

Обзор методов испытаний на отсутствие галогенов/галогенидов и классификаций для паяльных материалов

За последние несколько лет участилось проведение оценок и наметился рост использования паяльных материалов, не имеющих в своем составе галогенов. Помимо этого, повышенное внимание стало уделяться исследованию уровня содержания галогенов, а также уточнению описания и испытаний таких материалов. Проблема заключалась в том, что в отрасли не существовало общепринятого стандарта, который регламентировал бы описания безгалогенных материалов и соответствующие методы испытаний для установления отсутствия в них галогенов. Это вызвало в отрасли непонимание того, что конечные пользователи ожидают от паяльных материалов и что могут реально предложить для них поставщики. В статье дан обзор современного состояния материалов, не содержащих галогенов и галогенидов, в части определений, методов испытаний, а также ограничений применения и точности методов испытаний, призванных определить, можно ли причислить данный материал к категории не содержащих галогенов/галогенидов или же нет. Также рассмотрены различные отраслевые стандарты, как применяющиеся в настоящее время, так и обсуждаемые в виде проектов.

**Джасбир Ванна (Jasbir Bath)
Гордон Кларк (Gordon Clark)
Тим Йенсен (Tim Jensen)**

Введение

Сегодня на электронную отрасль оказывается существенное давление, которое побуждает ее к переходу на безгалогенные материалы. Это связано с законодательными инициативами различных стран, протестами общественности, возникающими благодаря преданию широкой огласке неэффективных методов переработки отходов в странах третьего мира, а также деятельностью неправительственных организаций в части испытаний и публикации информации по электронным устройствам, касающейся содержания в них различных потенциально опасных материалов. Некоторые OEM-компании в обязательном порядке производят изделия, не содержащие галогенов, с целью снижения возможного вредного воздействия химических веществ на окружающую среду.

В электронных сборках галогены можно обнаружить в пластиках кабелей и корпусов, слоистых материалах печатных плат, компонентах, в паяльных флюсах и пастах. Галогенированные компаунды применяются во флюсах и пастах в качестве активаторов, устраняющих окислы и способствующих смачиванию поверхностей припоем. Удаление этих компаундов может оказать сильное негативное воздействие на процесс сборки плат. Но проблемы с процессом сборки не единственное, с чем сталкиваются сборщики электроники, начавшие применять безгалогенные материалы. В настоящее время в отрасли отсутствует четкое определение правильной методологии, устанавливающей отсутствие галогенов в паяльных материалах, — имеются лишь различные методы испытаний и ряд отраслевых стандартов.

Более 50 лет содержание галогенидов качественно либо количественно устанавливалось с помощью со-

ответствующих испытаний, таких как Федеральный стандарт США QQ-S-571 [1], за которым последовали стандарты MIL-F-14256 [2] и IPC-SF-818 [3], а в настоящее время — такими стандартами, как IPC J-STD-004 [4]. В данных регламентах перечислены требования к содержанию галогенидов в паяльных материалах, содержащих флюс.

Термины «галоген» и «галогенид» вызвали путаницу в электронной отрасли, и в стандартах JEITA ET-7304 [5] и IPC-J-STD-004 [4] с помощью сделанных определений предприняты попытки устранить эту ситуацию. Термин «галоген» относится ко всем элементам группы галогенов и их соединениям, включая встречающиеся в природе. Стандарт JEITA ET-7304 [5] специально посвящен таким галогенам, как хлор (Cl), бром (Br) и фтор (F), используемым в паяльных материалах в качестве активаторов. Термин «галогенид» обозначает галогенид-ион, или соль галогенида, обладающую ионным характером (например, Cl⁻, Br⁻, F⁻).

Ковалентно-связанные галогены не диссоциируют в воде, и поэтому хлориды, бромиды и фториды остаются ковалентно-связанными с другими частицами (обычно органическими) и не выявляются такими методами, как ионная хроматография или титрование. Ионно-связанные галогены распадаются в воде на отрицательно заряженный галогенид-ион (Cl⁻, Br⁻, F⁻ и пр.) и положительно заряженные ионы (H⁺, Na⁺ и пр.). Эти галогениды удается определить только методами, используемыми для обнаружения ионов, в частности ионной хроматографией.

Сегодня требуется усовершенствование методов испытаний, позволяющих точно устанавливать наличие галогенов и галогенидов, а также систематизировать различные приведенные в стандартах

определения, указывающие на отсутствие содержания галогенов. В дальнейших разделах будут подробно рассмотрены различные методы испытаний и некоторые способы подготовки образцов.

Определение отсутствия содержания галогенов и стандарты

Для слоистых материалов печатных плат, компонентов и паяльных материалов в электронной отрасли были разработаны разнообразные способы, позволяющие определить отсутствие галогенов, и созданы соответствующие стандарты. Для слоистых материалов плат список разработанных стандартов включает документы МЭК 61249-2-21 [6], IPCA-ES-01 [7] и IPC-4101 [8]. Во всех трех стандартах индикатором является наличие менее 900 ppm Cl (<0,09% по весу), менее 900 ppm Br (<0,09% по весу) и менее 1500 ppm суммарно Cl и Br (<0,15% по весу Cl + Br).

Среди разработанных для компонентов отметим стандарт JEDEC JEP709 [9]. В нем утверждается, что полупроводниковый компонент может считаться компонентом с низким содержанием галогенов, когда в нем имеется менее 1000 ppm по Br (источник: бромированные ингибиторы горения) и менее 1000 ppm по Cl (источники: хлорированные ингибиторы горения, поливинилхлорид и его сополимеры). Пределы содержания Cl и Br для слоистых материалов печатных плат, используемых в конструкции компонентов, должны определяться согласно стандарту МЭК 61249-2 [6].

В группу стандартов, разработанных для паяльных материалов, входят документы JEITA ET-7034 [5] и IPC J-STD-004 [4]. В стандарте JEITA ET-7034 [5] заявлено содержание галогенов менее 1000 ppm по Cl, менее 1000 ppm по Br и менее 1000 ppm по F. В обновленном проекте стандарта JEITA ET-7034A [10] также упомянут йод (I) со значением менее 1000 ppm. В противоположность этому, в стандарте IPC J-STD-004 [4] в настоящее время не имеется требований к содержанию галогенов. В этом стандарте указано лишь суммарное содержание галогенидов на уровне менее 500 ppm. В опубликованное дополнение к стандарту J-STD-004 [4] не включено дополнительное испытание на содержание галогенов, а рекомендуемые требования сводятся к значениям 900 ppm по Cl, 900 ppm по Br и 1500 ppm по суммарному содержанию галогенов.

Методы испытаний для определения содержания галогенов/галогенидов

Кратко опишем методы испытаний, применяемые для анализа галогенидов и галогенов.

Метод испытания индикаторной бумагой с хроматом серебра на содержание бромидов и хлоридов

Метод испытания индикаторной бумагой с хроматом серебра, основанный на стандартах IPC J-STD-004 [4] и IPC TM-650 2.3.33 [11], представляет собой качественное испытание, в котором образец флюса наносится на инди-

каторную бумагу с хроматом серебра с последующей выдержкой в течение одной минуты. Если бумага изменяет цвет, это свидетельствует о присутствии бромидов или хлоридов. С помощью данного испытания определяются только галогены в ионной форме (галогениды), и если исследуемый материал дополнительно содержит такие химические вещества, как амины, цианиды и изоцианаты, то на основании подобного тестирования можно сделать ложное положительное заключение. Оно не дает также никакой информации по суммарному содержанию галогенов.

Метод пятна на содержание фторидов

Метод пятна на содержание фторидов, основанный на стандартах IPC J-STD-004 [4] и IPC TM-650 2.3.35.1 [12], представляет собой качественное испытание, предназначенное для определения наличия фторидов в паяльном флюсе с помощью визуального исследования после помещения капли образца жидкого флюса в пурпурный циркониево-ализариновый раствор. С помощью данного метода определяется исключительно присутствие фторид-ионов.

Хотя описанные ниже методы титрования и ионной хроматографии используются для измерения содержания галогенид-ионов, их также можно применять после сжигания в кислороде с целью определения суммарного содержания галогенов.

Метод титрования на содержание хлоридов, бромидов и фторидов

Эти методы являются количественными, и с их помощью оценивается содержание во флюсе хлоридов и бромидов (проводится согласно методу IPC-TM-650 2.3.35 [13]), а также фторидов (согласно IPC-TM-650 2.3.35.2 [14]), выраженное в эквиваленте содержания хлоридов. Флюс или экстракт флюса титруется до конечной точки с помощью соответствующих методов испытаний IPC. Данные методы более совершенны по сравнению с описанными выше методами хромата серебра и пятна, поскольку дают количественную характеристику содержания галогенидов. Однако этими методами определяется исключительно суммарное содержание галогенидов, а не суммарное содержание галогенов, за исключением случаев, когда для приготовления образца перед титрованием применялся метод сжигания в кислороде. Кроме того, за галогениды может быть ложно принято множество разнообразных органических соединений.

Ионная хроматография для определения содержания хлоридов, бромидов, фторидов и иодидов

Это количественный метод испытаний (проводится согласно методам IPC J-STD-004 [4] и IPC-TM-650 2.3.28 [15]), предназначенный для определения содержания хлоридов, бромидов, фторидов и иодидов, с помощью которого можно найти общее количество имеющихся во флюсе галогенидов. На основе времени удержания вещества в ионообменной колонне составляется хроматограмма, и далее

на основе ранее разработанных стандартов производится сопоставление пиков хроматограммы различным ионам. Этот метод позволяет подсчитать количество присутствующих в веществе ионов галогенидов и определить, какой именно из галогенидов содержится в этом веществе. Проблема, присущая методу ионной хроматографии, заключается в том, что с его помощью определяются только галогенид-ионы, а ковалентно-связанные галогены определению не подлежат, за исключением случаев, когда для приготовления образца перед ионной хроматографией применялся метод сжигания в кислороде. Кроме того, следует отметить, что существуют химические вещества с временами удержания, схожими с таковыми для Cl⁻ и Br⁻, что может вызвать ситуацию, когда в качестве галогенидов могут быть ошибочно идентифицированы другие вещества.

Развивается практика использования метода ионной хроматографии при исследовании остатков флюса после пайки оплавлением в том, что касается подготовки образцов перед применением данного метода. Существуют две причины, по которым обычно обращаются к этому методу. Во-первых, остатки флюса на печатной плате проверяются на вещества, которые могут привести к появлению коррозии или росту дендритов из-за наличия не улетучившихся галогенид-ионов. Во-вторых, любой из содержащихся во флюсе ковалентно-связанных галогенов может диссоциировать во время пайки оплавлением, и в рамках последующего выделения и испытания методом ионной хроматографии будут обнаружены как эти диссоциированные галогены, так и не испарившиеся галогениды. Однако если не произошло полной диссоциации ковалентно-связанных галогенов, то полученное содержание галогенов будет занижено.

В Приложении В-10 к стандарту IPC J-STD-004 [4] упоминается, что метод IPC-TM-650 2.3.28 [15] предназначен исключительно для определения наличия галогенид-ионов, и его нельзя путать с нахождением суммарного содержания галогенов (галогенид-ионов плюс неионных (ковалентных) галогенов). Суммарное содержание галогенов необходимо определять с помощью метода сжигания образца в кислородной бомбе, описанного, в частности, в стандарте EN14582 [16], с последующей ионной хроматографией.

Метод сжигания образца в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией

В электронной отрасли обретает популярность метод сжигания образца в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией. Метод подразумевает следующее: образец флюса или паяльной пасты сжигается в кислородной бомбе, при этом в условиях сверхвысокой температуры выжигаются все органические вещества. Этот процесс разрывает ковалентные связи всех галогенов. Полученная в результате зола содержит галогенид-ионы и другие неорганические материалы. Растворенная зола затем подвергается

ионной хроматографии, с помощью которой определяется суммарное содержание галогенов в материале, даже если он изначально содержал ковалентно-связанные галогены. Так как большинство ограничений на содержание галогенидов относится к готовым сборкам на печатных платах, возникла дискуссия о том, применять ли метод кислородной бомбы с последующей ионной хроматографией к остаткам флюса после оплавления или к неоплавленному флюсу.

Для того чтобы определить содержание галогенов в остатках флюса, можно сначала испытать флюс или флюсовую составляющую паяльной пасты с помощью оборудования для термогравиметрического анализа на смоделированном профиле оплавления. Такой анализ даст приблизительное значение количества остатков флюса после пайки оплавлением. Затем, после испытания флюса в исходном состоянии методом сжигания в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией, можно выполнить простой пересчет с учетом верного предположения, что никакие из присутствующих галогенов не испарятся. Так, если последовательное применение перечисленных методов показало наличие 450 ppm хлоридов, а термогравиметрический анализ — что флюс испарился в процессе пайки на 50%, то будет определено, что в остатках флюса содержится 900 ppm Cl. В таблице 1 приведен гипотетический пример изменения содержания галогенов на основе различных отчетных данных для паяльной пасты, флюса и оплавленных остатков флюса.

Таблица 1. Изменение содержания галогенов на основе различных отчетных данных для паяльной пасты, флюса и оплавленных остатков флюса

	Масса, г	Масса галогенов, г	Содержание галогенов, ppm
Паяльная паста (100 г флюса и 900 г металлического припоя)	1000	0,045	45
Флюс (исходный материал)	100	0,045	450
Остатки флюса [50% из 100 г] (так как 50% флюса испарилось в процессе пайки)	50	0,045	900

В результате исследования, проведенного Йенсеном (Jensen) и др. [17] на основе метода сжигания в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией, было обнаружено, что концентрация бромидов в исходном флюсе оказалась ниже, чем в оплавленном образце. Многие компании в настоящее время используют в испытаниях на содержание галогенов исходный флюс, поскольку это проще для выполнения. Важно, чтобы интерпретирующие результат люди понимали, что более высокий уровень ppm в остатках флюса возможен вследствие уменьшения массы испытываемого образца. Результаты исследования приведены в таблицах 2 и 3 [17].

Упомянутая в стандарте EN 14582 [15] процедура выполнения испытания сжиганием в кислородной бомбе демонстрирует, что для по-

Таблица 2. Паяльная паста, экстрагированная в центрифуге, подготовленная с помощью кислородной бомбы и проанализированная методом ионной хроматографии (метод испытания сжиганием в кислородной бомбе: EPA SW-846 5050/9056/SW5050)

Анионы по методу ионной хроматографии	Результат, мг/кг	Предельное значение, мг/кг	Масса, г
Бромиды	1210	72	0,000607
Хлориды	<162	162	<0,000081
Фториды	<72	72	<0,000036
Иодиды	<700	700	<0,00035

Таблица 3. Паяльная паста, оплавленная при +240 °С, подготовленная с помощью кислородной бомбы и проанализированная методом ионной хроматографии (метод испытания сжиганием в кислородной бомбе: EPA SW-846 5050/9056/SW5050)

Анионы по методу ионной хроматографии	Результат, мг/кг	Предельное значение, мг/кг	Масса, г
Бромиды	2110	55,7	0,00105
Хлориды	<125	125	<0,0000625
Фториды	<55,7	55,7	<0,0000278
Иодиды	<700	700	<0,00035

следующего определения содержания галогенов можно использовать такие методы, как ионная хроматография. В дополнение к описанному в стандарте EN 14582 можно использовать и другие методы сжигания в кислородной бомбе [16], включая взятые из стандартов EPA SW-846 5050/9056 [18] и JPCA ES-01-2003 [7]. В стандарте JEITA ET-7304 [5] упомянуто, что можно применять любой из этих трех методов. В большинстве лабораторий используется набирающий популярность стандарт EN 14582 [16].

Результаты

Определения отсутствия содержания галогенов и стандарты

Что касается определения отсутствия содержания галогенов для слоистых материалов печатных плат, то после разработки стандарта МЭК 61249-2-21 [6] развернулась дискуссия относительно способности методов испытаний с высокой повторяемостью определять низкие уровни содержания хлора и брома в слоистых материалах плат, применяя метод полукрытой колбы, который использовался для определения содержания хлора и брома в этих материалах.

В ряде случаев некоторые специалисты агитировали за низкий уровень содержания хлора и брома (200–300 ppm). Но поскольку низкие уровни этих веществ трудно определять с высокой повторяемостью, другие специалисты ратовали за диапазон от 1500 до 2000 ppm.

В качестве компромисса максимальное значение как для хлора, так и для брома было принято в стандарте МЭК 61249-2-21 [6] для слоистых материалов плат на уровне, продемонстрированном в предыдущих разделах, — менее 900 ppm для обоих элементов и суммарно не более 1500 ppm.

Такое определение отсутствия содержания галогенов для слоистых материалов плат также было включено в стандарты JPCA-ES-01 [7] и IPC-4101 [8]. Как упоминалось выше, методом испытания для определения содержания галогенов в слоистых материалах плат служит метод полукрытой колбы. Было обнаружено, что по точности это метод проигрывает сжиганию в кислородной бомбе, и ведется дискуссия о том, чтобы рассмотреть включение метода кислородной бомбы для слоистых материалов в стандарт IPC 4101 [8].

В части определения отсутствия содержания галогенов для паяльных материалов ведется обсуждение стандарта JEITA ET-7304 [5]: следует ли использовать значение 900 ppm и для хлора, и для брома, как это делается для фольгированных медью диэлектриков, или же принять предел в 1000 ppm, упомянутый в Директиве RoHS Европейского Союза для двух бромированных ингибиторов горения — полибромистых дифенилэфиров (PBDE) и полиброминированных бифенилов (PBB). В группе подготовки стандартов JEITA ET-7034 решили, что различие в 100 ppm незначительно как с технической, так и с экологической точек зрения, поэтому и для бромидов, и для хлоридов должен быть принят предел в 1000 ppm. Комитет, разработавший стандарт JEITA ET-7304 [5], также собирается добавить в свой стандарт йод (I) [10] в дополнение к хлору, брому и фтору.

Применительно к стандарту IPC J-STD-004 [4], когда на содержание галогенидов наложены количественные ограничения, изделие считается не содержащим галогенидов, если их измеренное содержание будет меньше 0,05% по весу, или 500 ppm. Значение 500 ppm выбрано, скорее всего, исходя из типичного предела возможного обнаружения галогенидов на тот момент времени, а также из того факта, что следовое содержание галогенидов в исходных материалах обычно находится ниже этого предела.

Причины, по которым стандарты МЭК 61249-2-21 [5], JEITA ET-7034 [5] и IPC J-STD-004 [4] не согласуются между собой, заключаются в различном времени их публикации, отличиях в использованных материалах, а также ряде соображений, касающихся причин появления определений в стандарте (то есть вопросов безопасности окружающей среды в связи с определением уровня активности флюса).

Данные испытаний на содержание галогенов

Для того чтобы изучить методы обнаружения отсутствия галогенов при испытаниях материалов, были исследованы опубликованные данные по этой тематике. В стандарт JEITA ET-7304 [5] включены данные, среди которых:

- испытания методом ионной хроматографии исходного (неоплавленного) флюса в сравнении с остатками оплавленного флюса;
- подготовка с использованием трех методов сжигания (кварцевая трубка, колба с кислородом, кислородная бомба) при различных температурах и длительностях процесса.

Только ионная хроматография, испытания исходного флюса в сравнении с остатками флюса

В стандарте JEITA ET-7304 [5] проводилось сравнительное исследование исходного флюса и остатков оплавленного флюса. Исследовалось три образца, эксперимент над каждым повторялся пять раз. На основе полученной информации сделано предположение, что образцы были либо просто разбавлены, либо оплавлены и разбавлены, а концентрация хлоридов выявлялась методом ионной хроматографии. Образцы подготавливались без применения метода сжигания в кислородной бомбе. В результате анализа было показано, что концентрация хлоридов в оплавленных образцах меньше, чем в исходном флюсе. Данные представлены в таблице 4.

Многие поставщики флюсов и паст выполнили особые исследования в попытке решить проблемы, связанные с определением содержания галогенов. Все еще продолжается обсуждение, следует ли включать в отчет данные о наихудшем содержании галогенов в неоплавленном образце или же использовать флюс после оплавления. Значение, полученное после оплавления, более точно описывает количество галогенов, которое присутствовало бы в паяной сборке.

Сравнение различных методов сжигания

Еще одним исследованием, включенным в стандарт JEITA ET-7304 [5], стало сравнение трех распространенных методов сжигания — в кварцевой трубке, кислородной колбе и кислородной бомбе — при различных температурах и длительностях сжигания. Предполагалось, что представленные данные были получены в одной и той же лаборатории. Исследовались образцы оплавленного флюса. В результате проведенного статистического анализа результатов обнаружено, что 95% результатов по Cl, независимо от выбранного метода сжигания, попадают в диапазон (340 ± 2) ppm. Результаты по Br укладываются в чуть более широкий диапазон при доверительном интервале 95% (307 ± 9) ppm. Метод сжигания в кислородной бомбе продемонстрировал самый малый разброс результатов (табл. 5 и 6), вследствие чего был отмечен как метод с наилучшей повторяемостью из трех исследованных.

Поскольку результаты испытаний из стандарта JEITA [5] получены из одной и той же лаборатории, одной из главных проблем для тех, кто должен сообщать в отчетах о содержании галогенов, станет возможная недостаточная повторяемость данных, полученных

Таблица 4. Концентрация Cl⁻, измеренная в исходном и оплавленном флюсе с помощью только ионной хроматографии (без предварительного сжигания в кислородной бомбе)

№ образца	1	2	3	4	5	Среднее	Относительное среднеквадратическое отклонение, %	
Испытание 1	–	13,1	12,7	12,4	11,3	11,3	12,2	6,6
Испытание 2	–	273	273	270	268	274	272	1,1
Испытание 3	–	1170	1190	1170	1200	1170	1180	1,4
Испытание 1	Остатки после пайки	16,6	11,7	13,9	15	16,6	14,8	13,9
Испытание 2	Остатки после пайки	44,8	33,9	32,6	34,2	32,7	35,6	14,5
Испытание 3	Остатки после пайки	78,1	73,2	78,2	79,0	80,4	77,8	3,5

из различных лабораторий, использующих, как сообщается, один и тот же метод испытаний. Исследователи сообщают в своей работе [19] о проведении ими сравнительного анализа лабораторий. Исходя из исследуемых адгезивов, галогены не добавлялись умышленно, однако было известно, что по своей природе они присутствуют в данном материале. Образцы, отобранные из одной и той же партии материала, отсылались в три лаборатории, чтобы определить количественное содержание галогенов. Как можно увидеть из таблицы 7,

две лаборатории, использующие одинаковый метод, получили существенно разные результаты, в то время как у двух лабораторий, применяющих два различных метода, результаты укладывались в пределы погрешности эксперимента каждой из лабораторий. Поэтому можно сделать вывод о важности не только применяемого метода испытаний, но и подготовки образцов и используемой методологии определения содержания галогенид-ионов.

Еще в одном исследовании [20] представлены данные, полученные в результате глобаль-

Таблица 5. Сравнение трех распространенных методов сжигания при различных температурах и длительностях сжигания с измерением содержания Cl и Br в паяльном флюсе

Метод сжигания	Масса образца, мг	Температура сжигания, °C	Длительность сжигания, с	Условия	Cl, мг/кг = ppm	Br, мг/кг = ppm
Кварцевая трубка	5	+1000	300	Трубка для сжигания 1	333	301
Кварцевая трубка	10	+900	300	Трубка для сжигания 2	327	295
Кварцевая трубка	10	+1000	120	Трубка для сжигания 3	355	335
Кварцевая трубка	10	+1000	300	Трубка для сжигания 4	345	322
Кварцевая трубка	10	+1000	600	Трубка для сжигания 5	355	341
Кварцевая трубка	10	+1100	300	Трубка для сжигания 6	332	305
Кварцевая трубка	20	+1000	300	Трубка для сжигания 7	348	329
Кислородная колба	10	Нет установок	Время выдержки: 20 мин	Колба 1	347	295
Кислородная колба	20	–	Время выдержки: 20 мин	Колба 2	351	275
Кислородная колба	40	–	Время выдержки: 20 мин	Колба 3	334	305
Кислородная бомба	100	Нет установок	Время выдержки: 20 мин	Бомба 1	320	283
Кислородная бомба	200	–	Время выдержки: 20 мин	Бомба 2	342	305
Кислородная бомба	400	–	Время выдержки: 20 мин	Бомба 3	334	306

Таблица 6. Анализ средних значений испытаний, показывающий лучшую повторяемость метода сжигания в кислородной бомбе по сравнению с методами кварцевой трубки и кислородной колбы

Метод сжигания	Среднее или среднеквадратическое отклонение	Cl, мг/кг = ppm	Br, мг/кг = ppm
Кварцевая трубка	Среднее	344,4	317,7
Кислородная колба	Среднее	335	286
Кислородная бомба	Среднее	338	305,5
Кварцевая трубка	Среднеквадратическое отклонение	11,1	18,8
Кислородная колба	Среднеквадратическое отклонение	15,5	11,8
Кислородная бомба	Среднеквадратическое отклонение	5,7	0,7

Таблица 7. Испытания на содержание галогенидов в адгезиве, проведенные в трех лабораториях и демонстрирующие различия в полученных результатах

Лаборатория	Применяемый метод	Хлор, ppm	Бром, ppm	Фтор, ppm
№ 1	EN14582 (кислородная бомба) [10]	Нет данных	Нет данных	Нет данных
№ 2	EN14582 (кислородная бомба) [10]	748	Нет данных	2010
№ 3	МЭК612249-2-21 (колба для сжигания) [6]	606	Нет данных	1460

Таблица 8. Данные испытаний на содержание брома в паяльной пасте, полученные из шести лабораторий с использованием метода сжигания в кислородной бомбе (стандарт EN 14582) для двух не требующих отмывки паяльных паст

Лаборатория	Образец NC-A (содержание брома 13 000 ppm)	Образец NC-B (содержание брома 0 ppm)
№1	11 700	0
№2	10 906	0
№3	7627	73
№4	12 700	0
№5	10 000	0
№6	10 993	0
Среднее	10 654	12
Среднеквадратическое отклонение	1735	30

Таблица 9. Данные испытаний на содержание брома в паяльной пасте, полученные из шести лабораторий с использованием метода сжигания в кислородной бомбе (стандарт EN 14582) для двух не требующих отмывки паяльных паст, без учета резко отклоняющихся значений, полученных из лаборатории № 3

Лаборатория	Образец NC-A (содержание брома 13 000 ppm)	Образец NC-B (содержание брома 0 ppm)
№ 1	11 700	0
№ 2	10 906	0
№ 4	12 700	0
№ 5	10 000	0
№ 6	10 993	0
Среднее	10 993	0
Среднее (без учета данных лаборатории № 3)	11 260	0
Среднеквадратическое отклонение (без учета данных лаборатории № 3)	1006	0

ного карусельного эксперимента по шести лабораториям, использующим метод сжигания в кислородной бомбе по стандарту EN 14582 [16]. Был подготовлен образец паяльной пасты NC-A с содержанием брома 13 000 ppm, а также контрольный образец с нулевым содержанием брома (NC-B). Образцы паст были подвергнуты сжиганию в кислородной бомбе и затем проанализированы с помощью метода ионной хроматографии.

В таблице 8 приведены сравнительные данные из шести лабораторий. В представленных лабораторией № 3 данных для образца NC-A отмечается отклонение результатов от данных остальных пяти лабораторий. В таблице 9 результаты, полученные из лаборатории № 3, были отброшены, что дало в итоге сравнительно малый разброс результатов по содержанию брома в образце пасты NC-A для пяти оставшихся лабораторий.

Полученные данные имеют большую ценность, однако исследования паяльных паст с результатами, ближе подходящими к пределу «годен/не годен» с точки зрения отсутствия галогенов (900 ppm для Br и 900 ppm для Cl), представляются более полезными для определения вероятности ошибочного признания материала негодным. Также полезно было бы знать предельную точность, воспроизводимость (внутри лаборатории и между лабораториями) и пределы неопределенности, окружающие приемочные уровни содержания галогенов (900 ppm для Br, 900 ppm для Cl и 1500 ppm суммарно для Br и Cl).

Исходя из обзора данных, представляется целесообразным перед нахождением предпочтительного метода определения содержания галогенидов и пределов «годен/не годен» с точки зрения отсутствия галогенов провести анализ повторяемости и воспроизводимости средств измерений.

Выводы

Существующие тенденции в определениях и стандартах на отсутствие содержания галогенов свидетельствуют, что в большинстве стандартов на компоненты, платы и материалы в части признания их не содержащими галогенов используются значения 900 ppm либо 1000 ppm для Br

или Cl. Для присвоения изделиям характеристики «не содержит галогенов» многие OEM-компании используют значения 900 ppm для Br, 900 ppm для Cl и 1500 ppm суммарно для Br + Cl. Эти значения близки к ограничительным требованиям по таким материалам, как, например, упомянутые в Директиве RoHS Европейского Союза полибромистые дифенилэферы (PBDE) и полиброминированные бифенилы (PBB) — для них установлены предельные показатели на уровне меньше 1000 ppm.

Различия между определениями отсутствия содержания галогенов варьируются из-за различных дат опубликования стандартов в разных странах мира, а также отличий в объемах данных, доступных для выработки такого определения. Поскольку указанные определения отличаются между собой, существуют различия и в методах по измерению содержания галогенов. Наличествует тенденция к использованию метода сжигания в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией. На основе рассмотренных данных, исходя из отличий в проведении испытаний от одной лаборатории к другой, были продемонстрированы различия в результатах испытаний на содержание галогенов в паяльных материалах.

Задачи на будущее

Задачи на будущее включают проведение карусельных экспериментов для решения проблемы отличия результатов испытаний в различных лабораториях. Испытания имеет смысл производить с использованием образцов исходного и оплавленного флюса. Образцы для анализа следует готовить с применением метода сжигания в кислородной бомбе (стандарт EN 14582 [15]), так как он продемонстрировал наилучшую повторяемость. В предложенный карусельный эксперимент стоит включить образцы, не содержащие галогенов, наряду с образцами с содержанием 900 ppm хлоридов и 900 ppm бромидов. Чтобы установить воспроизводимость метода испытаний, по меньшей мере один из содержащих галогены материалов нужно подвергнуть многократным испытаниям в каждой из лабораторий в течение нескольких дней. Основной упор в данном исследовании должен быть сделан на выявление всех источников межлабораторной вариативности результатов и установление мер по их устранению.

Как уже было отмечено выше, надо провести работу по унификации определений отсутствия содержания галогенов между стандартами МЭК, JEITA и IPC. Кроме того, полезным будет определение содержания галогенов методом сжигания в кислородной бомбе с последующей ионной хроматографией для различных паяльных материалов, а также материалов печатных плат и компонентов.

Авторы благодарят всех специалистов, занимавшихся разработкой стандартов и получением данных, которые обсуждаются в данной статье.

Литература

1. US Federal Specification QQ-S-571 Solder, Electronic (95 to 485 deg. C)
2. MIL-F-14256 standard, Military Specification: Flux, Soldering, Liquid, Paste Flux, Solder Paste and Solder-Paste Flux (For Electronic/Electrical Use).
3. IPC-SF-818 standard, General Requirements for Electronic Soldering Fluxes, 1991.
4. IPC J-STD-004 standard, Requirements for Soldering Fluxes, 2008.
5. JEITA ET-7304 standard, Definition of Halogen-Free Soldering Materials, 2009.
6. IEC 61249-2-21 standard, ED. 1.0 B: 2003 Materials for printed boards and other interconnecting structures — Part 2-21: Reinforced base materials, clad and unclad — Non-halogenated epoxide woven E-glass reinforced laminated sheets of defined flammability (vertical burning test), copper clad, 2003.
7. JPCA-ES-01 standard Halogen-free copper clad laminate test method, 2003.
8. IPC 4101 standard, Specifications for Base Materials for Rigid and Multilayer Printed Boards, 2009.
9. JEDEC JEP709 standard: A guideline for defining low halogen solid state devices (removal of BFR (Brominated Flame Retardant)/CFR (Chlorinated Flame Retardant)/PVC (Polyvinyl Chloride)), 2010.
10. JEITA ET-7304A draft standard, Definition of Halogen-free Soldering Materials, 2010.

11. IPC TM-650 2.3.33, Presence of Halides in Flux, Silver Chromate Method, 2004.
12. IPC TM-650 2.3.35.1 Fluorides by Spot Test, Fluxes — Qualitative, 2004.
13. IPC TM-650 2.3.35 Halide Content, Quantitative (Chloride and bromide), 2004.
14. IPC TM-650 2.3.35.2 Fluoride Concentration, Fluxes — Quantitative, 2004.
15. IPC TM-650 2.3.28 Ionic Analysis of Circuit Boards, ion chromatography Method, 2004. EN 14582 standard Characterization of waste. Halogen and sulfur content. Oxygen combustion in closed systems and determination methods.
16. Jensen T. et. al. Internal company study on Oxygen bomb combustion testing of solder paste.
17. EPA SW-846 5050/9056 standard, Bomb/ion chromatography method.
18. Toleno B. et. al. Internal company study on Oxygen bomb combustion testing of adhesives.
19. Seelig K. et.al. The Call for Halogen-Free Electronic Assemblies // www.aimsolder.com