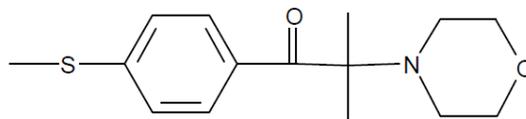


Fotoinitiator mit SVHC-Einstufung – eine Herausforderung für die Leiter- plattenfertigung

Peter Heuser, Sven Kramer, Detlev Schucht, Tilman Sehlen

Historie und Risiken

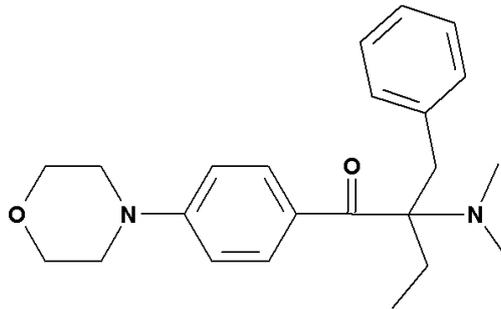
Alle fotostrukturierbaren Lötstopplacke verwenden Fotoinitiatoren in ihrer Rezeptur. Ihre Aufgabe ist es, bei der Bestrahlung mit UV-Licht die radikalische Polymerisation zu initiieren. Zu diesem Zweck wird weltweit ein Fotoinitiator mit der chemischen Bezeichnung 2-Methyl-1-[(4-methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on (CAS-Nr. 71868-10-5), vereinfachend auch als Fotoinitiator 907 bezeichnet, zumeist in Kombination mit anderen Fotoinitiatoren eingesetzt. Er lässt sich aufgrund seines charakteristischen Geruchs recht einfach unter Einwirkung von UV-Licht (Belichtung) oder Wärme wahrnehmen, wie sie zum Beispiel beim Aushärten eines Lötstopplackes oder beim Reflow-Löten entsteht.



Fotoinitiator 907: 2-Methyl-1-[(4-methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on

Bereits im Jahre 2012 wurde der Fotoinitiator 907 zunächst durch die Industrie auf freiwilliger Basis, später auch von der Europäischen Chemikalienbehörde ECHA (European Chemical Agency) mit der 10. Anpassung an den technischen Fortschritt im Jahre 2017 rechtsverbindlich als reproduktionstoxischer Stoff der Kategorie 1B eingestuft. Infolgedessen wurden Lötstopplacke in Abhängigkeit von der Konzentration nach der damals geltenden Gefahrstoffrichtlinie 1999/45/EG mit dem Totenkopfsymbol gekennzeichnet. Zu jener Zeit hielt man bei Peters verstärkt nach Alternativen Ausschau, um schon bald Lötstopplacke vorstellen zu können, die ohne den Fotoinitiator 907 auskommen.

Seit Januar 2020 sind dieser sowie ein weiterer Fotoinitiator in Bezug auf die Gefahrstoffkennzeichnung erneut in den Fokus gerückt. Die ECHA hat den Fotoinitiator 907 ebenso wie den Fotoinitiator 369 mit der chemischen Bezeichnung 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1 (CAS-Nr. 119313-12-1), zur Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC, Substances of Very High Concern) hinzugefügt.



Fotoinitiator 369: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1

Stoffe auf der SVHC-Kandidatenliste gelten als besorgniserregend, weil sie

- kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch,
- persistent, bioakkumulierend und toxisch oder
- sehr persistent und sehr bioakkumulierend sind, oder
- wahrscheinlich schwerwiegende Einflüsse auf die menschliche Gesundheit oder die Umwelt haben (als hormonähnliche Stoffe).

Damit ist ein Prozess eingeleitet, der nach weiterer Bewertung in die Aufnahme dieser Stoffe in „Anhang XIV Liste der zulassungspflichtigen Stoffe“ der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH = Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) mündet.

Nach ihrer Aufnahme in Anhang XIV, also die Liste der zulassungspflichtigen Stoffe, unterliegen diese Stoffe der Zulassungspflicht und sind damit nur für bestimmte Anwendungen befristet zugelassen; eine Verwendung ist bis zu einem „Sunset date“ bzw. Ablauftermin zulässig. Zulassungsanträge sind spätestens 18 Monate vor Ablauf der Übergangsfrist einzureichen.

Leiterplattenfertigung und Aufbau- und Verbindungstechnik

Die Fotoinitiatoren 907 und auch 369 waren und sind zurzeit weltweit noch die meist verwendeten Fotoinitiatoren in fotostrukturierbaren Lötstopplacken. Ihre Einstufung als SVHC-Kandidaten stellt die Leiterplattenhersteller vor die Herausforderung einer Umstellung auf fotostrukturierbare Lötstopplacke mit alternativen Fotoinitiatoren.

Die bei der Belichtung des Lötstopplackes eingeleitete Polymerisation verläuft nicht vollständig; hier können auch zusätzliche UV-Bestrahlungen („UV-Bumps“) nichts bewirken. Infolgedessen ist in den Trocknungs- und Härtingsöfen Kondensat mit den Fotoinitiatoren, teilweise in Form von weißem Pulver oder Nadeln, zu finden.



Foto: Nadeln bestehend aus Fotoinitiator 907 in einem Vortrocknungssofen für Lötstopplacke

Darüber hinaus lässt sich beim Aufbau- und Verbindungstechnik-Prozess in Reflow-Lötanlagen analytisch eindeutig Fotoinitiator 907 identifizieren. Es fallen hier erhebliche Mengen Kondensat an.



Foto: Kondensat aus der Kondensatfalle eines Reflowofens bei einem EMS-Dienstleister – 7,7 Gew.-% dieses bräunlichen, halbflüssigen Materials wurde per GC-MS-Analyse als Fotoinitiator 907 identifiziert

Um zu ermitteln, wieviel Fotoinitiator 907 aus einem Lötstopplack entweicht, wurde ein Lötstopplack mit einer bekannten Menge Fotoinitiator 907 formuliert. Eine Probe eines dann erzeugten freien Lackfilms (d. h. ohne Substrat) wurde bei 288°C für 5 min extrahiert. Die ausgasenden Substanzen wurden am Ende der Röhre in einer Gaswaschflasche mit einem Lösemittel aufgefangen. Diese Waschlösung wurde dann per GC-MS analysiert. Die Zuordnung der Analyten erfolgte mittels Retentionsvergleich von Referenzstandards. Die Quantifizierung erfolgte über eine Standard-Einpunkt-Kalibrierung mit den entsprechenden Analyten. Das Ergebnis dieser Untersuchung war verblüffend, da mit 2,2 Gew.-% gefundenem Fotoinitiator 907 ca. 1/3 der eingesetzten Menge aus dem Lackfilm ausgasen und nicht chemisch umgesetzt wurden. Auch der Einsatz eines UV-Bumps bewirkte hier keinen signifikanten Unterschied. Eine naheliegende Reduzierung des Fotoinitiators funktioniert in der Praxis nicht, da ansonsten die Belichtungsgeschwindigkeit stark abnimmt, das Auflösungsvermögen verringert wird und die Beständigkeit in chemischen Finish-Prozessen nicht mehr gegeben ist.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass speziell die Ausgasungen von Fotoinitiator 907 einen Einfluss auf das Anschmelzverhalten der zweiten Leiterplattenseite beim ersten Reflów-Lötprozess zu haben scheinen. Untenstehendes Foto zeigt eindrucksvoll das sogenannte „Self-Dewetting“ und den Einfluss des ausgasenden Fotoinitiators an der Lötstopplackflanke. Ein UV-Bump des Lötstopplackes verhindert dieses Phänomen nicht zuverlässig.



Foto: Selbstentzette chemisch Zinnschichten nach Reflow-Lötung, Quelle: Atotech



Foto: Einwandfreie chemisch Zinnschicht nach Reflow-Lötung, Quelle: Atotech

Kennzeichnung der Inhaltsstoffe

Es stellt sich die Frage nach den Kennzeichnungsvorgaben von beschichteten Leiterplatten. Ist die Leiterplatte in ihrer Gesamtheit zu beurteilen? Wird nur der Lötstopplack betrachtet?

Bezug ist hier die REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. Entsprechend Informationen der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (REACH-CLP-Biozid Helpdesk), ist die „getrocknete“ Lackschicht als Bestandteil des Erzeugnisses, nämlich der Leiterplatte, aufzufassen. Demnach ist die Bezugsgröße hinsichtlich Kandidatenstoff nicht die Lackschicht selbst, sondern das Gesamtgewicht der Leiterplatte, einschließlich des Lackes. Wenn der Massenanteil des Kandidatenstoffs an der Leiterplatte $< 0,1\%$ beträgt, besteht keine Informationspflicht.

Wenn ein mitteilungspflichtiger Kandidatenstoff im Erzeugnis, also der Leiterplatte, mit einer Massenkonzentration von $> 0,1\%$ enthalten ist, dann wird von der REACH-Verordnung nicht vorgegeben, wie eine Mitteilung zu erfolgen hat. Eine entsprechende Mitteilung kann über die mitausgelieferten Dokumente oder Kennzeichnung des Erzeugnisses erfolgen.

Dies erscheint zunächst als vermeintlich gute Nachricht, da eine Kennzeichnung in den meisten Fällen nicht erforderlich sein wird. Zu beachten ist aber die erhebliche Aufkonzentration im Bestückungsprozess (Kondensatfalle) und somit die Verlagerung und Verstärkung eines Problems von der Leiterplattenherstellung in die Baugruppenfertigung.

Erprobte Lösungen

Es ist möglich, ohne Einbußen bei der Leistungsfähigkeit komplett auf diese zwei erwähnten Fotoinitiatoren und insbesondere auf Fotoinitiator 907 zu verzichten. Schon kurz nach Bekanntgabe der neuen Einstufung hat Peters Lötstopplacke entwickelt, die frei von Initiator 907 und 369 sind. Seit mehreren Jahren stehen nun derartige Elpemer[®]-Lötstopplacke von Peters zur Verfügung, die sich ebenfalls hervorragend für die Direktbelichtung mit LED oder Laser-Lichtquellen eignen. Viele Leiterplattenhersteller setzen diese Produkte inzwischen erfolgreich ein.

Da die ECHA den Fotoinitiator 907 nun in die SVHC-Kandidatenliste aufgenommen hat, nimmt die Diskussion um Ersatzstoffe wieder an Fahrt auf. Somit zahlt es sich aus, dass frühzeitig Alternativen entwickelt wurden, für die heute bereits eine breite Praxiserfahrung vorliegt. Auch mit den neuen Lötstopplacken ohne Fotoinitiator 907 und 369 können Abbildegenuauigkeiten von bis zu 50 µm erzielt werden.

Wichtig war es für Peters, dass mit der Edition Elpemer® 733 eine Produktreihe für die klassische Kontaktbelichtung und mit der Edition 766 eine Produktreihe für die Direktbelichtung verfügbar sind, die beide ohne die Fotoinitiatoren 907 und 369 auskommen. Abgedeckt werden alle gängigen Beschichtungsverfahren.

Die Elpemer® Editionen 733 und 766 erfüllen unter anderem die aktuellen und anspruchsvollen Anforderungen aus dem Automotive-Bereich; sie erreichen ausgezeichnete Isolationswerte unter Feuchtigkeit selbst nach Temperaturdauerlagerung bei 175 °C und weisen eine sehr hohe Elastizität und Haftfestigkeit ohne Rissbildung nach Temperaturschocktests auf.

Die Elpemer® Editionen 733 und 766 stehen für:

- hohe Dauertemperatur- und Temperaturschockbeständigkeit bis 175 °C,
- temperaturkritische Hochstromanwendungen,
- eine ausgezeichnete Feuchteisulationsbeständigkeit (SIR) auch bei 1000 V, und
- feinste Strukturen durch Direktbelichtung und Kontaktbelichtung.

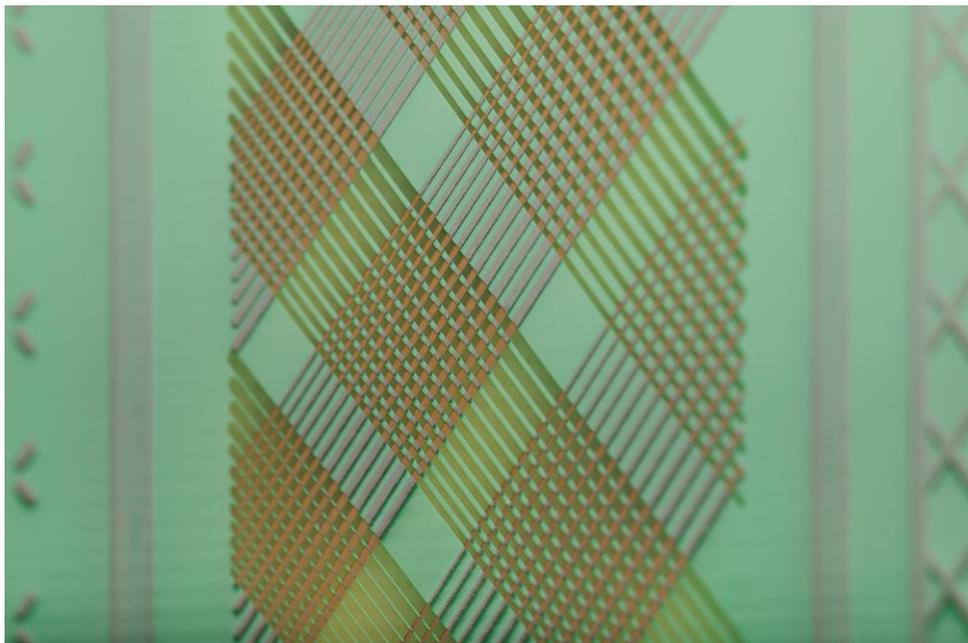


Foto: Beispiel Auflösungsvermögen Elpemer® Edition 766, Quelle: Peter Roskothen

Darüber hinaus stehen fotostrukturierbare Lötstopplacke in Bunt- oder Sonderfarbtönen wie rot, blau, schwarz und temperaturstabilem Weiß in Initiator 907-freien Varianten zur Verfügung.

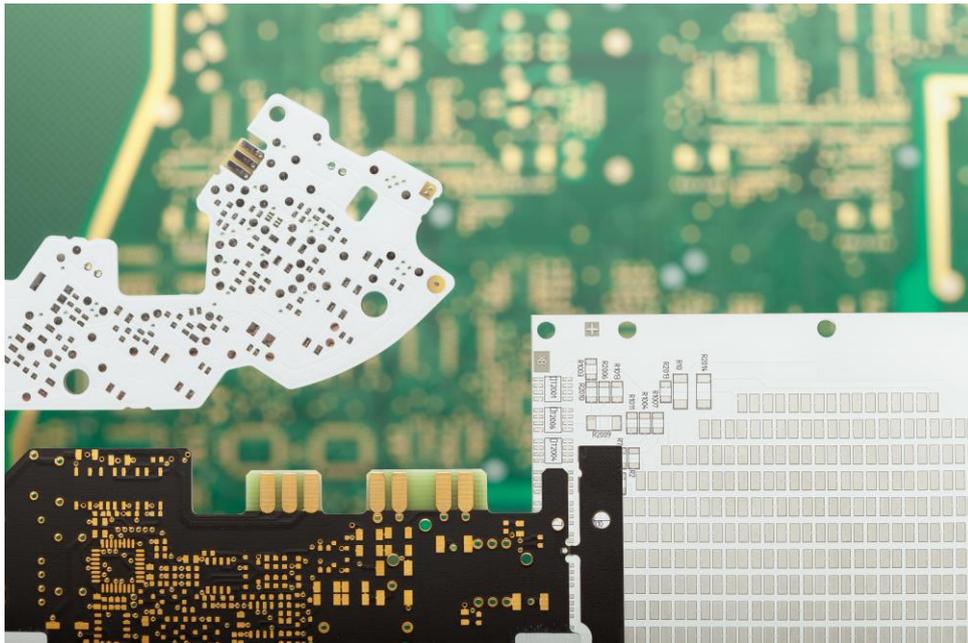


Foto: Auch Sonderfarbtöne sind Initiator 907-frei möglich, Quelle: Peter Roskothen

Fazit

Durch die aktuelle SVHC-Situation sind Elektronikhersteller und EMS in hohem Maße sensibilisiert, was die Auswirkungen der Inhaltsstoffe der von Ihnen verarbeiteten Produkte anbelangt. Leiterplattenhersteller, die schon frühzeitig den Wechsel auf Initiator 907-freie Lötstopplacke vollzogen haben, können mit Elpemer® entspannt auf die vermehrt eingehenden SVHC-Anfragen ihrer Kunden reagieren.

Haftungsausschluss

Beschreibungen und Ablichtungen unserer Ware und Produkte in technischen Unterlagen, Katalogen, Prospekten, Rundschreiben, Anzeigen, Preislisten, Webseiten, Datenblättern, Informationsblättern, insbesondere die in dieser Druckschrift genannten Informationen, sind unverbindlich soweit ihr Einbezug in den Vertrag nicht ausdrücklich vereinbart wurde. Das gilt auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter.

Die Produkte sind ausschließlich für die im jeweiligen Merkblatt angegebenen Anwendungen vorgesehen. Sie befreien den Kunden nicht von eigenen Prüfungen insbesondere im Hinblick auf ihre Eignung für die beabsichtigten Verfahren und Zwecke. Anwendung, Verwendung und Verarbeitung unserer Produkte und der aufgrund unserer anwendungstechnischen Beratung von Ihnen hergestellten Produkte erfolgen außerhalb unserer Kontrollmöglichkeiten und liegen daher ausschließlich in Ihrem Verantwortungsbereich. Der Verkauf unserer Produkte erfolgt nach Maßgabe unserer jeweils aktuellen Allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen.

Haben Sie noch Fragen? Wir beraten Sie gerne und helfen Ihnen bei der Lösung Ihrer Probleme. Auf Anfrage senden wir Ihnen Muster und Technische Druckschriften zu.

Lackwerke Peters GmbH & Co. KG
Hooghe Weg 13, 47906 Kempen, Deutschland

Internet: www.peters.de
E-Mail: peters@peters.de

Telefon +49 2152 2009-0
Telefax +49 2152 2009-70

peters
Coating Innovations
for Electronics