

Restricted Substance Testing Service
國際無鹵(Halogen Free)規範及趨勢介紹

2008/01/11

ShinJyh, Chen 陳新智

RSTS E&E Technical Center
Multi-chemical Lab, UTIS Lab, Taipei, Taiwan
綜合化學實驗室, 超微量工業安全實驗室

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS

SGS 簡報大綱

- n 鹵素定義
- n 鹵素測試方法流程
- n 產品應用及規範要求、客戶資訊
- n 產品中鹵素的來源
- n 為何要推動無鹵
- n 無鹵素規範之因應
- n FAQ

鹵素定義-7A族

- 鹵素可以和很多金屬形成鹽類，因此英文鹵素(halogen)來源於希臘語*halos*（鹽）和*gennan*（形成）兩個詞。
 - 鹵的原意是鹽鹼地的意思
- From wikipedia web site

鹵素

n 氟(F)

- 淡黃色氣體(F₂)，強腐蝕性、強氧化劑。易與其他元素化合，產生大量熱能。
- 用途：製造氫氟酸(HF)、塑膠(PTFE、Teflon、PFA、FEP等)
製造殺蟲劑氟化鈉(NaF)，飲水與牙膏加氟預防齲齒。

n 氯(Cl)

- 綠色氣體，強氧化劑。易刺激人體呼吸道黏膜，嚴重時可致死。
- 用途：製造消毒劑及漂白劑。

n 溴(Br)

- 紅棕色液體。皮膚接觸時會嚴重傷害。
- 用途：製造消毒劑及漂白劑，醫學應用之麻醉、鎮定、抗痙攣、冷凍劑等
塑膠的防火物質、顯影劑、煉劑的媒介、防腐劑及除臭劑

n 碘(I)

- 紫色的固體。生物必須的微量元素。
- 用途：消毒用碘酒、燈絲含有碘化鎢。

n 砒(At)

- 固體。人工合成的放射性元素。



放射性元素砒At、Uus的性質

- n 砒像金屬，活性較低，固態，具放射性
- n 1940年初次被合成的，可用 α 粒子轟擊鈾人工合成，鈾和釷也會自然地衰變成砒
- n 已知20多種同位素全都有放射性，半衰期最長的也只有8.1小時
- n 編號117，Uus目前尚未發現，很可能為人造元素

鹵素測試方法流程



鹵素測試參考方法(I)

n prEN 14582 Characterication of waste – Halogen and sulfur content – Oxygen combustion in closed systems and determination method

method **A** (Calorimetric bomb method)-熱卡計/氧彈/氧氣燃燒彈

method **B** (Schoniger flask combustion method)-氧氣燃燒瓶/濕式白金電極燃燒法

- 草案版

n BS EN 14582 (2007)

Characterication of waste – Halogen and sulfur content

– Oxygen combustion in closed systems and determination method

- **method** -Calorimetric bomb method (= prEN14582 method A)
- **Annex.** Schoniger flask combustion method (= prEN14582 method B)

- 接替prEN14582的正式版本

7



鹵素測試參考方法(II)

n IEC 61189-2 (國際電工組織)

Test methods for electrical materials, printed boards and other interconnection structures and assemblies

- part 2 **TEST 2C12** Test methods for materials for interconnection structures

n JPCA-ES-01-2003(日本電路板協會)

Test method for halogen-free materials

n IPC TM-650 (Number 2.3.41) **(國際電路板協會)**

Test Method for Total Halogen Content in Base Materials

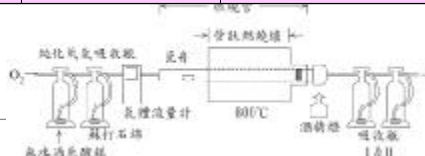
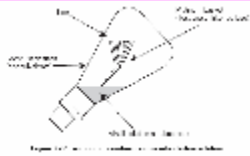
n IPC TM-650 (Number 2.3.35)

Halide Content, Quantitative (Chloride & Bromide)

designed to determine the **halide content** of fluxes attributable to Cl and Br

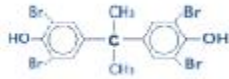
8

法規編號	前處理設備	分析方法	分析項目
prEN14582 Method.A BS EN 14582	氧氣燃燒彈/熱卡計	IC	F,Cl,Br,I,S
prEN14582 Method.B	氧氣燃燒瓶/濕式白金電極燃燒法	IC	F,Cl,Br,I,S
IPC-TM-650 (No2.3.41)		IC	Cl,Br
BS EN 14582 ANNEX		IC	F,Cl,Br,I,S
JPCA-ES-01-2003		IC	F,Cl,Br,I,S
IEC61189-2		IC	Cl,Br
ASTM E442-91/ IPC-TM-650 (No2.3.35)		硝酸銀滴定法	total halide
ENS0267-2-1,1999	管狀燃燒管	硝酸銀滴定法	total (Cl+Br+I)
NIEA R404.21C		硝酸銀滴定法/IC	Cl

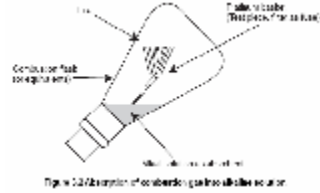
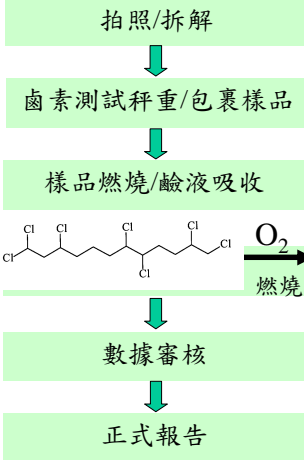


- n IEC 61189-2 Test 2C12、IPC TM650(no.2.3.41)、JPCA-ES-2003方法主要針對base materials、copper-clad laminate產品/原物料為主，但實際使用時，產品型態範圍會被擴大
- n BS EN 14582(pr EN 14582)因針對廢棄物的燃燒特性，因此可分析項目涵蓋四個鹵素以及硫含量，其餘參考方法，亦可得到同樣的化合物資訊
- n IEC 61189-2 Test 2C12、IPC TM650(no.2.3.41)、JPCA-ES-2003以及BS EN 14582，皆可知道鹵素(F、Cl、Br、I)的個別含量
- n 硝酸銀滴定法則只可得到總量(total halide content)
- n 以廠商的公告/接受的測試方法，燃燒法(oxygen combustion)為主；此外硝酸銀滴定法的測試，也有**客戶要求**檢驗銀膏/焊錫中halide的含量 **IPC TM650(no.2.3.35)**。

鹵素含量測試流程



Oxygen bomb/熱卡計



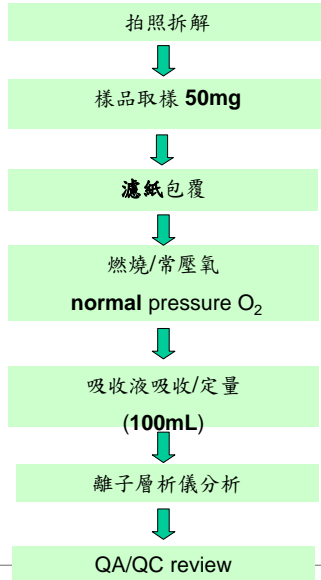
Oxygen flask/燃燒瓶



IC 離子層析儀

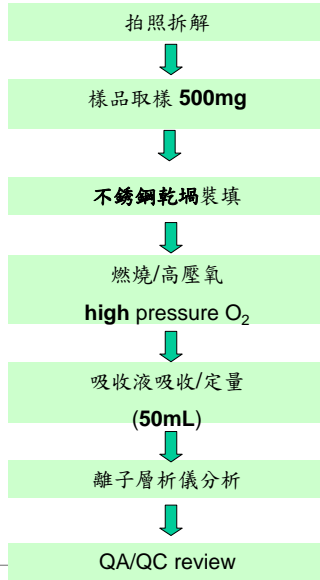
Oxygen flask combustion

氧氣燃燒瓶法





Oxygen bomb combustion

氧彈燃燒法



SGS Optional method - XRF

Sample Images		μ-EDXRF		
No.	Figure	Material	Element	ppm
1		Electronics Material	Pb	522.6
			Cd	N.D.
			Hg	N.D.
			Cr	N.D.
			Br	N.D.
2		Electronics Material	Pb	68459.2
			Cd	N.D.
			Hg	N.D.
			Cr	N.D.
			Br	N.D.

11 mm CdKa 40.0 x 30.0 mm 4.962

11 mm HgLo 40.0 x 30.0 mm 5.226

13

產品應用及規範要求



無鹵素要求規範 (I)

n IEC 61249-2-21



Reinforced base materials , clad and unclad non-halogenated epoxide woven E-glass reinforced laminated sheets of defined flammability

- Cl : 900ppm
- Br : 900ppm
- total halogens contained : 1500ppm

n JPCA-ES01 2003



Test method for halogen-free materials

- Cl : 0.09% wt(900ppm)
- Br : 0.09% wt(900ppm)
- total halogens contained : 0.15% wt(1500ppm)



Halogen-free mark: (Courtesy of Sony Corporation)

15



無鹵素要求規範 (II)

n IPC 4101



adopted the IEC definition of halogen-free

- Cl : 900ppm
- Br : 900ppm
- total halogens contained : 1500ppm

F(Fluorine), **I**(Iodine) and **At**(Astatine) (7A族)並未在無鹵素工業定義中



16

Information from Buyer

無鹵素要求-廠商規範 (I)

Apple Halogen-Free Specification

069-1857-B

All homogeneous material within a component or product must meet criteria

Item	Limit
Cl	0.09% wt (900ppm)
Br	0.09% wt (900ppm)
Total halogens contained (Cl+Br)	0.15% wt (1500ppm)

SGS Other information

- n halogens are based on the IEC 61249-2-21:2003 standard.
- n Per the IEC standard, restrictions on halogens apply only to chlorine, bromine, and their compounds.
- n A test report for total bromine is an acceptable substitute for PBDE and PBB test reports required for demonstrating RoHS compliance; in some cases, this is more **cost effective**.
- n halogen-free compliance are **only required** for components containing **plastic materials**. Testing is not required for parts that are made up entirely of metal alloys or ceramics unless there is a known risk of these parts containing halogens.

19

SGS

Information form Dell

20



無鹵素要求-廠商規範 Dell (I)

Dell Halogen-Free Specification

A01-00 2007, July

n Revision History

- Changed title from “Guideline” to “Specification”, added references to existing “halogen-free” industry standards, changed bromine and chlorine thresholds from **1000 ppm to 900 ppm (per IEC/IPC standards)**

n “**IEC/IPC standards**” means oxygen flask combustion method

21



無鹵素要求-廠商規範 Dell (II)

Dell Halogen-Free Specification

Item	Limit in product
Cl	900 ppm
Br	900 ppm

- n Currently prohibits the use of **PBBs and PDBEs** (including DecaBDE) for **all applications**
- n Prohibits the use of **all other BFRs** (including TBBP-A and HBCD) in **plastic parts** for desktops, notebook and server products as well as TCO certified displays and Blue Angel certified printers

22



Other information - Dell

- n **All parts and/or products** designed to meet “halogen-free” requirements.
- n **Homogenous material**: a homogenous material is made up of one or more substances (e.g., an alloy is a homogenous material which in turn is made up of a number of substances).
- n flame retardants not limited to, tetrabromobisphenol-A (TBBP-A), brominated epoxy oligomer (BEO) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs)
- n notice : Fluorine(F), iodine(I), and Astatine(At) (other Group VIIA halogens) are not restricted in this definition

23



無鹵素要求-廠商規範 富士康

富士康 ESD-A0RH-004 Rev. A

Item	Limit
Cl	900ppm
Br	900ppm
Total halogens contained (Cl+Br)	1500ppm


- n 建立在均值材料的基礎上
- n 無鹵符合性測試報告, 只需要對含塑膠材料的部件/產品進行測試, 除特殊case, 僅由金屬合金或陶瓷製造的部件/產品不需進行鹵素含量測試
- n 不接受XRF測試報告

24

SGS HSF operation --Acer

- n 自2009年起，控管BFR、PVC及phthalate
 - Br濃度大於1000ppm，視為含有BFR
 - Cl濃度大於33%，視為PVC材質
- n 六氣環己烷HCH、多氯聯苯PCB、多氯奈PCN、SCCP、多氯聯苯戴奧辛PCDDs、多氯聯苯呔喃PCDFs、PCP、蒙特婁議定書規範破壞臭氧物質

SGS 其他廠商

- n Compal electronics 
 - homogenous material in the part
 - maximum concentration of 900 ppm Br or Cl
 - total concentration 1500 ppm of Br + Cl
 - Reference method IEC61189-2

n LG



大項目	評價項目	分數(必須項目分數)
1. 環境管理系統 (30分)	1.1 方針及策略	10 (4)
	1.2 每部監督	10 (4)
	1.3 教育訓練	5
	1.4 共有信息	5 (2)
2. 有害物質管理系統 (40分)	2.1 改善計劃	11 (8)
	2.2 對不符合產品的管理	11 (5)
	2.3 變動部分的管理	8 (7)
	2.4 轉包商的管理	10 (5)
3. 材料、產品管理 (30分)	3.1 零件的認證、入庫檢查	12 (6)
	3.2 材料管理、工程管理	7 (3)
	3.3 出廠管理	11 (6)

n HP Policy

- 2005.11.09針對TBBPA 限制濃度1000ppm
- 2006.0920 針對DecaBDE、TBBPA限制濃度為1000ppm，並指出可接受的測試方法(IEC 62321 ed1)
- 2008.01.10針對**PVC、BFR (Brominated Flame Retardants)**的限制濃度為**900ppm (2009.01產品)**
- PVC、BFR將於2008年中會將列入HP GSE(General Specification for the Environment)文件中

產品中鹵素的來源

n 揮發性有機化合物(VOCs)

- **溶劑/助劑** - 二氯甲烷、氯苯、氯甲苯等
- **表面清洗劑**
- **冷媒** - CFC、HCFC、Freon
- Halon-1211、Halon -1301：滅火器填裝，一九九四年國際公約規定海龍滅火劑零生產、零消費
- Freon-11：硬質PU發泡劑（例如冰箱絕緣層發泡體、建材）、PU合成皮（如汽車內裝材）、聚苯乙烯（PS）發泡劑（如建材）及PE發泡劑等，一般大樓及廚房使用的大型空調離心式冰水機的冷媒
- Freon-12：家用冷氣機、漁船冷凍系統、商業冷凍系統及冷藏櫃
- Freon-113：常用於跟高科技產品，如積體電路板、半導體材料等電子零件及光學零件清洗劑
- Freon 114：噴霧器的推進劑 (Propellant)；冷媒 (Refrigerant)；溶劑及除脂劑 (Degreaser)；吹泡劑 (Foam blowing agent)；樹脂的單體

n 半揮發性有機化合物(SVOCs)

- 含溴化合物，作為**阻燃劑**用途，常見的阻燃劑：
 - PBBs/PBDEs：PolyBromo Biphenyl/ PolyBromo Biphenyl ether
 - TBBPA、TBBPA-bis：TetraBromo Bisphenol A/ -bis
 - HBCD：HexaBromoCycloDodecane
 - BrPS：Brominated PolyStyrene

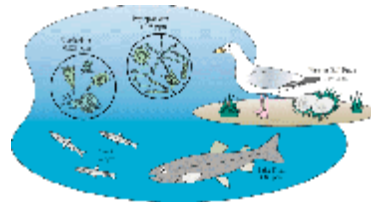
多用於印刷電路板、元件(如連接器)、塑膠件與電線

- 含氯化合物，多作為**阻燃劑**用途
 - PCB：PolyChloroBiphenyl，含氯阻燃劑，絕緣油
 - PCT：含氯阻燃劑
 - PCN：含氯阻燃劑
 - CP/SCCP(C₁₀~C₁₃)、MCCP(C₁₄~C₁₇)：含氯阻燃劑，潤滑劑
 - 用於**染劑/顏料**
 - PVC**塑膠類**，電線外皮
- 含氟化合物
 - PFOA/PFOS
 - Telfon

為何要推動無鹵

含鹵素產品的危害

- n 含溴/氯化物電子廢料、塑膠產品主要添加物質/種類：鹵素類阻燃劑、PVC
- n 燃燒時亦會產生酸性氣體(HCl)
- n 含溴/氯化物電子廢料、塑膠產品燃燒時，易產有害物質**戴奧辛**，經由生物累積，造成健康危害





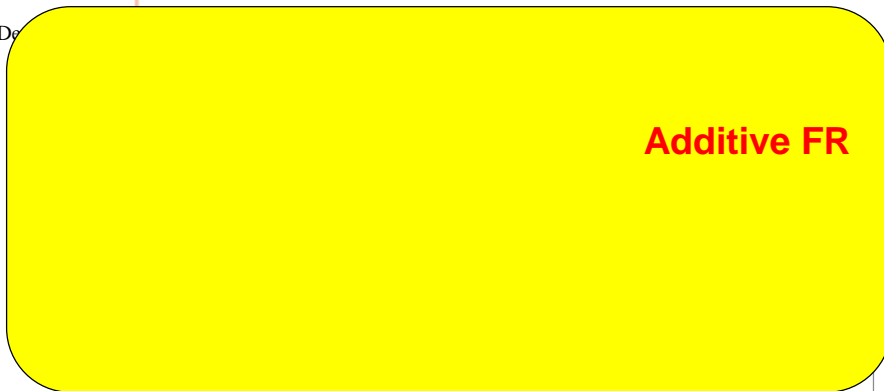
阻燃劑分類

- n 無機類 Inorganic
- n 含溴有機類 **Brominated organic**
- n 含氯有機類 **Chlorinated organic**
- n 有機磷酸類(磷酸酯) **Organ phosphorus**
(mainly phosphate esters)
- n 鹵化有機磷類 **Halogenated organ phosphorus**
(chlorinated and brominated, mainly phosphate esters)
- n 有機氮類 Nitrogen-based



常見耐燃劑種類

De



Additive FR



Reactive FR



阻燃劑產品及應用

BFR product group	Examples	Application
Bisphenol A	TBBP-A Bisphenol-A bisdibromopropylether Carbonate oligomers of TBBP-A	Epoxy and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) resin Polypropylene, polyethylene , glow wire glass-fibre reinforced polybutylene terephthalate , polycarbonate sheets
Diphenyl ether	PBDEs : Penta mix PBDEs : Octa mix, Deca	Flexible and rigid polyurethane ABS,HIPS
Phthalic acid anhydride	Tetrabromophthalic anhydride Tetrabromophthalic ester Tetrabromophthalate diol	Polyester Flexible polyvinylchloride(PVC) Rigid PVC
Phenol	2,4,6-Tribromophenol Bis(tribromophenoxy)ethane	Endcap for FR oligomer UV stable ABS
Styrene	Polydibromostyrene Grafted polybromostyrene on polypropylene	High heat glass reinforced polyamide Non-blooming polypropylene
cyclododecane	HexaBromoCycloDodecane(HBCD)	Polystyrene, polyester,HIPS , Glow wire, upholstered furniture

Ref: J. De Boer, Environ. Chem. 2004,1,81-85

35



含鹵化合物使用範圍-I

鹵素項目	產品種類	應用範圍
BFR	塑膠機械件	特定防火等級的ABS、PC、PS及PBT樹脂
	線材	線材(cable/wire)的絕緣材料
	印刷電路板	FR-4環氧樹脂及防焊罩
	電子零件	FR-4環氧樹脂、壓鑄複合物、塑膠包材、防焊罩、熱線介面材料、沖模附著及充填
	連接器	特定防火等級的PBT及PA樹脂
	薄膜(film)、膠帶、聚酯薄膜	特定防火等級的樹脂
PVC	線材	線材的外被與包覆成型的外殼
	薄膜(film)、膠帶、聚酯薄膜	磁帶(magnetic tape)

36

SGS 阻燃劑產品及應用 - I

Substance	Application
Bromine	Printed circuit board laminates
	Flexible printed circuit boards
	Integrated circuits or other electrical components with plastic packages
	Connectors
	Duck heads
	Fans or blowers
	Insulators
	Plastics parts
	EMI gaskets
	Labels, adhesives and tapes

37

SGS 阻燃劑產品及應用 - II

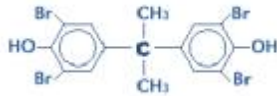
Substance	Application
Chlorine	Internal cables
	Power cords and external cable assemblies (including overmold and strain relief)
	Bumpers, feet, shock mounts
Bromine+chlorine	Battery packs, power adapters, power supplies, display panels, hard drives, optical drives, inverters, speakers, fans, and other modules containing components listed above

38



四溴雙酚A Tetrabromobisphenol-A (TBBPA)

- n TBBPA 阻燃劑主要用於電路板(95%)及晶片封裝
- n 主要為反應型阻燃劑，因低成本、與電路板相關零件相容性佳，因而被廣泛使用
- n 低濃度時，極有良好的阻燃效果
- n 資料顯示TBBPA對人體健康、環境無害



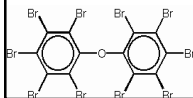
Source : IPC slide David W. Bergman, IPC VP Standards, Technology & International Relations November, 2004

39



電子電機類產品禁用/限用物質 I

No.	EU directive	Item	Material
1	76/769/EEC	Dangerous Substance and preparation	-
2	79/663/EEC	tris(2,3 dibromopropyl)phosphate 、 PBBs	fireproof textile
3	83/264/EEC	Polybrominatedbiphenyl(PBBs)	Textile article contact with skin
4	2002/95/EC (RoHS)	Polybrominated biphenyls (PBB) Or Polybrominated diphenyl ethers(PBDE)	Electrical and Electronic Equipment
5	2003/11/EC	PentaBromoDiphenyl Eether, OctaBromoDiphenyl Ether	
6	2005/717/EC	DecaBDE is exempted from RoHS directive	



40

No.	EU directive	Item	Material
1	3093/94/EEC	氟氯溴碳化物	冷煤、清洗劑
2	89/667/EC 德國食品及消費用品法 (LMBG 30)	多氯聯苯(PCB) 多氯奈(PCN)	阻燃劑
3	2002/45/EC	短鏈氯化石蠟 (SCCP, C ₁₀ ~C ₁₃)	阻燃劑、潤滑劑

Middle Chain CP：中鏈氯化石蠟(C₁₄~C₁₇) ---PoHS規範

Long Chain CP：長鏈氯化石蠟(>C₁₈)

無鹵素規範之因應

SGS 無鹵素材料對產業影響

- 傳統PCB 上游FR-4 銅箔基板以添加溴化物來增加難燃性
- 銅箔基板廠商主打完全無鹵素的環保材料，主要將鹵素系難燃劑以磷系、氮系及無機難燃劑來取代溴的使用，轉換為無鹵素後樹脂的**物性或化性**會隨之改變，製程中與樹脂處理或結合的製程均會受影響，因此PCB 製程中電鍍性、鑽孔對位及化學相容性都需調整

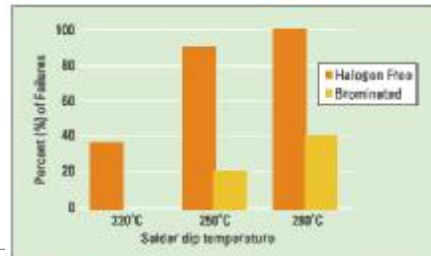
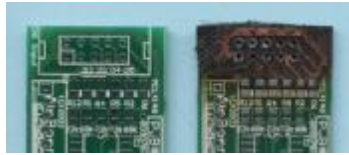
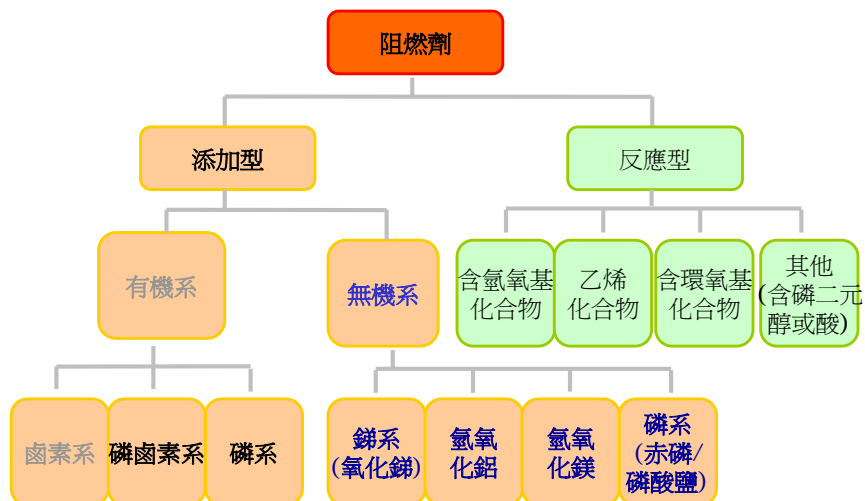


FIGURE 10. Solder dip failure versus temperature.

43

SGS 阻燃劑種類-替代方案

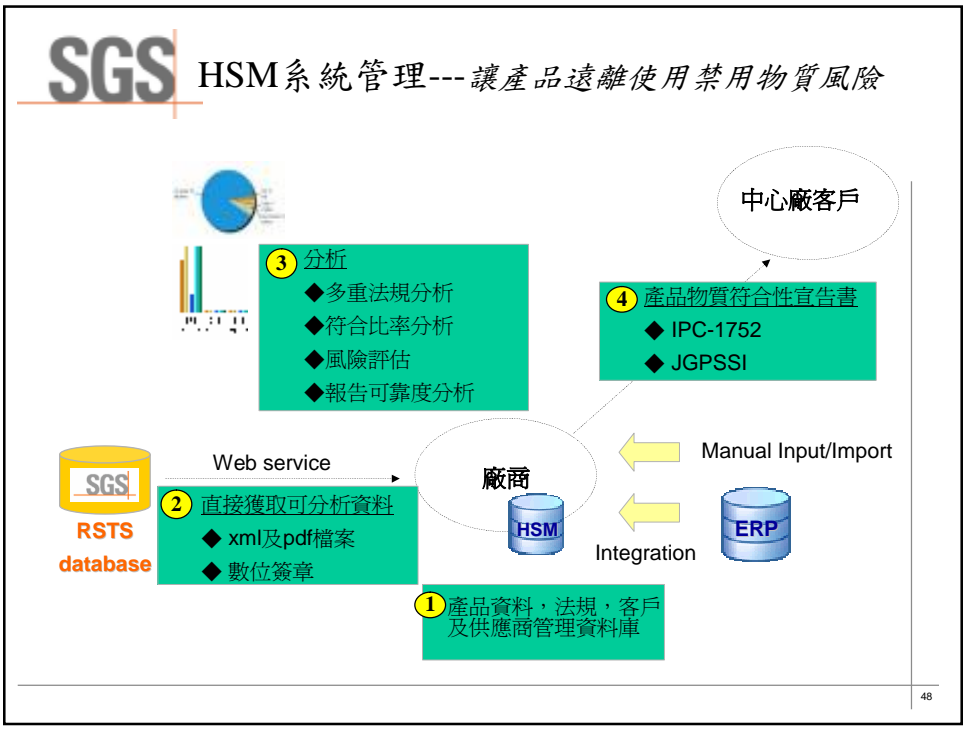


44

SGS 無鹵產品管理



SGS HSM 系統管理---讓產品遠離使用禁用物質風險



SGS FAQ

n XRF相關

- 是否可以用XRF做Cl、Br的測試?
- 供應商是否可用XRF scan的測試方式交報告給買主

n 期程相關

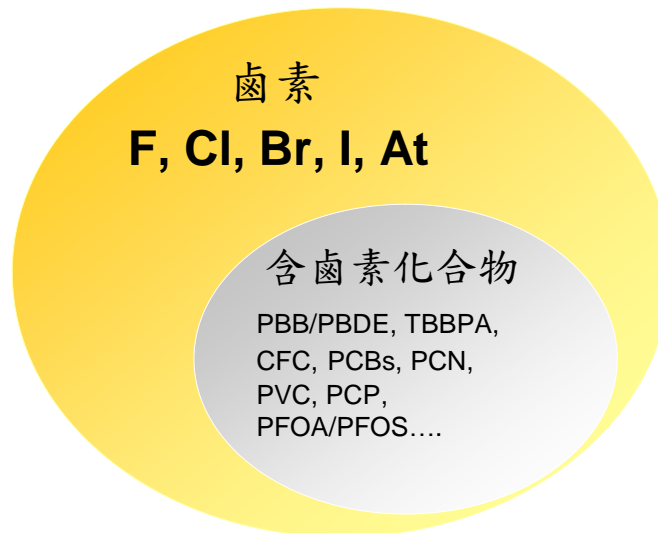
- 鹵素與RoHS法規的關係?是否已經列入RoHS規範中?
- 是否有國際法規公告無鹵素的期程或是deadline
- 工業上以規範Cl、Br為主，未來是否會加入F、I列入管制

n 測試相關

- 鹵素(halogen-free)/鹵化合物(halogenated compounds)的關係，兩個是否一樣?
 - 多氯聯苯PCB(氯化化合物)—Cl(鹵素)
 - 多溴聯苯醚PBDEs(溴化合物)—Br(鹵素)
- 做了PBBs/PBDEs、TBBPA等含溴阻燃劑or含氯阻燃劑測試，結果為ND，是否可以說是無鹵產品(halogen free)?

49

SGS 鹵素與含鹵化合物



50



鹵素濃度與含氯溴有機化合物

n 計算方式

1. 取得有機化合物的資訊，資訊包含：分子量、化合物中氯、氯、溴等的數目
2. 計算氯、氯或溴總原子量=氯、氯或溴的數目乘上原子量，其中氯原子量=17、氯原子量=35.5、溴原子量=81
3. 氯、氯或溴總原子量除以化合物的分子量乘上100%，即為化合物中氯、氯或溴的比率
4. BS EN14582所到的鹵素數據，除以氯、氯或溴的比率，即為該化合物的濃度值。

Note：假設氯、氯或溴的來源完全由該化合物提供，即未同時含有兩種以上含有氯、氯或溴的化合物。

n Example

- 二氯甲烷Dichloromethane 中氯含量=83.5%(二氯甲烷分子量85,共有兩個氯總原子量=71)
- Cl濃度=X mg/kg, 假設Cl完全由二氯甲烷造成，此時二氯甲烷含量=X/0.835 mg/kg
- Cl is 49 mg/kg (小於MDL 50mg/kg),二氯甲烷濃度58.7mg/kg (more than MDL 1mg/kg)

51



Contact Window

【台北】

Add：248 台北縣五股工業區五工路125號

Tel: (886 - 2) 2299-3279

Fax: (886 - 2) 2299-3237

Contact Person: 客服專員 Ext. 3104~3125

【新竹】

Add：300 新竹市科學園區工業東二路1號6樓620室

Tel: (886 - 3) 579-4880 ; 579-4148

Fax: (886 - 3) 579-4883

Contact Person: 徐湘淇 ; 鄭毓俐 ; 楊雅琰

【台中】

Add：434 台中縣龍井鄉遊園北路115號

Tel: (886 - 4) 2631-1838

Fax: (886 - 4) 2631-0801

Contact Person: 吳彩霞 Ext. 182

【高雄】

Add：高雄市中區中華二路 208 號

Tel: (886 - 7) 323-0920

Fax: (886 - 7) 315-7484

Contact Person: 李佳香 Ext. 234

52

Thank you for your attention!

SGS Taiwan Website : www.tw.sgs.com

WHEN YOU NEED TO BE SURE

SGS