物材料进行层压, 以便用于各种测试。遵循层压机供应商建议的层压条件。另外, 在略高于所报道的极限玻璃转换温度(Tg)的层压温度下对材料进行层压。层压压力取决于半固化片的流变性。对于裸体试样制备, 在氯化铜溶液槽中刻蚀去除铜, 温度为 55 °C。然后将试样放入 110 °C 的炉子中烘烤 1 小时。基于 IPC-TM-650 标准、ASTM 方法和 Endicott 互连公司的内部技术规范, 采用专用的测试方法对无溴化物积层材料进行评估。Endicott 公司进行了测试。

## 积层电气性能和再流焊兼容性评估

这部分的评价重点是评估与频率有关的介电常数和实际的损耗正切以及积层经受温度提高的再流焊环境的倾向性。10 种无卤素和基准积层材料被组装设计成两种专用测试媒介物, SMASPP2z 和 HOP31B。

## 工艺模拟条件

四组组装工艺模拟混合焊料组装(MSA, 245 °C)和无铅(260 °C)再流焊工艺条件为:

- 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。

## 分析技术

用 SPP 技术对组装再流焊模拟前后的 SMASPP2z 测试媒介物进行评估。这一技术基本上是比较时域冲量,向下传播一个较长的痕迹还是向下传播一个较短的痕迹。

该技术输出“实际损耗正切”,它包括积层损耗正切以及铜箔粗糙度的影响。趋肤效应被分离出来,但是 Cu 箔粗糙度加重趋肤效应的程度通常没有从积层损耗中分离出来。

许多现场解决者不计及输出中的粗糙度影响,因此,在实际损耗正切中夹杂的这些效应对这一信息的用户在他们模拟设计性能

时极为不利。

## MEB II 评价

材料评价基板 II (MEB II) 是英特尔的第二代多功能测试媒介物,含有电气、热性能和机械性能评价测试结构。要求所有参与 MEB II 制备的供应商提供他们基板制造材料的细节。另外制备溴化物 FR4 积层作为基准基板。

## 材料评价结果

### 半固化片

所有测试的半固化片均由无粘性、质量优良的 1080 型布组成。树脂含量 64%~70%,塑性变形 32%~50%,凝胶时间 825~160 s。半固化片玻璃转换温度 47 °C~68 °C,最小黏度 50 Pa·s~146 Pa·s。黏度最小是与溴化物对应物比较相对

低。最小黏度的温度为 132 °C~160 °C。通过从玻璃布中去除树脂测量这些半固化片的填充量,在空气中在 700 °C 下灰化该试样。用光学显微技术和电子色散法如 EDS 对化学品类型和填充粒子的形状或尺寸进行评估。通常,用作阻燃源的填充物由 Al 和 Mg 无机化合物组成。在 P 基阻燃剂情况下,阻燃源会是易反应的磷有机化合物或粒子。无机填充物含量质量分数为 1%~32%。

### 积层

用 2 层和 4 层覆铜试样进行绝缘测试,依据 IPC-TM-650 方法的 2.5.5.6 和 2.5.5.1B。大多数测试材料给出介电常数(Dk)3.9~4.6,功耗因素(Df)0.01~0.02,在 1 GHz 频率下材料略微较低<0.01。

关于可燃性要求,所有积层均满足 UL-94 V0 额定值,不过材料 I 和 J 在延长期侧面燃烧,违背了不大于 10 s 的 T1 燃烧时间要求。

使用 Gould JTCS 1.0 盎司,测试数据表明,铜对积层的附着力为 5 lbs/in~9 lbs/in,材料 B、F 和 K 超过 8 lbs/in。积层间附着力为 3 lbs/in,材料 F 和 K 最高 4 lbs/in~5 lbs/in。使用粘接膜作为氧化物替代物,附着力为 2 lbs/in~3 lbs/in,材料 F 值大于 4 lbs/in。各种无卤素积层的玻璃转换温度上下的 X、Y 和平面以外的热膨胀值指出,平面内膨胀类似于溴化物材料,17 ppm/°C~22 ppm/°C。平面外数据表明低于 Tg 有相对较低的值平均 45 ppm/°C。较低的平面外膨胀归因于所使用的产生 V0 额定值的填充物的约束性能。Tg 以上平面外膨胀为 250 ppm/°C~350 ppm/°C。用 DSC 中点法测量玻璃转换温度为 140 °C~200 °C,大多数在 150 °C 范围内。

所有积层热老化温度(质量损

表 1 烘烤/再流焊前实际的介电常数

无卤素积层	树脂含量 富/少	实际 Dk*			
		1GHz Dk	5GHz Dk	10GHz Dk	20GHz Dk
材料 A (基准)	富, 66%	4.026	3.931	3.886	3.836
	少, 55%	4.396	4.3	4.256	4.206
材料 B	富, 70%	4.242	4.16	4.125	4.09
	少, 53%	4.502	4.413	4.398	4.364
材料 C	富, 73%	3.985	3.917	3.886	3.854
	少, 53%	4.499	4.421	4.389	4.356
材料 D	富, 73%	4.019	3.959	3.933	3.902
	少, 53%	4.481	4.419	4.39	4.357
材料 E	富, 73%	3.999	3.931	3.901	3.869
	少, 53%	4.45	4.368	4.333	4.299
材料 F	富, 73%	4.285	4.198	4.161	4.124
	少, 53%	4.708	4.632	4.6	4.566
材料 G	富, 73%	4.064	3.978	3.942	3.906
	少, 53%	4.596	4.518	4.486	4.451
材料 H	富, 73%	4.19	4.1	4.062	4.025
	少, 53%	4.687	4.612	4.579	4.541
材料 I	富, 70%	4.109	4.016	3.98	3.943
	少, 51%	4.688	4.585	4.541	4.499
材料 J	富, 70%	4.154	4.055	4.01	3.963
	少, 51%	4.751	4.646	4.599	4.551
材料 K	富, 67%	4.056	3.964	3.928	3.895
	少, 53%	4.347	4.274	4.243	4.212

表 2 烘烤/再流焊前实际的损耗正切

无卤素积层	树脂含量 富/少	实际 Df**			
		1GHz Df	5GHz Df	10GHz Df	20GHz Df
材料 A (基准)	富, 66%	0.0231	0.0252	0.0269	0.0284
	少, 55%	0.0209	0.0231	0.0245	0.0259
材料 B	富, 70%	0.0176	0.019	0.019	0.019
	少, 53%	0.0147	0.0163	0.017	0.0175
材料 C	富, 73%	0.0167	0.0175	0.0183	0.019
	少, 53%	0.0161	0.017	0.017	0.0175
材料 D	富, 53%	0.0141	0.0156	0.0165	0.0179
	少, 53%	0.0131	0.0147	0.0158	0.0167
材料 E	富, 73%	0.0161	0.0174	0.018	0.0192
	少, 53%	0.0168	0.018	0.0181	0.0181
材料 F	富, 73%	0.0193	0.0201	0.0202	0.0207
	少, 53%	0.0154	0.0162	0.0164	0.0174
材料 G	富, 73%	0.0196	0.0207	0.0207	0.0207
	少, 53%	0.0158	0.017	0.017	0.0182
材料 H	富, 73%	0.02	0.021	0.021	0.021
	少, 53%	0.0153	0.0166	0.0175	0.019
材料 I	富, 70%	0.0203	0.0216	0.0211	0.0217
	少, 51%	0.0198	0.0215	0.0215	0.0215
材料 J	富, 70%	0.0227	0.0247	0.0256	0.0264
	少, 51%	0.0206	0.0225	0.0231	0.0237
材料 K	富, 67%	0.0209	0.0213	0.0203	0.02
	少, 53%	0.0155	0.0165	0.0165	0.0165

失 5%) 在 330 °C 以上。Cu 的 T260 值在 18 分钟到大于 120 分钟超出范围, 材料 B 和 J 在范围的低端。Cu 的 T-300 值在 0 到大于 120 分钟超出范围, 大多数在 0~26 分钟范围内。

除了热稳定性以外, 潮湿对分层的影响也很大, 材料是否能够经受无铅工艺或组装条件。在高温下, 吸收到树脂中的湿气压力会迅速导致分层。显然材料中湿气水平越低越好。有关无溴化物材料的主要问题是可替代的阻燃剂 (有机磷、含氮聚合物和无机物) 会是吸湿性的, 会提高树脂的吸潮水平。在 24 小时高温试验暴露和 1 小时高压加速寿命试验下的潮湿吸入表明, 饱和水平在 0.1%~0.35% 之间。潮湿吸收水平相当低。1 小时高压加速寿命试验暴露指出了一些试样中的弱点, 给出的水平高至 1.4%。其它的如材料 B、E 和 J 给出的吸潮水平与溴化物材料相当。通

过把单面覆铜积层试样暴露在压力锅内 (4"×4"×0.035") 30 分钟、60 分钟、1 小时和 8 小时, 对无卤素积层的热稳定性进行评价。然后把试样浸入到含有 260 °C 熔融焊料的 Waage 焊料槽内。如果起皮大于 0.25" 该试样失效。结果表明 8 小时暴露, 由材料 B、F、G、H 和 J 半固化片制得的积层通过测试。材料 C、D、E、I 和 K 因过多的起皮进行的不顺利。

#### 用短脉冲传播评估介电常数和损耗正切

介电常数(Dk 或 Er)和实际损耗正切(Df)见表 1~表 4。对富树脂和少树脂结构都进行了评估。积层树脂含量变化 51%~73%。

在本报告中这一测试数据和其它数据之间的差异可通过测试结构中特别的树脂含量来说明, 也有测量技术带来的差异。这里的测试结构为实际产品的代表。

表 3 烘烤/再流焊前实际的介电常数

无卤素积层	树脂含量 富/少	实际 Dk*			
		1GHz Dk	5GHz Dk	10GHz Dk	20GHz Dk
材料 A (基准)	富, 66%	N/A	N/A	N/A	N/A
	少, 55%	N/A	N/A	N/A	N/A
材料 B	富, 70%	4.253	4.167	4.129	4.092
	少, 53%	4.497	4.416	4.379	4.341
材料 C	富, 73%	4.029	3.951	3.917	3.884
	少, 53%	4.495	4.427	4.399	4.366
材料 D	富, 73%	3.974	3.9	3.87	3.838
	少, 53%	4.461	4.397	4.367	4.334
材料 E	富, 73%	3.977	3.897	3.863	3.828
	少, 53%	4.45	4.369	4.333	4.297
材料 F	富, 73%	4.318	4.231	4.192	4.154
	少, 53%	4.721	4.64	4.604	4.568
材料 G	富, 73%	4.04	3.955	3.919	3.883
	少, 53%	4.563	4.481	4.447	4.411
材料 H	富, 73%	4.153	4.064	4.029	3.994
	少, 53%	4.654	4.572	4.538	4.5
材料 I	富, 70%	4.085	3.989	3.951	3.914
	少, 51%	4.681	4.583	4.543	4.502
材料 J	富, 70%	4.132	4.028	3.982	3.937
	少, 51%	4.735	4.63	4.583	4.535
材料 K	富, 67%	4.034	3.943	3.906	3.871
	少, 53%	4.373	4.301	4.271	4.241

虽然 RTF Cu 箔被要求用于所有的部件(通常带来 IPC VLP 类的 Cu 箔粗糙度参数),在部件中观察到了 Cu 箔的大变化范围。

● 1 盎司 Cu 箔: 峰谷距离 0.15 ~0.306 mils。基准材料: 0.122 mils;

● 1 盎司: 1.81~1.99  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

● 1/2 盎司: 1.83~2.07  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

基于这一信息,所有的损耗均可精确建模和稳定比较,因此材料的性能比较没有了制造容差或设计不同对数据的影响。在本文发表时这一分析还没有进行完。

生。

## MEB II 结果

所有测量基板的通路读数结果范围为 $\pm 4$  mil 到 $\pm 8$  mil。分别采用材料 F 和 K 制造的制造者 3 和 7 有最坏的读数容差。大多数基板制造通路读数容差为 $\pm 5$  mils ~ $\pm 6$  mils。

通过 PNA 测量的无卤素积层材料的介电常数与本文中其它方法报告的范围类似。各种材料标定的 Dk 值是不同的,而当观察特殊测试结构时各种 Dk 范围是类似的。用 PNA 得到的损耗测量作为总损耗,单位 dB/in。对每一种结构来说,总损耗为电介质和 Cu 损耗的组合。另一个正在做的工作是从测量的总损耗中得出电介质损耗。

到目前为止测试的无卤素材料的 IST 结果见表 5。材料 B、C、D、E 和 H 在微通路 IST 试样上全部通过了 1 000 周期组装预老化。材料 F、K 和 G 全都至少通过了 1 000 周期最恶劣组装预老化,但是在不太恶劣的预老化中也有一些试样失效。这说明有潜在的问题混到了 IST 结果中。正在进行失效试样剖面 FA 分析,以确定早期失效的根本原因。

穿孔 IST 试样性能表明,潜在

表 4 烘烤/再流焊后实际的损耗正切

无卤素积层	树脂含量 富/少	实际 Df**			
		1GHz Df	5GHz Df	10GHz Df	20GHz Df
材料 A (基准)	富, 66%	N/A	N/A	N/A	N/A
	少, 55%	N/A	N/A	N/A	N/A
材料 B	富, 70%	0.0189	0.0201	0.0203	0.0204
	少, 53%	0.017	0.0184	0.019	0.019
材料 C	富, 73%	0.0182	0.0191	0.0192	0.0192
	少, 53%	0.0144	0.0153	0.0159	0.0172
材料 D	富, 73%	0.0171	0.0182	0.0183	0.0187
	少, 53%	0.0136	0.0151	0.016	0.0168
材料 E	富, 73%	0.0188	0.0201	0.0203	0.0209
	少, 53%	0.0169	0.0183	0.0188	0.0195
材料 F	富, 73%	0.0196	0.0203	0.0206	0.021
	少, 53%	0.0166	0.0173	0.0176	0.018
材料 G	富, 73%	0.0197	0.0207	0.0207	0.0207
	少, 53%	0.0169	0.018	0.018	0.0189
材料 H	富, 73%	0.0202	0.0206	0.02	0.0209
	少, 53%	0.0166	0.0177	0.018	0.0192
材料 I	富, 70%	0.0213	0.0224	0.0217	0.0222
	少, 51%	0.019	0.0205	0.0205	0.0214
材料 J	富, 70%	0.0236	0.0253	0.0256	0.026
	少, 51%	0.0207	0.0225	0.0231	0.0237
材料 K	富, 67%	0.0209	0.0216	0.021	0.0207
	少, 53%	0.0151	0.016	0.016	0.016

● 1/2 盎司 Cu 箔: 峰谷距离: 0.125 ~0.34 mils。基准材料: 0.059 mils。

通常,信号印制线有效表面积越大,对信号性能的影响越大。在本分析中报告的实际损耗正切是积层损耗和 Cu 箔粗糙度引起的损耗之和,这一 Cu 箔粗糙度是被积层销售商普遍接受的或制造时增强附着力处理产生的。

通过长和短印制线电阻测量确定 Cu 的电阻率,计算单位长度的实际电阻。该信息与沿每根印制线剖面期间获得的印制线剖面信息相结合,计算实际的 Cu 电阻率。

## 用 HOP31B 测试媒介物对积层材料与较高再流焊温度兼容性进行评估

HOP31B 测试媒介物的剖面分析表明,仅一种无卤素积层材料呈现出与热老化问题一致的性能。这说明裂缝从富树脂的 PTH 反焊盘区中的 PTH 辐射出来。在采用材料 D 的厚度为 40 mil 和 80 mil 的测试媒介中均有这些裂缝。在所有积层材料试样中均没有内层分离发

表 5

IST 结果 材料/供应商 编码	微通路结果(通过 1 000 周期)	
	40 mil 基板	80 mil 基板
A(基准)	13	11
B	15	15
C	15	15
D	15	15
E	15	15
F	11	4
G	5	15
H	15	15
I	9	3
J	15	10
K	8	1

的制造问题混到了数据中。仅两种材料(E 和 J)通过了 1 000 周期的所有组装预老化。另外两种材料(G 和 H)在 1 000 周期前仅有极个别的失效。一般随着组装条件的恶劣,材料的失效周期下降。失效试样的剖面 FA 分析正在进行以确定通孔试样早期失效的根本原因。

潮湿扩散测试表明,从干燥状态到完全饱和状态测试材料的 Dk 增加。

在本报告完成时,MEB II 测试的完整结果还没有出来。两种无卤素材料和 FR4 基准材料的结果还没有得到。另外,有些测试结果也没能包含在本报告中。完整的报告将在以后发布。

## 结论

我们的研究表明,不是所有的无卤素材料都是一样的,没有一个与我们的 FR4 原始资料相同。与基本材料相比,我们发现无卤素材料具有较高的 Dk 值和较低的 Df 值。无卤素材料性能差异的重要性取决于产品的设计和要求。

虽然介电常数不受组装再流焊工艺的影响,但是对实际损耗正切的影响是很大的,不是恒定的。这可能是由于在积层销售者和 PCB 制造者制造积层材料时含潮量的不同,相应的损耗正切与介电常数敏感性不同。

(上接第 17 页)

## 结论

我们相信充足的证据已支持能量作为可靠的和可重复的高应变率焊接强度测试的主要度量标准,与传统焊接强度测试中的力有相似之处。高应变率剪切和拉拔能量测量与机械冲击焊料球互连的弹性变形相互关联。能量可用于材料选择、工艺建立和生产监控,是一种准确的、经济的、省时的、简便的评价焊点完整性和可靠性的替代方案。

有一个例外,无卤素积层材料没有呈现出与较高再流焊温度不兼容的有关树脂裂缝/分层问题。在本分析中对产品环境的适应性这一数据必须考虑预烘烤的使用,如果在产品环境中不使用预烘烤,制造过程中浸入的潮气就会导致不同的结果。IST 试样需进行剖面分析,以得出有关通路性能的任何结论,但是在 HF 测试材料中可认为是不同的性能等级。

测试的无溴化物半固化片一般可认为是无印制线且质量优良的。虽然有明显的有机物含量,它们的最小黏度说明在积层期间有充足的塑性变形。一般阻燃性通过引入含 Si、Al、Mg 和 P 的化合物的有机填充物来实现。

无铅焊料的出现冲击了积层材料的极限,这些材料的热稳定性越来越重要。在生产期间积层可能会必须经历更长时间的高温。在 260 °C、288 °C 和 300 °C 下,用 TMA 膨胀探针定位的快速波动探测分层测试时间被认为是积层经历高温组装条件的抗热性能的最好测量方法。无溴化物材料没有给出有问题的结果,与现在电子工业使用的溴化物材料一样。

大多数测试材料用 DSC 中点方法测量给出玻璃转换温度为 150 °C。

在室温下 24 小时吸潮给出较

低值,许多材料低于 0.20%。暴露在热水条件下指出有些材料中间层薄弱。大多数材料呈现出对铜有相当好的附着力(Gould JTCS-1 盎司),附着力最好的材料为 B、J 和 K,附着力值大于 8 lbs/in。对各种无溴化物积层在玻璃转换温度上下进行热膨胀系数测量表明,平面内膨胀类似于溴化物材料,17~22 ppm/°C。平面外数据在 Tg 以下给出相对较低的数值,平均 45 ppm/°C。较低的平面外膨胀归因于所使用的产生 VO 额定值的填充物的约束性能。

iNEMI 团队推荐设计者在大批量生产之前对特殊应用的任何材料分别进行测试。

## 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.
- [2] Humidity Dependent Loss in PCB Substrates, G. Brist, P. Hamilton, J. Schrader, G. Barnes, Printed Circuit Design and Fab June 2007

February 2009.

## 作者简介

Stephen Clark 博士是位于英国白金汉郡艾尔斯伯里的诺信旗下达格精密工业公司粘接强度测试仪的产品经理。他的演示和培训以及用先进的粘接强度测试技术解决遍及半导体和电子组装工业的问题的能力得到了全世界的认可。他的联系方式:  
[s.clark@dage-group.com](mailto:s.clark@dage-group.com)。

## 参考文献

- [1] Sykes, B., "High-Speed Bondtesting: Understanding the Technology," Chip Scale Review magazine, October 2008.
- [2] Song, F., Lee, S., Newman, K., Sykes, B. and Clark, S., "High-Speed Solder Ball Shear and Pull Tests vs. Board Level Mechanical Drop Tests: Correlation of Failure Mode and Loading Speed," Electronic Components & Technology Conference, Reno, NV, June 2007, pp. 1504-1513.
- [3] Clark, S., "Testing the Entire Solder Joint", AP China magazine, January/