

**Forschungszentrum Karlsruhe**

**Technik und Umwelt**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5854

**Stoffströme bei der Herstellung  
von Leiterplatten**

M. Achternbosch

D. Brune

Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

## **Abstract:**

### **Material Flows in the Production of Printed Circuit Boards**

Circuit boards, which can be found in practically every electric appliance and which, consequently, are produced in large quantities, are made in a very sophisticated, complex procedure comprising many steps, especially for multilayer boards. As the production of circuit boards means wet chemical processes, the volumes of waste products and liquid effluents arising can be quite considerable. Analyses of mass conversions and mass flows in each individual process step are required if environmental pollution is to be estimated and evaluated. This study therefore has been conducted to elucidate and assess quantitatively the inventories and the further history of important materials in specific steps of printed circuit production. Special emphasis was put on the mass flows of copper.

Approximately 15,000 t of base materials (excluding copper) were used in 1993 to produce approx. 4.7 million m<sup>2</sup> of complete circuit boards. The total amount of copper used can be estimated at approx. 5000 t. Of this amount, some 3700 t is for copper cladding and foils, respectively, some 1200 t is for electrodeposited copper, and some 70 t is for chemically deposited copper for in-hole plating. Only 30 - 40% of the the 5000 t of copper consumed remained on the finished circuit boards. The other approx. 65% of the copper turned up as waste. The most important copper waste volumes arose from copper-bearing etching solutions, which took some 45% (some 2200 t) of the total copper inventory from the manufacturing process. In 1993, roughly 99% of the copper-bearing etching solutions were reprocessed externally by third companies, partly abroad.

Very little internal recycling of the metals contained in waste, liquid effluent and baths took place in 1993. Also, only a small portion of the metal-bearing waste was recycled. Most of the waste arising in drilling and paneling the copper-clad base material in circuit board production, as well as most of the metal-bearing sludges, were disposed of as waste. The recycling procedures currently available in-house for reprocessing metal waste do not permit such waste to be returned into the circuit board manufacturing process. The reason is that the quality of recycled copper obtained in internal electrolytic processing is not sufficient for material to be reused in manufacturing printed circuit boards.

The direct metalization processes for through plating of multilayer boards, which no longer require chemical copper deposition and comprise a smaller number of process steps, had a market share of less than 10% in 1993, which makes them insignificant as far as mass flows are concerned.

Pattern generation consumed approximately 500 t of resist on the circuit board preproducts, which was removed in later manufacturing steps and disposed of as metal-bearing sludge, the sludge consisting of a mix of (heavy) metal-bearing metal hydroxides and resist. Its volume is many times the amount of resist originally used. The liquid effluent of resist processing, which is highly polluted with organics, has been brought down to the legal COD limit of 600 mg O<sub>2</sub>/l by dilution with other liquid effluents after liquid effluent treatment.

## **Kurzfassung:**

### **Stoffströme bei der Herstellung von Leiterplatten**

Die Herstellung von Leiterplatten, die praktisch in jedem elektrischen Gerät enthalten sind und daher in großen Mengen produziert werden, stellt ein sehr aufwendiges, komplexes Verfahren dar, das insbesondere für Mehrlagen-Leiterplatten aus vielen Arbeitsgängen aufgebaut ist. Durch die naßchemische Prozeßführung der Leiterplattenherstellung fallen zum Teil erhebliche Mengen an Abprodukten und Abwässern an. Für eine Abschätzung und Bewertung der Umweltbelastungen ist eine Analyse der Stoffumwandlungen und -ströme bei den einzelnen Prozeßschritten erforderlich. Ziel dieser Arbeit war daher die Aufklärung und mengenmäßige Erfassung des Einsatzes und Verbleibs wichtiger Stoffe bei einzelnen Schritten der Herstellung von Leiterplatten. Ein besonderer Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung der Kupferströme gelegt.

Für die Herstellung von ca. 4,7 Mio m<sup>2</sup> fertigen Leiterplatten im Jahre 1993 dürften schätzungsweise 15.000 t Basismaterial (ohne Kupfer) eingesetzt worden sein. Der gesamte Kupfereinsatz kann auf ca. 5.000 t abgeschätzt werden. Hiervon entfallen auf Kupferkaschierungen bzw. -folien etwa 3.700 t, auf galvanisch abgeschiedenes Kupfer etwa 1.200 t und auf chemisch abgeschiedenes Kupfer bei der Metallisierung der Bohrlöcher etwa 70 t. Auf den fertigen Platinen verblieben nur 30 - 40 % der eingesetzten 5.000 t Kupfer. Die restlichen ca. 65 % des eingesetzten Kupfers fielen als Abfälle an. Die mengenmäßig wichtigsten Kupferabfälle waren die kupferhaltigen Ätzlösungen, mit denen schätzungsweise etwa 45 % (ca. 2.200 t) der insgesamt eingesetzten Kupfermenge aus dem Herstellungsprozeß ausgeschleust werden. Die kupferhaltigen Ätzlösungen wurden 1993 zu ca. 99 % *extern* durch Drittunternehmen, teilweise im Ausland, aufgearbeitet.

Ein *internes* Recycling der in den Abfällen, Abwässern und Bädern vorhandenen Metalle fand 1993 nur in einem geringen Maße statt. Auch wurde nur ein kleiner Teil der metallhaltigen Abfälle einer Verwertung zugeführt. So wurden Bohr- und Zuschnittsabfälle des kupferkaschierten Basismaterials der Leiterplattenhersteller sowie die metallhaltigen Schlämme größtenteils einer Entsorgung zugeführt. Die derzeit vorhandenen internen Recyclingverfahren zur Aufbereitung der Metallabfälle lassen eine Rückführung in den Leiterplattenherstellungsprozeß nicht zu. Dies liegt daran, daß die Qualität des rückgewonnenen Kupfers bei allen elektrolytischen intern durchgeführten Aufarbeitungen für eine Wiederverwendung im Leiterplattenherstellprozeß nicht ausreicht.

Die Direktmetallisierungs-Verfahren zur Durchkontaktierung von Mehrlagenleiterplatten, die keine chemische Verkupferung mehr benötigen und aus einer geringeren Anzahl von Arbeitsschritten aufgebaut sind, hatten im Jahre 1993 einen Marktanteil von unter 10 % und damit keine Bedeutung für die Stoffströme.

Für die Leiterbilderzeugung wurden schätzungsweise 500 t Resist auf die Leiterplattenvorprodukte aufgebracht, die im weiteren Herstellungsprozeß wieder entfernt wurden und als metallhaltiger Schlamm entsorgt wurden, wobei der Schlamm aus einem Gemisch von (schwer)metallhaltigen Metallhydroxiden und Resist besteht. Seine Masse beträgt ein Vielfaches der Menge an ursprünglich eingesetzten Resists. Die organisch stark belasteten Abwässer aus der Resistverarbeitung konnten nach der Abwasserbehandlung meist nur durch Verdünnen mit anderen Abwässern auf den gesetzlich geforderten Grenzwert für den CSB-Wert von 600 mg Q/l gebracht werden.

## Vorwort

Die Studie stellt eine Weiterführung einer vom Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführten Untersuchung zu dem Vorhaben "*Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen der Herstellung und Anwendung sowie Entsorgung von Bauelementen und integrierten Schaltungen der Mikro- und Optoelektronik*" dar. Dieses Vorhaben wurde vom BMFT angeregt und in enger Zusammenarbeit mit mehreren Instituten der Fraunhofergesellschaft durchgeführt. Es wurde ein Mengengerüst über die bei der Herstellung der Halbleiterelemente auftretenden Stoffströme erstellt sowie der Kenntnisstand über mögliche Umwelt- und Gesundheitsgefährdungen ermittelt.

Als Untersuchungsgegenstand dieses Teilvorhabens wurden die **Leiterplatten** ausgewählt, die praktisch in jedem elektrischen Gerät enthalten sind und daher in großen Mengen produziert werden. Diese Arbeiten dienen exemplarisch der **Aufklärung** und **mengenmäßigen Erfassung** des Einsatzes und Verbleibs von Stoffen bei einzelnen Schritten der Herstellung von Leiterplatten. Die einzelnen Verfahren der Herstellung von Leiterplatten werden ausführlich beschrieben und der Einsatz und der Verbleib der wichtigsten Stoffe mit dem **Schwerpunkt Kupfer** bei den einzelnen Schritten der Herstellung von Leiterplatten mengenmäßig erfaßt.

## Inhaltsverzeichnis:

1	Einführung und Problemstellung.....	1
2	Der Leiterplattenmarkt in Deutschland.....	3
3	Das Analyseinstrument Stoffstromanalyse.....	6
4	Systemgrenzen - Vorgehensweise.....	8
5	Grundlagen.....	12
5.1	Leiterplattenarten.....	12
5.2	Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten.....	15
5.2.1	Herstellung einseitiger Leiterplatten.....	15
5.2.2	Verfahren zur Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten.....	16
5.2.2.1	Subtraktiv-Technik.....	17
5.2.2.2	Additiv-Technik.....	19
5.2.2.3	Herstellung von Multilayern.....	22
6	Basismaterial.....	24
6.1	Basismaterialarten.....	24
	Exkurs 1: Umweltgefahren bei der Entsorgung von Basismaterialien.....	28
	Exkurs 2: Zur Diskussion stehende Verwertungsmöglichkeiten von Basismaterialien.....	29
	Exkurs 3: Alternativen zu herkömmlichen Basismaterialien und Additiven.....	30
7	Datenbasis und Mengengerüste zu den Ausgangsstoffen.....	32
7.1	Die Leiterplattenproduktion 1993 in Deutschland in Flächeneinheiten.....	32
7.2	Mengengerüst zum Basismaterial.....	35
7.3	Mengengerüst zu Kupferkaschierungen und -folien.....	37
8	Die Prozeßschritte bei der Leiterplattenherstellung.....	39
8.1	Oberflächen-Vorreinigung.....	40
8.1.1	Die Anätzmittel.....	42
8.1.1.1	Natriumperoxodisulfat.....	42
8.1.1.2	Kaliumhydrogenpermonosulfat/Tripelsalz.....	44
8.1.1.3	Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure.....	45
8.1.2	Mengengerüst.....	45
8.1.3	Aufarbeitung von Altätzen.....	46
8.2	Leiterbild erstellen.....	47
8.2.1	Siebdrucklacke.....	48

8.2.2	Flüssigresists.....	48
8.2.3	Trockenfilmresiste.....	50
8.2.4	Mengengerüst zum Leiterbildresist.....	51
8.2.5	Leiterbildresist entwickeln und strippen.....	53
8.2.5.1	Mengengerüst Fotoresist entwickeln und strippen.....	54
8.2.5.2	Aufarbeitsverfahren zu resisthaltigen Abwässern.....	57
8.3	Kupfer ätzen.....	61
8.3.1	Mengengerüst zu den Ätzmitteln.....	62
8.3.2	Saures Ätzen.....	64
8.3.3	Ammoniakalisches Ätzen.....	66
8.3.4	Entsorgung von Altätzen - Verfahren zur Behandlung.....	67
8.4	Kupfer abscheiden.....	71
8.4.1	Kupfer chemisch abscheiden.....	72
8.4.2	Kupfer galvanisch abscheiden.....	76
	Exkurs 4: Behandlung von Abwasser aus Prozeßbädern.....	79
8.5	Prozeßschritte zur Vorbereitung der Metallisierung der Bohrlöcher.....	81
8.5.1	Bohrlochreinigung.....	82
8.5.1.1	Permanganat-Ätzen.....	82
8.5.1.2	Chromsäure-Ätzen.....	85
8.5.1.3	Schwefelsäure-Ätzen.....	86
8.5.1.4	Plasma-Reinigungsverfahren.....	87
8.5.2	Katalysieren.....	88
8.6	Alternativen zur konventionellen chemischen Verkupferung.....	90
8.7	Der Metallresist.....	93
8.7.1	Die Metallresist-Stripper.....	96
8.8	Leiterbild-Oberflächenbehandlung.....	97
8.8.1	Schutzlack.....	98
8.8.2	Lötstopmmaske.....	98
8.8.2.1	Trockenfilm-Lötstoppmasken.....	100
8.8.2.2	Konventionelle Siebdrucklacke.....	101
8.8.2.3	Fotosensitive Flüssiglacke.....	102
8.8.2.4	Mengengerüst - Lötstopplacke.....	104
8.8.2.5	Entwickeln von Lötstopplacken.....	104
8.8.3	Heißverzinnen.....	106

8.9	Das Spülen.....	107
9	Der Kupfer-Stoffstrom in der Leiterplattenherstellung.....	108
9.1	Kupferstrom bei der Herstellung von einseitigen Leiterplatten.....	108
9.2	Kupferstrom bei der Herstellung von doppelseitig durchkontaktierten Leiterplatten.....	110
9.2.1	Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten in der Tenting-Technik.....	110
9.2.2	Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten in der Metallresist-Technik...	111
9.3	Kupferstrom bei der Herstellung von Multilayern.....	113
9.3.1	Herstellung von Multilayern in der Tenting-Technik.....	113
9.3.2	Herstellung von Multilayern in der Metallresist-Technik.....	114
9.4	Der Gesamtkupferstrom.....	116
9.5	Der Kupferabfall - Aufarbeitung und Entsorgungspfade.....	117
10	Zusammenfassung.....	121
11	Quellenverzeichnis:.....	129

## Abbildungsverzeichnis:

<b>Abbildung 1:</b>	Zusammensetzung des deutschen Leiterplattenmarktes 1992/1993.....	4
<b>Abbildung 2:</b>	Systemgrenzen dieser Studie - der bearbeitete Teil entlang des Lebensweges der Leiterplatten.....	8
<b>Abbildung 3:</b>	Wertmäßiger Anteil einzelner Leiterplattenarten auf dem deutschen Markt 1992.....	14
<b>Abbildung 4:</b>	Schematischer Verfahrensverlauf der Herstellung einseitiger Leiterplatten.....	15
<b>Abbildung 5:</b>	Darstellung der wichtigsten Verfahren und Varianten für die Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten.....	16
<b>Abbildung 6:</b>	Vergleich der zwei wichtigsten Techniken der Subtraktiv-Verfahren am Beispiel der Herstellung von doppelseitigen durchkontaktierten Leiterplatten.....	17
<b>Abbildung 7:</b>	Schematischer Verfahrensablauf zur Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten mit Durchkupferung nach der Semiadditiv-Technik.....	20
<b>Abbildung 8:</b>	Schematischer Verfahrensablauf der Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten mit Durchkupferung nach der CC <sub>1</sub> - Technik.....	21
<b>Abbildung 9:</b>	Aufbau eines 4-Lagen Multilayers.....	22
<b>Abbildung 10:</b>	Prozentualer Verbrauch an Basismaterialien 1993 in Deutschland in Flächeneinheiten.....	27
<b>Abbildung 11:</b>	Herstellung von doppelseitig kupferkaschierten Basismaterialien durch Laminierung von Prepregs und Kupferfolien.....	28
<b>Abbildung 12:</b>	Abgeschätzte Produktion von Leiterplatten in Flächeneinheiten für 1993.....	33
<b>Abbildung 13:</b>	Zahl der Multilayerlagen im Jahre 1989.....	35
<b>Abbildung 14:</b>	Aufbau eines Multilayers.....	36
<b>Abbildung 15:</b>	Abgeschätzte Marktanteile eingesetzter Kupferkaschierungen und -folien bei der Leiterplattenproduktion 1993.....	38
<b>Abbildung 16:</b>	Abgeschätzte Marktanteile der Anätz- bzw. Mikroätzmittel 1993.....	42
<b>Abbildung 17:</b>	Abgeschätzte Prozeßparameter eines Natriumperoxodisulfat-Bades.....	44
<b>Abbildung 18:</b>	Aufarbeitung der verbrauchten Ätzlösungen aus den Mikro- bzw. Anätzschritten.....	46
<b>Abbildung 19:</b>	Abgeschätzter Resistmarkt 1993 in Deutschland für die Leiterbilderstellung.....	52
<b>Abbildung 20:</b>	Schematische Darstellung der Behandlung von verbrauchten Entwickler- und Stripplösungen nach dem Ultrafiltrationsverfahren.....	57
<b>Abbildung 21:</b>	Schematische Darstellung der chemischen Behandlung resisthaltiger Abwässer.....	59
<b>Abbildung 22:</b>	Schematische Darstellung der Stoffströme eines Cu <sub>2</sub> I/HCl-Ätzbades.....	65
<b>Abbildung 23:</b>	Schematische Darstellung der Stoffströme eines ammoniakalischen Ätzbades.....	67
<b>Abbildung 24:</b>	Entsorgungspfade der sauren Kupferchlorid-Ätzen und ammoniakalischen Ätzen.....	68
<b>Abbildung 25:</b>	Kupferabscheidung bei den Prozeßschritten "Durchkontaktierung", "Leiterzugaufbau" und "Kupferaufbau auf Endstärke" in der Metallresist- bzw. der Tenting-Technik.....	71
<b>Abbildung 26:</b>	Schadstoffbehandlung der Abwässer nach dem Stand der Technik.....	80
<b>Abbildung 27:</b>	Rückführung/Regeneration von Prozeßchemikalien - Spülwasseraufbereitung bei der galvanischen Metallisierung.....	81

<b>Abbildung 28:</b>	Abgeschätzte Marktanteile der einzelnen Metallresistarten.....	94
<b>Abbildung 29:</b>	Abgeschätzte Marktanteile der wichtigsten Verfahrensvarianten in der Metallresist-Technik.....	94
<b>Abbildung 30:</b>	Abgeschätzter Resistmarkt für Lötstoppmasken 1993 in Deutschland.....	99
<b>Abbildung 31:</b>	Abgeschätzte Anteile der wichtigsten Oberflächengestaltungsmöglichkeiten von Leiterplatten am Gesamtmarkt der Leiterplatten 1993 in Deutschland.....	106
<b>Abbildung 32:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von ca. 1 Mio m <sup>2</sup> einseitigen Leiterplatten nach dem <i>print and etch-Verfahren</i> .....	109
<b>Abbildung 33:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 200.000 m <sup>2</sup> doppelseitigen Leiterplatten in der Tenting-Technik.....	110
<b>Abbildung 34:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 2 Mio m <sup>2</sup> doppelseitigen Leiterplatten in der Metallresist-Technik.....	112
<b>Abbildung 35:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von ca. 300.000 m <sup>2</sup> Multilayern in der Tenting-Technik.....	114
<b>Abbildung 36:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 1,2 Mio m <sup>2</sup> Multilayern in der Metallresist-Technik.....	115
<b>Abbildung 37:</b>	Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 4,7 Mio m <sup>2</sup> Leiterplatten in Deutschland 1993.....	117

## Tabellenverzeichnis:

<b>Tabelle 1:</b>	Firmenverteilung der deutschen Leiterplattenindustrie 1994 nach Umsätzen.....	4
<b>Tabelle 2:</b>	Eingesetzte Reaktionsharze und Verstärkungsmaterialien für die Basismaterialien zur Herstellung starrer und flexibler Leiterplatten.....	24
<b>Tabelle 3:</b>	Norm-Einteilung von Basismaterialien nach Harz- und Verstärkungsmaterial-Zusammensetzung. Festlegung der Mindestanforderungen und Prüfmethode.....	25
<b>Tabelle 4:</b>	Typische Laminat- und Prepregsärken für Multilayer.....	36
<b>Tabelle 5:</b>	Abgeschätzter Basismaterialverbrauch (ohne Kupfer), Abfallmengen beim Zuschneiden des Basismaterials auf Arbeitsformat (bei den Leiterplattenherstellern) bei der Herstellung von ca. 4,7 Mio m <sup>2</sup> Leiterplatten in Deutschland 1993.....	37
<b>Tabelle 6:</b>	Abgeschätzter Gesamt-Kupferverbrauch von Kupferkaschierungen und -folien und Kupferabfällen beim Zuschneiden der Materialien auf Arbeitsformat bei der Herstellung von ca. 4,7 Mio m <sup>2</sup> fertiger Leiterplatten in Deutschland 1993.....	38
<b>Tabelle 7:</b>	Abgeschätzte Mengen an abgetragenen Kupfer, an verbrauchten Ätzmitteln, Schwefelsäure, an anfallenden Altätzen in den Vorreinigungsschritten (Anätzen und mechanische Reinigungsverfahren) für die Leiterplattenproduktion 1993 in Deutschland....	45
<b>Tabelle 8:</b>	Abgeschätzte Mengen an verbrauchten Leiterbildresists (Siebdrucklack/Flüssigresist, Trockenfilm) sowie an gesamten Resistfeststoffen und an Lösemittelabgaben.....	52
<b>Tabelle 9:</b>	Entwickler/Strippermedien für Fotoresiste und die entstehenden Umweltprobleme.....	54
<b>Tabelle 10:</b>	Abgeschätzte Mengen von verbrauchten Entwickler- und Stripperlösungen bzw. eingesetzten Hilfsstoffen bei den Prozessschritten "Leiterbild erstellen" und "Resiststrippen".	56
<b>Tabelle 11:</b>	Abgeschätzter Gesamtverbrauch von Entwickler- und Stripperlösungen, von benötigten Einsatz- und Hilfsstoffen und den maximalen Gesamtmengen an Schwermetallen in den Lösungen bei der Leiterbilderstellung.....	56
<b>Tabelle 12:</b>	In der Leiterplattentechnik eingesetzte Ätzsysteme.....	61
<b>Tabelle 13:</b>	Abgeschätzte Mengen an geätztem Kupfer, benötigter Salzsäure, Wasserstoffperoxid und zu entsorgender Altätze beim sauren Ätzen von einseitigen Leiterplatten, Multilayer-Innenlagen bzw. von in der <i>Tenting-Technik</i> hergestellten doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen.....	65
<b>Tabelle 14:</b>	Abgeschätzte Mengen an geätztem Kupfer, Ammoniak- und Ammoniumchloridverbrauch und zu entsorgender Altätze beim ammoniakalischen Ätzen von doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Innen- und Außenlagen.....	67
<b>Tabelle 15:</b>	Typische Zusammensetzung eines Überlaufs des chemischen Kupferbads in der Additiv-Technik.....	74

<b>Tabelle 16:</b>	Abgeschätzte Mengen an abgeschiedenem Kupfer, der benötigten Natronlauge, Formaldehyd, Komplexbildner, anfallende Konzentrate und komplexbildnerhaltige Spülwässer bei dem Prozeßschritt "chemisch Verkupfern" .....	75
<b>Tabelle 17:</b>	Inhaltsstoffe eines galvanischen Kupferbades.....	78
<b>Tabelle 18:</b>	Abgeschätzte Mengen an abgeschiedenem Kupfer, an verbrauchtem Anodenkupfer, Schwefelsäure und Additiven sowie das maximal anfallende Abschöpfungsvolumen (aufgrund stromloser Nebenreaktionen) bei dem Prozeßschritt <i>galvanisches Verkupfern</i> bezogen auf die Herstellung von ca. 3,7 Mio m <sup>2</sup> durchkontaktierten Leiterplatten.....	79
<b>Tabelle 19:</b>	Verfahren zur Bohrlochreinigung bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten und ihre geschätzten Marktanteile.....	82
<b>Tabelle 20:</b>	Abgeschätzte Mengen an abgeschiedenem Zinn/Blei bzw. Zinn sowie die gestrippten Mengen der gleichen Metalle in der Metallresist-Technik.....	96
<b>Tabelle 21:</b>	Resistsysteme für die Lötstopmmaske und die zugehörige Auftragsart. ....	99
<b>Tabelle 22:</b>	Zuordnung der Lösemittel in die Stoffklasseneinteilung für organische Verbindungen nach der <i>Technischen Anleitung Luft</i> Festlegung von Konzentrationsgrenzwerten in mg/m <sup>3</sup> in der Abluft, abhängig von den Massenströmen.....	103
<b>Tabelle 23:</b>	Abgeschätzte Menge an eingesetzten Lötstopplacken und beim Antrocknen entstehende Lösemittlemissionen.....	104

# 1 Einführung und Problemstellung

Die Leiterplatte dient als mechanischer Träger diskreter und integrierter Bauelemente und hat zugleich die Funktion, eine elektrische Verbindung zwischen den Bauelementen herzustellen. Die Grundkonzeption der Leiterplatte geht auf das Jahr 1925 zurück. Auf breiterer Ebene ist die Leiterplatte als gedruckte Schaltung allerdings erst im zweiten Weltkrieg in den USA eingeführt worden. In Deutschland begann die Leiterplattenherstellung im Jahre 1956. Verwendet wurden Kunststoffplatten mit einseitiger Kupferkaschierung.

Die Entwicklung der Leiterplatte wurde maßgebend von der Innovationsgeschwindigkeit im Bereich der Siliciumchips beeinflusst. Zur Leistungserhöhung wurden immer mehr Schaltungselemente wie Transistoren, Dioden, Widerstände und Kondensatoren auf einem Chip zusammengefaßt. Um schnellere Übertragungszeiten der elektronischen Impulse erzielen zu können, mußten die Verbindungen zwischen den Bauelementen immer kürzer werden. Diese Entwicklung führte zu einer Miniaturisierung der Bausteine und zu einer immer höher werdenden Zahl der Leiterzüge (Schaltungsdichte) auf der Leiterplatte. Dadurch konnte die Zahl der Bausteine (Packungsdichte) und damit auch die Zahl der elektrischen Funktionen wesentlich gestärkt werden.

1965 entstand die doppelkaschierte Kunststoffplatte mit durchkontaktierter Lötung. Eine Weiterentwicklung dieser Technik ist die heutige Multilayer-Technik, bei der mehrlagige Leiterbahnen - 20 Lagen und mehr - durch dünne Isolierschichten voneinander getrennt und zu einer Platte zusammengepreßt sind.

Ein elektrisches oder elektronisches Gerät ohne die Verwendung von Leiterplatten ist heute nicht mehr vorstellbar. So enthalten heute einfache elektrische Uhren, elektrisches Spielzeug, Haushaltsgeräte, Geräte der Telekommunikation, Maschinen der industriellen Prozeßsteuerung, Computer u.a.m. gedruckte Schaltungen. Als Folge hat der Weltmarkt unbestückter, gedruckter Schaltungen im Jahre 1992 ein beachtliches Volumen von 15,6 Mrd. \$ erreicht (*Anonym 1992 a*). Neuere Analysen sprechen für 1993 von ungefähr 40 Mrd. DM für Leiterplatten jeglicher Art (*Gasch 1994*). Dies waren knapp 4% des Weltmarktes für Elektronik.

Der Leiterplattenherstellprozeß ist ein komplexer, aus mehr als 50 - 60 Arbeitsschritten aufgebauter Vorgang (*Dietz 1992 a*). Die eingesetzten Prozeßchemikalien sind im Falle einer Freisetzung zum Teil sehr umweltgefährdend. Zwischen den Arbeitsschritten sind häufig aufwendige Reinigungs- und Spülschritte erforderlich. Dabei fallen große Mengen an Abfällen und belastete Spül- und Abwässer an. Für 1988 wurden aus dem Bereich der Leiterplattenfertigung in der Bundesrepublik Deutschland folgende Mengen abgeschätzt (*Regenauer 1988 a*):

- 70.000 t saure und alkalische Ätzlösungen, Lösemittelrückstände und komplexbildnerhaltige Lösungen,
- 15 Mio m<sup>3</sup> schwermetall- und komplexbildnerhaltige Abwässer,
- 10.000 t lösemittelhaltige Schlämme und Basismaterialien.

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß es sich bei der Leiterplattenfertigung um eine sehr abwasserintensive Technik handelt. Der Gesetzgeber hat deshalb in der allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über die Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässer (Rahmen-AbwasserVwV vom 8.09.89) für die Leiterplattenherstellung besondere Anforderungen an das Einleiten von Abwässern erlassen. Trotz vielfacher Bestrebungen in den letzten Jahren, die Belastungen zu reduzieren und die Arbeitsschritte zu optimieren, gilt die Leiterplattenfertigung nach wie vor als sehr abfall- und wasserintensiv.

Die vorliegende Studie dient der *Aufklärung* und *mengenmäßigen Erfassung* des Einsatzes und Verbleibs von Stoffen bei einzelnen Schritten der Herstellung von Leiterplatten. Insbesondere werden der Fluß des *Kupfers*, das *Mengenaufkommen des Basismaterials* (elektrisch isolierende Trägermaterialien) sowie die entstehenden *Abwässer bei der Leiterbilderzeugung* näher betrachtet.

## 2 Der Leiterplattenmarkt in Deutschland

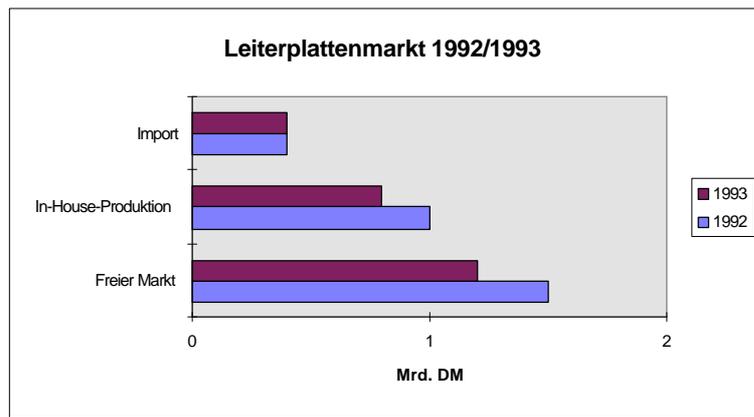
Im Jahre 1991 nahm die Bundesrepublik Deutschland mit einem wertmäßigen Anteil von 11 % die dritte Position auf dem Leiterplattenweltmarkt ein (*Anonym 1992 b*). In Europa ist Deutschland mit mehr als einem Drittel Marktanteil der größte Leiterplattenproduzent. Der Gesamtmarkt unbestückter Leiterplatten in Deutschland ist von ca. 2,1 Mrd. DM im Jahre 1988 auf ca. 3,3 Mrd. DM im Jahre 1992 gestiegen (*Anonym 1989 a, Anonym 1992 c*).

Seit 1992 ist aufgrund der nachfolgend beschriebenen Gründe ein Markteinbruch eingetreten. Der Tiefpunkt der Rezession war 1993 gewesen. So hatte Deutschland im Jahre 1994 wahrscheinlich nur noch einen wertmäßigen Anteil von 7 - 8 % am Weltmarkt und war auf die fünfte Position zurückgefallen (*Mittelbach 1995*). Die deutsche Leiterplattenproduktion hatte im Jahr 1994 ein Volumen (Umsatz) von etwa 2,3 Mrd. DM (*Mittelbach 1995*). Hinzu kommt der Import von schätzungsweise 0,4 Mrd. DM. Im Jahre 1993 dürfte das Produktionsvolumen um etwa 10% niedriger gewesen sein.

Die Produktionskosten der Leiterplatten sind im fernen Osten wesentlich niedriger als in Deutschland. Das hat dazu geführt, daß der Leiterplattenexport zurückgegangen ist; umgekehrt haben die Leiterplattenimporte bis 1992 immer höhere Zuwachsraten aufgewiesen (*Anonym 1992 b*). Die Gerätehersteller in Europa deckten 1992 bis zu 20 % ihres Bedarfs an Leiterplatten aus Fernost ab. Die Importe scheinen seit 1992 keine Zuwachsraten mehr zu haben (*Mittelbach 1995*).

Um gegenüber der Konkurrenz aus Fernost wettbewerbsfähig zu bleiben, haben europäische Leiterplattenhersteller ihre Preise senken müssen. Bis zu 25 % sanken die Preise für die Schaltungen in Deutschland. Als Folge davon gingen die Erträge deutlich zurück, und die wirtschaftliche Lage der Leiterplattenindustrie war besonders in den Jahren 1992/1993 sehr angespannt. Verbunden mit einer geringeren Nachfrage an Schaltungen war ein starker Rückgang des deutschen Leiterplattenmarktes zu verzeichnen. So lag der Umsatz in dieser Branche für 1993 nur noch knapp über 2 Mrd. DM.

Der **Gesamtmarkt** in der Bundesrepublik Deutschland setzt sich aus der **In-house-Produktion**, dem **freien Markt** und dem **Import** zusammen. Unter dem freien Markt versteht man die zum Absatz bestimmte Ware. Dagegen wird die In-house-Produktion in den Herstellerfirmen intern weiterverarbeitet. Während der freie Markt im Rahmen der Produktionsstatistik (*Statistisches Bundesamt 1990*) erfaßt werden kann, erweist sich die Bestimmung der In-house-Produktion als wesentlich schwieriger. Sie ist nur über Erhebungen und Abschätzungen der Verbände zugänglich. In Abbildung 1 ist die Zusammensetzung des deutschen Leiterplattenmarktes für 1992 und 1993 angegeben (*Hammesfahr 1994, Mittelbach 1995*).



**Abbildung 1:** Zusammensetzung des deutschen Leiterplattenmarktes 1992/1993, bestehend aus freiem Markt, In-house-Produktion und Import. (Quelle: Verband der deutschen Leiterplattenindustrie 1995).

In Europa ging in den letzten Jahren der Trend in Richtung freier Markt (*Anonym 1992 b*). So wurden dort 1992 nur noch ca. ein Drittel der Leiterplatten durch In-house-Produktion hergestellt. Besonders in Deutschland ist 1993 nach Angaben des Verbandes der deutschen Leiterplattenindustrie die Zahl der In-house-Unternehmen zurückgegangen (*Hammesfahr 1994*). Dieser Anteil dürfte sich möglicherweise noch verringern, da sich die Elektronikfirmen immer mehr auf die Endprodukte konzentrieren. Den deutschen Markt teilten sich 1992/1993 etwa 225 Leiterplattenunternehmen (*Gasch 1994*). Nach Angaben des Verbandes der deutschen Leiterplattenindustrie VdL gab es 1994 in Deutschland 240 Leiterplattenunternehmen (*Mittelbach 1995*). Die Leiterplattenbranche besteht neben einer Reihe von Großunternehmen aus vielen mittleren und kleinen Unternehmen, wobei die deutsche Leiterplattenproduktion überwiegend von 35 Unternehmen bestimmt wird, die etwa dreiviertel des Marktes unter sich aufteilen. In Tabelle 1 ist die Firmenverteilung nach Umsätzen aufgeführt (*Mittelbach 1995*).

Zahl der Unternehmen	Umsatz je Unternehmen	Summe der Umsätze
15	> 50 Mio DM	1.300 Mio DM
20	15 - 50 Mio DM	520 Mio DM
35	2 - 15 Mio DM	250 Mio DM
170	< 3 Mio DM	150 Mio DM

**Tabelle 1:** Firmenverteilung der deutschen Leiterplattenindustrie 1994 nach Umsätzen. (Quelle: Verband der deutschen Leiterplattenindustrie 1995)

Zusätzliche Informationen über die in einzelnen Unternehmen produzierten Leiterplatten in Quadratmeter liegen nicht vor. Eine direkte Umrechnung von Umsatzangaben in produzierte Quadratmeter ist nicht möglich, da der Wert der Schaltungen unterschiedlich ist und von einer Reihe von Faktoren wie Leiterplattenart, Seriengröße etc. bestimmt ist. Im Jahre 1993 dürfte der Verkaufspreis von durchkontaktierten doppelseitigen Leiterplatten je nach Serie zwischen 310 - 700 DM/m<sup>2</sup> gelegen haben (*Klobes 1993 a, Gasch 1995*). Der Verkaufspreis von 4-Lagen-Multilayer betrug etwa 400 - 500 DM/m<sup>2</sup>. Für einseitige Leiterplatten lag der Preis im

Bereich von unter 100 DM bis 150 DM, abhängig vom verwendeten Trägermaterial und der Komplexität der Leiterplatte. Daher können die Unternehmen nur grob eingeteilt werden in größere Unternehmen, welche jeweils 200.000 m<sup>2</sup>/a Leiterplatten und mehr produzieren und mittlere und kleinere Unternehmen, die ein Produktionsvolumen unter 50.000 m<sup>2</sup>/a haben. Nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VdL lassen sich in erster Näherung die mittleren und kleinen Unternehmen durch Leiterplattenproduktionen unter 100 - 150 m<sup>2</sup>/Tag charakterisieren (Dietz 1995).

### 3 Das Analyseinstrument Stoffstromanalyse

Unter Stoffstromanalysen werden *Analyseinstrumente auf dem Weg zu einem rationelleren Stoffeinsatz* verstanden. Dies beinhaltet sowohl qualitative (Stoffanalyse) als auch quantitative (Stoffquantifizierung) Aspekte. Stoffstromanalysen können als Antwort auf zwei bestehende Probleme aufgefaßt werden. Zum einen erzeugt die intensive Nutzung von Stoffen neben der Verknappung der Ressourcen ein Abfallproblem und damit die Gefahr einer Erschöpfung der ökologischen Senken. Zum anderen zeigt die Umsetzung der in den 70er Jahren geschaffenen Chemikaliengesetze Grenzen des einzelstoffbezogenen Ansatzes bei der Beurteilung der Umwelt- und Gesundheitsrisiken des Stoffeinsatzes auf. Dafür verantwortlich sind u. a. die Probleme bei der Aufarbeitung der Altstoffe sowie die Flut der jährlich neuentwickelten Substanzen.

Darüber hinaus kam in den 80er Jahren die Einsicht, daß auch ein gruppenstofflicher, aber sektoraler, nicht medienübergreifender Ansatz die Probleme nicht löst. Vor allem existieren große Unsicherheiten in der Bewertung von Stoffen und in der Einschätzung der Folgen von Stoffströmen. Dabei ist die Quantität des Stoffeinsatzes nicht alleine von Bedeutung. Es muß auch die Qualität eines Stoffes berücksichtigt werden. Auch besteht Unsicherheit in der Einschätzung problematischer, auf den ersten Blick nicht überschaubarer Stoffumwandlungen (z. B. Metabolismus) und ihrer Wirkungen auf die Umwelt. Es stellt sich somit die Frage, mit welcher Analysemethode man zu sinnvollen und umsetzbaren Ergebnissen kommt. Dies ist der Ausgangspunkt des Konzeptes der übergreifenden Stoffstrombetrachtung (medienübergreifend, gruppenstofflicher Ansatz).

Stoffstromanalysen zu einzelnen Produkten dienen dazu, *den verknüpften stofflichen Einsatz* nach Art und Menge (Stoffanalyse, Stoffquantifizierung) unter Berücksichtigung sämtlicher Verzweigungen *für bestimmte Lebensabschnitte* oder *entlang des gesamten Lebensweges eines Produktes transparent* zu machen. Es soll sowohl qualitativ als auch quantitativ die Vor- und Nachgeschichte eines Produktes möglichst vollständig beschrieben werden.

*Auf der Basis erarbeiteter Stoffstromanalysen können wissenschaftlich begründete und gesellschaftlich konsensfähige Kriterien zur Bewertung und Instrumente für einen rationellen Stoffeinsatz entwickelt werden.* Ziel ist es, Möglichkeiten der Verringerung und Vermeidung von ökologisch bedenklichen Belastungen aufzudecken.

Für die Kriterienentwicklung existieren zwei Ansätze. Neben dem deduktiven Ansatz für einen rationelleren Stoffeinsatz, dem Konzept der nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung, eignet sich besonders die induktive Vorgehensweise, bei dem bestimmte Stoffe bzw. Produkte explizit untersucht werden, um anhand konkreter Stoffströme und deren Auswirkungen verallgemeinerbare Schlüsse für einen verantwortungsvollen Stoffeinsatz abzuleiten.

Der induktive Ansatz wurde bisher nur beispielhaft an einigen wenigen Stoffen durchgeführt. Die Enquete-Kommission des deutschen Bundestages "Schutz des Menschen und der Umwelt - Bewertungskriterien und Perspektiven für umweltverträgliche Stoffkreisläufe in der Industriegesellschaft" erstellte Stoffstrombetrachtungen zu Cadmium, Benzol und den neuen FCKW-Substituenten R134a. Somit besteht die Notwendigkeit, die Analysemethode durch weitere Stoff- und Produktbeispiele auf ihren Nutzen zu prüfen.

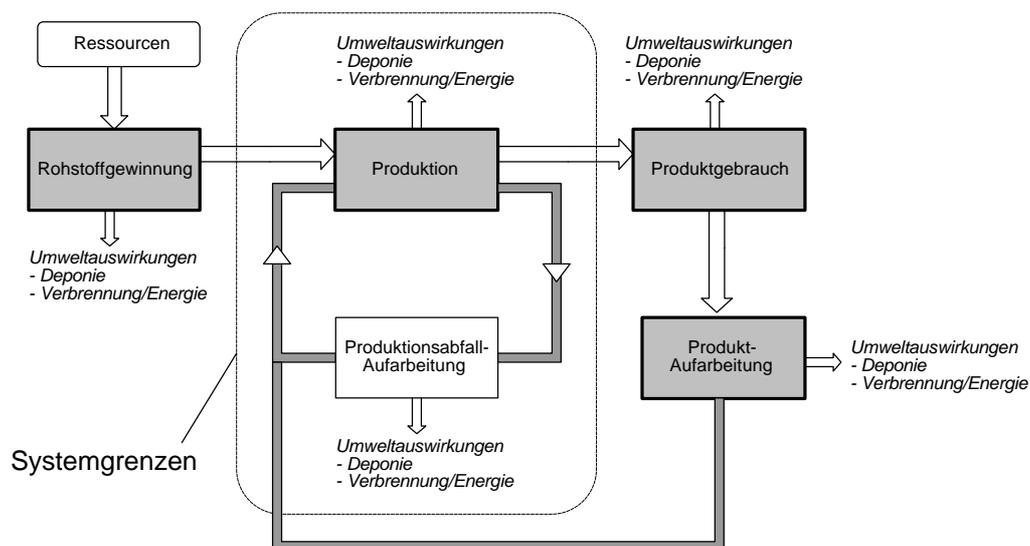
## 4 Systemgrenzen - Vorgehensweise

Bei Stoffstromanalysen interessiert im allgemeinen der gesamte Lebensweg der Produkte von der Produktion, über den Gebrauch bis zur Entsorgung. In dieser Arbeit wurde der Untersuchungsraum im wesentlichen auf die eigentliche **Herstellung von unbestückten Leiterplatten** beschränkt - die Herstellung von Vorprodukten bleibt zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Untersuchung unberücksichtigt. In Abbildung 2 ist der Untersuchungsraum schematisch dargestellt. Dagegen wurden die Stoffströme bei der firmeninternen bzw. -externen Aufarbeitung besonders der kupferhaltigen Abprodukte bzw. Abwässer soweit wie möglich verfolgt.

Die Untersuchung beruht auf einer **Analyse von Prozessschritten, die miteinander verknüpft sind**. Da für die relevanten Herstellungsverfahren die Abfolge der wichtigsten Prozessschritte hinreichend bekannt ist, können für die wichtigsten Prozessschritte jeweils Mengengerüste für die Einsatzstoffe, Reststoffe, Abwässer und Emissionen aufgestellt werden.

Die Arbeiten konzentrierten sich im wesentlichen auf das Kupfer - dem wichtigsten Einsatzstoff in der Leiterplattentechnik. Daneben interessierten das Mengenaufkommen an Basismaterial (elektrisch isolierendes Trägermaterial der Kupferleiterzüge) sowie die entstehenden Abwässer bei den Prozessen des Leiterbildaufbaus.

Die Abschätzungen der Mengen beruhen auf Marktanalysen zur Leiterplattenproduktion, zu den eingesetzten Verfahrens- und Prozeßarten sowie zu den relevanten Vorprodukten. Hierzu wurden vorhandenes Datenmaterial und Informationen aus Fachgesprächen, Publikationen, Gesprächen mit Verbänden, Leiterplattenherstellern, Basismaterialherstellern, Lackwerken und der Zuliefererindustrie im Bereich Anlagentechnik und Chemie ausgewertet.



**Abbildung 2:** Systemgrenzen dieser Studie - der bearbeitete Teil entlang des Lebensweges der Leiterplatten.

Für die wichtigsten Prozeßschritte wurde der Verbrauch an Einsatzstoffen bzw. das Mengenaufkommen an entstehenden verbrauchten Badlösungen - bezogen auf 1 Quadratmeter produzierte Leiterplattenoberfläche - zum Teil mit Hilfe von Modellrechnungen bestimmt. Anschließend erfolgte die Hochrechnung auf die Gesamtproduktion. Die für die Abschätzungen notwendigen Prozeßparameter konnten größtenteils den Auswertungen der gesammelten Informationen entnommen werden. Plausibilitätsannahmen wurden dort durchgeführt, wo verbliebene Informationslücken bzw. größere Informationsunschärfen auftraten.

Die errechneten Mengen beziehen sich somit auf ausgewertete Marktdaten und bestimmte Annahmen und Randbedingungen. Dabei zeigen die zur Verfügung gestellten Daten bzw. Einschätzungen der Zuliefererindustrie zum deutschen Leiterplattenmarkt meist ein höheres Leiterplattenproduktionsvolumen an, als es sich aus den Erhebungen und Abschätzungen des Verbandes der deutschen Leiterplattenindustrie VdL und des Zentralverbandes Elektrotechnik- und Elektronikindustrie ZVEI ergibt.

Da die zur Verfügung gestellten Marktdaten ihrerseits abgeschätzte Werte sind, ergeben sich durch die eigenen Annahmen und Modellrechnungen Schätzfehler. **Die in den Tabellen und Abbildungen aufgeführten Angaben sind die errechneten Werte, ohne Angabe des Gesamtfehlers. Nach unserer Einschätzung dürfte der Gesamtfehler überwiegend kleiner als ein Faktor 2 sein.** Die an sich unbefriedigende Genauigkeit reicht aber zur Abschätzung der Umwelt- und Gesundheitsauswirkungen aus. In vielen Fällen genügt ein abgeschätzter Wert der benötigten bzw. anfallenden Mengen, der von **dGrößenordnung**her richtig ist.

Zur Durchführung der Analyse der Prozeßschritte mußten folgende **Annahmen** getroffen werden:

- Die **Produktion der nichtdurchkontaktierten doppelseitigen Leiterplatte wurde nicht berücksichtigt**, da über ihr Produktionsvolumen im Jahre 1993 keine genauen Angaben zur Verfügung standen. Das Produktionsvolumen nichtdurchkontaktierter doppelseitiger Leiterplatten wird als gering eingeschätzt (Gasch 1995). Der resultierende Fehler beim Aufstellen der Mengengerüste dürfte klein sein.
- Bei den elektrisch isolierenden Trägermaterialien - den Basismaterialien - wurden beim Abschätzen der jährlich verbrauchten Mengen die **flexiblen** (biegbare, zusammenlegbare) **Materialien vernachlässigt**. Diese sogenannten Starr/Flex- bzw. Flex-Leiterplatten hatten 1992 nur einen wertmäßigen Anteil von ca. 8 % (Anonym 1992 c). Da diese Leiterplatten relativ teure Schaltungen darstellen, dürfte ihr Anteil an der produzierten Gesamtfläche an Leiterplatten unter 8 % gelegen haben. Zudem unterscheiden sich die naßchemischen Herstellungsverfahren von flexiblen Leiterplatten nicht grundsätzlich von denen starrer Leiter-

platten, wodurch der Fehler beim Aufstellen des Mengengerüsts an Einsatzstoffen, anfallenden Abwässern und Reststoffen gering sein dürfte.

- Für die beiden wichtigsten Herstellungsverfahren Metallresist- bzw. Tenting-Technik werden **konventionelle Herstellungstechniken** zugrunde gelegt. Hierbei werden für die chemische Verkupferung zur elektrischen Durchkontaktierung der Bohrlöcher ca. 0,5 µm Kupfer für die Dünnkupfer-Technik bzw. 2 - 5 µm Kupfer für die Dickkupfer-Technik angenommen. In der Tenting-Technik setzt man überwiegend nur die Dünnkupfertechnik ein und scheidet anschließend galvanisch ganzflächig ca. 25 - 30 µm Kupfer ab. In der Metallresist-Technik kommt dagegen sowohl die Dünnkupfer- als auch die Dickkupfer-Technik zum Einsatz. Im Falle der chemischen Dünnkupfer-Technik folgt eine ca. 5 µm starke galvanische Vorverkupferung vor dem Leiterbildaufbau. Danach werden die Leiterzüge um ca. 25 µm auf Endleiterzughöhe verstärkt. In der Praxis auftretende **Streuungen** bei den galvanischen Kupferabscheidungen wurden **nicht berücksichtigt**
- Die neuen **Direktmetallisierungsverfahren** - welche wegen der Diskussion um die möglichen Umweltgefahren durch die Einsatzstoffe bei der chemischen Verkupferung als Alternativen entwickelt werden - wurden wegen ihrer geringen Marktanteile 1993 in Deutschland **nicht berücksichtigt**
- Die Leiterzüge (sogenannte **aktive Oberflächen**) entsprechen flächenmäßig etwa **40 % der Leiterplattenoberflächen**. Diese Annahme wird von der Leiterplattenbranche als Richtwert bestätigt (Schlamelcher 1994, Streup 1994, Dietz 1995)
- Die **Edelmetallabscheidungen** auf die Schaltungen werden **nicht berücksichtigt**. Sie dürften mengenmäßig relativ gering sein.
- Die Chemikalienverbräuche für die **Ätzen** beruhen auf der Annahme, daß alle einseitigen Leiterplatten und alle in der Tenting-Technik hergestellten durchkontaktierten Schaltungen mit sauren kupferchloridhaltigen Ätzen und alle in der Metallresist-Technik produzierten Leiterplatten mit ammoniakalischer Ätze bearbeitet wurden. Die Innenlagen von Mehrlagenleiterplatten (Multilayern) werden überwiegend mit CuCl<sub>2</sub>/HCl geätzt. Der Marktanteil der sauren Ätzen wird auf über 70 % geschätzt (Steffen 1995, Gasch 1995, Hartmann 1995). Die restlichen etwa 30 % sind ammoniakalische Ätzen. Diese Werte wurden in dieser Studie verwendet. Die Abschätzung der Chemikalienverbräuche beruht auf Modellrechnungen unter Annahme eines kontinuierlichen Ätzverfahrens, bei denen die Konzentrationen der Badinhaltsstoffe konstant gehalten werden. Zum Austrag des angereicherten Kupfers werden bei den Badabschöpfungen die gleichen Konzentrationen an Badinhaltsstoffen angenommen, wie die Ätzbäder selbst enthalten. Es resultieren dadurch bei der Abschätzung etwas höhere Chemikalienverbräuche, da die Badabschöpfungen in der

Praxis meist niedrigere Konzentrationswerte enthalten, die aber nur schwer abgeschätzt werden können. Es können somit nur Maximalwerte für die Chemikalienverbräuche angegeben werden.

- Ein in den Herstellverfahren mehrfach auftretender Reinigungsschritt ist das **Anätzen** bzw. das **Mikroätzen**. Für alle Anätz-/Mikroätz-Reinigungsschritte wurde jeweils mit einer mittleren **Ätzrate von  $1\mu\text{m}$**  gerechnet.
- Desweiteren werden außer Vorreinigungsschritten wie Anätzen bzw. Mikroätzen und dem Spülwasser **keine sonstigen Reinigungsschritte**, wie Dekapieren, Reinigen mit wäßrigen, halbwäßrigen oder lösemittelhaltigen Systemen untersucht. Sie können nur sehr schwer erfaßt werden.

## 5 Grundlagen

### 5.1 Leiterplattenarten

Leiterplatten bestehen aus einem elektrisch isolierenden Trägermaterial, auf dem sich leitende Strukturen zur elektrischen Verbindung von diskreten und integrierten Bauelementen befinden. Sie dienen zum Aufbau einer komplexen Schaltung aus vielen Bauelementen. Aus mechanischen Stabilitätsgründen ist die Größe einer Leiterplatte begrenzt. Die geometrische Dimension hängt von den gewünschten Anforderungen und Einsatzbereichen ab.

Man kann die Leiterplatten nach *konstruktiver Aufbautechnik*, *Bestückungstechnik* und *Anwendung* einteilen. Für diese Klassifizierung existiert keine Norm, so daß eine Übersicht schwierig ist und eine Leiterplatte immer mehreren Klassen zugeteilt werden kann. Nach dem Kriterium der *konstruktiven Aufbautechnik*, die hier zunächst gewählt wurde, ergibt sich folgende Einteilung:

- starre einseitige Leiterplatten
- starre doppelseitige Leiterplatten mit oder ohne Durchkontaktierung
- starre mehrlagige Leiterplatten, sogenannte Multilayer
- flexible Leiterplatten
- starr-flexible Leiterplatten

Starre *einseitige Leiterplatten* stellen den einfachsten Typ von Schaltungsträgern dar. Sie haben nur eine elektrische Schaltungsebene zur Weiterleitung von Signalen. Sie bestehen aus einem starren Trägermaterial, das einseitig ein strukturiertes Leiterbild aus Kupfer enthält. Die Bauelemente stecken in Bohrlochgruppen in der Leiterplatte - die Bestückung erfolgt von der nicht strukturierten Seite - und werden auf der Schaltungsseite angelötet. Kreuzungspunkte zur Realisierung kürzest möglicher Kontakte sind nicht möglich. Einseitige Leiterplatten finden Anwendung in der Konsumelektronik (einfache Fernseh- und Radiogeräte, Spielzeug etc.) als auch in den Elektrogeräten im Haushalt.

Starre *doppelseitige Leiterplatten* haben auf beiden Seiten Kupferleiterbahnen. Man unterscheidet hierbei Leiterplatten mit oder ohne Durchkontaktierung. Bei Schaltungen ohne Durchkontaktierung entsteht die elektrische Verbindung zwischen den Kupferschichten durch zusätzliches Löten der Bauelemente auf der Bestückungsseite. Die Zweitseite dient vor allem als Abschirmleitschicht. Eingesetzt werden diese Leiterplatten in der Meßtechnik und in der Hochfrequenztechnik.

Bei Verwendung *doppelseitiger Leiterplatten mit Durchkontaktierung* kann die Zahl der möglichen Bauelemente auf der Platine wesentlich erhöht werden. Die Löcher zur Aufnahme

der Bauelemente werden verkupfert, um leitende Verbindungen zwischen den beiden Leiterbahnebenen zu erhalten. Es steht damit die doppelte Leiterplattenfläche zur Verfügung. Als Konsequenz können diese Leiterplatten kleinformatig hergestellt werden. Verwendet werden doppelseitig durchkontaktierte Leiterplatten in der Unterhaltungselektronik, Medizintechnik, in Rechnern und anderen Elektronikgeräten.

Viele Anforderungen in der heutigen Mikroelektronik können mit zwei Leiterbahnebenen nicht mehr erfüllt werden. Hohe Packungsdichten von Bauteilen, hohe Leiterzugdichten und raumsparende Funktionseinheiten werden mit Mehrlagen-Leiterplatten (**Multilayer**) erreicht. Sie können aus mehr als 20 Lagen bestehen. Mit ihnen sind hohe Frequenzen für die Signalübertragung möglich; die Leiterzuglängen zwischen den Bauelementen sind in diesen Schaltungen sehr kurz. Multilayer werden in der Computertechnik, in der Luft- und Raumfahrt wie auch in der Rüstungsindustrie eingesetzt.

**Flexible Leiterplatten** unterscheiden sich von starren Leiterplatten ausschließlich durch das Basismaterial (*Flor 1989, Kober 1991, Moosburger 1991*). Es besteht aus einer biegsamen Trägerfolie. Flexible Leiterplatten lassen sich zusammenfalten und auf engem Raum unterbringen. Sie finden Verwendung als Verbindungselement zwischen ortsfesten und sich bewegenden elektronischen Teilen. In schwingenden Umgebungen, wie in Automobilen, werden sie bevorzugt eingesetzt. **Starr-flexible Leiterplatten** sind aus starren und flexiblen Trägermaterialien aufgebaut. Die Bauelemente sind meist fest auf dem starren Träger verankert, während die Verbindung zwischen ihnen flexibel ist.

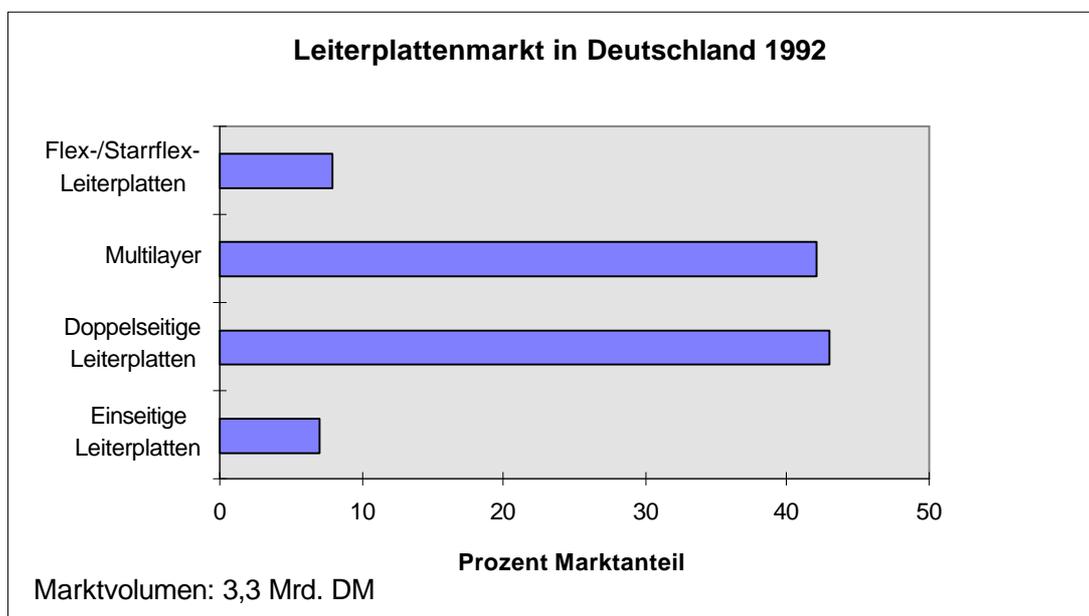
Weitere Unterteilungen ergeben sich nach der Art der **Bestückung** (*Maiwald 1992*). Man unterscheidet die Bestückung mit bedrahteten Bauelementen (**insertion mount devices, IMDs**) und oberflächenmontierten Bauelementen (**surface mount devices, SMDs**) (*Wagner 1992*). Früher wurde ausschließlich mit Hilfe der Durchsteckmontage bestückt - mit relativ großem Auseinanderliegen der Drahtanschlüsse und damit verbundenen großen Bausteinen. Seit 1985 kann mit der SMD-Technik ein kleineres Rastermaß erzielt werden, bei welcher die Anschlüsse eng zusammenliegen und kleine Bausteine verwendet werden können (*Anonym 1989 b*). Mit der **SMT (surface mount-Technik)** lassen sich hohe Packungsdichten auf den Leiterplatten erzielen.

Der Trend geht in Richtung Fein- und Feinstleitertechnik im Bereich **SMD-bestückte Leiterplatten**, bei denen die Multilayer 1992 die größten Zuwachsraten hatten (*Rücker 1992, Anonym 1992 d*). Unter Feinleitertechnik werden Leiterplattenstrukturen verstanden, bei denen die Leiterzugbreiten unter 100 µm liegen (*Moosburger 1991*). Die Leiterstrukturen im 150 - 100 µm-Bereich stellen erhöhte Anforderungen an Material und Verarbeitungsbedingungen. Der Herstellungsprozeß spielt dabei die entscheidende Rolle.

Höhere Schaltdichten und die Miniaturisierung erzeugen auf der Leiterplatte höhere Verlustwärmern, die die konventionellen Trägermaterialien (*Basismaterialien*) schlecht abführen können (Gansert 1992, Grüter 1989). Metallkerne führen aufgrund ihrer ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit zu einer geringeren thermischen Belastung der Bausteine und Schaltungen. *Metallkernleiterplatten*, bisher eher als Exoten betrachtet, dürften aus diesem Grund vermehrt eingesetzt werden.

Die zweidimensionale Ausführung der konventionellen Leiterplatte beschränkt die konstruktive Anwendungsmöglichkeit. Der Trend, in immer kleiner werdenden Gehäusevolumina ein Maximum an Funktionen unterzubringen, führt zu dreidimensionalen Leiterplatten (*moulded interconnection devices, MIDs*). Spritzgegossene Leiterplatten, die als Konstruktionselement verwendet werden können, werden zur Zeit in der Bundesrepublik Deutschland nur in geringem Umfang hergestellt und befinden sich in der Weiterentwicklung.

Der wertmäßige Anteil der Leiterplattenarten auf dem deutschen Leiterplattenmarkt 1992 ist in Abbildung 3 dargestellt (Anonym 1992 c). Die größten Anteile hatten doppelseitige Leiterplatten und Multilayer. Bei den Multilayer dürfte 1992 der größere Anteil aus der In-house-Produktion stammen und wurde daher nicht für den freien Markt produziert. Der Anteil doppelseitiger Leiterplatten hat sich seit 1992 zugunsten der Multilayer verringert. Die Multilayer haben in den letzten Jahren große Zuwachsraten. Starr/flexible Leiterplatten haben eine geringe Bedeutung. Ihr Marktanteil liegt seit 1992 unverändert bei 7 - 8 %.



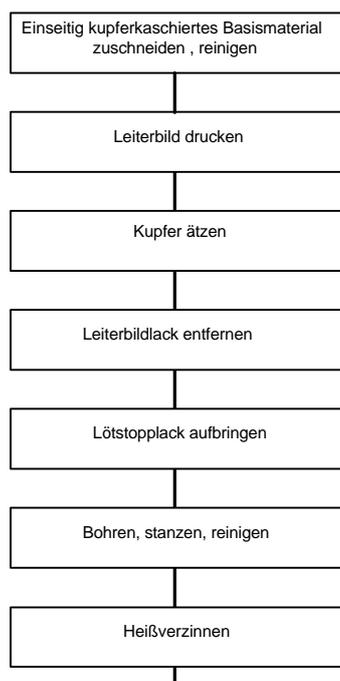
**Abbildung 3:** Wertmäßiger Anteil einzelner Leiterplattenarten auf dem deutschen Markt 1992 (Quelle: Anonym 1992 c).

## 5.2 Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten

### 5.2.1 Herstellung einseitiger Leiterplatten

Der konstruktive Aufbau der Leiterplatte bestimmt im wesentlichen auch die Abfolge der einzelnen Prozeßschritte bei der Herstellung von Leiterplatten. Jede Leiterplattenart hat ihren charakteristischen Verfahrensablauf. Beeinflußt wird die Reihenfolge der Schritte auch durch Verfahrensvarianten. Dieser Abschnitt beschreibt den Verfahrensablauf zur Herstellung von einseitigen Leiterplatten. Grundsätzlich unterscheiden sich die Herstellungsverfahren für starre und flexible Leiterplatten nicht (Flor 1989). Das Verfahren setzt sich aus den im Kapitel 8 aufgeführten Prozeßschritten zusammen. Die dort aufgeführten Punkte werden hier im Detail nicht erläutert.

Einseitige Leiterplatten benötigen durch ihren einfachen konstruktiven Aufbau nur eine geringe Zahl von Prozeßschritten. Sie werden nach dem sogenannten **Print and Etch-Verfahren** hergestellt. Der schematische Verfahrensablauf ist in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematischer Verfahrensverlauf der Herstellung einseitiger Leiterplatten; Beschränkung auf die wichtigsten Prozeßschritte.

Bei diesem Verfahren verwendet man ein Trägermaterial mit einseitiger Kupferkaschierung. Die kupferkaschierten Trägermaterialien werden zuerst durch Stanzen, Fräsen oder Sägen auf Arbeitsformatgröße zugeschnitten. Nach einem Spülschritt wird die Kupferoberfläche für den Leiterbildaufbau vorbereitet. Dies geschieht durch eine chemische bzw. mechanische Vorreinigung. Im nächsten Schritt erfolgt der Aufbau eines Leiterbildes. Eine Lackmaske wird als Positiv aufgedruckt, d. h. die Lackmaske bildet die Leiterzüge aus. Überwiegend wird hierfür das Siebdruckverfahren eingesetzt. Es kommen auch fototechnische Verfahren zum Einsatz.

Das durch die Maske (Ätzresist) nicht geschützte Kupfer wird durch Ätzen entfernt. Für das weitere Vorgehen wird die Maske nun nicht mehr benötigt: man löst den ätzresistenten Lack mit Hilfe eines geeigneten Entschichtungsmittels (Stripper) ab.

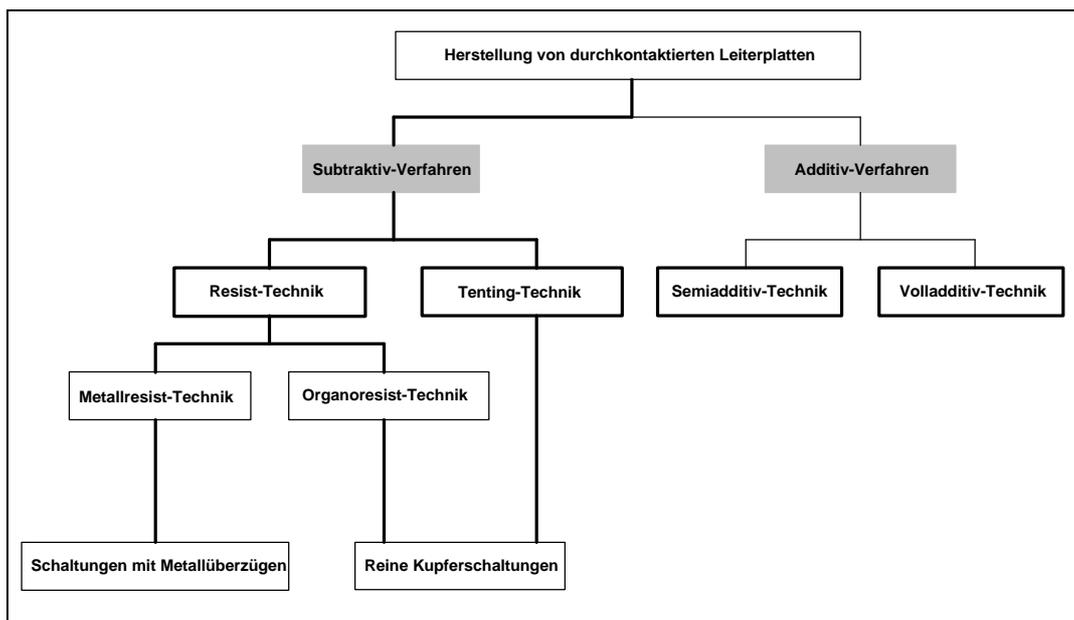
In der Regel werden die Kupferleiterzüge nicht galvanisch verstärkt. Es folgt eine Oberflächenbehandlung zum Schutz des Kupfers (*siehe Abschnitt 8.8*). Im letzten Prozessschritt stanzt oder bohrt man das Lochbild zur Bestückung der Bauelemente. Die im einzelnen eingesetzten Chemikalien, die entstehenden Reststoffe, Emissionen und Abwasserprobleme bei den einzelnen Verfahrensschritten werden im *Kapitel 8* erläutert. Zusammenfassend läßt sich die Herstellung von einseitigen Leiterplatten wie folgt charakterisieren:

Durch den konstruktiven einfachen Aufbau benötigen einfache Leiterplatten gegenüber komplexeren Leiterplatten eine geringere Anzahl von Fertigungsschritten und Prozeßchemikalien. Auf eine Reihe von umweltbelastenden Prozeßchemikalien kann verzichtet werden.

Nach dem gleichen Verfahren werden auch nichtdurchkontaktierte doppelseitige Leiterplatten hergestellt.

## 5.2.2 Verfahren zur Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten

Zur Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten existieren verschiedene Verfahren, die sich im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen lassen. Man unterscheidet die **Subtraktiv-** und **Additiv-Verfahren** (*Hummel 1985*). Die wichtigsten Verfahrensvarianten sind in *Abbildung 5* dargestellt.



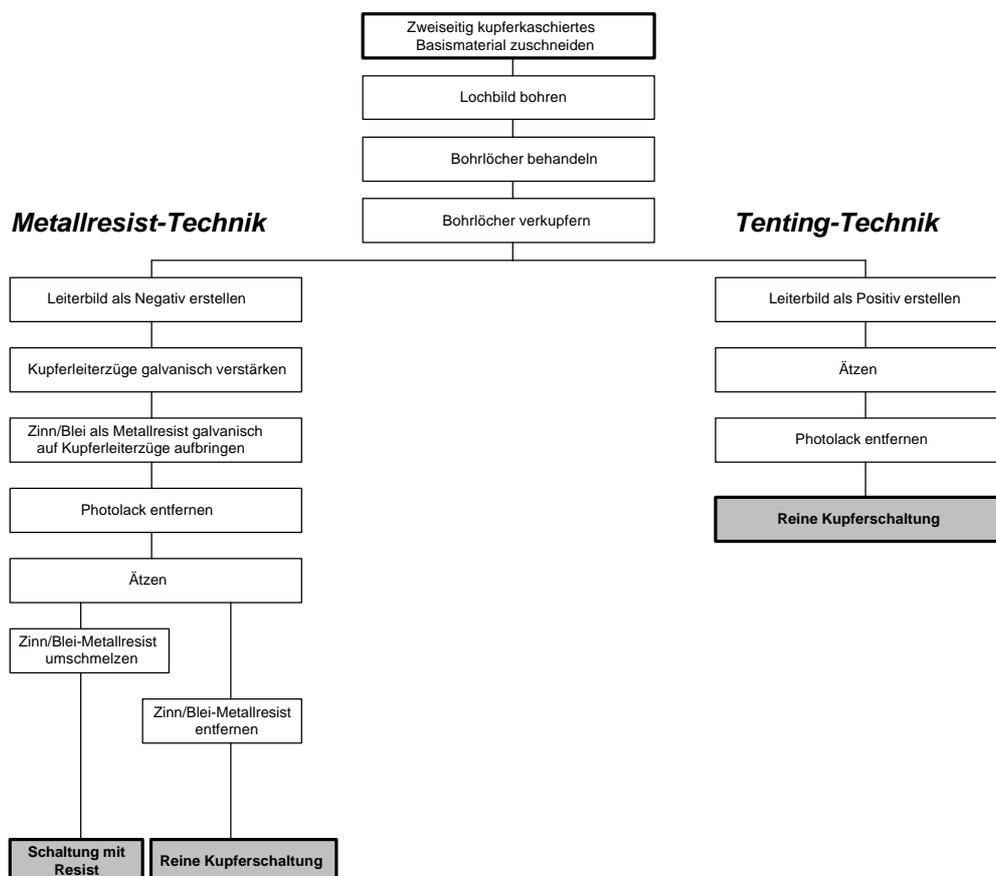
**Abbildung 5:** Darstellung der wichtigsten Verfahren und Varianten für die Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten.

Bei der Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten wird als Ausgangsmaterial ein doppelseitig kupferkaschiertes Basismaterial eingesetzt. Im Falle der Herstellung von Multilayern geht man von einem Multilayervorprodukt mit fertigen Innenlagen aus. Die Herstellung von Multilayer-Innenlagen wird im Abschnitt 2.2.3 kurz erläutert.

Die **Subtraktiv-Verfahren** sind die am meisten eingesetzten Verfahren zur Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten. Es kommen vor allem die **Resist-Technik** (Pattern plating) und die **Tenting-Technik** (Panel plating) zum Einsatz. Die **Additiv-Verfahren** hatten 1992 weltweit nur einen Anteil von 2 - 4 % an den Herstellungsverfahren (Anonym 1992 e, Nakahara 1992). Sie verwenden ein unkaschiertes Ausgangsmaterial und bauen die Kupferschicht während der Verfahren auf. Die einzelnen Techniken werden im folgenden näher erläutert.

### 5.2.2.1 Subtraktiv-Technik

Bei der **Resist-Technik** wird nach der Bohrlochverkupferung und Leiterbilderstellung eine ätzresistente Maske auf die Leiterzüge aufgebracht (siehe Abbildung 6). Als Ätzschutz für die Leiterbahnen wird fast ausschließlich ein **Metallüberzug (Metallresist-Technik)** verwendet (Hofmann 1990, Streup 1994).



**Abbildung 6:** Vergleich der zwei wichtigsten Techniken der Subtraktiv-Verfahren am Beispiel der Herstellung von doppelseitigen durchkontaktierten Leiterplatten. (Schematische Darstellung der wichtigsten Verfahrensschritte).

Das Verfahren wird am Beispiel der Herstellung durchkontaktierter doppelseitiger Leiterplatten erläutert. Im ersten Prozeßschritt wird das zweiseitig kupferkaschierte Basismaterial auf Arbeitsformat zugeschnitten. Danach werden die **Löcher** zur Aufnahme der Bauteile gebohrt. Vor der Weiterverarbeitung entfernt man den Bohrstaub mit geeigneten Reinigungsmitteln. Die Bohrlöcher müssen für die Metallisierung vorbereitet werden. Dazu wird eine spezielle Bohrlochbehandlung, welche die beim Bohren durch Reibungshitze entstandenen verschmierten Stellen entfernt, durchgeführt (Tomaiuolo 1992).

Im nächsten Schritt erfolgt eine **Aktivierung der Bohrlöcher**, eine Abscheidung eines Haftvermittlers, welcher die anschließende Verkupferung ermöglicht (Hofmann 1992). Bei der **chemischen Verkupferung** der Bohrlöcher kann eine dünne (ca. 0,2 - 0,5 µm) oder eine dickere Kupferschicht (2 - 5 µm) abgeschieden werden. Die Abscheidung erfolgt auf der ganzen Leiterplatte und in den Bohrlöchern. Im Falle der Abscheidung einer dickeren Kupferschicht entfällt eine galvanische Vorverstärkung.

Anschließend erfolgt die **Leiterbilderstellung**. Zu diesem Zweck bringt man eine **galvanoresistente Lackmaske** auf. Die Maske bedeckt diejenigen Teile der Kupferoberfläche, die als Leiterzüge nicht benötigt werden. Im nächsten Schritt erfolgt eine galvanische Verkupferung zur Verstärkung der Kupferleiterzüge (**Leiterzugaufbau auf Endstärke**).

Vor dem Ätzen scheidet man einen Überzug zum Schutz der Kupferleiterzüge ab. Der Überzug besteht größtenteils aus einer **Zinn/Blei-Legierung** bzw. aus **Reinzinn**. In seltenen Fällen wird auch ein Organoresist aufgebracht. Die galvanoresistente Maske der Leiterbilderstellung entfernt (strippt) man im nächsten Schritt mit geeigneten Entschichtungsmitteln. Das hierdurch freigelegte Kupfer wird anschließend durch **Ätzen** entfernt; das Schaltungskupfer ist durch den Metall- bzw. Organoresist geschützt.

Die gewünschte Ausführungsform der Schaltungsoberfläche bestimmt den weiteren Fertigungsverlauf. Je nach gewünschter Ausführungsform der Schaltungsoberfläche ist es günstiger, den Metallresist wieder zu entfernen. In diesem Falle spricht man von der **temporären Metallresist-Technik**. Das Entfernen der Metallschichten erfolgt mit geeigneten Lösemitteln, z. B. Ätzlösungen. Die verschiedenen Formen der Leiterzugoberflächengestaltung werden im **Abschnitt 8.8** besprochen.

Die **Tenting-Technik** gleicht in den ersten Fertigungsschritten der Metallresist-Technik (Hummel 1985, Janokowski 1989). Bei der chemischen Verkupferung der Bohrlöcher werden allerdings nur dünne Kupferschichten abgeschieden. Anschließend erfolgt eine ganzflächige galvanische Verkupferung auf Endstärke der herzustellenden Leiterzüge. Wie in Abbildung 6 ersichtlich ist, ergibt sich erst nach der Bohrlochmetallisierung eine abweichende Verfahrensweise.

In der Tenting-Technik werden nach der Bohrlochmetallisierung zur Leiterbilderstellung mit einem ätzresistenten Lack die Leiterzüge und Lötäugen wie ein "Zelt" (*tent*) überdeckt. Im Gegensatz zur Metallresist-Technik erstellt man das Leiterbild mit Hilfe einer organischen Resistmaske als Ätzschutz (Ätzresist). Zum Schutz der Durchkontaktierungen muß die Maske auch die Bohrungen auf der Ober- und Unterseite überspannen. Die restliche freie Abdeckung wird weggeätzt und anschließend der organische Ätzschutz mit einem Entschichtungsmittel entfernt. Es verbleibt eine reine Kupferschaltung, die oberflächenmodifiziert werden kann. Die verschiedenen Formen der Oberflächengestaltung werden ~~in~~ **Abchnitt 8.8** behandelt.

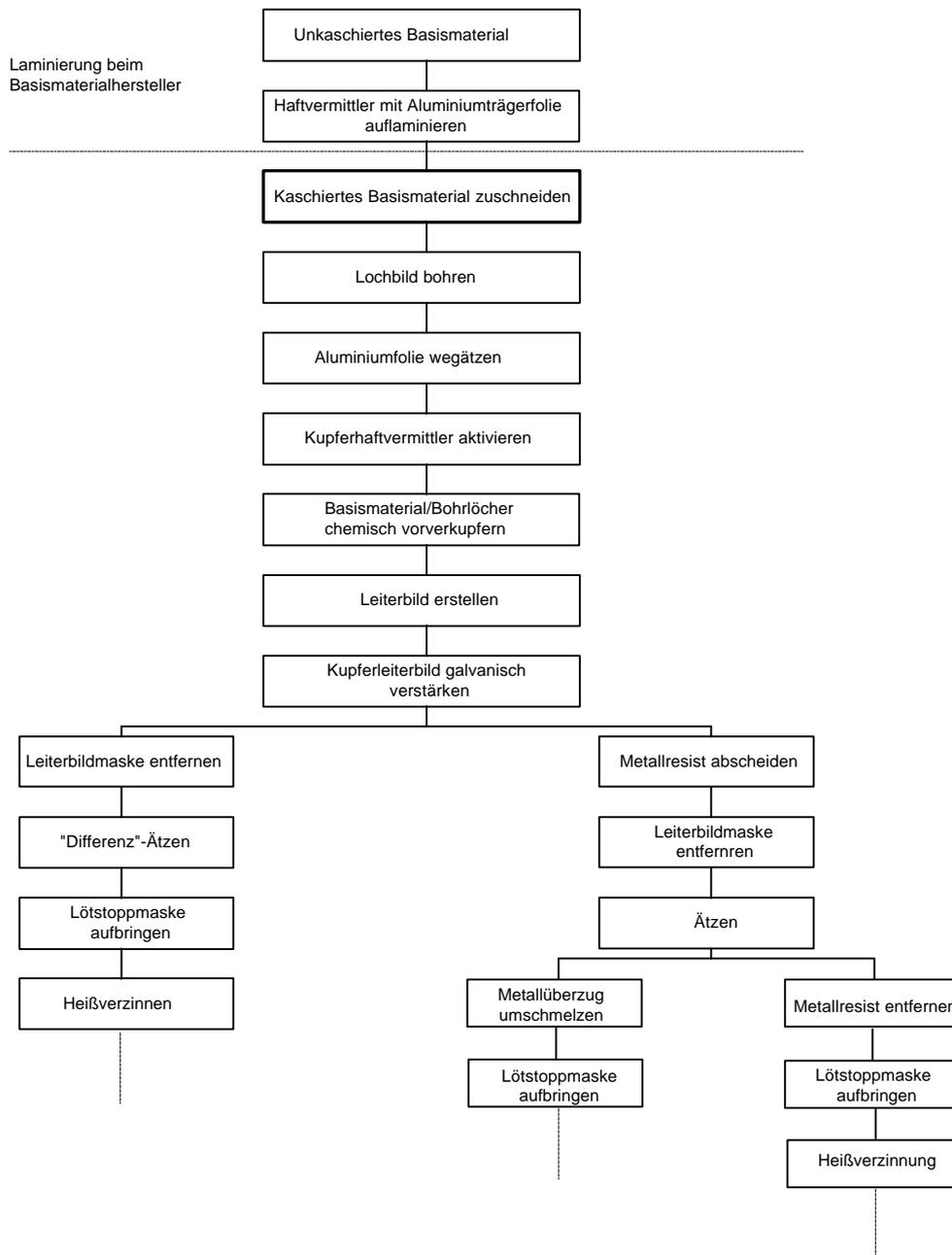
### 5.2.2.2 Additiv-Technik

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die wichtigsten Subtraktiv-Verfahren besprochen. Diese Verfahren verwenden für die Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten ein zweiseitig kupferkaschiertes Ausgangsmaterial - Basismaterial oder Multilayerpreßling. Die Additiv-Verfahren verwenden dagegen ein *unkaschiertes Ausgangsprodukt* (Steffen 1988). **Die Kupferaußenschichten müssen während der Verfahren aufgebaut werden.** Die Additiv-Verfahren unterscheiden sich von Subtraktiv-Verfahren durch die Arbeitsschritte vor der Durchkupferung. Der weitere Verlauf kann analog den Subtraktiv-Verfahren erfolgen.

Das Additiv-Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung von Feinstleiterplatten. Es läßt sich mit hoher Präzision ein gleichmäßig dünner Kupferauftrag über die gesamte Oberfläche aufbauen. Dadurch können feinste Strukturen realisiert werden - hochverdichtete Schaltungen in hohen Ausbeuten, wie man sie mit dem Subtraktiv-Verfahren nicht erreicht (Anonym 1992 e). Im folgenden werden die beiden wichtigsten Techniken der Additiv-Verfahren erläutert. Es sind dies die *Semiadditiv-* und die *Volladditiv-Technik*

Die *Semiadditiv-Technik* ist der Metallresist-Technik sehr ähnlich (Hummel 1985, Steffen 1988). Unterschiede bestehen in der Art der Basismaterialausführung, der Verkupferung und dem Ätzen. In der Semiadditiv-Technik kann jede Art von Basismaterial eingesetzt werden. In Abbildung 7 ist der Verfahrensablauf dargestellt.

Es wird von einem unkaschierten Basismaterial ausgegangen, auf dessen Oberflächen ein *Haftvermittler* auf einer Aluminiumträgerfolie auflaminiert ist. Der Haftvermittler hat die Aufgabe, eine spätere Kupferabscheidung auf den Basismaterialoberflächen zu ermöglichen. Nach dem Zuschneiden des Basismaterials auf Arbeitsformat erstellt man das Bohrbild durch Stanzen oder Bohren. Vor dem Stanzen muß die Aluminiumfolie entfernt werden. Dies geschieht durch einen Ätzvorgang. Wird das Lochbild durch Bohren erzeugt, entfernt man die Trägerfolie erst nach dem Bohren.



**Abbildung 7:** Schematischer Verfahrensablauf zur Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten mit Durchkupferung nach der Semiadditiv-Technik. *Beschränkung auf die wichtigsten Prozessschritte*

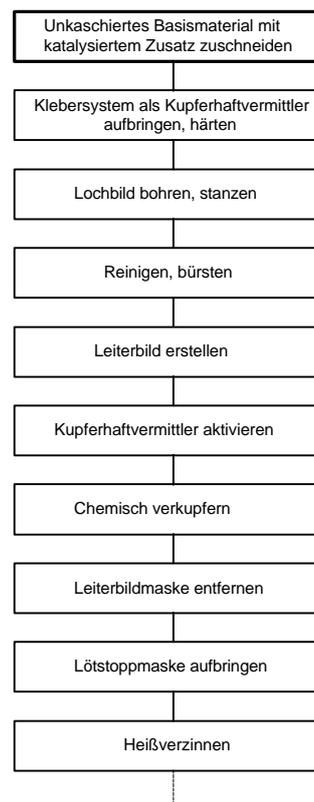
Die Semiadditiv-Technik erfordert einen **chemischen Aufschlußprozeß der Haftvermittleroberfläche** mit starken Oxidationsmitteln (Anonym 1992 e, Kisters 1986). Nach der Aktivierung der Oberflächen durch einen Katalysator erfolgt eine dünne chemische Vorverkupferung sämtlicher Oberflächen. Im nächsten Schritt wird das **Leiterbild** durch Aufbringen einer galvanoresistenten Maske **erstellt**. Es folgt eine galvanische Kupferabscheidung zur Verstärkung des Kupferleiterbildes.

Anschließend kann analog der Metallresist-Technik weiterverfahren werden, falls ein Metallüberzug gewünscht wird. In diesem Falle folgt **eine galvanische Abscheidung eines Metallresists**. Die Leiterbildmaske wird für das weitere Vorgehen nicht mehr benötigt. Man entfernt

die Maske mit einem geeigneten Entschichtungsmittel (*Stripper*). Der nächste Schritt besteht aus dem Ätzen des freigelegten Kupfers. Dieses als *Differenzätzen* bezeichnete Verfahren entfernt die dünnere, nur chemisch abgeschiedene Kupferschicht der Abdeckung vollständig, während das verstärkte Kupferleiterbild zwar um den gleichen Betrag abgetragen wird, eine restliche Schicht aber verbleibt. Die verschiedenen Formen der Oberflächengestaltung werden im *Abschnitt 8.8* besprochen.

Das *Volladditiv-Verfahren* verzichtet vollständig auf den Ätzvorgang. Beim Leiterbildaufbau wird das Kupfer nur als Leiterzüge, Lötäugen und Bohrloch-Durchkontaktierungen auf der Leiterplatte aufgebaut. Das Verfahren setzt keine galvanische Kupferabscheidung zur Kupferverstärkung ein. Die gewünschte Kupferschicht wird ausschließlich auf chemischem Weg erzeugt.

Das bekannteste Additiv-Verfahren ist die sogenannte CC<sub>4</sub>-Technik (*Hummel 1985*). Es setzt ein unkaschiertes Basismaterial ein, dem ein Katalysator beigemischt ist. Der Katalysator ermöglicht das spätere Abscheiden von Kupfer auf der Oberfläche des Basismaterials. Der Verfahrensablauf ist in *Abbildung 8* dargestellt.



**Abbildung 8:** Schematischer Verfahrensablauf der Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten mit Durchkupferung nach der CC<sub>4</sub>-Technik. (*Beschränkung auf die wichtigsten Prozessschritte*)

Nach dem Zuschneiden des Basismaterials wird ein *Kleber als Kupfer-Haftvermittler* im Gießverfahren aufgebracht und ausgehärtet. Im nächsten Schritt fertigt man das *Lochbild* an.

Nach der Reinigung der Oberflächen erstellt man das **Leiterbild** mit Hilfe einer galvanoresistenten Lackmaske. Es folgt eine **chemische Verkupferung** bis zur gewünschten Leiterzugdicke. Die Leiterbildmaske kann als Permanentschutzlack auf der Leiterplatte verbleiben. In den meisten Fällen wird sie im folgenden Schritt mit geeigneten Entschichtungsmitteln entfernt. Die verschiedenen Formen der Oberflächengestaltung werden im **Abschnitt 8.8** besprochen. Die wesentlichen Punkte zu den durchkontaktierten Leiterplatten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die durchkontaktierten Leiterplatten werden fast ausschließlich in den Subtraktiv-Verfahren hergestellt. Im Jahre 1993 wurde überwiegend die Metallresist-Technik (Pattern plating) eingesetzt. Es benötigt im Vergleich zur Tenting-Technik (Panel plating) eine größere Anzahl von Verfahrensschritten und Prozeßchemikalien. Der Vorteil liegt in der verfahrenstechnisch leichteren Beherrschbarkeit. Die Tenting-Technik ist das wirtschaftlichere Verfahren. Die Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten durch die Metallisierung der Bohrlöcher zur elektrischen Durchkontaktierung der Leiterbahnebenen ist aufwendig. Das herkömmliche Verfahren zur Durchkontaktierung ist ein umweltproblematischer Schritt in der Leiterplattentechnik

### 5.2.2.3 Herstellung von Multilayern

Bei Leiterplatten mit mehr als zwei Schaltungsebenen unterscheidet man **Innen-** und **Außenlagen**. Der schematische Aufbau eines 4-Lagen-Multilayers ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Aufbau eines 4-Lagen-Multilayers (vier Schaltungsebenen).

Multilayer werden aus **doppelseitig kaschierten Innenlagen** (Dünnlaminaten), **Prepregs** und **Kupferfolien** in der **Kupferfolientechnik** hergestellt, in der die Außenlagen nicht aus einseitig kaschierten Basismaterialien erstellt werden, sondern aus Prepregs und Kupferfolien. Der 4-Lagen-Multilayer enthält z. B. eine doppelseitig kupferkaschierte Innenlage, wogegen für einen 6-Lagen-Multilayer zwei doppelseitig kupferkaschierte Innenlagen (Dünnlaminaten)

eingesetzt werden. Zwischen den Dünnlaminaten befinden sich zur elektrischen Isolierung Prepregs. Die Herstellung der Multilayer untergliedert sich in drei Stufen:

1. Herstellung der Innenlagen.
2. Herstellung des Multilayervorprodukts: Verpressen der Innenlagen, Isolier-Zwischenschichten (Prepregs) und Außen-Kupferfolien.
3. Herstellung der Außenlagen.

Die **Innenlagen** werden überwiegend wie doppelseitige Leiterplatten ohne Durchkontaktierung hergestellt. Das Herstellungsverfahren ähnelt dem **Print and Etch-Verfahren**. Die Anforderungen an das Verfahren sind jedoch wesentlich höher. Nach dem Zuschneiden des doppelseitig kupferkaschierten Basismaterials (Dünnlaminat) werden nach einer Vorreinigung der Kupferoberflächen die Leiterbilder meist mit Hilfe fotosensitiver Resists erzeugt. Das von den Ätzresisten nicht bedeckte Kupfer wird vom Basismaterial abgeätzt. Im nächsten Schritt entfernt man die Resistmasken.

Nach Fertigstellung der Innenlagen müssen die Kupferoberflächen behandelt werden. Ein **Oxidationsprozeß** ("Braunoxid" bzw. "Schwarzoxid") gewährleistet den Verbund zwischen dem Kupfer der Innenlagen und den Isolierschichten (Prepregs) beim anschließenden **Verpressen** zum Multilayervorprodukt. Im nächsten Schritt werden die Innenlagen, die zugehörigen Isolierschichten und die Kupferfolien für die Außenlagen paketiert und unter Druck und Temperatur verpreßt (*Huschka 1991*). Seit mehreren Jahren erfolgt das Verpressen hauptsächlich unter Vakuum. Der Preßng muß nachgehärtet werden.

Die **Außenlagen-Herstellung** gleicht der Herstellung durchkontaktierter doppelseitiger Leiterplatten. Es können die **Subtraktiv- und Additiv- Verfahren** eingesetzt werden. Die Verfahren wurden im *Abschnitt 5.2.2.1* vorgestellt.

## 6 Basismaterial

Das **Basismaterial** ist das Ausgangsprodukt zur Herstellung von Leiterplatten. Es besteht aus einem **elektrisch isolierenden Trägermaterial**, auf dem später in vielen aufeinanderfolgenden Prozeßschritten das Kupferleiterbild erstellt wird.

### 6.1 Basismaterialarten

Unterschiedliche Anforderungsprofile beeinflussen die stoffliche Auswahl des Trägermaterials (König 1987, Knörchen 1992, Vodiunig 1992). So müssen die Materialien bestimmte Werkstoffeigenschaften, wie hohe Temperaturbelastbarkeit, gute mechanische und chemische Eigenschaften sowie niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten, aufweisen. Zum anderen wird es mit steigender Miniaturisierung und Packungsdichte der Bausteine auf der Leiterplatte immer schwieriger, die geforderten Eigenschaften zu erfüllen (Sünder 1989). Als Trägermaterialien eignen sich spezielle Kunststoffe, überwiegend *Thermoplaste*, die nach vollständiger Aushärtung nicht mehr schmelzbar sind (Bouska 1989, Cygon 1989).

Um die hohen Anforderungen an Werkstoffeigenschaften zu erfüllen, müssen die Kunststoffe in überwiegendem Maße durch eine Füllung verstärkt werden - sogenannte verstärkte Kunststoffe. Die für die Leiterplatten verwendeten Harz-Systeme und **Verstärkungsmaterialien** sind in Tabelle 2 aufgeführt. So eignen sich als Verstärkungsmaterialien **Hartpapier, Fasern oder Gewebe aus Glas**. Auch kommen Polyimidfasern oder Quarz für Sonderanwendungen zum Einsatz. Für starre Leiterplatten werden verstärkte Harze, für flexible Leiterplatten unverstärkte Harze eingesetzt.

Leiterplattenart	Reaktionsharz	Verstärkungsmaterial
starr	<b>Phenol</b> <b>Epoxid, Novolake, multifunktionelles Epoxid</b> Bismaleimidtriazin/Epoxid Cyanatester Polyimid PTFE	<b>Hartpapier</b> <b>Glas</b> Quarz Kevlargewebe
flexibel	Polyimid-Filme Polyester	- -

**Tabelle 2:** Eingesetzte Reaktionsharze und Verstärkungsmaterialien für die Basismaterialien zur Herstellung starrer und flexibler Leiterplatten.

Die Harze müssen bestimmte **Flammschutzeigenschaften** aufweisen. Für den Elektro- und Elektronikbereich gelten besondere Anforderungen. Weltweit wird für den Flammschutz der nordamerikanische UL 94 Test der Underwriters Laboratory mit der Einstufung V0 als Standard verwendet, welcher ein Selbstverlöschen dieser Materialien im Brandfall in weniger als 10

Sekunden vorschreibt. Da die meisten Kunststoffe diese Anforderung nicht erfüllen, müssen diese Kunststoffe bei der Herstellung modifiziert werden bzw. ihnen **Additive** zugesetzt werden. Die gebräuchlichsten Basismaterialien sind nach **DIN-** bzw. **NEMA-Normen** (*National Electrical Manufacturers Association, USA*), welche die Mindestanforderungen und die Prüfmethode festlegen, eingeteilt. Nach der Standardisierung der NEMA werden die gängigen Basismaterialien durch ihre flamm-schützenden Additive **FR-Materialien** (*flame retardant*) genannt. In Tabelle 3 sind die wichtigsten FR-Materialien charakterisiert.

Reaktionsharz	Verstärkungsmaterial	Normbezeichnung NEMA LI <sup>1</sup>
Phenol	Hartpapier	<b>FR-2</b>
Epoxid	Hartpapier	<b>FR-3</b>
Epoxid	Glasgewebe	<b>FR-4</b>

**Tabelle 3:** Norm-Einteilung von Basismaterialien nach Harz- und Verstärkungsmaterial-Zusammensetzung. Festlegung der Mindestanforderungen und Prüfmethode. (<sup>1</sup>: Standardisierung der *National Electrical Manufacturers Association, USA*; FR: Flame retardant, Hinweis auf flamm-schutzmittelhaltige Produkte).

Zur Verbesserung der Flamm-schutz-eigenschaften stellt man meist das Vorpolymer unter Zusatz bromierter Monomere her oder setzt bromhaltige Härter für die Endvernetzung ein. Die verwendeten Epoxyharze sind vom Typ **DGEBA** (*Diglycidylether des Bisphenol A*) und dürften für **FR-4** etwa 20 - 21 Gewichtsprozent Brom enthalten (Stein 1995). Der Harzanteil liegt bei 1,6 mm dicken Basismaterialien bei ca. 43 - 44 Gew.-%. Bezogen auf die kupferkasierten Basismaterialien ergibt sich ein Bromanteil von ca. 9 %.

Die Basismaterialien **FR-2** und **FR-3** enthalten im allgemeinen einen höheren Harzanteil von etwa 50 - 60 % und einen Bromgehalt von etwa 4 - 5 % (Stein 1995). Neben Brom werden vor allem bei FR-3 zusätzlich organische Phosphat-Derivate (wichtigster Vertreter: Diphenylkresylphosphat) als Flammhemmer und Weichmacher eingesetzt, mit einem Phosphatgehalt von ca. 8 - 12 %.

Im Falle eines Brandes entsteht bei der Zersetzung der bromhaltigen Additive Bromwasserstoff, welcher die für die Verbrennung wichtigen reaktiven Fragmente, die bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gebildet werden, abfängt. Als Folge wird die Verbrennung behindert (Ullmann 1988, ZVEI 1992). Allerdings werden große Mengen an Halogenen benötigt, um die gewünschte flammhemmende Wirkung zu erhalten. Man setzt in diesen Fällen als Synergist **Antimontrioxid** ein (Berstermann 1986). Die benötigte Menge bromierter Additive kann dadurch verringert werden. **FR-4-Basismaterialien enthalten in der Regel kein Antimontrioxid**. In nahezu allen anderen bromhaltigen FR-Materialien ist dieser Synergist Bestandteil. **FR-3** enthält z. B. 2 - 3 Gewichtsprozent Antimontrioxid (Stein 1995). Das

Schwermetalloxid ist nur bei Anwesenheit von Halogenen ein wirksamer Flammschutz. Es reagiert mit in der Flamme gebildetem Bromwasserstoff zu Antimontribromid, das als weißer Rauch den für die Verbrennung benötigten Sauerstoff an der Flamme verdrängt.

Für die **Flammhemmung** werden folgende **Mechanismen** vorgeschlagen:

**physikalische Mechanismen**

- Wärmeverbrauch in der Flamme (endotherme Nebenreaktionen) hemmt Brandfortschritt,
- Erschwerung der Wärmeleitung,
- Schutzschicht inerte Gase.

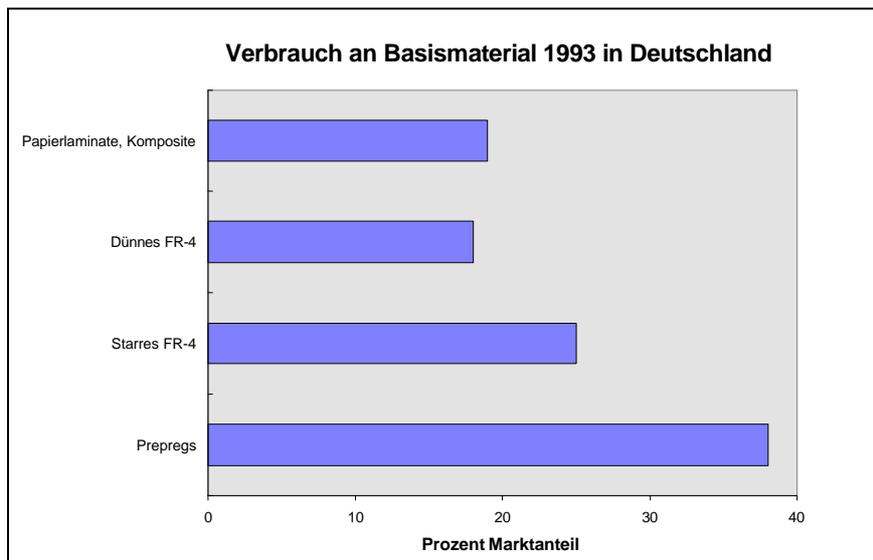
**chemische Mechanismen**

- Abfangen der für die Verbrennung wichtigen hochreaktiven Spezies in der Gasphase (Radikale); Verstärkung der Wirkung durch Zusatz von Synergisten.
- Bildung unbrennbarer Schutzschichten:  
Schlacke-, Glasschichten,  
Kohleschichten aus Bestandteilen des Polymers (Aromaten).

Es muß geprüft werden, ob der derzeitige Kenntnisstand zu den Flammschutz-Mechanismen ausreicht, ideale Flammschutzmittel zu entwickeln.

Die Anforderungen an die Basismaterialien sind im Bereich der Konsumelektronik meist nicht sehr hoch. Hier werden **FR-2**, **FR-3** und **Komposite** verwendet. **Komposite** enthalten einen Papierkern und Glasbogenabdeckungen als Verstärkung. Mit steigenden Anforderungen, vor allem im kommerziellen Bereich, werden **FR-4**, **BT/Epoxid-Mischpolymere**, **Cyanatester** und **flexibles Polyimid** verwendet. Für höchste Anforderungen, zum Beispiel im militärischen Bereich, kommen multifunktionelles **Epoxid/Kevlar**, **Epoxid/Quarz**, **PTFE/Glas** und **Polyimid/Glas** zum Einsatz.

Die Anteile der einzelnen Basismaterialien am Gesamtverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland sind durch die Innovationsgeschwindigkeit in der Elektronik sehr schwer abschätzbar und schwanken zeitlich. Die Anteile der einzelnen Basismaterialien am Leiterplattenmarkt 1993 in der Bundesrepublik Deutschland sind in Abbildung 10 dargestellt (Wiebecke 1995). Die flexiblen Basismaterialien sind nicht berücksichtigt.

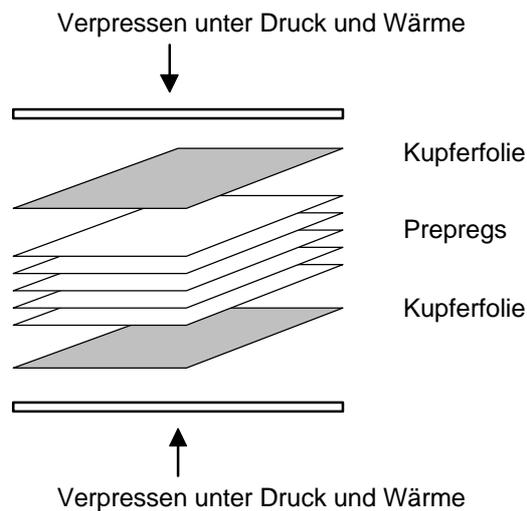


**Abbildung 10:** Prozentualer Verbrauch an Basismaterialien 1993 in Deutschland in Flächeneinheiten ( $\text{m}^2/\text{a}$ ); ohne flexible Materialien *Quelle: Wiebecke, ZVEI, ZV 20, Persönliche Mitteilung.*

Im Jahre 1993 war **FR-4** das am meisten verwendete Basismaterial mit einem Marktanteil von etwa 44 %. Hiervon hatte starres FR-4 einen größeren Anteil als dünnes FR-4. Die Angaben weisen auf einen beachtlichen Marktanteil der Multilayer hin, die aus dünnem FR-4 und Prepregs hergestellt werden. Prepregs sind mit Reaktionsharz imprägnierte Verstärkungsmaterialien. **Papierhaltige Lamine und Komposite** hatten zusammen einen Anteil von etwa 19 %. Davon nahm das Papierlaminat **FR-2** etwa die Hälfte ein, das Komposit **CEM-1** etwa ein Viertel.

Die flexiblen Basismaterialien hatten 1990 mit einem Marktanteil von 7 - 8 % eine geringere Bedeutung (*Anynom 1991 a*). Ähnliche Marktanteile werden auch für 1995 angenommen (*Kober 1995*). Die Cyanatester, Blends und PTFE-Materialien haben derzeit noch keinen nennenswerten Marktanteil (*Anonym 1992f, Stein 1995*).

Für die meisten Leiterplatten-Herstellverfahren ist es günstig, ein Basismaterial einzusetzen, das ein- oder zweiseitig mit einer dünnen Kupferfolie **kaschiert** ist. Für die Kaschierung setzt man überwiegend galvanisch abgeschiedene Kupferfolien ein (*Hummel 1985*). Hergestellt werden die **kupferkaschierten Basismaterialien** (auch **Lamine** genannt), durch Laminierung von **Prepregs** mit den Kupferfolien. Dies erfolgt durch Verpressen unter Druck und erhöhter Temperatur (*Seraphim et al 1989*). Eine schematische Darstellung der Herstellung kupferkaschierter Basismaterialien zeigt **Abbildung 11**



**Abbildung 11:** Herstellung von doppelseitig kupferkaschierten Basismaterialien durch Laminierung von *Prepregs*- mit Reaktionsharz impregnierte Verstärkungsmaterialien - und Kupferfolien.

### **Exkurs 1: Umweltgefahren bei der Entsorgung von Basismaterialien**

Die den Harzen als Flammenschutzmittel zugefügten bromhaltigen Additive können bei der Verarbeitung unter thermischer Belastung polybromierte Dibenzodioxine und -furane (PBDD/F) bilden (*Anonym 1993 a*). Es besteht somit die Möglichkeit, daß die Kunststoffzeugnisse mit diesen Stoffen verunreinigt sind.

Besonders umweltgefährdend erweisen sich die Additive bei der Entsorgung der Basismaterialabfälle aus der Produktion, der Zuschnittabfälle bei der Leiterplattenherstellung und des Platinenschrotts. Bei einer Deponierung können als Deponiegas flüchtige organische Halogenverbindungen entstehen und das Sickerwasser Schwermetallverbindungen und organische Verbindungen enthalten. Andere Additive, wie Weichmacher, sind als wassergefährdende Stoffe einzustufen. Deshalb müssen schwermetall- und halogenhaltige Basismaterialabfälle als Sondermüll entsorgt werden.

Eine thermische Behandlung zur Abfallentsorgung erzeugt durch den hohen Bromgehalt der Additive, wie z. B. *Polybromierte Diphenylether (PBDE)*, polybromierte Dibenzodioxine und -furane (PBDD/F). Zwar existiert seit dem 1.1.90 eine Selbstbeschränkung des *Verbandes der deutschen Industrie (VDI)*, keine bromierten Phenylether mehr zu verwenden, jedoch scheint dies teilweise unterlaufen zu werden (*Lohse 1990*). Besonders bei Importen von flammgeschützten Kunststoffen muß davon ausgegangen werden, daß diese umweltproblematische Flammenschutzmittel enthalten können. Als Folge werden bei der thermischen Abfallbehandlung effektive Abgasreigungsanlagen benötigt.

## **Exkurs2: Zur Diskussion stehende Verwertungsmöglichkeiten von Basismaterialien**

Nach überwiegender Meinung besteht für die Basismaterialharze keine Möglichkeit einer stofflichen Verwertung. Zum einen können die Harze, bedingt durch den dreidimensionalen Vernetzungsaufbau, nicht mehr aufgeschmolzen und zu einem neuen Formteil umgegossen werden. Zum anderen erschweren die in den Harzen vorhandenen Zusatzstoffe eine Wiederverwendung. Aus diesem Grund werden Basismaterialabfälle bislang entweder auf Deponien verbracht oder einer thermischen Entsorgung zugeführt. Als Konsequenz ist für glasfaserverstärkte Harze ein spezielles *Rückführungskonzept* erforderlich.

Ansätze hierfür bieten z. B. das *Partikel-Recycling* bei *Sheet-moulding compounds (SMCs)* - einer speziellen Art von faserverstärkten Kunststoffen - der Fa. *Ercom* sowie die Aktivitäten des Arbeitskreises "Entsorgung" der *Arbeitsgemeinschaft Verstärkte Kunststoffe e. V.* (*Liebold 1992*). Die Lamine enthalten bis zu 50 % Glasanteil, der prinzipiell als Verstärkungsmaterial wiederverwendbar ist. Durch Grobzerkleinerung der Materialien gelingt eine Auftrennung in eine *Pulver-* und eine *faserhaltige Fraktion*. Der faserhaltige Anteil kann als teilweiser Ersatz für Verstärkungsmaterialien verwendet werden, während die Pulverfraktion nach Feinmahlung als Füllstoff für Verbundstoffe dienen kann. Prinzipiell sind in dieses Konzept auch andere glasverstärkte Thermoplaste, wie Epoxidharze, einbeziehbar. Dies zeigen Aktivitäten amerikanischer Firmen, die aus Basismaterialabfällen die Glasfasern rückgewinnen (*Hanson 1991*). Eine Verwertungsmöglichkeit der halogenhaltigen Pulverfraktion ist derzeit nicht in Sicht.

Desweiteren besteht die Möglichkeit einer Verwertung durch einen *Pyrolyseprozeß*. Hierbei werden die Kunststoffe bei Temperaturen zwischen 500 - 700 °C unter Luftabschluß zersetzt. Bei diesen Reaktionsbedingungen entsteht neben einem Synthesegas, ein Gemisch aus Methan, Ethan, Ethen, Kohlenmonoxid, Wasserstoff u.a.m., Pyrolysekoks und ein Pyrolyseöl, das prozeßchemisch verwertbar ist. Dabei fallen auch eine große Menge gasförmiger Schadstoffe, wie Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und unter Umständen auch bromierte Dibenzodioxine und -furane (PBDD/F) an. Der Schadstoffanteil in den Pyrolyseprodukten ist vom Gehalt an Brom, Chlor, Stickstoff u. a. m. im Kunststoff abhängig. Das Pyrolyseverfahren konnte bislang nur in Pilotanlagen untersucht werden. Genehmigungsfähige Anlagen sind noch nicht in Sicht.

Eine weitere Verwertungsmöglichkeit stellt die *Hydrierung* dar. Bei der Hydrierung spaltet man die Polymere bei 380 - 500 °C und 200 - 400 bar mit Wasserstoff in gasförmige und flüssige Fragmente. Dabei sättigen sich die entstehenden Fragmente mit Wasserstoff ab. Zugleich werden Fremdatome wie Chlor, Stickstoff und Schwefel in ihre Wasserstoffverbindungen überführt. Das entstehende Öl fällt im Vergleich zur Pyrolyse in höheren Ausbeuten und in besserer Qualität an. Ähnlich dem Pyrolyseprozeß ist das Verfahren erst in Erprobung.

### Exkurs3: Alternativen zu herkömmlichen Basismaterialien und Additiven

Die umweltgefährdenden Eigenschaften der halogen- und schwermetallhaltigen Additive haben zu Bestrebungen geführt, umweltfreundlichere Alternativen zu suchen. Als mögliche flammhemmende Alternativen werden derzeit *Aluminiumhydroxid* und *Magnesiumhydroxid* diskutiert, die sich aber aller Wahrscheinlichkeit nach als ungeeignet erweisen werden (Rogers 1992). So werden bis zu 70 % Anteil Additive benötigt, um die flammhemmenden Eigenschaften zu erfüllen. Dabei verändern sich die Werkstoffeigenschaften der Thermodule in solchem Maße, daß viele Anforderungen an die Leiterplatte nicht mehr erfüllt werden.

Einige Hersteller bieten seit 1992 halogenfreie Phenolharz-Hartpapiere für Leiterplatten an (Anonym 1992 f). Für das am meisten verwendete Epoxid-Glaslaminat FR-4 existiert derzeit keine Alternative. Ein Ersatz der Halogene scheint durch die hohen geforderten mechanischen und elektrischen Anforderungen schwierig, zumal die Ersatzprodukte keine höheren Kosten aufwerfen sollten (Anonym 1992 g). Es sind Anstrengungen im Gange, ein halogenfreies Produkt zu entwickeln (ZVEI 1992). Als flammhemmende Zusätze werden *Phosphorverbindungen* in Verbindung mit *stickstoffhaltigen Harzen* wie z. B. Melaminharze diskutiert (Stein 1995). Eine Reihe der angewandten herkömmlichen phosphorhaltigen Flamm-schutzzusätze gelten als toxikologisch bedenklich (Berstermann 1988). Es existieren meist keine umfassenden toxikologischen Untersuchungen zu diesen Verbindungen.

Die oben erläuterten Eigenschaften herkömmlicher Basismaterialien sind der Grund dafür, daß eine Wiederverwendung bzw. umweltgerechte Entsorgung der herkömmlichen Basismaterialien sehr schwierig ist. Aus diesem Grund beginnt man derzeit mit Untersuchungen, zukünftig Leiterplatten aus eher verwertbaren bzw. weniger umweltgefährdenden Materialien herstellen zu können. Diskutiert werden Materialien aus *Hoch-Temperatur-Thermoplasten* und aus *Keramiken*. Beide Materialien werden im folgenden näher diskutiert.

*Hoch-Temperatur-Thermoplaste* sind Kunststoffe, die im Gegensatz zu den Thermoduren nicht vernetzt sind. Sie sind chemisch durch Phenylen-Ringe im Kettenaufbau charakterisiert. So können diese Thermoplasten teilweise unverstärkt bis ca. 250 °C angewendet werden, manche verstärkte Hoch-Temperatur-Thermoplasten sogar bis ca. 320 °C. Für Anwendungen in der Mikroelektronik gelten Polyetherimid, Polyethersulfon, Polyaryletherketon, Polyphenylensulfid und flüssig-kristalline Kunststoffe als besonders geeignet (Frisch 1988, Wood 1989, Anonym 1990 a, Anonym 1991 f). Im Gegensatz zu den nicht schmelzbaren Thermoduren können sie bei sortenreiner Sammlung prinzipiell einer Wiederverwertung zugeführt werden. Sie können spritzgegossen werden und sind reversibel umformbar (BASF 1992).

Durch ihren chemischen Aufbau haben sie zusätzlich den Vorteil, auch *ohne Additive flammhemmende Eigenschaften* zu haben. Für das günstigere Brandverhalten ist u. a. die Bildung

einer schützenden Kohleschicht durch Aromatisierungsreaktionen auf der verbrannten Oberfläche der Hoch-Temperatur-Thermoplasten verantwortlich. Das Brandverhalten zeichnet sich durch geringe Entzündlichkeit und Rauchentwicklung sowie Selbstverlöschung aus. So erfüllen die meisten Materialien die Flammschutzanforderung UL 94.

Als weitere Alternativen zu den herkömmlichen Basismaterialien werden **Keramiken** diskutiert. Dabei benutzt man die Erfahrungen aus der Herstellung von Hybriden, welche aus nichtmonolithischen Schaltungen bestehen, die sowohl aktive Halbleiterkomponenten als auch passive Filme und Bauelementkomponenten enthalten und deren Grundmaterialien meist aus Keramiken aufgebaut sind. Es besteht dabei der Vorteil, umweltfreundliche, teilweise natürliche Stoffe wie z. B. Aluminiumtrioxid, einsetzen zu können. Allerdings eignen sich Keramiken weniger für eine Wiederverwendung. Derzeit wird eine thermische Abfallbehandlung für metallisierte Keramiksaltungen zur Metallrückgewinnung diskutiert. Dabei fällt die Keramik in Form einer umweltverträglichen Schlacke an. Die Herstellung hochreiner Keramiken, die man als Trägermaterialien benötigt, gilt allerdings als energieintensiv.

## 7 Datenbasis und Mengengerüste zu den Ausgangsstoffen

### 7.1 Die Leiterplattenproduktion 1993 in Deutschland in Flächeneinheiten

Für das Aufstellen eines Mengengerüsts für die wichtigsten Einsatzstoffe, die anfallenden Abwässer und Reststoffe bei den einzelnen Prozessschritten werden Angaben zu den produzierten Leiterplatten (in Quadratmeter) benötigt. Diese Angaben sind nach Leiterplattenart und den jeweils verwendeten Herstellverfahren aufzuschlüsseln, da die einzelnen Verfahren unterschiedliche Stoffströme erzeugen. Die von den Verbänden bzw. von der Zuliefererindustrie zur Verfügung gestellten Produktionsdaten weichen zum Teil stark voneinander ab.

Bis 1994 waren vom Verband der deutschen Leiterplattenindustrie (VdL) in Solingen und dem Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. (ZVEI) nur wenig Informationen zugänglich. So stand zu Beginn der Arbeiten zu dieser Studie nur eine im Frühjahr 1993 erstellte Prognose für 1993 für die Leiterplattenproduktion in Deutschland zur Verfügung. Danach wurden für 1993 etwa 4,8 - 5 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten erwartet (*Hammesfahr 1993*). Nach Leiterplattenarten aufgeschlüsselte Angaben konnten nicht erhalten werden.

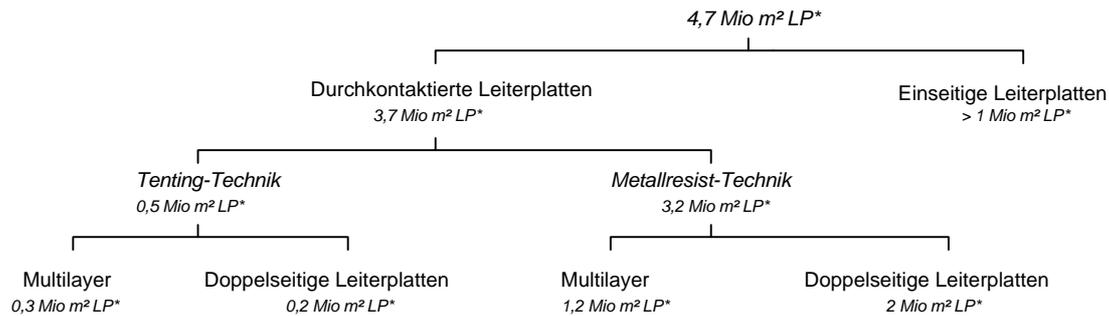
Dieses Produktionsvolumen von **4,8 - 5 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten für 1993** wurde von Klobes bestätigt und dürfte damit die Einschätzung eines führenden Unternehmens im Bereich Spezialchemikalien und Anlagentechnik repräsentieren (*Klobes 1993*). Der Wert steht nach Klobes auch im Einklang mit Einschätzungen anderer Zuliefererunternehmen im Leiterplattenbereich.

Die Marktanalysen von Klobes betreffen im wesentlichen die Produktion durchkontaktierter Leiterplatten. Die Marktdaten sind bei den durchkontaktierten Schaltungen sowohl nach Leiterplattenarten als auch nach Herstellungsverfahren unterschieden. Sie können daher als Grundlage für diese Studie herangezogen werden.

**Auf durchkontaktierte Schaltungen entfallen etwa 3,7 Mio m<sup>2</sup>.** In Abbildung 12 sind die Produktionsangaben weiter aufgeschlüsselt. Danach sind 1993 in Deutschland die durchkontaktierten Leiterplatten fast ausschließlich in den Subtraktiv-Verfahren hergestellt worden, d. h. in der Metallresist- bzw. der Tenting-Technik. Etwa 85 % (das sind ca. 3,2 Mio m<sup>2</sup>) der durchkontaktierten Leiterplatten entfallen auf die Metallresist-Technik. Dagegen ist der Anteil der in der Tenting-Technik hergestellten Schaltungen mit ca. 0,5 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten relativ klein (*Klobes 1993*). Es wird aber erwartet, daß sich der Anteil der Tenting-Technik zukünftig deutlich erhöht.

Bei Annahme einer Gesamtproduktion von etwa 4,8 - 5 Mio m<sup>2</sup> müssen mindestens 1 Mio m<sup>2</sup> - möglicherweise auch mehr als 1,2 Mio m<sup>2</sup> - einseitige Leiterplatten produziert worden sein.

## Leiterplattenproduktion 1993



\* Fertige Leiterplatten, Innlagenproduktion nicht berücksichtigt

**Abbildung 12:** Abgeschätzte Produktion von Leiterplatten in Flächeneinheiten für 1993 in Deutschland. Nichtdurchkontaktierte doppelseitige Leiterplatten sind nicht berücksichtigt. (Quelle: Klobes 1993)

Produktionsstatistiken der Verbände waren erst 1994/95 zugänglich. Zudem wurde die im Frühjahr 1993 abgegebene Prognose relativiert (Hammesfahr 1994) und im nachhinein für 1993 ein niedrigeres Produktionsvolumen angegeben. Während sich für 1992 die Produktionsstatistiken des Verbandes der deutschen Leiterplattenindustrie (VdL) und der Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. (ZVEI) etwa 4 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten angeben, werden für 1993 insgesamt etwa 3,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten errechnet - ca. 1,6 Mio m<sup>2</sup> für den freien Markt und ca. 2,1 Mio m<sup>2</sup> für die In-house-Produktion (Hammesfahr 1994, Höller 1994). Der europäische Verband European Electronic Component Manufactures Association (EECA) gibt nach Angaben des VdL für die Produktion 1993 in Deutschland 3,8 - 3,9 Mio m<sup>2</sup> fertige Leiterplatten an (Hammesfahr 1994).

Erst kurz vor Beendigung der Studie waren für 1993 aufgeschlüsselte Daten zugänglich. Danach sind nach Angaben des VdL und ZVEI etwa 1,7 Mio m<sup>2</sup> nichtdurchkontaktierte Leiterplatten, ca. 1,2 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierte doppelseitige Leiterplatten und ca. 0,75 Mio m<sup>2</sup> Multilayer hergestellt worden. Die für die Herstellung der Leiterplatten verwendeten Herstellverfahren sind in den Produktionsstatistiken nicht erfaßt.

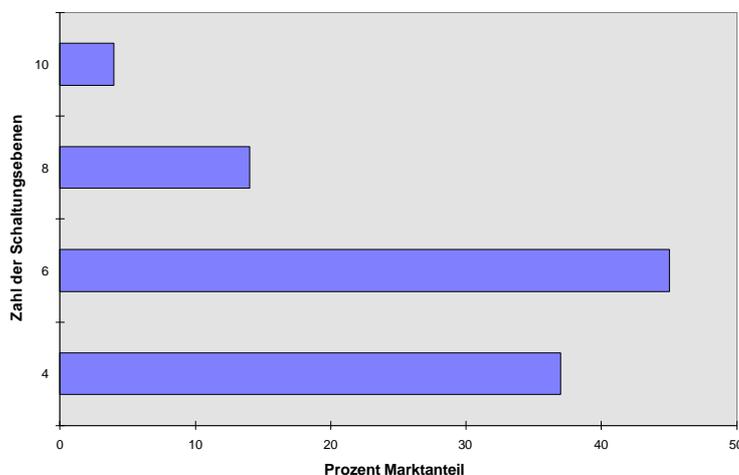
Somit liegen die zur Verfügung gestellten Produktionsdaten zwischen 3,7 und 5 Mio m<sup>2</sup>. Allerdings ist bei den Angaben der Verbände zu beachten, daß diese zumindestens teilweise auf Erhebungen bei den Mitgliederunternehmen und auf Hochrechnungen beruhen (Hammesfahr 1994, Klobes 1994). Letztere werden zum Teil aus Umsatzangaben umgerechnet, wodurch sich möglicherweise Unsicherheiten in den Hochrechnungen ergeben. Auswertungen von Befragungen bei Basismaterial- bzw. Kupferfolienherstellern sowie Resistherstellern deuten auf ein größeres Produktionsvolumen an Leiterplatten - vor allem Multilayer - hin, als von den Verbänden veröffentlicht wird (Hartmann 1995, Weiss 1995, Schneider 1995, Kuhnert 1995). Eine Absicherung der Angaben von Klobes stellen auch die Produktionsangaben für

durchkontaktierte Schaltungen durch Bünning dar. Dieser geht von rund 3 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierten Schaltungen aus (*Bünning 1993*), also auch von wesentlich höheren Werten als von den Verbänden veröffentlicht.

Die Marktdaten zu durchkontaktierten Leiterplatten nach Klobes dürften als obere Produktionsgrenze anzusehen sein. Sie wurden für diese Untersuchung zugrundegelegt. Zudem sind diese Produktionsangaben die einzigen Daten, die sowohl nach Leiterplattenarten als auch nach Herstellungsverfahren aufgeschlüsselt sind.

Die Produktionsangaben in Flächeneinheiten, bezogen auf *fertige Leiterplatten*, sind für eine Stoffstromanalyse noch nicht direkt verwendbar. Sie müssen auf produzierte Schaltungsoberflächen umgerechnet werden. Desweiteren berücksichtigen die Produktionsangaben nicht die hergestellten *Innenlagen der Multilayer*. Für die Flächen der hergestellten Innenlagen existieren keine Marktdaten. Sie müssen abgeschätzt werden. Zur Abschätzung der Innenlagenflächen wird von der Zahl der Leiterbahnebenen bei Multilayer ausgegangen.

Der VdL gibt eine mittlere Lagenzahl für 1993 von 4,6 Lagen an, allerdings bezogen auf nur ca. 107.000 m<sup>2</sup> Multilayer (*Hammesfahr 1994*). Diese Angabe ist, bezogen auf möglicherweise 1,5 Mio m<sup>2</sup> Multilayer, nicht repräsentativ. Nach Angaben des ZVEI wie auch von Klobes bestehen etwa die Hälfte aller Multilayer aus 4-Lagen-Schaltungen. Die andere Hälfte aller Multilayer besteht aus 6 und mehr Lagen, wobei die 6 Lagen-Schaltungen davon den überwiegenden Teil haben dürften. Die gemittelte Lagenzahl liegt wahrscheinlich zwischen 5 und 5,5. In dieser Studie wird von einer *mittleren Lagenzahl von 5,5* ausgegangen. Sie dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach einen oberen Wert darstellen. Eine im Jahre 1989 durchgeführte Umfrage über die Lagenzahlen von produzierten Multilayern im deutschsprachigen Raum ist in Abbildung 13 dargestellt (*Anonym 1990 a*).



**Abbildung 13:** Zahl der Multilayerlagen im Jahre 1989. Ergebnis einer Umfrage im deutschsprachigen Raum. (*Quelle: Anonym, Der technologische Stand der Leiterplattenindustrie im deutschsprachigen Raum, Galvanotechnik, 81, 1990, Nr. 3, S. 1022 - 1036*)

Es ergibt sich eine mittlere Lagenzahl von etwa 5,7. Da die Bundesrepublik Deutschland im deutschsprachigen Raum den größten Marktanteil hat, dürften die Umfrageergebnisse für Deutschland repräsentativ sein. Demnach hat sich die mittlere Lagenzahl seit Ende 1989 kaum geändert.

Nach Abzug der Außenlagen verbleiben 3,5 Innenlagen. Bezogen auf ca. 1,5 Mio m<sup>2</sup> fertige Multilayer ergeben sich daraus ca. **5,2 Mio m<sup>2</sup> hergestellte Innenlagen-Schaltungsflächen**. Die Gesamtproduktion an Schaltungsflächen ist die Summe aus ca. 3 Mio m<sup>2</sup> Oberflächen von Multilayern, ca. 5,2 Mio m<sup>2</sup> Innenlagen-Schaltungsflächen, ca. 4,4 Mio m<sup>2</sup> Oberflächen doppelseitiger Leiterplatten und ca. 1 Mio m<sup>2</sup> einseitige Leiterplatten. Dies ergibt **ca. 13,6 Mio m<sup>2</sup> Schaltungsflächen**

## 7.2 Mengengerüst zum Basismaterial

Aus den Produktionsangaben in Flächeneinheiten aus *Abschnitt 7.1*, den Dichtewerten der Basismaterialien und den üblichen Basismaterialstärken können die Mengen an verbrauchtem Basismaterial abgeschätzt werden. Die Produktionsangaben beziehen sich auf hergestellte fertige Schaltungen und berücksichtigen die Fläche, welche als Abfall beim Stanzen und Zuschneiden auf Arbeitsformat entsteht, nicht. Zur Abschätzung des Gesamtaufkommens an Basismaterial muß der Zuschnittsabfall mit berücksichtigt werden. Nach Angaben eines Basismaterialherstellers betragen die **Zuschnittsabfälle** bei der Leiterplattenherstellung **im Mittel rund 10 % der Tafelfläche** des zuzuschneidenden Basismaterials (*Fuchs 1994, Schlamelcher 1995, Stein 1995*).

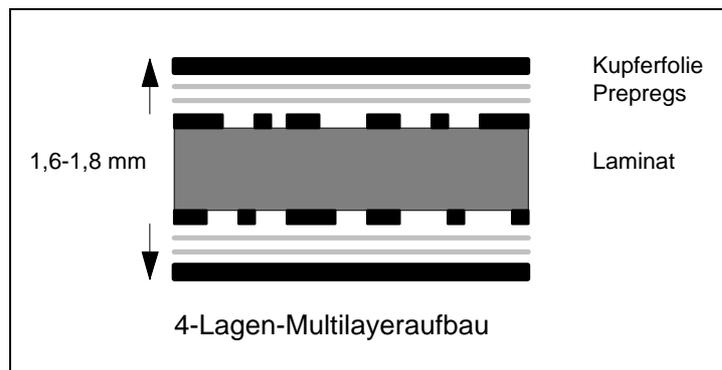
Es ist zu beachten, daß hierbei die **Zuschnittsabfälle und der Ausschuß**, die **bei der Produktion der Basismaterialtafeln** bei den Basismaterialherstellern anfallen, **nicht berücksichtigt** sind. Diese Abfälle entsprechen rund 10 % der Fläche der herzustellenden Basismaterialbögen. Sie werden größtenteils bei der Fa. Sedema in Belgien entsorgt (*Stein 1995, Vassart 1995*).

Einseitige und doppelseitige Leiterplatten haben im allgemeinen eine Dicke von ca. 1,6 mm. Für einseitige Leiterplatten werden als Basismaterialien überwiegend FR-2 und FR-3 bzw. Komposite wie CEM-1 eingesetzt. Die Dichtewerte dieser Materialien sind ca. 1,3 g/cm<sup>3</sup> für FR-2, ca. 1,4 g/cm<sup>3</sup> für FR-3 und ca. 1,5 g/cm<sup>3</sup> für CEM-1 (*Stein 1995*).

Für die Abschätzung der verbrauchten Mengen wird für einseitige Leiterplatten ein mittlerer Dichtewert der eingesetzten Basismaterialien von 1,4 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Der verwendete Dichtewert für doppelseitige Leiterplatten und Multilayer bezieht sich auf den Wert für das FR-4, welcher ca. 1,9 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Multilayer haben meist eine Stärke von 1,6 -1,8 mm,

unabhängig von der Lagenzahl (Schlammelcher 1994, Burger 1994, Stein 1995). Abbildung 14 zeigt schematisch den Aufbau eines 4-Lagen-Multilayers in der Kupferfolientechnik.

Multilayerinnenlagen werden sowohl bei den Leiterplattenherstellern als auch bei den Basismaterialherstellern hergestellt. Die Basismaterialhersteller setzen hierbei die **MassLam-Technik** ein - die Produktion in der Kupferfolientechnik in größeren Formaten. Ein Teil der Leiterplattenhersteller bekommt somit Multilayerpreßlinge mit fertigen Innenlagen ausgeliefert. Diese in der MassLam-Technik hergestellten Multilayervorprodukte haben einen Marktanteil von ca. 20 - 30 % (Weiss 1995). Die Leiterplattenhersteller stellen dann nur noch die Außenlagen her.



**Abbildung 14:** Aufbau eines Multilayers mit 4 Lagen.

Ein 4-Lagen-Multilayer besteht aus einem **Dünnlaminat**, das beidseitig mit Kupferfolie kaschiert ist und nach dem Strukturieren dieser Innenlagen mit Prepregs und Kupferfolien verpreßt wird. Entsprechend werden für 6-Lagen-Multilayer zwei Dünnlamine, für 8-Lagen-Schaltungen 3 Dünnlamine u.s.w. benötigt. Folglich benötigt man je nach herzustellendem Multilayer unterschiedliche Dünnlamine und Prepregs. Tabelle 3 enthält die derzeit üblichen Dünnlaminat- und Prepregsstärken (Burger 1994, Stein 1995). Wie in Abbildung 14 dargestellt, werden für jede Außenlage zwei Prepregs verwendet.

Multilayer 1,6 -1,8 mm	4-Lagen	6-Lagen	8-Lagen
Laminat	0,71 mm 0,51 mm	0,36 mm	0,2 mm
Prepregs	0,1-0,18 mm	0,1-0,18 mm	0,1-0,18 mm

**Tabelle 4:** Typische Laminat- und Prepregsstärken für MultilayerQuelle: Burger 1994.

Für die Innenlagen, welche als doppelseitige Leiterplatten hergestellt werden, verwendet man für 4-Lagen-Multilayer überwiegend Dünnlamine mit 0,71 mm Dicke. In manchen Fällen werden auch 0,51 mm starke Dünnlamine eingesetzt. Bei 6-Lagen-Schaltungen sind 0,36 mm Dünnlamine üblich und bei 8 Lagen 0,2 mm. Die Prepregs für die Außenlagen haben 0,1-0,18 mm Stärke.

Mit diesen Angaben lassen sich die Verbrauchsmengen an Basismaterial (ohne Kupfer) in Deutschland abschätzen. In Tabelle 5 sind die abgeschätzten Gesamtmengen an Basismaterialtafeln, an Zuschnittsabfällen, welche bei den Leiterplattenherstellern anfallen, für alle Leiterplattenarten dargestellt. Hierbei ist auch die Herstellung von Multilayervorprodukten bei den Basismaterialherstellern berücksichtigt.

	<i>Einseitige Leiterplatten</i>	<i>Doppelseitige Leiterplatten</i>	<i>Multilayer</i>	<i>Gesamt</i>
<i>Verbrauch an Basismaterial [t/a]</i>	2.500	7.500	4.500	ca. 15.000
<i>Zuschnittsabfälle</i>	250	750	450	ca. 1.500

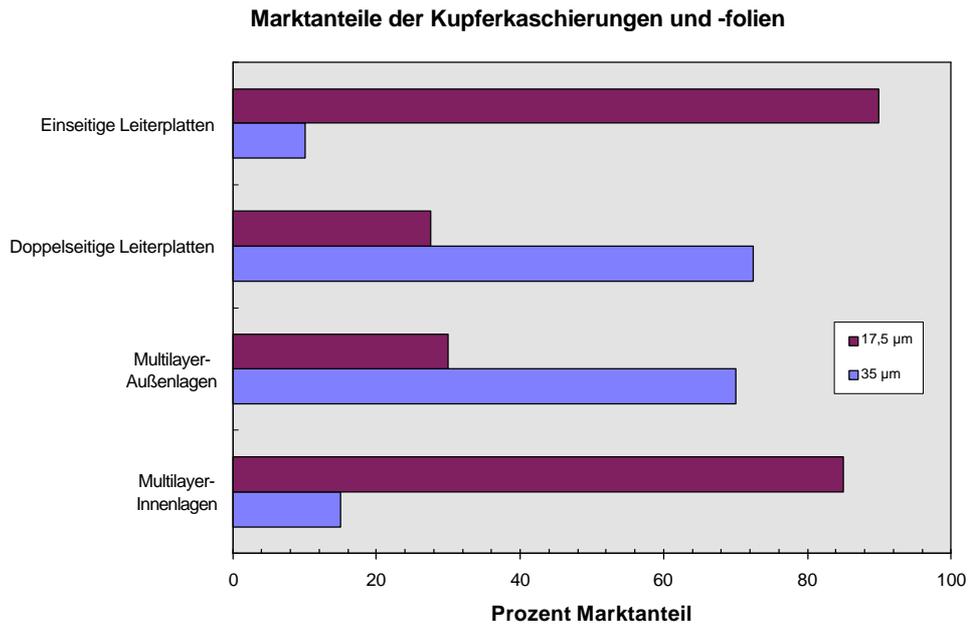
**Tabelle 5:** Abgeschätzter Basismaterialverbrauch (ohne Kupfer), Abfallmengen beim Zuschneiden des Basismaterials auf Arbeitsformat (bei den Leiterplattenherstellern) bei der Herstellung von ca. 4,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten in Deutschland 1993. Alle Angaben in t/a.

Neben den Zuschnittsabfällen fallen beim Leiterplattenherstellprozeß noch **Basismaterial-abfälle beim Bohren der Löcher** an. Während die Zuschnittsabfälle in Form von sperrigen Bruchstücken von Laminatbögen anfallen, sind Bohrabfälle kupfer- und basismaterialhaltige Stäube. Die Abschätzung der Bohrstaubmengen geht für einseitige Leiterplatten von 10.000 Bohrlöchern/m<sup>2</sup>, bei durchkontaktierten Leiterplatten von 20.000 - 30.000 m<sup>2</sup> Bohrlöchern/m<sup>2</sup> aus (*Schlamelcher 1995, Streup 1995*). Der mittlere Bohrlochdurchmesser wird auf 0,9 mm geschätzt (*Streup 1995*). **Beim Bohren fallen etwa 250 t staubförmiger Abfall an, mit einem Basismaterialgehalt von etwa 200 t**

### 7.3 Mengengerüst zu Kupferkaschierungen und -folien

Kupferkaschierte Basismaterialien werden in der Leiterplattenherstellung in verschiedenen Kaschierungsdicken eingesetzt. Die Basismaterialhersteller bieten u. a. 70, 35, 17,5 und 5 µm dicke Kaschierungen und Folien an. Nach Angaben eines Basismaterialherstellers wurden Leiterplatten im Jahre 1993 fast ausschließlich aus 17,5 bzw. 35 µm-Kaschierungen bzw. Folien hergestellt. Die eingesetzten Kaschierungs- und Foliendicken hängen von der Art der herzustellenden Leiterplatte ab. In Abbildung 15 sind die geschätzten Marktanteile der 17,5 und 35 µm-Kaschierungen und Folien für die einzelnen Leiterplattenarten dargestellt (*Burger 1994*). So wurden in Deutschland für einseitige Leiterplatten zu ca. 90 % die 35 µm-kaschierten Basismaterialien eingesetzt. Die restlichen 10 % waren 17,5 µm Kaschierungen.

Desweiteren wurden nach diesen Angaben etwa 70 - 75 % der doppelseitigen Platinen aus 17,5 µm kaschiertem Basismaterial hergestellt und 25 - 30 % aus 35 µm dicken Kaschierungen. Bei Multilayer-Außenlagen lag der Anteil der 17,5 µm-Kupferfolien bei etwa 70 %, während bei den Innenlagen die 35 µm-Folien einen Marktanteil von etwa 80 - 90 % einnahmen.



**Abbildung 15:** Abgeschätzte Marktanteile eingesetzter Kupferkaschierungen und -folien bei der Leiterplattenproduktion 1993 *Quelle: Fuchs 1994, Burger 1994.*

Aus diesen Marktdaten können die eingesetzten bzw. verbrauchten Kupfermengen der Kaschierungen und Folien aus den Produktionsangaben in *Abschnitt 7.1* abgeschätzt werden. Dabei muß die Kupfermenge berücksichtigt werden, die durch das Zuschneiden der kaschierten Basismaterialien als Abfälle (rund 10 % der Ausgangsfläche) entsteht (*Fuchs 1994, Stein 1995*). In Tabelle 6 sind die abgeschätzten Kupfermengen für die einzelnen Leiterplattenarten aufgeführt.

	<i>ELP</i>	<i>DLP</i>	<i>ML</i>	<i>Gesamt</i>
<i>Kupfer gesamt [t/a]</i>	330	1.000	2.400	ca. 3.700
<i>Kupfer Zuschnittsfläche [t/a]</i>	300	900	2150	ca. 3.300
<i>Zuschnitt-Kupferabfälle [t/a]</i>	30	100	240	ca. 370

**Tabelle 6:** Abgeschätzter Gesamt-Kupferverbrauch von Kupferkaschierungen und -folien und Kupferabfällen beim Zuschneiden der Materialien auf Arbeitsformat bei der Herstellung von ca. 4,7 Mio m<sup>2</sup> fertiger Leiterplatten in Deutschland 1993. Alle Angaben in t/a. (*ELP: Einseitige Leiterplatten, DLP: Doppelseitige Leiterplatten, ML: Multilayer*)

## 8 Die Prozeßschritte bei der Leiterplattenherstellung

(Mengengerüst zu den wichtigsten Einsatzstoffen, Reststoffen, Abwässern und Emissionen bei den wichtigsten Prozeßschritten)

Bei der Leiterplattenherstellung handelt es sich um eine komplexe Technologie mit einer Vielzahl von aufeinanderfolgenden Prozeßschritten. Jedem Fertigungsschritt folgen in der Regel aufwendige Reinigungsverfahren. Mit zunehmenden Anforderungen an die Leiterplatte erhöht sich die Komplexität der Produktionsmethoden. Dies führt zu einer Erhöhung der Anzahl der Produktionsschritte und der eingesetzten Chemikalien. Daraus resultiert ein hoher Verbrauch und Durchsatz an Chemikalien mit der Folge großer Abwasser- und Reststoffprobleme.

Der Chemikalienmarkt für die Leiterplattenindustrie in Deutschland kann für 1990 grob abgeschätzt werden. Der Markt hatte einen Umfang von ca. 250 Mill. ~~A~~ (Anonym 1992 h).

Bestimmte Prozeßschritte, z. B. "Leiterbild aufbauen", "Ätzen", "Leiterbildresist stripfen", "Chemisch Verkupfern", "Galvanisch Verkupfern", "Leiterzug-Oberflächenbehandlung" und "Oberflächen-Vorreinigung", sind Bestandteil fast aller Leiterplattenherstellungsverfahren. Es empfiehlt sich deshalb, diese Fertigungsschritte allgemein, das heißt unabhängig vom Herstellungsverfahren und von der Leiterplattenart, zu behandeln.

Der verfahrenstechnische Aufbau und Ablauf der einzelnen Prozeßschritte variiert im Detail von Hersteller zu Hersteller. Die Prozesse werden nach den Erfordernissen individuell abgestimmt. Daraus folgt, daß die Chemikalienzusammensetzungen und -konzentrationen der Prozeßbäder von Fall zu Fall stark schwanken können. Dies erschwert die Beschreibung des Chemikalieneinsatzes bei den einzelnen Produktionsschritten und den damit verbundenen Stoffströmen.

Durch die Know-How-Sicherung der Herstellerfirmen sind meist keine detaillierten Angaben zu den Prozeßabläufen erhältlich. Die Abfolge der wichtigsten Prozeßschritte in einem Herstellungsverfahren ist aber im allgemeinen immer gleich. Sie kann der Fachliteratur entnommen werden. Mit Hilfe weiterer in der Literatur publizierter Angaben zu den Prozessen, durch Auswertungen der Befragungen von Leiterplattenherstellern und Zulieferunternehmen sowie ergänzende Plausibilitätsannahmen können die **wichtigsten Stoffströme** untersucht werden.

## 8.1 Oberflächen-Vorreinigung

Für eine Reihe von Prozeßschritten wird eine vorgereinigte Kupferoberfläche des Leiterplattenvorprodukts benötigt. Man setzt hierfür chemische und mechanische Reinigungsverfahren ein.

Bei den **chemischen Verfahren** ist das **Anätzen**, d. h. das Abtragen einer dünnen Schicht der Kupferoberfläche mit Hilfe eines Ätzreinigers, mit die wichtigste Vorreinigungsmethode. Es existieren noch andere chemischen Verfahren wie z. B. das Dekapieren (kurzzeitiges Eintauchen in Säuren geringer Konzentration), das Beizen und die elektrolytische Entfettung, die hier aber im Mengengerüst nicht berücksichtigt werden. Entfernt wird beim Anätzen in der Regel eine ca. 1 - 2 µm dicke Kupferschicht, in manchen Fällen bis zu 3 µm (*Philipp 1992, Hokema 1994*). Man erreicht eine geringe Aufrauung der Oberfläche. Dagegen spricht man vom **Mikroätzen**, wenn Schichten kleiner als 1 µm chemisch abgetragen werden.

Neben diesen chemischen Verfahren existieren auch **mechanische Reinigungsmethoden** wie z. B. das Strahlen mit **Bimsmehl** bzw. **Bürstverfahren**, die neben der Reinigung auch eine definierte Rauheit der Oberfläche erzeugen. **Alle diese mechanischen Reinigungsmethoden sind oberflächenabtragende Verfahren**. Sie werden neben den chemischen Verfahren vor dem Aufbringen der Resistmasken (Prozeßschritte: "Leiterbild erstellen" und "Lötstopmmaske erstellen") angewendet, wobei die Oberflächen zur besseren Haftung der Resiste aufgeraut (Rauhtiefe von 2 - 3 µm) werden. Dies dürfte in erster Näherung einem Kupferabtrag von ca. 1 µm Kupfer entsprechen.

Das **Anätzen/Mikroätzen** kann vor folgenden Prozeßschritten eingesetzt werden (*Klobes 1993, Philipp 1992, Streup 1994, Anonym 1985, Tomaiuolo et al 1992, Habicht 1990, Emde 1989*):

- als sogenannte chemische Reinigung vor dem "Leiterbild erstellen" bei der Herstellung von Multilayer-Innenlagen,
- vor dem Anoxidieren des Innenlagenkupfers ("Schwarz- bzw. Braunoxid\*") bei der Multilayerherstellung,
- bei der Bohrlochreinigung,
- vor der Durchkontaktierung der Bohrlöcher bei Mehrlagenschaltungen,
- als chemische Reinigung (Außenlagen) vor dem "Leiterbild erstellen",
- vor dem "galvanischen Leiterzugaufbau",
- vor dem "Lötstopmmaske erstellen",

---

\*: Unter Braun- bzw. Schwarz-Oxidation versteht man einen oxidativen Behandlungsschritt an fertigen Kupfer-Innenlagen zur Verbesserung der Haftung mit den isolierenden Basismaterial-Prepregs beim Verpressen der Multilayer.

vor der "Heißluftverzinnung".

Die genauen Marktanteile des Anätzens/Mikroätzens bei diesen Prozeßschritten sind derzeit nicht exakt bekannt. Die Anzahl der eingesetzten Anätz-Reinigungsschritte variiert von Unternehmen zu Unternehmen, was eine Abschätzung der verbrauchten Ätzmittel und des auf diese Weise abgeätzten Kupfers erschwert.

Vor den Prozeßschritten "*Durchkontaktierung der Bohrlöcher*", dem *Anoxidieren des Innenlagenkupfers* ("Schwarz- bzw. "Braunoxid") und dem "*galvanischen Leiterzugaufbau*" ist das *Anätzen/Mikroätzen* die allgemein vorherrschende Vorreinigungsmethode. Hier kann in erster Näherung ein Marktanteil von 100 % angenommen werden.

Bei den anderen Prozeßschritten "*Leiterbild erstellen*", "*Lötstopmmaske erstellen*" und "*Heißverzinnung*" besteht über den Anteil des Anätzens an den Vorreinigungsmethoden Unsicherheit. Bei diesen Prozeßschritten haben die mechanischen Verfahren einen erheblichen Anteil. Vor dem Prozeßschritt "*Lötstopmmaske erstellen*" dürfte *überwiegend mechanisch vorge-reinigt* werden (Kahnert 1995, Dietz 1995). Erschwerend kommt hinzu, daß vor dem mechanischen Reinigen teilweise ein Anätzschritt durchgeführt wird (Dietz 1995).

Es ist anzunehmen, daß vor dem Prozeßschritt „*Leiterbild erstellen*“ das Anätzen vorwiegend bei großen Leiterplattenunternehmen eingesetzt wird (Peters 1995).

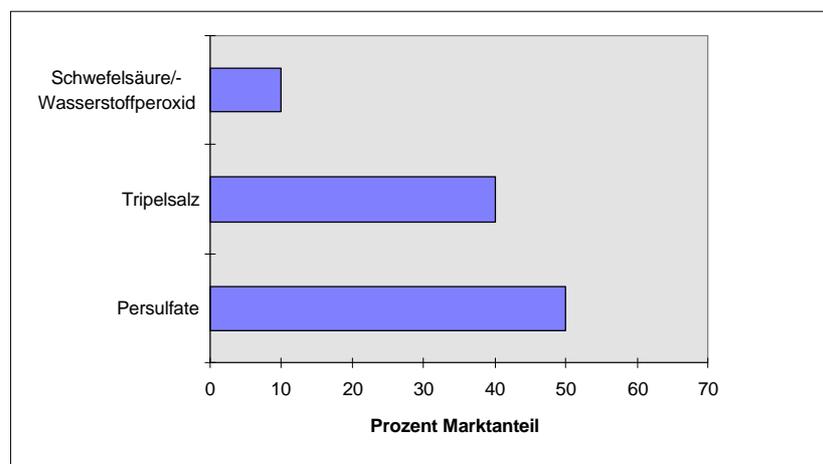
Es kann somit nur ein Summenwert für das in den Vorreinigungsschritten insgesamt abgetragene Kupfer abgeschätzt werden, der sich aus den mechanischen und chemischen Vorreinigungen zusammensetzt. Desweiteren läßt sich für den Verbrauch an Ätzmittel nur ein unterer und ein oberer Wert abschätzen. Der untere Wert ergibt sich durch den Verbrauch bei den Prozeßschritten "Durchkontaktierung der Bohrlöcher", "Anoxidieren des Innenlagenkupfers" und dem "galvanischen Leiterzugaufbau" bei durchkontaktierten Leiterplatten. Die Berechnung des oberen Wertes an verbrauchtem Ätzmittel bzw. an chemisch abgetragenen Kupfer beruht auf der Annahme, daß alle oben aufgezählten Prozeßschritte berücksichtigt werden. Für einseitige Leiterplatten kann überhaupt nur ein oberer Verbrauchswert angegeben werden.

Dabei wird die gesamte unstrukturierte Kupferfläche angeätzt; dies geschieht vor den Prozeßschritten "chemische Reinigung", "Durchkontaktierung". Bei der "Braun- bzw. Schwarz-Oxidation", dem "galvanischen Leiterzugaufbau" und dem "Lötstopmmaske erstellen" wird nur die aktive Oberfläche der Leiterplatte (40 % der Leiterplattenoberflächen) angeätzt. Desweiteren wird in erster Näherung angenommen, daß vor der Heißverzinnung eine Fläche (Bohrlöcher, Lötaugen etc.) angeätzt wird, die etwa 10 % der Leiterplattenoberfläche entspricht.

Daraus kann auf der Basis einer 1 µm-Ätz- bzw. Abtragerate die Menge an entferntem Kupfer und bei bekanntem Ätzmittel der maximale Ätzmittelverbrauch abgeschätzt werden. Da im Laufe der Leiterplattenherstellung mehrmals Anätzschritte durchgeführt werden, ergeben sich für die einzelnen Leiterplattenarten verschiedene Faktoren, welche die Zahl der durchgeführten Anätzschritte berücksichtigen. Einseitige Leiterplatten erhalten für den oberen Verbrauchswert einen Faktor 1,4, die in der Tenting-Technik hergestellten doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen einen Faktor 2,5 und die im Metallresist-Verfahren hergestellten Außenlagen den Faktor 2,7. Für Multilayer-Innenlagen wird mit einem Faktor 1,4 gerechnet.

### 8.1.1 Die Anätzmittel

Als Anätzmittel kommt neben Natrium- bzw. Ammoniumperoxodisulfat auch Kaliumperoxomonosulfat in Form des Tripelsalzes (*Carosche Säure*) und Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure zum Einsatz. Die abgeschätzten Marktanteile der Anätzmittel sind in Abbildung 16 dargestellt (Klobes 1993). Peroxodisulfate haben hiernach einen Anteil von rund 50 %, gefolgt von Tripelsalz mit etwa 40 %. Die restlichen 10 % entfallen auf Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid.



**Abbildung 16:** Abgeschätzte Marktanteile der Anätz- bzw. Mikroätzmittel 1993 (Quelle: Klobes 1993).

Im folgenden werden die einzelnen Anätz- bzw. Mikroätzmittel näher erläutert und das Mengengerüst aufgestellt.

#### 8.1.1.1 Natriumperoxodisulfat

Von den Peroxodisulfaten dürfte das Natriumperoxodisulfat, NaPS abgekürzt, in der Leiterplattenherstellung das am meisten eingesetzte Mittel sein. Bei der Abschätzung wird der Verbrauch deshalb auf NaPS bezogen. Das Ätzen des Kupfers geschieht im schwefelsauren Medium nach Gleichung 1. Dabei wird in der Lösung Kupfer- und Natriumsulfat gebildet.



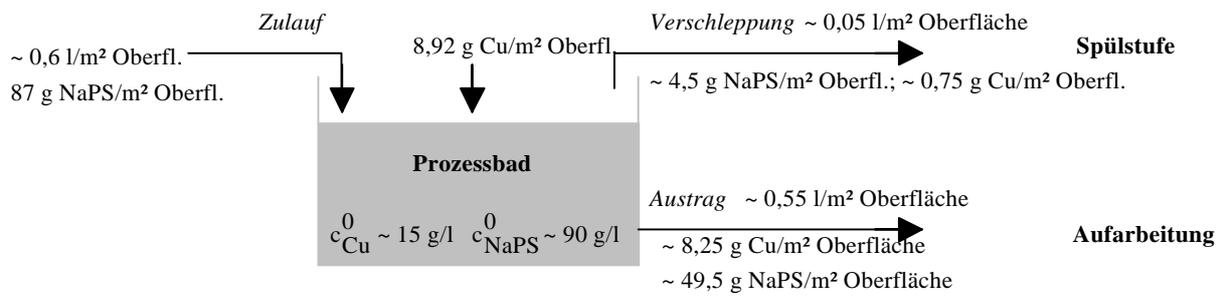
Die Prozeßparameter für das Natriumperoxodisulfat-Bad wie NaPS-Konzentration, pH-Wert, Temperatur sowie zugelassene Kupferkonzentrationen unterscheiden sich von Hersteller zu Hersteller. Desweiteren kann das Anätzen in einem Batch- bzw. in einem kontinuierlichen Ätzbetrieb gefahren werden.

Die Anätzlösungen enthalten im allgemeinen Gehalte um 100 - 180 g NaPS/l und etwa 0,02 l Schwefelsäure/l Badlösung (*Schlamelcher 1994, Hokema 1994*). Während des Anätzprozesses beträgt die Kupferkonzentration im Bad üblicherweise 15 - 20 g/l (*Hokema 1994*). Für manche Prozeßschritte wie z. B. die Durchkontaktierung setzt man auch Mikroätzbäder mit niedrigeren NaPS-Konzentrationen (bis zu etwa 10 g/l) ein. (*Stuckmann 1994, Backasch 1994, Schlamelcher 1994*). Der durchschnittliche, auf alle deutschen Leiterplattenhersteller bezogene NaPS-Konzentrationswert für das Anätzen bzw. Mikroätzen, ist nicht bekannt. Der Wert dürfte 1993 wahrscheinlich etwas unter 100 g NaPS /l gelegen haben (*Schlamelcher 1995, Hokema 1995*).

Wegen der unterschiedlich gehandhabten Prozeßführung der NaPS-Bäder seitens der Hersteller kann eine Abschätzung der verbrauchten Ätzmittelmengen und der entstehenden Ätzmengen nur mit Hilfe einer **Modellrechnung** geschehen. Die meisten NaPS-Ätzprozesse werden vermutlich kontinuierlich betrieben, bei denen die Ätzmittel- wie auch die Kupferkonzentrationen im Bad konstant gehalten werden. Dies hat zur Folge, daß der Verbrauch des Ätzmittel nicht alleine durch den stöchiometrischen Umsatz bestimmt ist, sondern auch durch das Abführen von Ätzlösung (Abschöpfung) aus dem Prozeß wird zusätzlich Ätzmittel verbraucht. Desweiteren haftet an dem Leiterplattenvorprodukt nach dem Rausziehen aus dem Bad ca. 0,1 l Badvolumen/m<sup>2</sup> Leiterplattenzuschnitt als Verschleppung, wodurch ein weiterer Verbrauch resultiert. Der stöchiometrische Verbrauch alleine wäre als absolute Untergrenze des Verbrauchs aufzufassen und ist mit dem effektiven Verbrauch nicht identisch. Der Verbrauch an Ätzmittel setzt sich aus der stöchiometrisch verbrauchten Menge zuzüglich der Menge, welche in dem Verschleppungs- und Abschöpfungsvolumen enthalten ist, zusammen.

Für die Mengenabschätzung wird ein kontinuierlicher Ätzprozeß angenommen, bei dem die Kupferkonzentration im Bad konstant bei 15 g/l und die NaPS-Konzentration auf 90 g/l gehalten wird. Das geätzte Kupfer muß dem Bad in Form eines Überlaufs (Abschöpfungsvolumen) entzogen werden. Dabei entspricht die Kupferkonzentration im Abschöpfungsvolumen der Badkonzentration. Daraus läßt sich die Menge der anfallenden Ätzlösung abschätzen.

Beispielsweise werden in einer Modellrechnung zum Abtragen von ca. 1 µm Kupfer pro m<sup>2</sup> Oberfläche (8,92 g Cu/m<sup>2</sup> Oberfläche) stöchiometrisch etwa 33,4 g NaPS benötigt (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Abgeschätzte Prozeßparameter eines kontinuierlich betriebenen Natriumperoxodisulfat-Bades; bezogen auf eine flächenmäßig vollständige 1 µm-Ätzung für das Beispiel einer Badkonzentration von 90 g NaPS/l; Zulauf-, Verschleppungs- und Austragsmengen bezogen auf 1 Quadratmeter Leiterplatten-Oberfläche.

Unter Annahme eines Verschleppungsvolumens von etwa 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt müssen ca. 0,55 l/m<sup>2</sup> Oberfläche dem Bad als Austrag entzogen werden, damit die Kupferkonzentration im Bad konstant bleibt. Mit dem Austrag gehen dann ca. 8,25 g Kupfer pro Quadratmeter Oberfläche aus dem Prozeß. Nachdosiert müssen zur Volumen- und Konzentrationskonstanz ca. 0,6 l/m<sup>2</sup> Oberfläche und damit etwa 87 g NaPS. In der Praxis enthält der Austrag meist eine niedrigere NaPS-Konzentration als das Bad. Die abgeschätzte Menge an verbrauchtem NaPS stellt einen oberen Verbrauchswert dar.

### 8.1.1.2 Kaliumhydrogenpermonosulfat/Tripelsalz

Neben Peroxodisulfaten können als Ätzmittel auch **Peroxomonosulfate** eingesetzt werden:



Man verwendet das **Kaliumhydrogenperoxomonosulfat** KHSO<sub>5</sub> (Monokaliumsalz der Caroschen Säure), das Bestandteil des handelsüblichen **Tripelsalzes** (2 KHSO<sub>5</sub> × KHSO<sub>4</sub> × K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Molekulargewicht: 614 g/mol) ist, bestehend aus ca. 45 % Kaliumhydrogenperoxomonosulfat KHSO<sub>5</sub>, ca. 25 % Kaliumhydrogensulfat KHSO<sub>4</sub> und ca. 30 % Kaliumsulfat K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Das Anätzen dürfte überwiegend im Batch-Prozeß betrieben werden, d. h. in einem diskontinuierlichen Verfahren (Rulach 1993). Die Stabilität der wäßrigen Ätzlösung hängt von deren Konzentration, der Temperatur und dem pH-Wert der Lösung ab, was den Verbrauch beeinflusst. Ein realistischer Wert dürfte ein durch Zersetzung des Tripelsalzes bedingter etwa 20 % höherer Verbrauch sein. Empfohlene Konzentrationen sind z. B. 100 g Tripelsalz/l bei Zusatz von ca. 15 - 20 g Schwefelsäure/l (Degussa 1994). Die Kupferaufnahme beträgt ca. 15 - 18 g/l.

### 8.1.1.3 Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure

In geringerem Umfang werden die Leiterplatten auch mit **Wasserstoff/Schwefelsäure** angeätzt. Für 1993 wird der Marktanteil der Wasserstoff/Schwefelsäure-Ätzen auf ca. 10 % geschätzt (Klobes 1993). Übliche Wasserstoffperoxid- und Schwefelsäuregehalte in den Ätzlösungen sind z. B. ca. 10 - 100 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 70 - 190 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HdL 1991). Für die Kupferkonzentration werden ca. 20 g/l angegeben (Weis 1990, Hokema 1994, Dietz 1995). Reaktionsgleichung 3 verdeutlicht den Ätzvorgang.



Für das Ätzen von 1 kg Kupfer werden stöchiometrisch 1,54 kg Schwefelsäure und 0,54 kg Wasserstoffperoxid benötigt (Schlitter 1988). Der Gesamtverbrauch an Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure beruht auf diesen stöchiometrischen Angaben. Die Altätzmenge kann bei bekannter abzuätzender Gesamtkupfermenge bei Annahme einer Beladung von etwa 20 g Cu/l abgeschätzt werden.

### 8.1.2 Mengengerüst

Mit den oben aufgeführten Angaben zu den einzelnen Ätzmitteln kann eine Abschätzung der insgesamt abgetragenen Kupfermenge und der Verbräuche an Ätzmitteln für die Gesamtproduktion durchgeführt werden. In Tabelle 7 sind für die einzelnen Leiterplattenarten die berechneten Mengen aufgeführt

	<i>ELP</i>	<i>DLP</i>	<i>ML</i>	<i>Gesamt</i>
<i>gesamt abgetragenes Kupfer [t]</i>	<i>ca. 13</i>	<i>ca. 110</i>	<i>ca. 140</i>	<i>ca. 260</i>
<i>davon chemisch [t]</i>	<i>&lt; 13</i>	<i>55 - 110</i>	<i>55 - 140</i>	<i>ca. 110 - 260</i>
<i>Natriumperoxodisulfat [t]</i>	<i>60</i>	<i>260 - 510</i>	<i>260 - 670</i>	<i>ca.:530 - 1.300</i>
<i>Tripelsalz [t]</i>	<i>&lt; 46</i>	<i>160 - 330</i>	<i>170 - 400</i>	<i>ca. 330 - 780</i>
<i>Wasserstoffperoxid [t]</i>	<i>1</i>	<i>3 - 6</i>	<i>3 - 8</i>	<i>6 - 14</i>
<i>Schwefelsäure [t]</i>	<i>&lt; 30</i>	<i>110 - 220</i>	<i>110-270</i>	<i>ca. 210 - 520</i>
<i>Altätzen gesamt [m<sup>3</sup>]</i>	<i>&lt; 700</i>	<i>3.400 - 6.800</i>	<i>3.400 - 8.400</i>	<i>6.800 - 15.900</i>

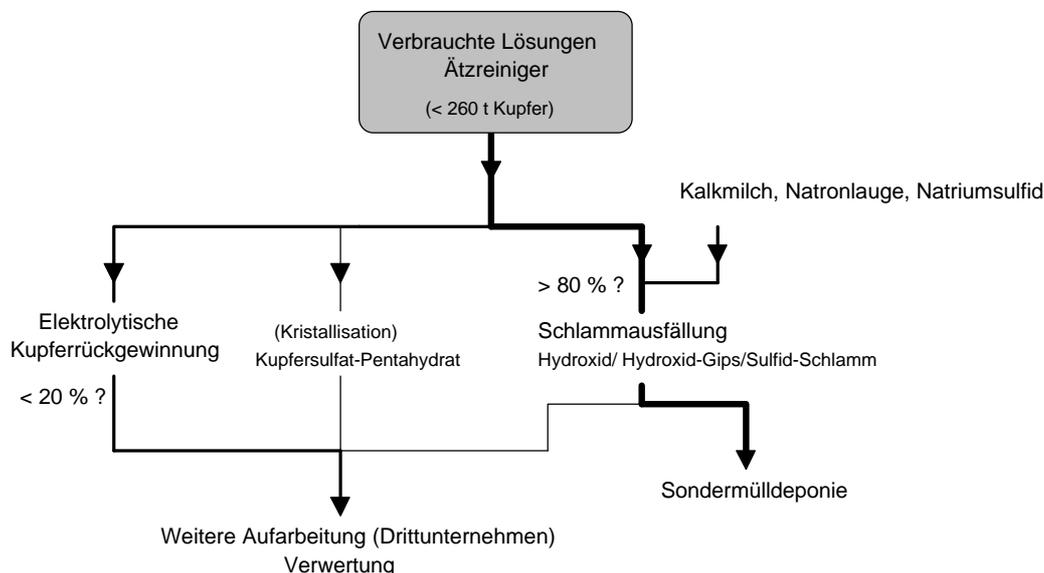
**Tabelle 7:** Abgeschätzte Mengen an abgetragenen Kupfer, an verbrauchten Ätzmitteln, Schwefelsäure, an anfallenden Altätzen in den Vorreinigungsschritten (Anätzen und mechanische Reinigungsverfahren) für die Leiterplattenproduktion 1993 in Deutschland, (bezogen auf eine mittlere Abtragerate von 1 µm Kupfer pro Reinigungsschritt  
*ELP: Einseitige Leiterplatten; DLP: Doppelseitige Leiterplatten; ML: Multilayer.*

### 8.1.3 Aufarbeitung von Altätzen

Für die Aufarbeitung der kupferhaltigen Altätzen existieren *chemische* und *physikalische* Behandlungsmöglichkeiten. In Abbildung 18 sind die wichtigsten Verfahren dargestellt.

Das Kupfer kann durch Zugabe von Natronlauge bzw. Kalkmilch als *Hydroxidschlamm* ausgefällt werden und - abhängig vom Grad der Verunreinigung - entweder als Sondermüll entsorgt oder von einem Drittunternehmen aufgearbeitet werden. Dabei dürfte Kalkmilch das am meisten eingesetzte Fällungsmittel darstellen. In diesem Falle fällt ein Schlamm an, der neben dem Metallhydroxid auch Gips enthält. Daneben wird das Kupfer auch in Form von *Sulfidschlamm* abgetrennt. Der Anteil des Kupfers, welcher 1993 als Kupferhydroxid gefällt wurde, ist derzeit nicht bekannt.

Nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VdL hatte die Abwasserbehandlung bei Altätzen zwecks Anreicherung des Kupfers im Schlamm bei den Behandlungsverfahren der freien Leiterplattenhersteller einen Anteil von etwa 80 % (Dietz 1995). Für die In-house-Hersteller wird in erster Näherung ein ähnlicher Anteil angenommen, da sich die Behandlungstechniken von Abfällen der freien Leiterplattenhersteller von den In-house-Unternehmen nicht unterscheiden dürften. Die Zuführung des angefallenen Schlammes zu einem Verwerter wird als sehr gering eingeschätzt.



**Abbildung 18:** Aufarbeitung der verbrauchten Ätzlösungen aus den Mikro- bzw. Anätzschritten.

Neben der Abtrennung des Kupfers als Hydroxid- bzw. Sulfidschlamm kann das Kupfer auch *elektrolytisch* rückgewonnen werden. Es wird vermutet, daß 1993 ca. 20 % des Kupfers aus den Mikro- bzw. Anätzprozessen elektrolytisch aufgearbeitet worden ist (Dietz 1995). Elektrolytische Verfahren dürften überwiegend nur von einigen größeren Leiterplattenunternehmen

durchgeführt worden sein. Allerdings kann nach Auskunft von Leiterplattenherstellern das wiedergewonnene Kupfer aus Qualitätsgründen nicht in den Leiterplattenproduktionsprozeß zurückgeführt werden, sondern wird durch Drittunternehmen weiterverarbeitet bzw. einem Schrotthändler zugeführt (Schlamecher 1994, Streup 1994, Dietz 1995).

In der konventionellen Aufarbeitung der Persulfat-Ätzlösung muß das Persulfat durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels, z. B. Bisulfit, zum Sulfat reduziert werden, bevor ein Teil des Kupfers *elektrolytisch* zurückgewonnen werden kann. Dadurch fallen kupferhaltige Schlämme an, die als Sondermüll entsorgt werden müssen (Anonym 1992 i). Für die regenerierte Lösung muß frisches Natriumperoxodisulfat zugesetzt werden.

*Physikalisch-chemische Recyclingverfahren* benötigen zur Reduktion des Persulfats kein chemisches Reduktionsmittel mehr. Die anfallenden Mengen an kupferhaltigem Schlamm können dadurch deutlich verringert werden. Die verbrauchte Ätzlösung wird elektrolytisch in speziellen Rollschichtkathoden entkupfert und das restliche Peroxodisulfat zum Sulfat reduziert. In einem zweiten unabhängigen elektrolytischen Teilprozeß kann das Sulfat anodisch zum Peroxodisulfat zurückoxidiert werden, das als regeneriertes Ätzmedium dem Ätzprozeß wieder zugeführt werden kann. Allerdings verbleibt das Problem der Qualität des gewonnenen Kupfermetalls, das in den Leiterplattenproduktionsprozeß nicht wieder eingesetzt werden kann.

Es existiert noch ein weitere Möglichkeit der Aufarbeitung von Altätzen, bei dem das Kupfer durch Kristallisation von *Kupfersulfat-Pentahydrat* ( $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ) nach Abkühlen der Ätzlösung abgetrennt werden kann. Dies wird vor allem bei Wasserstoffperoxid-/Schwefelsäure-Ätzen durchgeführt. Der Anteil dieses Verfahrens an den Aufarbeitungsmöglichkeiten von Altätzen ist nicht bekannt. Er dürfte relativ klein gewesen sein.

## 8.2 Leiterbild erstellen

Das Leiterbild wird mit Hilfe eines *organischen Resistsystems* erzeugt. Die *Strukturierung* des Resists erfolgt mit dem *Siebdruck-Verfahren* und der *Lithographie*. Das Leiterbild gilt als *Positiv* erstellt, wenn die Leiterzüge ausgebildet sind, dagegen als *Negativ* im Falle der Ausbildung der restlichen Abdeckung. Das Leiterbild als Positiv dient als Ätzmaske (*Resist*) und schützt das darunterliegende Kupfer vor den Ätzchemikalien. Im negativen Prozeß ist das Leiterbild frei und kann modifiziert werden. Man unterscheidet je nach Anwendungsgebiet *ätzresistente Resiste*, die als Ätzschutz (Ätzresist) die Leiterzüge abdecken und *galvano-resistente Resiste*, die bei der galvanischen Verstärkung der Kupferleiterzüge die restliche Abdeckung schützen (Galvanoresist).

Die Resistssysteme werden auf dem Markt als **Siebdrucklacke**, als **Flüssigresist** und in fester Form als sogenannte **Trockenfilme** angeboten. Die 1993 am meisten eingesetzten Resiste waren Trockenfilme (Peters 1994).

### 8.2.1 Siebdrucklacke

Der **Siebdruck** ist das älteste und auch wirtschaftlichste Verfahren zur Herstellung von gedruckten Schaltungen. Es wird vor allem bei einfacheren Leiterplatten eingesetzt. Bei geringen Leiterbahnbreiten und -abständen kann das Leiterbild **direkt** auf das kupferkaschierte Basismaterial übertragen werden. Die Druckfarben befinden sich auf einem Sieb und werden durch die Öffnungen des Siebgewebes mittels eines elastischen Rakels übertragen. Das Sieb ist entsprechend dem Leiterbild strukturiert. In der Auflösung ist das konventionelle Verfahren begrenzt. Die Auflösungsgrenze beträgt bei Verwendung konventioneller Lacke meist um 200 - 300  $\mu\text{m}$ . In den letzten Jahren konnten die Druckträger für den Siebdruck, die Schichtmittel und Lacke verbessert werden, so daß Strukturen um 100  $\mu\text{m}$  Auflösung technisch realisierbar sind (Anonym 1992 j).

Im Siebdruck können ätzresistente oder galvanobeständige Farben eingesetzt werden. Die Siebdruckfarben sind entweder lösemittelhaltige Systeme, die sich durch einen Trocknungsprozeß auf der Leiterplatte verfestigen oder lösungsmittelarme Systeme, die durch UV-Licht fotochemisch härten (sogenannte UV-härtende Lacke). Die **physikalisch trocknenden Farben** enthalten einen Festkörpergehalt um 70 - 80 % (Peters 1994). Für ein Leiterbild mit 40 % Strukturierung der Leiterplattenoberfläche dürften um 12 - 16 g Lack/m<sup>2</sup> Oberfläche benötigt werden. Der Verbrauch kann aus dem Verbrauch fotosensitiver Siebdrucklacke abgeschätzt werden. Beim Trocknen verdunsten ca. 2,5 - 3 g Lösemittel/m<sup>2</sup> Oberfläche, wodurch ca. 10 - 13 g Resist/m<sup>2</sup> Oberfläche mit einer Trockenschichtdicke um 12  $\mu\text{m}$  verbleiben dürften.

**UV-härtende Siebdrucklacke** sind im Prinzip lösemittelfrei, enthalten aber zur Viskositätseinstellung sogenannte "reaktive Verdüner", welche reagierende Monomere darstellen. UV-härtende Lacke verwendet man vor allem bei der Herstellung nicht-durchkontaktierter Schaltungen wie einseitige Leiterplatten (Peters 1995, Kahnert 1995).

Für die **Feinleitertechnik** verwendet man im Siebdruck-Verfahren **fotosensitive Siebdrucklacke**, welche eigentlich den **Flüssigresists** zugeordnet werden, da sie diesen chemisch gleichen und nur aufgrund der unterschiedlichen Applikationsart höhere Festkörpergehalte aufweisen. Sie werden deshalb bei den Flüssigresists erläutert.

### 8.2.2 Flüssigresists

Höhere Anforderungen an den Schaltungsdruck, wie die Feinleitertechnik, lassen sich mit lithographischen Verfahren unter Verwendung von Fotoresists realisieren. Die flüssigen

Fotoresists (*Flüssigresists*) werden bevorzugt nach dem Siebdruck- bzw. dem Walzlackierverfahren auf das Leiterplattenvorprodukt aufgebracht. Daneben existiert auch das Vorhanggießverfahren, das beim Leiterbildaufbau eine geringere Bedeutung hat.

Die Erzeugung der Resistmaske gliedert sich bei den Naßlackierprozessen in mehrere Prozessschritte:

- Vorreinigen
- Flüssigresist auftragen (z. B. Siebdruck bzw. Walzlackier-Verfahren)
- Trocknen
- Belichten
- Entwickeln

Eine intensive *Vorreinigung* des kupferkaschierten Basismaterials ist notwendig, um eine gute Haftung des Fotolackes zu gewährleisten. Dies wird durch *Anätzen* bzw. *mechanische Reinigungsverfahren* vorgenommen. Im nächsten Arbeitsschritt trägt man einen lichtempfindlichen Lack nach den verschiedenen Applikationsmethoden auf das Leiterplattenvorprodukt auf. Im folgenden Trocknungsschritt wird das Lösemittel entfernt. Anschließend belichtet man den Resist entsprechend der gewünschten Leiterbildstruktur. Dabei wird das Leiterbild direkt in dem fotografischen Prozeß von einer Fotovorlage übertragen. Die belichteten Stellen verändern sich chemisch. In welcher Weise sich die belichteten Stellen chemisch verändern, hängt von der Art des eingesetzten Resists ab.

Man unterscheidet hier *Positiv-* und *Negativ-Resistsysteme*. *Positiv-Resiste* bestehen meist aus Diazoketon-Derivaten, die sich bei Belichtung in wasserlösliche Carboxyl-Derivate umwandeln. Die belichteten Stellen lassen sich somit beim Entwickeln ablösen. Im Gegensatz dazu polymerisiert ein *Negativ-Resist* an den belichteten Stellen und wird dadurch unlöslich. Hier werden die unbelichteten Bereiche beim Entwickeln entfernt. Nach der Entwicklung verbleibt dann eine strukturierte Maske auf der Leiterplatte.

*Fotosensitive Siebdrucklacke* müssen wie die Flüssigresiste und Trockenfilme *ganzflächig* aufgebracht werden. Es werden in erster Näherung um 30 - 40 g fotosensitiver Siebdrucklack/m<sup>2</sup> Oberfläche ganzflächig aufgetragen (*Peters 1994*). Diese Lacke haben im allgemeinen einen Festkörpergehalt um 70 %. Beim Trocknen werden etwa 6 - 8 g Lösemittel/m<sup>2</sup> Oberfläche abgegeben, wodurch ca. 24 - 32 g Resist/m<sup>2</sup> Oberfläche mit einer Trockenschichtdicke von etwa 12 µm verbleiben. Nach dem Belichten folgt der Entwicklungsschritt.

Bei den Flüssigresisten ist das *Walzlackierverfahren* (Roller coating) die bevorzugte Applikation (*Dietrich 1995*). Hier werden Leiterplattenvorprodukte durch eine Doppelwalze trans-

portiert, wobei eine der Walzen (rillierte Oberfläche) kontinuierlich mit Lack benetzt wird und auf diese Weise eine bestimmte Lackmenge auf die Leiterplattenvorprodukte aufgebracht werden kann. In erster Näherung werden im Walzlackierverfahren etwa 20 - 25 g Flüssigresist/m<sup>2</sup> Oberfläche aufgetragen (Peters 1994). Der Lösemittelanteil der Lacke liegt bei ca. 50 %. Beim anschließenden Trocknen verdunsten ca. 10 - 12 g Lösemittel/m<sup>2</sup> Oberfläche, während etwa die gleiche Menge Resist auf dem Leiterplattenvorprodukt verbleibt. Typische Lackschichtdicken sind etwa 10 - 15 µm (Hultsch 1990, Peters 1994).

Noch dünnere und gleichmäßig starke Resistschichten, wie sie in der Feinleitertechnik benötigt werden, lassen sich mit **elektrophoretischer Fotoresist-Abscheidung** realisieren. Hierbei werden die Resiste aus einer wäßrigen Emulsion durch Wanderung elektrisch geladener Resistmizellen elektrochemisch aufgebracht. Mit diesem Verfahren gelingt es, sehr dünne, gleichmäßige Schichten von Maskenmaterial aufzubauen, die Grundvoraussetzung feinsten Leiterbahnen sind. In der Bundesrepublik Deutschland findet dieses Verfahren im Gegensatz zu Japan noch wenig Anwendung.

Je nach Lösemittelsystem unterliegen die Flüssigresiste der Gefahrstoffverordnung, der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten sowie den technischen Regeln für brennbare Flüssigkeiten. Ein Teil des Lösemittels verdunstet beim Trocknungsprozeß und muß in einer Abluftanlage entfernt werden. Dazu eignet sich z. B. eine katalytische Verbrennung (Anonym 1992 c).

Der Trend ging in den letzten Jahren in Richtung lösemittelärmere Systeme. Nach einer Abschätzung für 1990 konnte der Lösemittelgehalt der Schaltungslacke um 30 % gesenkt werden (Peters 1992).

### 8.2.3 Trockenfilmresiste

Die **Trockenfilm-Systeme** bestehen im allgemeinen zu 60 - 70 % aus einem Bindemittel, zu 25 - 35 % aus Monomeren und zu 5 - 10 % aus Fotoinitiatoren (Anonym 1991 b). Sie sind sogenannte Drei-Schicht-Systeme, bei denen die erste Schicht aus einer Polyesterfolie als Trägermaterial besteht. Die zweite Schicht enthält den Foto-Initiator, die Monomere und das polymere Filmbindemittel. Die beiden letzteren werden auf der Basis von Oligohydroxi- und Oligoamino-Derivaten von Acrylat und Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid hergestellt. Zusätzlich enthält die zweite Schicht noch Additive. Als Vernetzer werden u. a. partiell cyclisiertes Polyisopren und Diazide eingesetzt. Die Haftvermittlung zur Metallschicht geschieht über schwefel- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen wie Thiolen und Amine. Die dritte Schicht aus einem Polyolefin dient als Schutzfolie (Seraphim et al 1989 b). Trockenfilme müssen zur Anwendung auf die Kupferoberfläche auflaminiert werden.

Schematisch gliedern sich die Prozeßschritte bei der Verwendung von Trockenfilmen wie folgt:

- Kupferkaschiertes Basismaterial vorreinigen
- Trockenfilm auflaminieren
- Belichten
- Schutzfolie entfernen

Um eine gute Haftung des Trockenfilms zu gewährleisten, muß die Oberfläche des kupferkaschierten Basismaterials vorgereinigt werden. Die Laminierung des Trockenfilms geschieht unter Druck und bei erhöhter Temperatur. Im Laminator wird kurz vor dem Verpressen die untere Polyolefinfolie abgezogen. Die Belichtung des Films erfolgt durch die Polyester-Schutzfolie, welche erst vor dem Entwickeln entfernt wird.

Die Trockenfilme sind meist Negativ-Resiste, die sowohl als Ätzschutz als auch als galvanobeständiger Resist verwendet werden können. Die Filme haben je nach Anwendung eine Nenndicke von 15 - 50  $\mu\text{m}$  (*Regenauer 1988 b, Hultsch 1990*). Im Jahre 1993 wurden für die Außenlagenherstellung von durchkontaktierten Leiterplatten fast ausschließlich 35 - 38  $\mu\text{m}$  dicke Resiste eingesetzt (*Matthews 1995*). Für die Innenlagenherstellung kamen neben den gleichen Resisten zu etwa 20 % auch 32  $\mu\text{m}$  dicke Trockenfilme zum Einsatz (*Matthews 1995*).

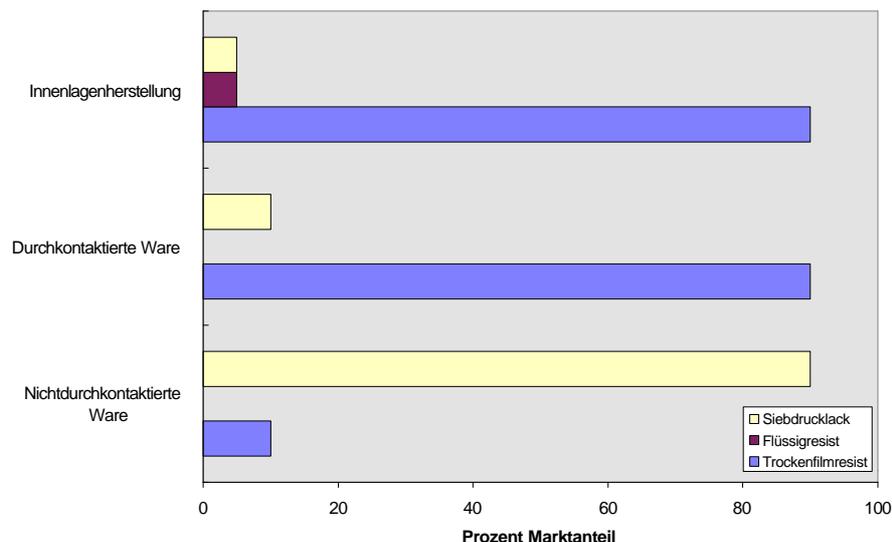
Etwa 42 g Resist/ $\text{m}^2$  werden bei Verwendung eines üblichen 38  $\mu\text{m}$ - Resists auf das Leiterplattenvorprodukt aufgebracht (*Leudolph 1988, Collenbusch 1995*). Für die Abschätzung der Mengen wird angenommen, daß alle verwendeten Trockenfilme in erster Näherung einen Dichtewert von etwa 1,1  $\text{g}/\text{cm}^3$  haben. Auf diese Weise lassen sich die benötigten Mengen aller Trockenresiste abschätzen.

#### **8.2.4 Mengengerüst zum Leiterbildresist**

Für die Strukturierung der Schaltungen werden Siebdrucklacke, Flüssig- und Trockenresiste eingesetzt. Die jeweiligen abgeschätzten Marktanteile dieser Resiste für das Jahr 1993 sind in Abbildung 19 dargestellt (*Peters 1994*).

Zum Erstellen des Leiterbilds wurden danach bei nichtdurchkontaktierten Leiterplatten fast ausschließlich (ca. 90 %) Siebdrucklacke verwendet (*Peters 1994*). Nur im geringen Umfang (ca. 10 %) kamen Trockenresiste zum Einsatz. Dagegen hatten Trockenfilme bei durchkontaktierten Schaltungen (Außenlagen) etwa 90 % Marktanteil. Der Anteil der Flüssigresisten nahm wahrscheinlich nicht einmal 1 % ein. Die restlichen 10 % wurden mit Siebdrucklacken hergestellt. In der Multilayerinnenlagenfertigung verwendete man zu mehr als 90 %

Trockenfilmresiste. Flüssigresiste und Siebdrucklacke hatten jeweils einen Marktanteil von weniger als 5%.



**Abbildung 19:** Abgeschätzter Resistmarkt 1993 in Deutschland für die Leiterbilderstellung (Quelle: Peters 1994).

Für die Abschätzung der verbrauchten Mengen an Leiterbildresisten wird diese Marktanalyse zugrunde gelegt. Dabei beziehen sich die errechneten Mengen der im Siebdruckverfahren hergestellten einseitigen Leiterplatten auf die Verwendung UV-härtender Lacke, d. h. lösemittelfreier Lacke. Tabelle 8 enthält die abgeschätzten Mengen an eingesetzten Lacken/Resisten, Resist-Feststoffmengen und Lösemittelabgaben beim Trocknen der Lacke.

	ELP	DLP	ML	Gesamt
Siebdrucklack/Flüssigresist [t]	15	10	17	ca. 40
Lösemittelabgabe [t]	< 1	2	6	ca. 8
Trockenfilmresist [t]	4	170	300	ca. 470
Resist-Feststoffmenge [t]	20	170	320	ca. 510

**Tabelle 8:** Abgeschätzte Mengen an verbrauchten Leiterbildresisten (Siebdrucklack/Flüssigresist, Trockenfilm) sowie an gesamten Resistfeststoffen und an Lösemittelabgaben, bezogen auf die Herstellung bei der Leiterplattenproduktion 1993. ELP: Einseitige Leiterplatten; DLP: Doppelseitige Leiterplatten, ML: Multilayer

Wie in Abbildung 19 dargestellt, hatten Flüssiglacke im Jahre 1993 keinen nennenswerten Marktanteil und trugen somit auch kaum zu den Stoffflüssen bei. Allerdings werden diese Lacksysteme nach Einschätzung eines Resistherstellers zukünftig an Bedeutung gewinnen.

### 8.2.5 Leiterbildresist entwickeln und strippen

Zur Erzeugung der Resistmaske müssen nach dem Belichten die entwickelbaren Stellen des Fotoresists mit einem geeigneten Lösemittel entfernt werden. Bis Ende 1992 existierten 2 Arten von Resistsystemen: alkalisch-wässrig verarbeitbare und die FCKW verarbeitbaren Resiste. In den meisten Unternehmen wurden FCKW verarbeitbare Resiste unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan als Entwickler eingesetzt, da gewisse Anforderungen an die Leiterbildstruktur mit halogenkohlenwasserstoffentwickelbaren Resisten besser erfüllt werden konnten. Die lösemittelhaltige Abluft aus den Verarbeitungsanlagen wurde in der Vergangenheit oft ins Freie geblasen. Seit dem 1.1.93 ist 1,1,1-Trichlorethan nach der novellierten 2. Verordnung zum Bundesimmissionsschutzgesetz, die am 1.3.91 in Kraft getreten ist, als Entwickler nicht mehr erlaubt. Die Hersteller mußten somit auf alkalisch-wässrige Systeme mit Natriumcarbonatlösungen als Entwickler umstellen.

Die lösemittelhaltigen Entwickler hatten bei geschlossener Anlagenführung den Vorteil, den Entwickler recyceln zu können. Das Lösemittel konnte durch Destillation aus den verbrauchten Entwicklerlösungen zurückgewonnen werden. Zurück blieb ein zähflüssiger Rückstand, der allerdings als Sondermüll entsorgt werden mußte. Beim Einsatz halogenkohlenwasserstoffhaltiger Entwickler entstanden bei der Desorption von beladenen Aktivkohlefiltern aus den Abluftreinigungsanlagen mit Wasserdampf lösemittelbelastete Abwässer. Durch Anhang 40 der Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwässer in Gewässer vom 8.9.89 wird die Behandlung der Abwässer nach dem Stand der Technik gefordert. Um bei der Abwasserbehandlung auf eine geforderte Konzentration von 0,1 mg LHKW/l zu kommen, wurden neben Strippanlagen z. B. noch Aktivkohlefilter verwendet (*Dietz 1992 b*).

Die Fotoresiste wurden bis Ende 1993 vollständig auf wässrig-alkalische entwickelbare Systeme umgestellt (*Anschütz 1993, Anonym 1990 b*). Als Entwicklerlösungen kommen meist Natriumcarbonatlösungen zum Einsatz. Die Sodalösung beläd sich mit Resist, was zu hohen chemischen Sauerstoffbedarfswerten in den verbrauchten Entwicklerlösungen führt. Diese können CSB-Werte bis zu 20.000 mg O<sub>2</sub>/l haben. Diese hohen CSB-Werte bereiten bei der Abwasserbehandlung Schwierigkeiten. Es findet bei den wässrig alkalischen Entwicklungsverfahren kein Recycling von Entwicklermedien statt (*Dietz 1992 b, Dietz 1995*). Die bisherigen Verfahren und die hohen Qualitätsansprüche an die Fertigungsverfahren scheinen die Recyclingmöglichkeiten zu begrenzen. Die wässrig-alkalischen Entwicklerlösungen belasten die Abwässer im stärkeren Maße als die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (Tabelle 9).

	<i>Entwickler/Strippermedium</i>	<i>Umweltprobleme</i>
<i>Resist</i>	<i>Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe</i>	<i>Emissionen</i> <i>wenig belastete Abwässer</i> <i>Abfallentsorgung</i>
	<i>alkalisch-wäßrige Lösung</i>	<i>stark organisch belastete Abwässer</i>

**Tabelle 9:** Entwickler/Strippermedien für Fotoresiste und die entstehenden Umweltprobleme.

Wird die Leiterbildmaske für den weiteren Fertigungsverlauf nicht mehr benötigt, so entfernt man die Resistmaske mit Hilfe eines geeigneten Ablösemittels. Diese Medien werden Stripper genannt. Bis 1992 gab es je nach Resistart halogenkohlenwasserstoffhaltige oder alkalisch wäßrige Stripper-Systeme. Bei den Halogenkohlenwasserstoffen setzte man bevorzugt Methylchlorid ein (*Dietz 1992 b*). Nach dem Strippvorgang wurde das mit Resist beladene Methylchlorid durch Einsatz von Verdampfern destillativ zurückgewonnen. Der Resist verblieb als zähfließendes Produkt im Destillationssumpf und mußte als Sondermüll entsorgt werden.

Der alkalisch-wäßrige Stripper besteht aus einer Kalium- bzw. Natriumhydroxidlösung. Der Resist wird im Gegensatz zum Entwicklungsvorgang nicht gelöst, sondern nur von der Leiterplatte abgelöst. Nach einem Quellvorgang läßt sich der Resist leicht in Bruchstücke zerteilen und unter Sprühdruk ablösen. Die Stripperlösungen werden zusammen mit den Entwicklerlösungen zur Resistabtrennung aufgearbeitet. Die Maßnahmen zur Abwasserbehandlung werden im *Abschnitt 8.2.5.2* erläutert.

### **8.2.5.1 Mengengerüst Fotoresist entwickeln und stripfen**

Die Leiterbahnstrukturen nehmen bei Leiterplatten im Regelfall eine Fläche von 30 - 40 % ein, in Ausnahmefällen auch über 50 % der Fläche (*Leudolph 1988, Schlamelcher 1994, Hokema 1994, Streup 1995*). Für die Abschätzung der verbrauchten Mengen an Entwickler- und Stripperlösungen wird eine **40%ige Strukturierung der Leiterplattenoberflächen** angenommen. Wird das Leiterbild als Positiv erstellt, müssen nach dem Auftragen des Ätzresists und dem Belichten die Oberflächen zu 60 % entwickelt und zu 40 % gestrippt werden. Beim Negativ-Druck mit einem Galvanoresist liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Ein 38 µm Resist hat eine Masse von ca. 42 g/m<sup>2</sup> Resist, woraus sich eine Dichte der Trockenresiste von ca. 1,1 g cm<sup>-3</sup> ergibt (*Leudolph 1988, Collenbusch 1995*). Aus dieser Angabe kann die Masse der Filme mit anderen Nenndicken abgeschätzt werden. Der Resist wird überwiegend mit einer 1%igen Natriumcarbonatlösung entwickelt und mit einer 2 - 3%igen Kalium- bzw. Natriumhydroxidlösung gestrippt.

Zur Abschätzung der anfallenden Abwassermengen beim Entwickeln bzw. Strippen werden Angaben zu den Resistbeladungen in den Entwickler- und Stripperlösungen benötigt. In der Literatur werden für den Resistanteil in verbrauchtem Entwickler 5 - 10 g Resist/l Lösung angegeben (*Regenauer 1988, Süßmuth 1989*). Die Fa. Morton gibt z. B. in ihren Datenblättern für einen 38 µm-Resist für die maximale Resistbeladung 0,15 m<sup>2</sup> Resist/l Entwickler an (*Morton 1995*). Dies entspricht ca. 6 g Resist/l. Bei den Stripperlösungen hängt die Resistbeladung von dem verwendeten Strippermedium ab. Für die überwiegend eingesetzten Alkali-Stripper werden in der Literatur 5 - 12 g Resist/l angegeben. Im Mittel kann eine Badbeladung von ca. 0,2 m<sup>2</sup> Resist/l angenommen werden (*Preis 1995*). Dies entspricht etwa 8 g Resist/l. Daneben kommen auch Stripper zum Einsatz, die eine wesentlich höhere Badbeladung ermöglichen. In dieser Studie wurde für die Mengenermittlung der verbrauchten Entwickler- bzw. Stripperlösungen eine Beladung von 6 g Resist/l Entwickler bzw. 8 g Resist/l Stripper zugrundegelegt.

Desweiteren werden den Entwicklern und Strippern Entschäumer zugefügt. Regenauer gibt 1 - 3 g Entschäumer/l Entwickler bzw. Stripper an (*Regenauer 1989*). Die Entschäumer dürften meist aus Polyalkoholen bestehen.

Die alkalischen Entwickler- und Stripperlösungen greifen die Metalloberflächen an. So enthalten die verbrauchten Entwickler bis zu 3 mg Kupfer/l (*Regenauer 1988, Regenauer 1989, Dietz 1995*). Der Kupfergehalt in den verbrauchten Stripperlösungen hängt von den verwendeten Strippern ab. In den überwiegend eingesetzten Alkali-Strippern werden bis zu 5 mg Kupfer/l gefunden. Daneben verwendet man auch aminhaltige Stripper, in denen sich nach dem Strippen bis zu 30 mg Kupfer/l befinden können (*Dietz 1995*). Alkali-Stripper können im Metallresist-Verfahren bis zu 60 mg Zinn/l und bis zu 20 mg Blei/l aufnehmen. Aus diesem Grund verwenden manche Leiterplattenhersteller die aminhaltigen Stripper, welche Zinn und Blei weniger angreifen. Zwar reduziert man aufgrund der niedrigen Basizität dieser **organischen Amine** die Metallfracht in den verbrauchten Lösungen und damit den Behandlungsaufwand zur Abtrennung der Metalle, auf der anderen Seite wird dies aber mit einem höheren CSB-Wert des Abwassers erkauft (*Schlammelcher 1995*).

Die Tabelle 10 enthält abgeschätzte Mengenangaben zu den benötigten Entwickler- und Stripperlösungen bezogen auf 1 m<sup>2</sup> Leiterplattenoberfläche (40 % Leiterbildstrukturierung) bei Verwendung eines 38 µm-Trockenfilms im Negativ-Fotodruck. Der Verbrauch an Spülwasser ist nicht berücksichtigt.

<i>Entwickeln</i> (40 % der Fläche: 16,8 g Resist/m <sup>2</sup> O)	2,8 l Entwickler/m <sup>2</sup> O 28 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> O < 8,4 mg Cu*/m <sup>2</sup> O
<i>Strippen:</i> (60 % der Fläche: 25,2 g Resist/m <sup>2</sup> O)	3,2 l Stripper/m <sup>2</sup> O 63 g KOH/m <sup>2</sup> O < 16 mg Cu*/m <sup>2</sup> O < 63 mg Pb*/m <sup>2</sup> O < 190 mg Sn*/m <sup>2</sup> O

**Tabelle 10:** Abgeschätzte Mengen von verbrauchten Entwickler- und Stripperlösungen bzw. eingesetzten Hilfsstoffen bei den Prozessschritten "Leiterbild erstellen" und "Resist strippen" bezogen auf 1 m<sup>2</sup> Oberfläche (40 % Strukturierung) bei Verwendung eines 38 µm-Trockenfilmresists im Negativ-Fotodruck. O: Oberfläche. \*: Metallfracht in Lösung pro m<sup>2</sup> Oberfläche.

Im Vergleich zu den herkömmlichen Trockenresisten dürfte der Einsatz von Flüssigresisten wegen der geringeren verarbeiteten Resistmenge einen niedrigeren Verbrauch an Entwickler- und Stripperlösungen hervorrufen.

Aus der abgeschätzten Gesamtmenge an verbrauchtem Resist für die Produktion von 4,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten können die Mengen an benötigten Entwickler- bzw. Stripperlösungen und an verbrauchten Einsatzstoffen für die einzelnen Leiterplattenarten abgeschätzt werden. Es ergeben sich die in Tabelle 11 aufgeführten Schätzwerte.

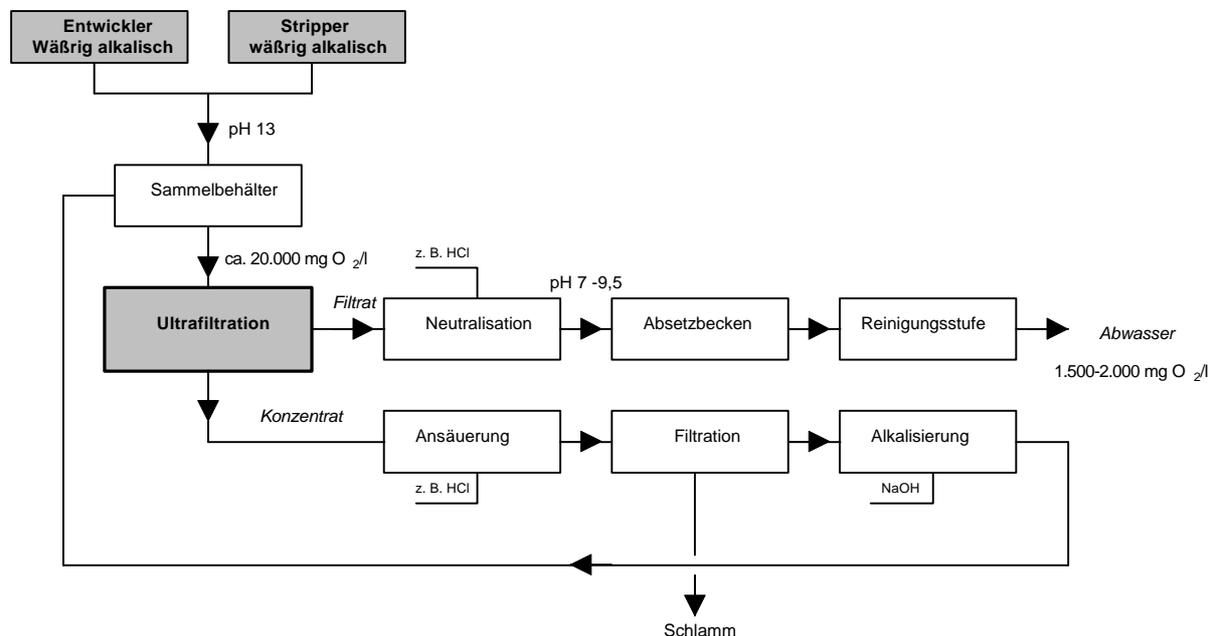
	<i>ELP</i>	<i>DLP</i>	<i>ML</i>	<i>Gesamt</i>
Entwickler [m <sup>3</sup> ]	400	12.000	28.000	ca. 40.000
Natriumcarbonat [t]	4	120	280	ca. 400
Cu im Entwickler [kg]	1	40	80	ca. 120
Stripperlösung [m <sup>3</sup> ]	2.000	13.000	19.000	ca. 34.000
Kaliumhydroxid [t]	40	250	370	ca. 660
Cu im Stripper [kg]	10	70	90	ca. 170
Pb im Stripper [kg]	-	< 120	< 70	< 190
Sn im Stripper [kg]	-	< 660	< 390	< 1.000
Entschäumer [t]	5	50	90	ca. 150
Entwickler/Stripper [m <sup>3</sup> ]	2.400	25.000	47.000	ca. 74.000

**Tabelle 11:** Abgeschätzter Gesamtverbrauch von Entwickler- und Stripperlösungen, von benötigten Einsatz- und Hilfsstoffen und den maximalen Gesamtmengen an Schwermetallen in den Lösungen bei der Leiterbilderstellung, bezogen auf 4,7 Mio m<sup>2</sup> fertige Leiterplatten. Die Spülwässer sind nicht berücksichtigt. LP: Einseitige Leiterplatten, DLP: Doppelseitige Leiterplatten, ML: Multilayer.

### 8.2.5.2 Aufbereitungsverfahren zu resisthaltigen Abwässern

Verbrauchte alkalisch-wässrige Entwickler- und Stripplösungen werden derzeit meist gemeinsam aufbereitet. Das unbehandelte Abwasser hat einen chemischen Sauerstoffbedarfswert (CSB) von ca. 15.000 - 20.000 mg O<sub>2</sub>/l (*Mylius 1986, Oswald et al 1990, Regenauer 1989*). Für die Aufarbeitung resisthaltiger Abwässer existieren zwei Behandlungsverfahren. Zum einen kann der Resist aus den verbrauchten Entwickler- und Stripplösungen mit speziellen Filtrationstechniken wie z. B. der Ultrafiltration aufkonzentriert werden. Zum anderen fällt man den Resist durch eine chemische Behandlung aus.

Die **Ultrafiltration** verwendet als Filter Membranen wohldefinierter Porengröße (0,2 - 0,5 µm), mit denen größere Moleküle, wie Resistkolloide, von kleineren Molekülen separiert werden können (*Regenauer 1989, Oswald et al 1990, Breitenbach 1991*). Das Verfahren ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt. Die abwasserbelastenden Bestandteile reichern sich an der Membran an, während als Filtrat ein praktisch resistfreies Abwasser erhalten werden kann. Das alkalische Filtrat (CSB-Wert: 1.500 - 2000 mg O<sub>2</sub>/l) wird vor dem Einleiten in die Gewässer mit Säure neutralisiert. Das Konzentrat hat nur noch rund 5 -10 % des Gesamtvolumens der anfallenden Entwickler- und Stripplösungen (*Regenauer 1989, Oswald et al 1990*).



**Abbildung 20:** Schematische Darstellung der Behandlung von verbrauchten Entwickler- und Stripplösungen nach dem Ultrafiltrationsverfahren.

Die direkte Abtrennung des angereicherten Resists aus dem Konzentrat - der Resist koaguliert zu einer klebrigen, zähen Masse - bereitet Probleme, so daß das Konzentrat entweder als Sondermüll (z. B. Verbrennung) entsorgt wird oder chemisch behandelt wird (*Hokema 1994, Hancke 1994*). Letzteres dürfte die übliche Behandlungsmethode sein. Der Resist wird durch

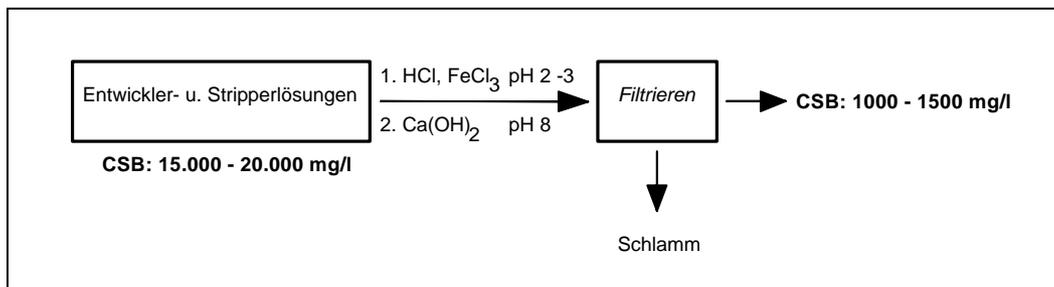
Zugabe von Säuren (z. B. HCl) und Fällungsmitteln (z. B. Eisen- bzw. Aluminiumsalze) ausgefällt. Der Chemikalienaufwand ist reduziert, da das Konzentrat nur noch 5 - 10 % des anfänglichen Abwasservolumens ausmacht (*Regenauer 1989, Oswald et al 1990*). Die benötigte Menge an Fällungschemikalien dürfte davon aber nicht berührt sein (*Peters 1995, Hokema 1995*). Der so entstehende Schlamm wird filtriert und entsorgt.

Im Jahr 1993 hatte das Ultrafiltrationsverfahren bei den freien Leiterplattenherstellern nur einen sehr geringen Marktanteil (*Dietz 1995*). Für die In-house-Produktion liegen keine genauen Informationen vor. Da die Behandlungstechniken bei In-house-Herstellern und freien Leiterplattenherstellern im Prinzip gleich sind, ist anzunehmen, daß im gleichen Zeitraum nur ein kleiner Teil der In-house-Unternehmen die Ultrafiltration eingesetzt hat.

Die **chemische Behandlung** resisthaltiger Abwässer kann entweder **gemeinsam mit anderen anfallenden Abwässern** oder **separat** erfolgen. Bei Getrennthaltung der Abwässer müssen für die Aufarbeitung resisthaltiger Abwässer eigene Behandlungsanlagen vorhanden sein. Dies wird wohl nur bei einigen wenigen Großunternehmen durchgeführt. Nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VDL erfolgt in ca. 95 % aller freien Leiterplattenunternehmen die gemeinsame Behandlung der Abwässer. Bei den meisten kleineren und mittleren Unternehmen dürfte dies die übliche Behandlungspraxis darstellen, da in diesen Unternehmen meist nur eine einzige Abwasserbehandlungsstufe vorhanden ist (*Dietz 1995*). Aber auch viele Großunternehmen haben 1993 die resisthaltigen Abwässer auf diese Weise verarbeitet.

Nach Vermischung mit komplexbildnerfreien sauren Abwässern lagert sich der Resist bei der anschließenden Neutralisation teilweise an die ausfallenden Metallhydroxide an. Zur Unterstützung der Resistausfällung können zusätzlich Fällungsmittel (meist  $\text{FeCl}_3$ ) hinzugegeben werden. Der anfallende Schlamm besteht somit aus einem Gemisch verschiedener Substanzen wie Hydroxiden bzw. Sulfiden von Metallen und Schwermetallen, schwerlöslichen Salzen wie Gips und dem Resist. Eine Verwertung des Schlammes ist somit praktisch ausgeschlossen. Der Schlamm wird einer Entsorgung zugeführt.

Nur wenige Großbetriebe führen eine separate Behandlung resisthaltiger Abwässer durch (*Dietz 1995*). Das Verfahren beruht im wesentlichen auf dem gleichen Prinzip wie bei der gemeinsamen Behandlung mit anderen Abwässern (siehe Abbildung 20). Die Abwässer werden auf etwa pH 2 angesäuert (z. B. HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wobei die im sauren Milieu unlöslichen Bestandteile ausfallen. Zur besseren Abscheidung bzw. Abtrennung erfolgt eine Zugabe von Fällungsmitteln, wobei 1993 wahrscheinlich überwiegend Eisen(III)-chlorid eingesetzt wurde. Dabei bilden sich nach Neutralisation mit Calcium- bzw. Natriumhydroxid durch adhäsive Bindung der Resistflocken an Metallhydroxide Konglomerate, die besser abtrennbar sind.



**Abbildung 21:** Schematische Darstellung der chemischen Behandlung resisthaltiger Abwässer.

Der anfallende Resistschlamm wird durch den Eisenzusatz stark vergrößert. Eine exakte Angabe zu den anfallenden Schlammengen steht von den Leiterplattenherstellern nicht zur Verfügung. In der Literatur wird für den zu deponierenden Abfall je nach Wassergehalt des Schlammes 0,5 - 0,8 kg pro m<sup>2</sup> Leiterplattenoberfläche angegeben (*Leudolph 1988*). Die Schlammmenge ist somit um mehr als das 10-fache höher als die eigentliche Resistmenge. Möglicherweise verwenden manche Leiterplattenhersteller statt den Eisensalzen die leichteren Aluminiumsalze als Fällungsmittel, so daß trotz ähnlicher zu entsorgender Schlammvolumina durch das niedrigere Gewicht aluminiumhaltiger Schlämme Deponiekosten gespart werden können.

Die restlichen Feinstpartikel, Resistreste und Entschäumer im Abwasser, die sich nicht vollständig ausfällen lassen, erhöhen den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB-Wert). Die angegebenen CSB-Werte liegen um 1000 - 1500 mg O<sub>2</sub>/l, teilweise noch höher (*Regenauer 1989, Süßmuth 1989*). Im Anhang 40 der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift vom 8.9.89 ist für die Leiterplattenherstellung mit 600 mg/l eine Obergrenze für den chemischen Sauerstoff-Bedarf (CSB-Wert) festgelegt. Dieser Wert ist nach dem Stand der Technik kaum einhaltbar und wird meist nur durch Verdünnen mit anderen Abwässern erreicht (*Taubitz 1992, Dietz 1992*). Aus den Ausführungen wird deutlich, daß die alkalisch-wäßrig entwickelbaren Lacke die Abwässer sehr belasten. Die Umstellung der Verfahren auf alkalisch-wäßrige Entwickler hat diese Situation stark verschärft.

Für die zur Behandlung der resisthaltigen Abwässer notwendigen Chemikalienmengen bzw. anfallenden Schlammengen stehen keine näheren Informationen von den Leiterplattenherstellern bzw. vom Arbeitskreis Umwelt des VDL zur Verfügung. Für die Abschätzungen der Mengen können nur in der Literatur veröffentlichte Angaben herangezogen werden (*Leudolph 1988*). Danach werden für die Abwasserbehandlung bezogen auf 1 m<sup>2</sup> Leiterplattenoberfläche - 50 % der Fläche wird entwickelt bzw. gestrippt - z. B. folgende Chemikalien und Mengen benötigt:

- ca. 100 - 200 ml 45% ige FeCl<sub>3</sub>-Lösung /m<sup>2</sup> Oberfläche
- ca. 180 - 380 ml 32% ige HCl/m<sup>2</sup> Oberfläche
- ca. 80 - 160 g Ca(OH)<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> Oberfläche.

Nach Leudolph entstehen je nach Verfahrensweise und Restfeuchte ca. 0,5 - 0,8 kg Schlamm/m<sup>2</sup> Oberfläche und ca. 20 g abgelöster Resist/m<sup>2</sup> Oberfläche aus dem Filter der Stripanlage (*Leudolph 1988*). Der Wassergehalt des Schlammes ist nicht angegeben, dürfte aber sehr hoch sein.

Diese Daten beziehen sich auf eine 50%ige Strukturierung der Oberflächen. Für die einzelnen Leiterplattenarten sind die beim Entwickeln bzw. Strippen zu behandelnden Flächen sowohl von der gewünschten Strukturierung der Oberflächen als auch von der Art des Fotodrucks (positiver bzw. negativer Fotodruck) abhängig. In unserem Fall mit vorgegebener 40%iger Strukturierung ist über alle Leiterplatten gemittelt rund 50% der Flächen zu entwickeln. Die oben genannten Angaben können somit für eine Abschätzung der Mengen verwendet werden. Man erhält auf diese Weise einen oberen Wert für die verbrauchten Mengen an Chemikalien bzw. anfallenden Schlammengen.

Eine genaue Abschätzung der anfallenden Schlammengen ist dadurch erschwert, daß aufgrund der gemeinsamen Behandlung resisthaltiger und anderer Abwässer die dabei anfallenden Mengen kaum bestimmt werden können. Aus den oben aufgeführten Angaben kann nur auf die Größenordnung der benötigten Mengen an Eisenchlorid, Salzsäure und Calcium bzw. Natriumhydroxid sowie der anfallenden Schlammengen für die gesamte Leiterplattenproduktion geschlossen werden. Danach wurden möglicherweise bis zu 1.300 - 2.500 m<sup>3</sup> 45%ige FeCl<sub>3</sub>-Lösung, 2.300 - 5.000 m<sup>3</sup> 32%ige HCl-Lösung und 1.000 - 2.000 t Calciumhydroxid/Natronlauge verbraucht. Die Menge an resist- und (schwer)metallhaltigem Schlamm berechnet sich nach Leudolph auf 6.000 - 10.000 t.

Als Folge der erhöhten Abwasserprobleme mit wäßrig-alkalisch entwickelbaren Resists ist nach Alternativen zu suchen, da eine Verschärfung der Anforderungen an das einzuleitende Abwasser (CSB-Wert) wahrscheinlich das Aus für die wäßrig-alkalisch entwickelbaren Resiste bedeuten würde. Eine Möglichkeit sind schwerflüchtige, umweltverträglichere organische Lösemittel wie z. B. die Polyalkohole als Entwickler (*Dietz 1992 b, Peters 1995*). Diese könnten durch Destillation der verbrauchten Entwicklerlösungen wiedergewonnen werden. Der Destillationssumpf, bestehend aus Resist und Lösemittelresten, könnte thermisch entsorgt werden. Hierdurch würden die Abwässer entlastet. Recyclierbare hochsiedende Alkohole als Entwicklermedien, wie sie bei den fotosensitiven Lötstopplacken eingesetzt werden, sind für manche neuen Flüssigresiste schon verwendbar, werden aber derzeit noch nicht eingesetzt.

### 8.3 Kupfer ätzen

Zur Herstellung der Kupferleiterzüge wird das von der ätzresistenten Maske nicht bedeckte Kupfer weggeätzt. Danach verbleiben nur noch die Kupferleiterzüge auf dem Basismaterial. Der Ätzprozeß kann z. B. aus folgenden Schritten bestehen (Steffen 1990):

- Vorreinigen
- Spülen
- Ätzen
- Aufhellen von Zinn/Blei-Überzügen beim Metallresist-Verfahren
- Spülen
- Trocknen

Das **Vorreinigen** dient zur Beseitigung von Rückständen auf der Leiterplattenoberfläche aus dem vorhergehenden Arbeitsschritt. Hiernach folgt das **Ätzen** des ungeschützten Kupfers. Nach Beendigung des Ätzens müssen Reste des Ätzmediums durch Spülen entfernt werden. Durch das Ätzbad oder durch Oxidationsprozesse kann sich bei Verwendung eines Zinn/Blei-Ätzschutzes die Oberfläche der Zinn/Blei-Legierung verfärben. Zum besseren Umschmelzen der Legierung erfolgt dann eine **Aufhellung der Zinn/Blei-Überzüge** mit Salzsäure oder Thioharnstoff. Entstandene Rückstände auf der Leiterplatte werden durch einen Spülvorgang beseitigt. Die Leiterplatte wird üblicherweise in einem Konvektionsofen **trocknet**.

Einen Überblick über die wichtigsten in der Leiterplattentechnik eingesetzten Ätzlösungen gibt Tabelle 12

<i>Acidität/Alkalität</i>	<i>Ätzsystem</i>
<i>sauer</i>	<i>CuCl<sub>2</sub>/HCl</i>
	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>
<i>alkalisch</i>	<i>CuCl<sub>2</sub> /Ammoniaklösung</i>
	<i>CuSO<sub>4</sub> /Ammoniaklösung</i>

**Tabelle 12:** In der Leiterplattentechnik eingesetzte Ätzsysteme.

Als Ätzmedien werden alkalische oder saure Lösungen eingesetzt (Hofmann 1990). Alkalische Ätzlösungen finden in erster Linie bei Leiterplatten Verwendung, bei denen die Leiterbahnen mit einem metallischen Überzug (z. B. Zinn/Blei) als Ätzschutz versehen sind. Diese Lösungen enthalten Kupfersalze und Ammoniak, eine aggressive Chemikalie, deren sichere Handhabung nur in geschlossenen Anlagen gewährleistet ist. Die sauren Systeme enthalten meist entweder Kupferchlorid/Salzsäure oder Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid.

### 8.3.1 Mengengerüst zu den Ätzmitteln

Die Marktanteile der ammoniakalischen und der sauren Ätzen in der Leiterplattenproduktion in Deutschland sind nicht exakt bekannt. Sie hängen von der Betriebsgröße des Unternehmens und dem verwendeten Herstellungsverfahren ab. Kleinere und mittlere Unternehmen setzen aus wirtschaftlichen Gründen für die **Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten** meist nur eine Art von Ätzen ein. Sie ätzen überwiegend ammoniakalisch (Steffen 1995, Hartmann 1995, Weiss 1995). Dagegen werden in größeren Unternehmen hierfür saure und ammoniakalische Ätze eingesetzt.

Daneben bestimmt das Leiterplattenherstellverfahren die eingesetzte Ätzlösung. Die sauren Ätzen dürften überwiegend im **print and etch-Verfahren** (z. B. einseitige Leiterplatten) und bei den in der **Tenting-Technik** hergestellten doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen eingesetzt werden (Schlamelcher 1994, Klobes 1995, Streup 1995).

Die **Innenlagen von Multilayern** werden nach Einschätzung von Leiterplattenunternehmen und Basismaterialherstellern mehrheitlich sauer geätzt (Gasch 1995, Steffen 1995, Hartmann 1995, Weiss 1995, Streup 1994). Der Anteil der sauren Ätzen wird auf 70 % geschätzt. Hierbei ist berücksichtigt, daß etwa 20 - 30 % der Innenlagen von Multilayern schon bei den Basismaterialherstellern hergestellt werden (Weiss 1995). Ein Teil der Leiterplattenhersteller bekommt somit Multilayervorprodukte mit fertigen Innenlagen ausgeliefert, die nach den Anforderungen der Leiterplattenhersteller produziert werden. Die Leiterplattenhersteller stellen im Leiterplattenherstellprozeß dann selbst nur noch die Außenlagen her. Die bei den Basismaterialherstellern nach dem MassLam-Verfahren produzierten Innenlagen werden sauer geätzt.

Dagegen werden die bei den Leiterplattenherstellern selbst hergestellten Multilayer-Innenlagen teilweise ammoniakalisch geätzt (Korsten 1995). Große Leiterplattenhersteller dürften die Innenlagen überwiegend sauer ätzen, während kleinere und mittlere Unternehmen in vielen Fällen nur die ammoniakalischen Ätzen einsetzen.

Bei doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen, welche im **Metallresist-Verfahren hergestellt** werden, wurden 1993 größtenteils ammoniakalische Kupferchloridlösungen als Ätzen eingesetzt (Dietz 1995, Streup 1994).

Bei den **sauren Ätzen** wird der Anteil der Kupferchlorid/Salzsäure-Ätzlösungen 1993 auf ca. 95% geschätzt; die restlichen ca. 5 % Marktanteil nahm Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure ein (Klobes 1993).

Für das **Abschätzen der Gesamtmengen** an eingesetzten Ätzmitteln wird angenommen, daß bei der Herstellung aller einseitigen Leiterplatten, aller in der Tenting-Technik hergestellten Leiterplatten (Außenlagen) sowie bei der Herstellung von 70 % der Innenlagen von Multilayern salzsaure Kupferchloridlösungen beim Ätzen verwendet worden sind. Für die restlichen 30 % der Innenlagen und bei allen im Metallresistverfahren hergestellten Schaltungen (Außenlagen) wurde die Verwendung von ammoniakalischen Kupferchloridlösungen zugrunde gelegt.

Die zu ätzende Kupfermenge ist von der **Kupferschichtdicke** und von der **zu ätzenden Fläche** der Leiterplatten abhängig. Die Kupferschichtdicke ist bestimmt durch die gewünschten Anforderungen an die herzustellenden Leiterplatten und kann sehr unterschiedlich sein. Für **einseitige Leiterplatten**, welche größtenteils im print and etch-Verfahren hergestellt werden, entspricht die Schichtdicke der mittleren Kaschierungsdicke nach den Marktanalysen aus **Abschnitt 7.3**. Für das **Innenlagenätzen** der Herstellung von Multilayern gilt das gleiche. Auch dort entspricht in der Regel die Leiterzugdicke der Kupferfolienstärke.

Für **doppelseitige Leiterplatten** und **Multilayer-Außenlagen** hängt die zu ätzende Kupfermenge neben den eingesetzten Kupferfolien bzw. -kaschierungen von der chemisch und galvanisch abgeschiedenen Kupfermenge ab. Im **Abschnitt 8.4** werden die abzuscheidenden Kupferschichtdicken näher erläutert. Überwiegend haben Kupferleiterzüge Höhen von rund 50 - 70  $\mu\text{m}$ .

Desweiteren bestimmt das Herstellverfahren in erheblichem Maße die Ätzrate. In der **Tenting-Technik** werden fast ausschließlich 17,5  $\mu\text{m}$ -Kaschierungen bzw. Folien eingesetzt (*Streup 1995*). Nach dem Kupferaufbau auf durchschnittlich etwa 48  $\mu\text{m}$  Leiterzughöhe sind dann ca. 48  $\mu\text{m}$  zu ätzen. Dagegen ist im **Metallresist-Verfahren** bei Verwendung von 17,5  $\mu\text{m}$ -Kaschierungen bzw. Folien nach der Durchkontaktierung der Bohrlöcher in erster Näherung eine Ätzrate von 20 - 23  $\mu\text{m}$  üblich. Eingesetzte 35  $\mu\text{m}$ -Kaschierungen bzw. Folien ergeben dann eine Ätzung von 38 - 41  $\mu\text{m}$ .

Bei einer angenommenen durchschnittlichen Strukturierung von ca. 40 % der Leiterplattenoberflächen - den sogenannten **aktiven Flächen** - müssen ca. 60 % der Flächen durch Ätzen entfernt werden. Nach Angaben von Leiterplattenherstellern ist die strukturierte Fläche von Innenlagen schwieriger abzuschätzen (*Schlamelcher 1994, Hokema 1995*). Die Strukturierung kann je nach Anforderung zwischen 20 - 70 % der Innenlagenflächen ausmachen. Es wird in erster Näherung auch hier von einer 40%igen Strukturierung ausgegangen.

Im folgenden werden die sauren und ammoniakalischen Ätzen näher erläutert.

### 8.3.2 Saures Ätzen

Das saure Ätzen mit Kupferchlorid/Salzsäure basiert auf der Redoxreaktion von metallischem Kupfer mit salzsaurem Kupferchlorid:

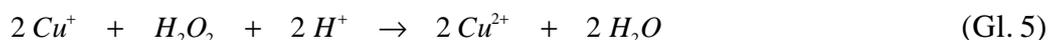


Die Kupferkonzentration im Ätzbad wird während des kontinuierlichen Ätzprozesses konstant gehalten und kann je nach gewünschter Ätzrate 80 - 180 g/l betragen (*Filor 1992, Streup 1994, Schlamelcher 1995, Backasch 1994, Preisendanz 1995*). Der mittlere Kupferkonzentrationswert dürfte um 120 g/l liegen. Dies folgt aus dem Kupfergehalt der verbrauchten Ätzlösungen, die nach Angaben von Ätzmittellieferanten bzw. Recyclingunternehmen 100 -150 g Kupfer/l enthalten - im Mittel um 120 g Kupfer/l (*Vassart 1995, Berger 1995, Goldschmidt 1995*). Die Ätzbäder enthalten ca. 150 - 200 ml konzentrierte Salzsäure (*Letz 1995*).

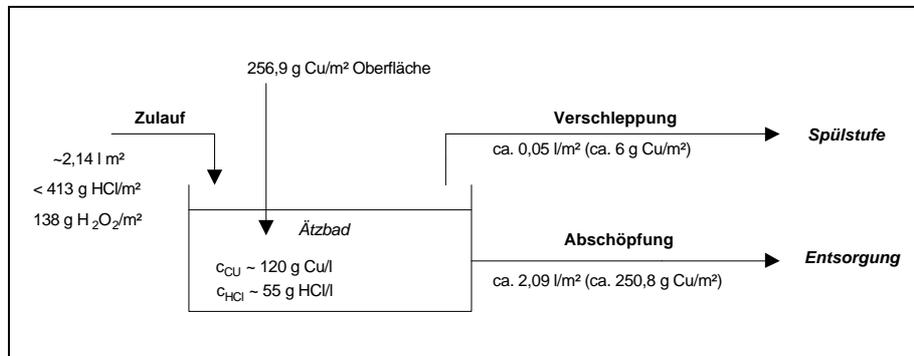
Die Abschätzung der für das Ätzen einer bestimmten Fläche und Ätzrate benötigten Ätzlösung beruht auf einer Modellrechnung für den kontinuierlichen Ätzprozeß. Die benötigte Menge an Ätzlösung berechnet sich aus der praktisch konstant gehaltenen Kupferkonzentration der Badlösung (ca. 120 g Cu/l bzw. ca. 55 g HCl/l). Als Folge der konstanten Kupferkonzentration im Ätzbad muß laufend Ätzlösung als Abschöpfung aus dem Bad entfernt werden, die als Altätze entsorgt wird. Neben dieser Abschöpfung ist die Verschleppung zu berücksichtigen, die an der Leiterplatte verbleibt und in die Spülstufe gelangt. Im allgemeinen beträgt das Verschleppungsvolumen ca. 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt. Der Ätzprozeß ist schematisch am Beispiel einer Leiterplattenoberfläche mit 40 % aktiver Oberfläche (60 % Ätzfläche) mit einer Ätzrate von 48 µm in Abbildung 22 dargestellt.

Da mit der Abschöpfung und der Verschleppung auch Salzsäure mit ausgetragen wird, muß diese mit dem Zulauf zur Konstanthaltung der Salzsäure-Konzentration im Bad zugefügt werden. Die Salzsäure-Konzentration in der Abschöpfung dürfte in der Praxis etwas unter der Salzsäure-Konzentration im Bad liegen. In erster Näherung wird in der Modellrechnung pro Liter Abschöpfung mit einem Wert von 55 g HCl/l gerechnet. Das Zulaufvolumen entspricht der Summe aus Abschöpfung und Verschleppung.

Das entstandene einwertige Kupfer oxidiert man mit Wasserstoffperoxid und Salzsäure zu zweiwertigem Kupfer (Gleichung 5), wobei bezogen auf 1 kg abzuätzendem Kupfer 1,15 kg HCl bzw. 0,54 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> benötigt werden:



Die abgeätzte Kupfermenge verläßt die Leiterplattenunternehmen in der Konzentration von etwa 120 g Cu/l und wird überwiegend extern durch Drittunternehmen aufgearbeitet. Bei bekannter zu ätzender Gesamtkupfermenge können die benötigten Mengen an Ätzmittel und an Regenerationschemikalien sowie der anfallenden Altätzen abgeschätzt werden. Die resultierenden Gesamtmengen an Ätzen und Regenerationsmitteln sind Tabelle 13 aufgeführt.



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Stoffströme eines  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$ -Ätzbades am Beispiel einer Ätzrate von  $48 \mu\text{m}$  (Kupferaufnahme:  $256,9 \text{ g}$ ) pro Quadratmeter Leiterplattenoberfläche (60 % Ätzfläche) in der Tenting-Technik bei quasi-konstanter Kupferkonzentration im Ätzbad ( $c_{\text{Cu}} = 120 \text{ g Cu/l}$ ).

	<i>ELP</i>	<i>DLP</i>	<i>ML</i>	<i>Gesamt</i>
<i>geätzte Kupfermenge</i>	<i>170 t</i>	<i>100 t</i>	<i>800 t</i>	<i>ca. 1.100 t</i>
<i>Salzsäure</i>	<i>280 t</i>	<i>160 t</i>	<i>1.300 t</i>	<i>ca. 1.700 t</i>
<i>Wasserstoffperoxid</i>	<i>90 t</i>	<i>50 t</i>	<i>420 t</i>	<i>ca. 600 t</i>
<i>zu entsorgende Altätzen</i>	<i>1.400 m<sup>3</sup></i>	<i>800 m<sup>3</sup></i>	<i>6.200 m<sup>3</sup></i>	<i>ca. 8.400 m<sup>3</sup></i>

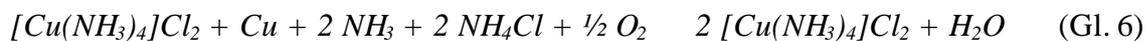
**Tabelle 13:** Abgeschätzte Mengen an geätztem Kupfer, benötigter Salzsäure, Wasserstoffperoxid und zu entsorgender Altätze beim sauren Ätzen von einseitigen Leiterplatten, Multilayer-Innenlagen bzw. von in der Tenting-Technik hergestellten doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen. *ELP: einseitige Leiterplatten, DLP: doppelseitige Leiterplatten, ML: Multilayer.*

Die Verschleppung an Ätzbaddlösung gelangt in die Spülstufe. Das Spülwasser kann z. B. teilweise mit der Altätze entsorgt oder einer Abwasserbehandlung zugeführt werden. In manchen Fällen wird das Spülwasser zusammen mit dem Wasserstoffperoxid und der Salzsäure dem Ätzbad als Zulauf wieder zugeführt.

### 8.3.3 Ammoniakalisches Ätzen

Die ammoniakalischen Ätzen werden vorwiegend im Metallresist-Verfahren eingesetzt, da die sauren Ätzmedien den Metallresist angreifen. Auch bei der Herstellung von Multilayerinnenlagen (schätzungsweise 30 % Marktanteil) sowie bei einem kleinen Teil von in der Tenting-Technik produzierten Leiterplatten kommen ammoniakalische Ätzen zum Einsatz.

Als Ätzmedium verwendet man ammoniakalische Kupfer(II)-chloridlösung. Das zweiwertige Kupfer in der Lösung reagiert mit metallischem Kupfer unter Bildung von einwertigem Kupfertetramminchlorid, das durch Luftsauerstoff zu zweiwertigem Kupfertetramminchlorid oxidiert wird. Neben Ammoniak enthält die Lösung Ammoniumsalze, meist Ammoniumchlorid. Ein Teil des Ammoniumchlorids und des Ammoniaks ist an der Ätzreaktion nach Gleichung 6 direkt beteiligt.



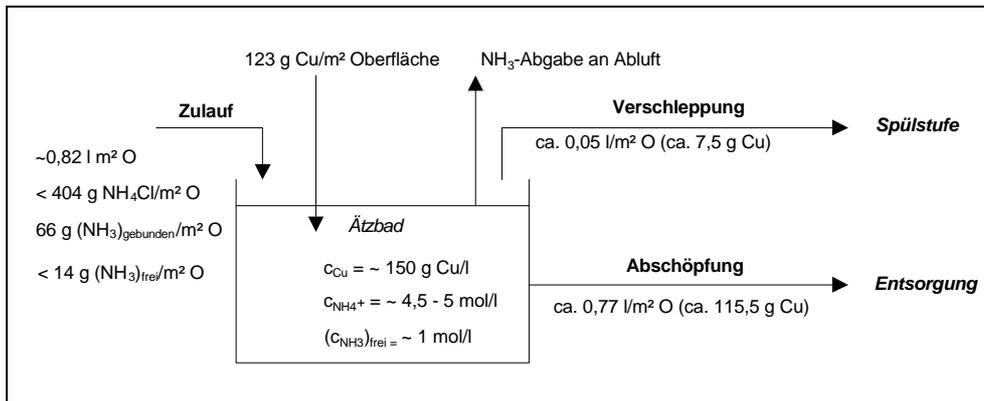
Für 1 mol Kupfer werden 2 mol Ammoniak und 2 mol Ammoniumchlorid benötigt. Daneben benötigt man Ammoniumchlorid und Ammoniak zum Einstellen des gewünschten pH-Wertes von 8,0 - 8,8 (Coombs 1988, Schlamelcher 1994, Berger 1995). Ein typischer Ammoniumkonzentrationswert ist 4,5 - 5 mol/l (Schlamelcher 1994, Berger 1995). Zur Einstellung des pH-Wertes benötigt man dann in erster Näherung ca. 1 mol Ammoniak/l.

Der Kupfergehalt in den beladenen Ätzlösungen liegt bei ca. 130 - 160 g/l (Hofmann 1982, Anonym 1991 c, Schamelcher 1994, Berger 1995). Dies entspricht der Kupferkonzentration im abgeschöpften Volumen. Somit kann bei bekannter zu ätzender Kupfermenge die Menge an verbrauchter Ätzlösung berechnet werden. Die Ammoniakmenge setzt sich aus der stöchiometrisch errechneten Menge und dem freien Gehalt im Abschöpfungsvolumen (ca. 1 mol/l) zusammen.

Die Abschätzung der eingesetzten Chemikalienmengen und verbrauchten Ätzmittelmengen beruht für das Metallresistverfahren auf der Annahme, daß für 17,5 µm dicke Kupferfolien etwa 20 - 23 µm bzw. für 35 µm Kupferfolien etwa 38 - 41 µm zu ätzen sind\*. Abbildung 23 verdeutlicht die Stoffströme im ammoniakalischen Ätzbad am Beispiel einer Ätzrate von 23 µm Kupfer für den Ätzprozeß im Metallresist-Verfahren. Die angegebenen Werte für die Frachten beruhen auf einer Modellrechnung bei konstanten Konzentrationen der Badinhaltsstoffe. Dabei enthält die Abschöpfung die gleichen Konzentrationen an Badinhaltsstoffen wie das Bad.

---

\* Hierbei ist der Kupferabtrag durch mechanische bzw. chemische Reinigungsverfahren noch nicht berücksichtigt.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Stoffströme (Modellrechnung) eines ammoniakalischen Ätzbades am Beispiel einer Ätzrate von 23  $\mu\text{m}$  (Kupferaufnahme: 123 g/m<sup>2</sup> Oberfläche; 60% der Fläche werden geätzt) im Metallresist-Verfahren bezogen auf quasi-konstanten Konzentrationen der Inhaltsstoffe im Ätzbad und in der Abschöpfung.

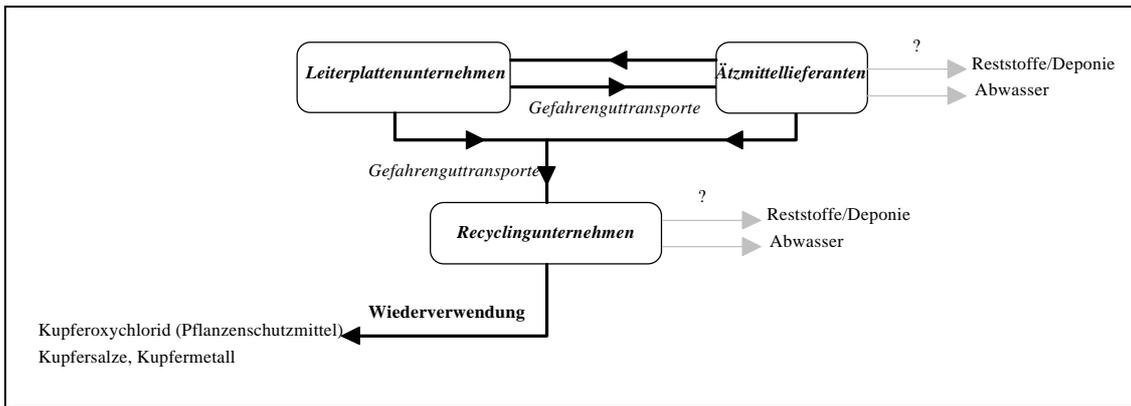
Aus diesen Angaben können die gesamte abzuätzende Kupfermenge sowie der Verbrauch an Ammoniak und Ammoniumchlorid abgeschätzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in der Praxis wegen Abgabe von Ammoniakgas in die Abluft während des Ätzprozesses bei über 40 °C wahrscheinlich mehr Ammoniak verbraucht wird, als angegeben. Tabelle 14 enthält die berechneten Werte.

	<i>Doppelseitige LP</i>	<i>Multilaye</i>	<i>Gesamt</i>
		<i>r</i>	
<i>geätzte Kupfermenge [t]</i>	<i>500</i>	<i>600</i>	<i>ca. 1.100</i>
<i>Ammoniak [t]</i>	<i>350</i>	<i>400</i>	<i>ca. 700</i>
<i>Ammoniumchlorid [t]</i>	<i>1.800</i>	<i>2.000</i>	<i>ca. 3.800</i>
<i>zu entsorgende Altätzen [m<sup>3</sup>]</i>	<i>3.400</i>	<i>3.700</i>	<i>ca. 7.100</i>

**Tabelle 14:** Abgeschätzte Mengen an geätztem Kupfer, Ammoniak- und Ammoniumchloridverbrauch und zu entsorgender Altätze beim ammoniakalischen Ätzen von doppelseitigen Leiterplatten und Multilayer-Außenlagen im Metallresist-Verfahren. (*LP: Leiterplatten*).

### 8.3.4 Entsorgung von Altätzen - Verfahren zur Behandlung

Die Altätzen sind im Jahre 1993 wahrscheinlich zu 99 % extern durch Drittunternehmen zur Rückgewinnung des Kupfers bzw. zur Regeneration des Ätzmediums aufgearbeitet worden (*Klobes 1995, Berger 1995*). Die aggressiven, wassergefährdenden Lösungen gehen als Gefahrguttransporte entweder an den Ätzmittellieferanten zurück oder zu einem Entsorger (*Anonym 1991 c, Vassart 1995*). Bei den ammoniakalischen Ätzen erfolgt die Rücknahme der verbrauchten Ätzen überwiegend im Austausch zu Frischlösungen. Abbildung 24 verdeutlicht schematisch die möglichen Entsorgungspfade.



**Abbildung 24:** Entsorgungspfade der sauren Kupferchlorid-Ätzen und ammoniakalischen Ätzen.

Die Aufarbeitung bzw. das Recycling der **ammoniakalischen Ätzlösungen** erfolgte nach unserem Kenntnisstand 1993 durch zwei Recyclingunternehmen, wobei das Unternehmen mit dem größten Marktanteil sich in Belgien befand. Die Lösungen mußten somit zum Teil über größere Entfernungen transportiert werden. Nur wenige Leiterplattenhersteller lieferten direkt an die Recyclingunternehmen. Nach Einschätzung der Fa. Sedema in Belgien sind 1993 etwa 60 % der gesamten ammoniakalischen Ätzlösungen aus Deutschland in Belgien aufgearbeitet worden (Vassart 1995).

Die restlichen ca. 40 % der ammoniakalischen Ätzen sind nach Angaben der Fa. Sedema bei einem Unternehmen in Deutschland recycelt worden (Vassart 1995). Möglicherweise wurde dort das Kupfer elektrolytisch rückgewonnen (Berger 1995). Über den weiteren Verbleib des Kupfers ist nichts bekannt.

Im Jahre 1994 wurde das Kupferrecycling für ammoniakalische Ätzen bei dem erwähnten Unternehmen in Deutschland eingestellt. Seitdem werden die gesamten ammoniakalischen Ätzen in Belgien aufgearbeitet (Vassart 1995, Berger 1995). Derzeit dürfte die Fa. Sedema das Monopol im Aufarbeiten von ammoniakalischen Ätzen haben.

Für **saure kupferchloridhaltige Ätzen** existieren verschiedene Recyclingmöglichkeiten. Ein Großteil der sauren Ätzen gelangt zu verschiedenen Recycling- und Chemieunternehmen in Deutschland. Die Hauptmenge der Kupferchlorid-Ätzen wird von der Fa. Th. Goldschmidt aufgearbeitet (Goldschmidt 1995). Die von der Fa. Th. Goldschmidt verarbeitete Kupfermenge ist nicht veröffentlicht. Daneben wird ein Teil der sauren Ätzen aus Deutschland auch in Belgien aufgearbeitet. Im Jahre 1993 waren dies Ätzen mit einem Kupfergehalt von ca. 350

In dieser Studie wird die gesamte geätzte Kupfermenge auf etwa 2.200 t geschätzt, die Hälfte davon als Inhaltsstoff in ammoniakalischen Ätzen, die andere Hälfte in sauren Ätzen. Nach Einschätzung der Fa. Sedema sind die abgeschätzten anfallenden 16.000 m<sup>3</sup> Ätzen mit einem Kupfergehalt von etwa 2.200 t für 1993 zu hoch (Vassart 1995). Danach wird für das Gesamt-

volumen maximal 13.000 m<sup>3</sup> Ätzen angenommen, mit einem Kupfergehalt von ca. 1.500 t. Die ammoniakalisch geätzte Kupfermenge wird von der Fa. Sedema auf etwa 900 t geschätzt, die sauer geätzte Kupfermenge auf etwa 600 t. Dagegen schätzt die Fa. Goldschmidt die sauer geätzte Kupfermenge (aus Kupferchlorid-Ätzlösungen) auf ca. 1.000 t (Goldschmidt 1995).

Nach Angaben des belgischen Recyclingunternehmens Sedema wird aus dem Kupfer der Ätzlösungen neben wenig Kupferoxid und Kupfercarbonat hauptsächlich Kupferoxychlorid ( $\text{CuCl}_2 \times 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) hergestellt, das als Pflanzenschutzmittel im Weinbau Einsatz findet (Vassart 1994). Danach wurden 1993 ca. 900 t und 1994 ca. 1.200 t Kupfer aus Ätzen aus Deutschland aufgearbeitet. Der Anteil am Kupfer, der beim Recycling prozeßbedingt kupferhaltige Reststoffe und Abwässer erzeugt, ist nicht bekannt.

Die Fa. Th. Goldschmidt, Mannheim stellt nach eigenen Angaben aus dem Kupfer in den Kupferchlorid-Ätzlösungen Kupferverbindungen - Hauptprodukt Kupferchlorid - her, die als Katalysatoren für organische Synthesen, bei Chlorierungsprozessen, in der Farbstoff-Synthese sowie bei der Entrußung von Anlagen (katalytische Verbrennung) eingesetzt werden (Goldschmidt 1995).

1993 dürften nur ca. 1 % der Unternehmen eine interne Aufarbeitung der verbrauchten Ätzen durchgeführt haben. Hierbei wird die Behandlung meist in die Ätzanlage integriert.

Ziel der interen Aufarbeitung ist:

- Die Oxidation des beim Ätzprozeß gebildeten Cu(I)  
 $\text{Cu}(0) + \text{Cu}(\text{II}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{I})$   
 $\text{Cu}(\text{I}) + \text{Oxidationsmittel} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$
- Die Entfernung des durch den Ätzprozeß angereicherten Kupfers
- Die Ergänzung der beim Ätzvorgang verbrauchten Chemikalien

Im einzelnen existieren bei den sauren bzw. ammoniakalischen Ätzsystemen folgende Verfahren zur Behandlung von Altätzen:

#### *Salzsaure Kupferchlorid-Ätzlösungen*

Das Behandlungsverfahren besteht aus 2 Stufen. In der herkömmlichen Variante erfolgt im ersten Schritt eine Oxidation des bei dem Ätzvorgang gebildeten einwertigen Kupfers mit einem chemischen Oxidationsmittel. Die Rückgewinnung des Kupfers ist nur möglich, wenn das Kupfer in der zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegt. Als Oxidationsmittel werden Wasserstoffperoxid oder Chlorgas eingesetzt (Filor 1992). Im zweiten Schritt erfolgt eine elektrolitische Kupferabscheidung aus einer verdünnten Lösung. Problematisch ist hierbei die ano-

dische Oxidation des Chlorids zum Chlorgas. Eine Chlorgasentwicklung kann aber durch den Einsatz von Diaphragmen vermieden werden (*Hartinger 1988*). Der Nachteil der chemischen Verfahren ist die Erzeugung großer Mengen von Abfallstoffen, die entsorgt werden müssen. Durch die Behandlung chemikalien entstehen Salzfrachten in den Ätzen, wodurch die Standzeiten der Ätzen stark eingeschränkt werden. Die Zugabe der Chemikalien erzeugt einen Volumenüberhang, so daß ein Teil der Altätze abgetrennt und entsorgt werden muß.

In den letzten Jahren wurden Verfahren entwickelt, die kein chemisches Oxidationsmittel zur Kupferoxidation mehr benötigen (*Anonym 1992 i*). Die Regeneration geschieht durch Elektrolyse. Dadurch verlängern sich die Standzeiten der Lösungen, wodurch die Entsorgung großer Mengen an Altätzen vermieden werden kann. Das Recyclingsystem scheint eine hohe Wiederverwertungsquote zu haben. Allerdings können bei diesem Verfahren Chlorgasemissionen durch anodische Oxidation des Chlorids entstehen. Einige Autoren weisen darauf hin, daß durch eine geeignete Redox-Steuerung das Elektrodenpotential so eingestellt werden kann, daß anodisch überwiegend Cu(I) zu Cu(II) oxidiert wird und kein Chlorgas mehr emittiert wird (*Anonym 1992 d*). Das in geringer Menge gebildete Chlor wird in der Lösung durch Cu(I) abgefangen. An der Kathode läßt sich metallisches Kupfer auf einer Titantrummel abscheiden.

#### *Ammoniakalische Ätzlösungen*

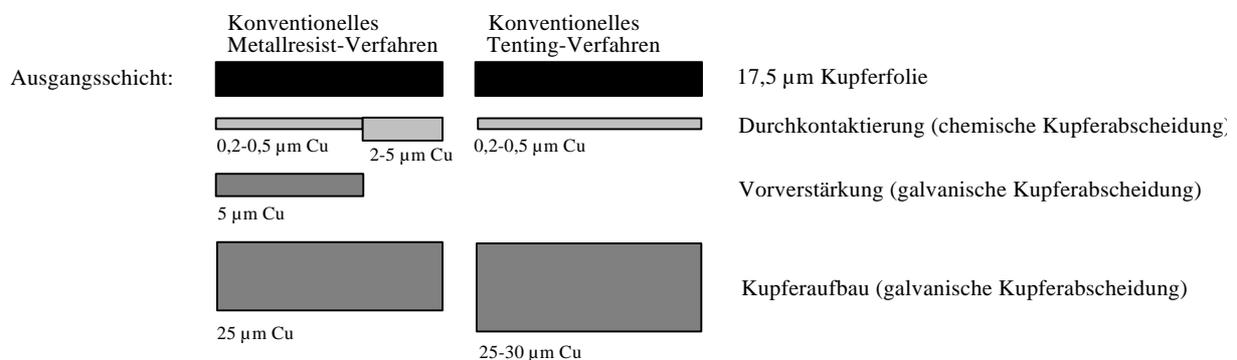
Es existieren schon Verfahren mit nahezu geschlossenem Kreislauf, die das Ätzmedium durch direkte Elektrolyse rezyklieren (*Anonym 1992 k*). Ammoniakalische Ätzen enthalten im allgemeinen Kupferchlorid. Um Chlorgas-Emissionen bei der Elektrolyse zu vermeiden, muß Kupfersulfat statt Kupferchlorid eingesetzt werden, da bei der Elektrolyse das Chlorid zu freiem Chlor oxidiert wird. Mit Sulfat in der Lösung entsteht an der Anode Sauerstoff. Die bei der Elektrolyse entstehenden Ammoniak- und Sauerstoffgase werden wieder in die Ätze injiziert und bleiben dem Kreislauf erhalten. Es fällt somit kein überschüssiges Ätzmittel mehr an, da die pH-Einstellung mit Ammoniak-Gas geschieht. Das Kupfer wird kathodisch an Edelstahlblechen als Folie abgeschieden. Durch dieses Verfahren können die Standzeiten der Ätzlösungen sehr verlängert werden.

Ein anderes Verfahren verwendet z. B. zur Kupferwiedergewinnung eine Flüssig-Flüssig-Extraktion. Aus der wäßrigen Ätzlösung kann das zweiwertige Kupfer mit speziellen wasserunlöslichen organischen Säuren als Komplexbildner, die in Kohlenwasserstoffen gelöst sind, extrahiert werden (*Hofmann 1982*). Der Ätze wird dadurch kontinuierlich Kupfer entzogen, daß sich in der Kohlenwasserstoffphase anreichert. Zur Rückgewinnung des Kupfers aus der organischen Phase wird Schwefelsäure eingesetzt. Anschließend erfolgt eine elektrolytische Kupferabscheidung.

Nach Auskunft von Leiterplattenherstellern existieren derzeit keine kostengünstigen internen Ätzmittel-Recyclingmöglichkeiten, die es erlauben, auf die Inanspruchnahme der Drittunternehmen zur Aufarbeitung zu verzichten. Daneben erlauben die vorhandenen Aufarbeitungsverfahren im allgemeinen keine Wiederverwendung des rückgewonnenen metallischen Kupfers im internen Leiterplattenproduktionskreislauf, da die erhaltene Kupferqualität dies nicht erlaubt. Das Kupfer muß deshalb an andere Unternehmen (Schrotthändler, Veredler) abgegeben werden.

## 8.4 Kupfer abscheiden

Im allgemeinen reicht die Dicke der Kupferkaschierung des Basismaterials als Leiterzughöhe nicht aus. Die Kupferleiterschicht muß im Laufe des Leiterplatten-Herstellverfahrens auf Sollhöhe verstärkt werden. Die Kupferleitungen haben meist Leiterzughöhen von etwa 50 - 70 µm. Auch ist der elektrische Kontakt zwischen den einzelnen Leiterbahnebenen bei Mehr-lagenleiterplatten aufzubauen. Dies geschieht durch Verkupferung der Bohrlöcher, welche die einzelnen Schaltungsebenen miteinander verbinden. Zum Kupferabscheiden verwendet man ein *chemisches* und/oder ein *galvanisches* Verfahren. In Abbildung 25 ist am Beispiel eines Basismaterials mit 17,5 µm-Kaschierung die übliche Kupferabscheidung der chemischen und galvanischen Verfahren dargestellt.



**Abbildung 25:** Kupferabscheidung bei den Prozessschritten "Durchkontaktierung", "Leiterzugaufbau" und "Kupferaufbau auf Endstärke" in der Metallresist- bzw. der Tenting-Technik bei Verwendung von 17,5 µm-Kupferfolien. Die Abbildung wird im Text näher erläutert.

Zur Verkupferung der Bohrlöcher (*Durchkontaktierung*) wird in den konventionellen Verfahren zuerst chemisch eine 0,2 - 0,5 µm dicke Kupferschicht ganzflächig abgeschieden. Auf dieser Schicht bringt man im Falle des *Metallresist-Verfahrens* bei der chemischen Abscheidung 0,2 - 0,5 µm dicker Kupferschichten zur *Vorverstärkung* weitere 5 µm Kupfer galvanisch auf. Alternativ dazu können aber auch zuerst 2 - 5 µm Kupfer chemisch abgeschieden werden. Eine galvanische Vorverstärkung entfällt dann. Nach dem Leiterbilddruck folgt dann der galvanische *Leiterzugaufbau* auf Endstärke. Hier wird üblicherweise eine Mindestschichtdicke von ca. 25 µm Kupfer abgeschieden.

In der Tenting-Technik wird in der Regel keine galvanische Vorverstärkung durchgeführt. Nach einer chemischen Abscheidung von 0,2 - 0,5 µm Kupfer erfolgt der ganzflächige galvanische Kupferaufbau auf Endstärke (ca. 25 - 30 µm Kupfer).

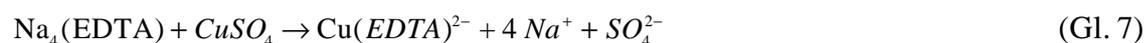
Im folgenden werden die chemische Verkupferung und die galvanische Verkupferung näher erläutert.

#### 8.4.1 Kupfer chemisch abscheiden

Das chemische Verkupfern wird bevorzugt bei der Herstellung von Mehrlagenleiterplatten *in der Subtraktiv-Technik* zum *Vorverkupfern von Bohrlöchern* (Durchkontaktierung) eingesetzt. Daneben verwendet man es in den *Additiv-Techniken* zum *Aufbau der Kupferleiterschicht* auf speziellen Basismaterialien ohne Kupferkaschierung.

Im chemischen Verfahren wird in Lösung metallisches Kupfer durch stromlose Reduktion von Kupferionen abgeschieden. Man verwendet ein reduktives Kupferbad, das als Hauptbestandteile Kupfersulfat, Formaldehyd, Natronlauge und Komplexbildner wie z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Quadrol (Tetrakis-2-Hydroxypropylethylendiamin) und Tartrate (Salze der Weinsäure) enthält (Gülbas 1994, Caliaro 1991, Czepluch 1990).

Der Komplexbildner hat die Aufgabe, die Kupferionen in diesem alkalischen Milieu in Lösung und reaktionsfähig zu halten. Das Formaldehyd reduziert das zweiwertige Kupfer zu metallischem Kupfer unter Bildung von Salzen der Ameisensäure. Die Bäder enthalten als Nebenbestandteile Additive, wie Stabilisatoren und Netzmittel (Anonym 1990 b). Die Gleichungen 7 und 8 verdeutlichen am Beispiel des Komplexbildners EDTA die Reaktion:



Bei etwa 70 % der durchkontaktierten Leiterplatten wurden 1993 dünne Kupferschichten zur Metallisierung von Bohrlöchern abgeschieden. (Bünning 1993, Streup 1995). Die chemische Abscheidung dünner Kupferschichten bezeichnet man als *Dünnkupfer-Technik*. Die abgeschiedene meist 0,5 µm starke Kupferschicht ermöglicht im nächsten Schritt den galvanischen Kupferaufbau als Verstärkung (Tomaiuolo et al. 1992).

Bei den restlichen 30 % der durchkontaktierten Schaltungen wurden 2 - 5 µm Kupfer abgeschieden (*Dickkupfer-Technik*). Die Dickkupfer-Technik wird bei einem Teil der im Metallresist-Verfahren hergestellten Leiterplatten eingesetzt. Es kann auf eine nachfolgende galvanische Kupferverstärkung verzichtet werden. Die chemischen Bäder enthalten in der Dünnkupfer-Technik in der Regel ca. 1,8 - 2 g Kupfer/l und in der Dickkupfer-Technik ca. 2 -

3 g Kupfer/l. Für das Reduktionsmittel bzw. für das Natriumhydroxid sind Konzentrationswerte von 5 - 9 g Formaldehyd/l bzw. 7 - 10 g NaOH/l üblich. (Hofmann et al 1992, Streup 1996).

Setzt man EDTA als Komplexbildner ein, so benötigt man relativ große Mengen dieses Komplexbildners. Die Bäder der Dickkupfer-Technik können bis zu 50 g/l des Natriumsalzes der EDTA enthalten; in der Dünnkupfer-Technik sind ca. 20 g/l üblich (Gülbas 1994, Streup 1995).

Allerdings nahm in den letzten Jahren die Bedeutung von EDTA als Komplexbildner in chemischen Kupferbädern wegen der Umweltgefährlichkeit von EDTA stark ab. 1993 dürfte in Deutschland das EDTA in der Dünnkupfer-Technik wahrscheinlich noch zu etwa 50 % verwendet worden sein, die anderen 50 % nahmen die Salze der Weinsäure, sogenannte Tartrate, ein (Streup 1994). In der Dickkupfer-Technik hatte 1993 das Quadrol im Vergleich zu EDTA wahrscheinlich den größeren Anteil.

Heute werden größtenteils Tartrate in der Dünnkupfertechnik sowie Quadrol in der Dickkupfertechnik verwendet (Streup 1995). Wie bei EDTA muß man Quadrol überstöchiometrisch einsetzen. Die übliche Quadrolkonzentration beträgt ca. 30 g/l. Für Kalium-Natriumtartrat wird in der Literatur z. B. 17,4 g/l angegeben (Hofmann et al 1992).

Um die Badkonzentrationen während des Abscheideprozesses konstant zu halten, müssen die Prozeßchemikalien quasi kontinuierlich nachdosiert werden. Wegen der Konstanz des Reaktionsvolumens entsteht auf der anderen Seite ein kontinuierlicher Überlauf, welcher zu Ausbeuteverlusten führt, da der Austrag unverbrauchte Prozeßchemikalien enthält. Allgemein gilt aufgrund der Volumenkonstanz, daß das Nachdosierungsvolumen gleich der Summe aus dem Überlaufvolumen und dem Verschleppungsvolumen sein muß. Die Verschleppung ist die an dem Leiterplattenvorprodukt anhaftende Menge an Badlösung, die beim Rausziehen aus dem Bad an dem Produkt verbleibt. Dies sind etwa 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt. Der Überlauf kann dem Prozeß teilweise als Zulauf wieder zugeführt werden. Überwiegend wird dieser aber entsorgt.

Angaben für die Menge des Badüberlaufs pro produzierter Flächeneinheit sind nicht exakt bekannt. Aus Literaturangaben kann für die Dickkupfer-Technik in erster Näherung ein Überlaufvolumen von ca. 1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt abgeschätzt werden (Krulik et al. 1985). Bünning gibt für die Nachdosierung bzw. den zu entsorgenden Konzentratanfall bei der chemischen Dickkupfer-Technik ca. 1,5 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt und ca. 0,4 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt bei der Dünnkupfer-Technik an.

Das Zulaufvolumen läßt sich auch über die Nachdosierungskonzentrate abschätzen, die zur Ergänzung der Bäder zugegeben werden. Diese enthalten im allgemeinen einen Kupfergehalt

von ca. 30 - 50 g/l (Streup 1995). Desweiteren wird meist mit 30 %iger Formaldehydlösung nachdosiert. Für die Abscheidung von 0,5 µm dünnen Schichten lassen sich je nach dem verwendeten Konzentrat etwa 0,2 - 0,3 l Nachdosierungschemikalien (für Formaldehyd und Kupfer) pro Quadratmeter Zuschnitt abschätzen. Hierin ist die Zugabe anderer Chemikalien nicht berücksichtigt. Die Angaben stellen somit eher einen unteren Wert für das Nachdosierungsvolumen dar. Für 2,5 µm dicke Kupferschichten sind es z. B. ca. 1 - 1,6 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt. Man erhält auf diese Weise vergleichbare Werte wie von Bünning angegeben. Genauere Angaben stehen für eine Abschätzung der Mengen an Nachdosierungschemikalien nicht zur Verfügung.

Die Nutzungsdauer (Standzeit) eines Bades ist durch die Anreicherung von Natriumformiat, Natriumsulfat und Stabilisatoranteilen begrenzt (Hartinger 1988). Die Bäder sind nach etwa 50 Durchsatzzyklen erschöpft (Tomaiuolo et al 1991, Streup 1995). Folglich müssen die Bäder regelmäßig regeneriert werden. Außerdem muß aufgrund von sekundären Kupferabscheidungen an den Wänden des Reaktionstanks der Kupfertank mit Hilfe von Ätzlösungen gereinigt werden (Bünning 1993).

Eine typische Zusammensetzung des Badüberlaufs in der Additiv-Technik ist in Tabelle 15 aufgeführt. Die Angaben gelten in erster Näherung auch für die Dickkupfer-Technik.

Zusammensetzung	
Kupfer	2,5 - 3 g/l
Na <sub>4</sub> EDTA	45 - 50 g/l
NaHCOO	25 g/l
Formaldehyd	1 - 2 g/l
NaCN	15 - 20 mg/l

**Tabelle 15:** Typische Zusammensetzung eines Überlaufs des chemischen Kupferbades in der Additiv-Technik. Die Angaben gelten in erster Näherung auch für die Dickkupfer-Technik. (Quelle: Gülbas 1994).

Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe im Überlauf und in der Verschleppung hängen von den Ausgangsbad-Konzentrationen ab. Den Angaben in Tabelle 15 ist zu entnehmen, daß die Konzentrationen des Kupfers und des EDTAs im Überlauf in erster Näherung den Konzentrationen dieser Stoffe im Ausgangsbad entsprechen. Nur der Formaldehydgehalt ist erniedrigt.

Der Verbrauch an Formaldehyd ist in der Praxis überstöchiometrisch, da Sekundärreaktionen auftreten. Die wichtigste Nebenreaktion ist die Cannizzaro-Reaktion, bei der aus Aldehyd Alkohol und Säure entsteht, so daß das Molverhältnis Formaldehyd zu Kupfer größer als 2 : 1 ist (Tomaiuolo 1991). Genaue Angaben aus der Leiterplattenproduktion zum Mehrverbrauch

des Formaldehyds sind nicht veröffentlicht, in Versuchen zu den Sekundärreaktionen des Formaldehyds in chemischen Kupferbädern wird z. B. für den Verbrauch an Formaldehyd durch Nebenreaktionen ca. 27 % angegeben. Diese Nebenreaktionen sind in den Abschätzungen nicht berücksichtigt.

Mit diesen Angaben lassen sich in erster Näherung die Gesamtmengen an abgeschiedenem Kupfer, an benötigtem Formaldehyd, Komplexbildnern, Natronlauge und entstehenden Konzentraten sowie anfallende komplexbildnerhaltigen Spülwässern für die Herstellung von 3,7 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierten Leiterplatten abschätzen. Sie sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	<i>Doppelseitige LP</i>	<i>Multilayer</i>	<i>Gesamt</i>
<i>verbrauchte Kupfermenge</i>	<i>45 t</i>	<i>32 t</i>	<i>ca. 80 t</i>
<i>NaOH</i>	<i>120 t</i>	<i>80 t</i>	<i>200 t</i>
<i>Formaldehyd*</i>	<i>45 t</i>	<i>30 t</i>	<i>ca. 80 t</i>
<i>Komplexbildner: Tatrata:</i>	<i>3 - 4 t</i>	<i>2 - 3 t</i>	<i>ca. 5 - 7 t</i>
<i>Quadrol:</i>	<i>9 - 21 t</i>	<i>6 - 14 t</i>	<i>ca. 15 - 35 t</i>
<i>EDTA:</i>	<i>11 - 21 t</i>	<i>8 - 14 t</i>	<i>ca. 19 - 35 t</i>
<i>Nachdosierung**</i>	<i>1.000 - 1.600 m<sup>3</sup></i>	<i>700 - 1.100 m<sup>3</sup></i>	<i>ca. 1.700 - 2.600 m<sup>3</sup></i>
<i>zu entsorgender Badüberlauf**</i>	<i>800 - 1.300 m<sup>3</sup></i>	<i>500 - 900 m<sup>3</sup></i>	<i>ca. 1.300 - 2.300 m<sup>3</sup></i>
<i>anfallende komplexbildnerhaltige Spülwässer</i>	<i>18.000 m<sup>3</sup></i>	<i>12.000 m<sup>3</sup> l</i>	<i>ca. 30.000 m<sup>3</sup></i>

**Tabelle 16:** Abschätzte Mengen an abgeschiedenem Kupfer, der benötigten Natronlauge, Formaldehyd, Komplexbildner, anfallende Konzentrate und komplexbildnerhaltige Spülwässer bei dem Prozessschritt *chemisch Verkupfern* bei der Herstellung von ca. 3,7 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierter Leiterplatten. *LP: Leiterplatten*. \*: *der Mehrverbrauch durch die Nebenreaktionen des Formaldehyds ist nicht berücksichtigt*. \*\*: *bezogen auf kupfer- und formaldehydhaltige Nachdosierungslösungen*.

Der zu entsorgende Badüberlauf der chemischen Kupferbäder wird, wie in Tabelle 1 angegeben, auf etwa 1.400 - 2.300 m<sup>3</sup> geschätzt. Dabei beziehen sich die Angaben nur auf die üblichen kupfer- und formaldehydhaltigen Nachdosierungslösungen. Im Vergleich dazu ergibt sich aus den Angaben von Bünning ein zu entsorgendes Badkonzentrat von ca. 2.700 m<sup>3</sup>.

Die verbrauchte Kupfermenge setzt sich aus dem abgeschiedenen Kupfer und dem Kupfer im Badüberlauf zusammen. Sie beträgt, wie in Tabelle 16 aufgeführt, ca. 80 t. Die Entsorgung der zyklisch zu verwerfenden Bäder ist hierbei nicht berücksichtigt. Die auf den Leiterplattenprodukten abgeschiedene Kupfermenge wird auf 70 t geschätzt.

In der Vergangenheit erzeugte die Entsorgung der verbrauchten Kupferbäder durch die gefährlichen Inhaltsstoffe große Umweltprobleme. Es entstanden Abwässer, die zum Teil hohe

Frachten an Komplexbildnern enthielten. Besonders umweltgefährdend ist im Falle einer Freisetzung an die Umwelt das EDTA. EDTA ist für viele Metalle ein starker Komplexbildner mit schlechter biologischer Abbaubarkeit (*Bressel 1991*). Dies führt zu einer erhöhten Mobilisierung von Schwermetallen in der Umwelt. In manchen Bundesländern wie Bayern und Nordrhein-Westfalen fordert der Gesetzgeber deshalb generell EDTA-freie Abwässer (*Caliaro 1991*). Speziell für die Kupferbäder und ihre Spülwässer fordert der Anhang 40 der Verwaltungsvorschrift für das Einleiten von Abwässern die Rückgewinnung von EDTA.

Der Aufwand in der Abwasserbehandlung zur Abtrennung bzw. Zerstörung der Komplexbildner ist sehr groß. Verfahren, die EDTA als Komplexbildner benutzen, trennen EDTA entweder durch *Kristallisation* der freien Säure ab oder zerstören EDTA durch *Oxidation*, wobei hier elektrolytische und chemische Verfahren (Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid bzw. Natriumperoxodisulfat) eingesetzt werden (*Anonym 1990 b*).

Trotz der Umweltgefährdung wurde nach unserem Kenntnisstand das EDTA 1992/1993 noch eingesetzt (*Tomaiuolo et al. 1992, Streup 1994*). Wie hoch der derzeitige Anteil des EDTAs bei den Komplexbildnern ist, ist unbekannt. Er dürfte 1994 nur noch im geringen Maße eingesetzt worden sein (*Streup 1994*). Als Ersatzstoffe für EDTA wird auf schwächere organische Komplexbildner, vorwiegend die Salze der Weinsäure (Tartrate), zurückgegriffen (*Hofmann et al 1992, Streup 1994*).

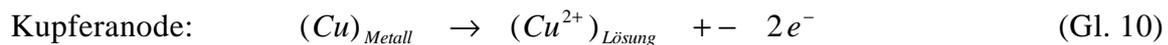
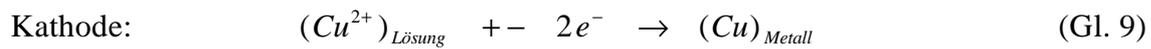
Das *Quadrol* ist nach Hartinger ebenso schlecht biologisch abbaubar wie EDTA und erzeugt zudem einen doppelt so hohen CSB-Wert wie EDTA (*Anonym 1991 d*). Dagegen sind Tartrate biologisch abbaubar und erzeugen niedrigere CSB-Werte. In der Vergangenheit konnten alternativ eingesetzte Reduktionsmittel keine vergleichsweise guten Ergebnisse wie Formaldehyd erzielen.

Das Kupfer in den verbrauchten Badüberläufen kann wegen der Komplexbildner nicht als Hydroxid ausgefällt werden, sondern muß als schwerlösliches Kupfersulfid abgetrennt werden. Es dürften etwa 20 - 40 t Kupfersulfidschlamm (bezogen auf 70 % Restfeuchte) anfallen. Desweiteren ist die Verwendung von *Formaldehyd* als Reduktionsmittel umweltproblematisch. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen wassergefährdenden Stoff (Wassergefährdungsklasse 2), und es besteht der Verdacht auf krebserzeugende Wirkung (*Anonym 1991 d*).

#### **8.4.2 Kupfer galvanisch abscheiden**

Zur Verstärkung der Kupferschicht auf dem Leiterplattenvorprodukt wird Kupfer elektrolitisch aus einem *galvanischen Kupferbad* abgeschieden. Dabei schaltet man die Kupfer-

oberflächen der Leiterplattenvorprodukte als Kathode. Dort werden Kupferionen aus der Lösung zu Kupfermetall reduziert, welche sich auf den Leiterzügen abscheiden. Üblicherweise kommt als Anodenmaterial Kupfermetall zum Einsatz, so daß bei der Elektrolyse die für das Bad benötigten Kupferionen durch Oxidation gebildet werden. Theoretisch sollte bei der Anodenreaktion genau so viel Kupfer von der Elektrode in Lösung gehen, wie an der Kathode abgeschieden wird. Das System dosiert sich durch das Auflösen der Anode quasi von selbst nach. Die Gleichungen 9 und 10 verdeutlichen die Elektrodenreaktionen.



Die abgeschiedene Kupfermenge sollte nach dem Faraday'schen Gesetz proportional der eingesetzten Strommenge sein. Aufgrund von Nebenreaktionen erreicht man in der Praxis die theoretische Stromausbeute nicht. Stromausbeuten von mehr als 97 % können aber erreicht werden (Streup 1994).

Bei Verwendung kleiner Kupferkugeln als Anodenmaterial (**Korb-Anoden**), die ständig der Badlösung ausgesetzt sind, können stromlose Nebenreaktionen zu Anodenauflösungen führen. Das galvanische Bad reichert sich mit Kupfer an. Es kann daraus ein bis zu 20 % höherer Anodenverbrauch resultieren (Streup 1994). Das überschüssige Kupfer muß in diesem Falle entfernt werden, um den Kupfergehalt im Bad konstant zu halten. Dies geschieht durch eine Abschöpfung der Badlösung. Manche Leiterplattenhersteller verwenden **größere Kupferkugeln** bzw. **Knüppel-Anoden**, bei denen diese stromlosen Anreicherungsprobleme weit weniger auftreten.

Welchen Anteil die Korb-Anoden mit kleinen Kupferkugeln 1993 in Deutschland hatten, ist nicht exakt bekannt. Nach Einschätzung von Streup wurden 1993 europaweit und auch in Deutschland größtenteils (ca. 80 - 90 % Marktanteil) kleine Kupferkugeln eingesetzt (Streup 1994). Somit müssen die stromlosen Kupferanreicherungen in galvanischen Kupferprozessen bei einer Abschätzung der verbrauchten Kupfermenge mit berücksichtigt werden.

In erster Näherung wird der oben aufgeführte Wert für den Marktanteil kleiner Kugelanoden (mit 20 %igem höheren Anodenverbrauch) bei der Abschätzung der verbrauchten Kupfermenge mit eingerechnet.

Im **Tentingverfahren** werden nach der chemischen Durchkontaktierung in der Dünnkupfer-Technik ca. 25 - 30 µm Kupfer ganzflächig galvanisch abgeschieden (Bressel 1991, Schlitter 1993, Bünning 1993, Alberth 1993).

Wird im **Metallresist-Verfahren** in der Dünnkupfer-Technik durchkontaktiert, so folgt vor der Leiterbilderstellung in der Regel eine galvanische Vorverstärkung von ca. 5 µm Schichtdicke. 1993 lag der Einsatz der Dünnkupfer-Technik im Metallresist-Verfahren bei unter 70 %. Bei den restlichen im Metallresist-Verfahren hergestellten Leiterplatten (über 30 %) erfolgte die Durchkontaktierung der Bohrlöcher in der Dickkupfer-Technik, bei der keine galvanische Vorverstärkung benötigt wird. Nach der Leiterbilderstellung werden die Leiterzüge um weitere ca. 25 µm Kupfer galvanisch aufgebaut.

Allerdings sind dies nur Mittelwerte für die Abscheidungen, da es je nach Leiterbild-Layout an Stellen unterschiedlicher Stromdichten zu Streuungen der erzeugten Schichtdicken kommt. In der Tenting-Technik sind diese Streuungen relativ gering. Für optimierte Verfahren wird z. B. eine Streuung von 4 µm für eine mittlere 30 µm-Abscheidung angegeben (Schlitter 1993). Im Metallresist-Verfahren ergeben sich wesentlich größere Streuwerte (Bresser 1991, Schlitter 1993). Die Streuungen werden für die Abschätzungen nicht berücksichtigt, da keine repräsentativen Mittelwerte zur Verfügung stehen.

Der Basiselektrolyt besteht aus einer stark schwefelsauren Kupfersulfatlösung mit organischen Zusätzen (Kreisel 1991). Diese Additive, bestehend aus Glanzbildner, Netzmittel und Einebner, sind erforderlich, um eine gleichbleibend gute Schichtqualität des abgeschiedenen Kupfers zu ermöglichen. Typische Inhaltsstoffe sind Tabelle 17 angegeben.

<i>Hauptbestandteile:</i>	<i>Kupfersalz, z. B. Kupfersulfat</i>
	<i>Schwefelsäure</i>
<i>Additive:</i>	<i>Glanzbildner, z. B. Diethylendisulfid-2-2-dikaliumdisulfat</i>
	<i>Netzmittel, z. B. Polyethylenglykol</i>
	<i>Einebner, z. B. polymeres N,N-Dimethyl-3,4-dimethylenpyrrolidiniumchlorid</i>
	<i>Elektrolytzusatz :z. B. Natriumchlorid</i>

**Tabelle 17:** Inhaltsstoffe eines galvanischen Kupferbades (Quelle: Schmidt et al 1992).

Der Kupfergehalt im Bad liegt in der Regel um 15 - 30 g/l. Die Bäder enthalten ca. 180 - 240 g/l Schwefelsäure. Als Elektrolytzusatz werden ca. 0,06 - 0,1 g/l Chlorid zugefügt (Balla 1989, van Puymbroeck 1993, Schmidt et al 1992). In der Literatur werden für die weiteren Badzusätze z. B. Gehalte von ca. 3 ml/l Glanzzusatz und ca. 20 ml/l Einebner angegeben (Schmidt et al 1992). Der Verbrauch dieser organischen Zusätze beträgt ca. 15 ml Glanzzusatz/100 Ah bzw. ca. 20 ml Grundeinebner/100 Ah (Streup 1996). Mit einer Ladung von 100 Ah können theoretisch ca. 118 g Kupfer abgeschieden werden.

Desweiteren verliert das System durch Abschöpfung und Verschleppung an Badinhaltsstoffen. Die fehlenden Stoffe wie Schwefelsäure, Natriumchlorid und organischen Zusätze müssen somit nachdosiert werden.

Die Kupferkonzentration in der Abschöpfung ist in erster Näherung gleich der mittleren Kupferkonzentration im galvanischen Bad. Bei bekannter abzuseheidender Kupfermenge kann somit auf das entstehende Abschöpfungsvolumen geschlossen werden. Die abgeschätzten Kupfermengen, der Schwefelsäureverbrauch, die Mengen an Additiven sowie das Abschöpfungsvolumen sind in Tabelle 18 aufgeführt.

	<i>Doppelseitige LP</i>	<i>Multilayer</i>	<i>Gesamt</i>
<i>abgeschiedene Kupfermenge [t]</i>	580	440	ca. 1.000
<i>verbrauchte Kupfermenge (anodisch) [t]</i>	680	510	ca. 1.200
<i>Kupfermenge in Abschöpfung u. Verschleppung [t]</i>	90	70	ca. 160
<i>Schwefelsäure [t]</i>	700 - 900	500 - 700	ca. 1.200 - 1.600
<i>Natriumchlorid [t]</i>	190 - 370	140 - 280	ca. 330 - 650
<i>Grundeinebnner [m<sup>3</sup>]</i>	170	130	ca. 300
<i>Glanzbildner [m<sup>3</sup>]</i>	90	60	ca. 150
<i>Badabschöpfungsvolumen [m<sup>3</sup>]</i>	3.500	2.700	ca. 6.200

**Tabelle 18:** Abgeschätzte Mengen an abgeschiedenem Kupfer, an verbrauchtem Anodenkupfer, Schwefelsäure und Additiven sowie das maximal anfallende Abschöpfungsvolumen (aufgrund stromloser Nebenreaktionen) bei dem Prozeßschritt *galvanisches Verkupfern* bezogen auf die Herstellung von ca. 3,7 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierten Leiterplatten *LP: Leiterplatten*.

Die anfallende Menge an abgeschöpftem Kupfer wird zum Teil elektrolytisch aufgearbeitet und das rückgewonnene Kupfermetall an Dritte wie z. B. Schrotthändler abgegeben (*Dietz 1995, Streup 1994*). Nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VdL hatte 1993 die elektrolytische Aufarbeitung von kupferhaltigen Prozeßbädern bei den freien Leiterplattenunternehmen einen Anteil von etwa 20% (*Dietz 1995*).

Die restlichen 80 % des Kupfers dürften in Form von kupferhaltigen Schlämmen entsorgt worden sein. Nur ein geringer Teil der Schlämme wurde aller Wahrscheinlichkeit nach einer Verwertung zugeführt. Für die In-house-Hersteller stehen keine Angaben über die Aufarbeitungsart zur Verfügung. Es ist aber davon auszugehen, daß freie Leiterplattenunternehmen und In-house-Hersteller verbrauchte Prozeßbäder ähnlich behandeln.

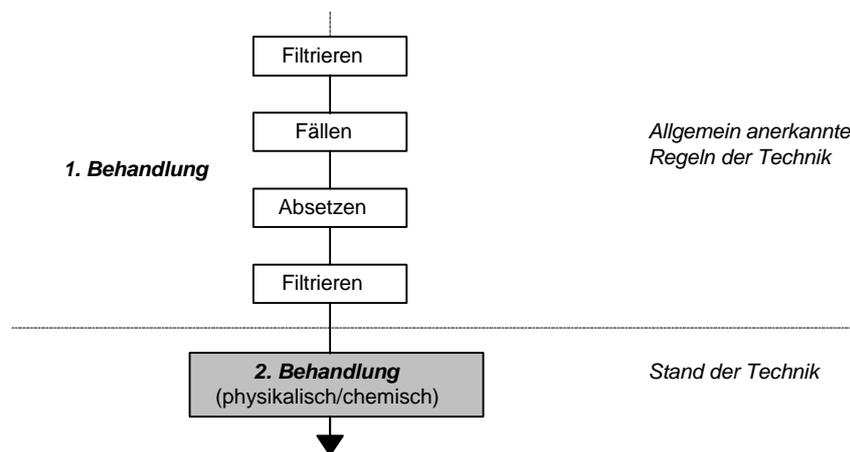
#### **Exkurs 4: Behandlung von Abwasser aus Prozeßbädern**

Die Prozesse zur Behandlung metallischer Oberflächen wie z. B. die Leiterplattentechnik gelten als abwasserintensiv. Die Anforderungen an das Abwasser werden für die Leiterplattenherstellung durch den Anhang 40 der Verwaltungsvorschrift für die Mindestanforderungen zum Einleiten von Abwässern festgelegt.

Für die Abwasserbehandlung gelten für die meisten Schadstoffe der Stand der Technik im Gegensatz zu den allgemein anerkannten Regeln der Technik. Unter den allgemein anerkannten Regeln der Technik versteht man Prinzipien und Lösungen zur Begrenzung von Emissionen, die in der Praxis erprobt und bewährt sind. Ein höherer technischer Standard wird mit dem Stand der Technik erreicht, der sich am Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren orientiert. Die Forderungen sind (*Breitenbach et al 1991, Rahmen-AbwasserVwV nach § 7a WHG, Anhang 40*):

- Geeignete Behandlung der Prozeßbäder, um die Schadstofffrachten im Abwasser gering zu halten
- Rückhaltung von Badinhaltsstoffen
- Spülwasser-Mehrfachnutzung zur Abwasserverminderung
- Rückgewinnung der Inhaltsstoffe der Prozeßbäder
- Rückgewinnung der Komplexbildner
- Umgehung von EDTA als Komplexbildner

Zur Behandlung von Abwasser nach dem *Stand der Technik* sind Verfahren wie Membranfiltration, Ionentauscher, Elektrolyse und thermische Verfahren einzusetzen. Maßnahmen nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik bestehen meist aus chemischen Verfahren zur Schadstoffabtrennung wie z. B. Schwermetallfällung (*Breitenbach et al 1991*). Die Behandlung ist schematisch in Abbildung 26 dargestellt.

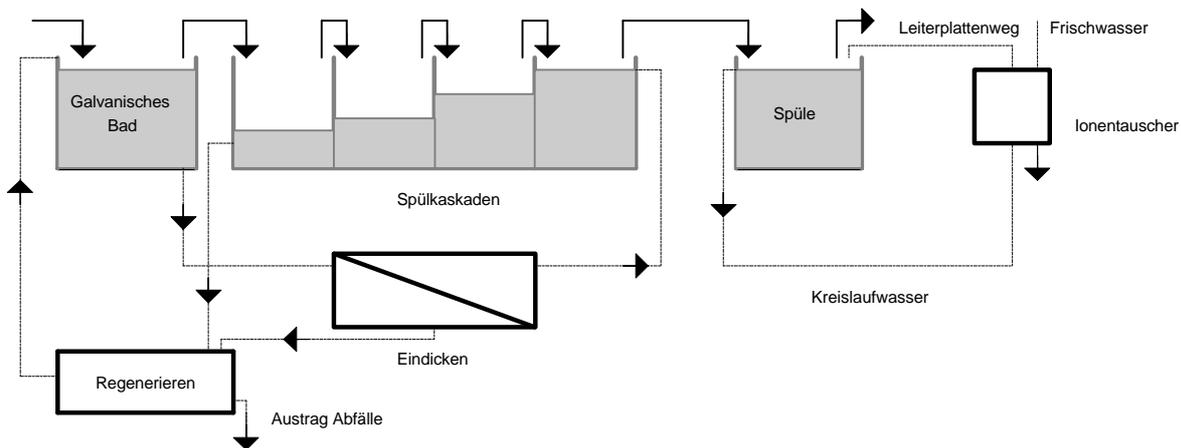


**Abbildung 26:** Schadstoffbehandlung der Abwässer nach dem Stand der Technik.

Zur Verringerung der Abwassermengen und Schadstofffrachten sind die Spülprozesse zu optimieren. Zu diesem Zweck kann zum Beispiel das stärker kontaminierte Spülwasser vom schwach kontaminierten Spülwasser getrennt abgeleitet und aufbereitet werden. In Abbildung 27 ist eine Spülwasserführung mit *Kaskaden- und Fließspüle mit Kreislauf-führung* dargestellt. Stark belastetes Spülwasser kann in einem Eindicker zu einem Konzentrat

angereichert und wieder rückgeführt werden. Gering belastetes Spülwasser regeneriert man z. B. mit Hilfe von **Ionentauschern** oder Vakuumverdampfern.

Der Kreislaufführung von Spülwasser sind allerdings Grenzen gesetzt. Manche organischen Zusätze (z. B. nichtionische Netzmittel) in den Bädern erschweren bzw. verhindern sogar eine Kreislaufführung des Spülwassers (Hokema 1994, Gerlach 1995, Schlamelcher 1995). Zwar existieren Filtersysteme, die Abtrennung nichtionischer Zusätze bereitet jedoch zum Teil große Probleme, so daß in der Praxis die Mehrfachnutzung sehr eingeschränkt ist.



**Abbildung 27:** Rückführung/Regeneration von Prozeßchemikalien - Spülwasseraufbereitung bei der galvanischen Metallisierung.

**Physikalische Verfahren** zur Aufarbeitung von Elektrolyten und schwermetallhaltigen Konzentraten gewinnen immer mehr an Bedeutung (Breitenbach et al 1991). Mit Verdampferanlagen können Schwermetallkonzentrate und wiederverwertbares Spülwasser gewonnen werden. Zur Aufbereitung von Emulgatoren, Tensiden und Komplexbildnern in manchen Bädern eignet sich die **Ultrafiltration**. Durch dieses Verfahren werden diese Stoffe aufkonzentriert. Das schadstoffärmere Filtrat kann wieder in den Prozeß rückgeführt werden.

Die Aufkonzentration bzw. Auftrennung der Ionen mit Hilfe der **Elektrodialyse**, bei der mit Hilfe leitfähiger Membranen Kationen von ihren Anionen getrennt werden, ist eine weitere Methode, Elektrolytlösungen zu regenerieren.

## 8.5 Prozeßschritte zur Vorbereitung der Metallisierung der Bohrlöcher

Die Durchkontaktierung stellt ein aufwendiges Verfahren zur Metallisierung der Bohrlöcher bei Mehrlagenleiterplatten (durchkontaktierte doppelseitige Leiterplatten und Multilayer) dar.

Bevor Kupfer in den Bohrlöchern abgeschieden werden kann, müssen die Nichtleiteroberflächen der Bohrlöcher auf die Metallabscheidung vorbereitet werden. Dies umfaßt eine

spezielle **Reinigung der Bohrlöcher** und die Abscheidung eines **Katalysators** selektiv in den Bohrlöchern (Steffen 1990, Naversnik 1989 Tomaiuolo et al 1992).

Für die einzelnen Prozeßschritte werden zum Teil Bäder verwendet, deren Inhaltsstoffe sehr stark voneinander abweichen. Auch setzt man in vielen Fällen Fertigprodukte von Chemieunternehmen ein, über deren exakte Zusammensetzung meist keine Angaben zur Verfügung stehen. Dadurch wird die Ermittlung repräsentativer Badzusammensetzungen und Verbrauchsdaten sehr erschwert. Für einige Prozeßschritte wurde deshalb keine Abschätzung der verbrauchten Mengen durchgeführt.

Im folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte näher erläutert.

### 8.5.1 Bohrlochreinigung

Beim Bohren erweicht das Harz des Basismaterials durch die entstehende Reibungswärme und verschmiert die Bohrlochwände. Auch sind die im Basismaterial vorhandenen Glasfasern meist nicht glatt abgeschnitten. Zur Gewährleistung einer einwandfreien Durchkontaktierung bei der anschließenden Metallabscheidung muß deshalb eine **Bohrlochreinigung** durchgeführt werden.

Die Beseitigung von Fremdstoffen und Harzverschmierungen in den Bohrlöchern erfordert spezielle oxidative Reinigungsmethoden. Die üblichen Reinigungsverfahren und ihre geschätzten Marktanteile sind in Tabelle 19 aufgeführt (Klobes 1993).

Reinigungsverfahren	Chemikalien	Marktanteil [%]
Permanganat-Ätze	$KMnO_4$ , $NaOH$	ca. 80
Schwefelsäure-Ätze	$H_2SO_4$	ca. 2
Chromsäure-Ätze	$CrO_3$	ca. 2
Plasma-Verfahren	z. B. $CF_4$ , $O_2$	ca. 16

**Tabelle 19:** Verfahren zur Bohrlochreinigung bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten und ihre geschätzten Marktanteile (Quelle: Klobes 1993).

Im Jahre 1993 wurde überwiegend das Kaliumpermanganat als Ätzmittel eingesetzt. Daneben kam zum Teil das Plasma-Ätzverfahren zum Einsatz, das als Ätzmedium aktivierte Gase verwendet. Chromsäure bzw. Schwefelsäure hatten nur einen sehr kleinen Marktanteil.

### 8.5.1.1 Permanganat-Ätzen

Die Bohrlochreinigung mit Kaliumpermanganat besteht im allgemeinen aus folgenden Arbeitsschritten:

- Anquellen des Basismaterials in den Bohrlöchern
- Spülen
- Ätzen mit Kaliumpermanganat
- Spülen
- Reduktives Lösen von vier- bzw. siebenwertigem **Mgan**
- Spülen
- Trocknen

Der *Queller* bereitet die Kaliumpermanganatbehandlung durch ein "Aufweichen" der Harzoberflächen vor. Die Bohrlochoberflächen werden anschließend mit alkalischer **Kaliumpermanganatlösung** behandelt. Es handelt sich dabei um einen *oxidativen Abbau* des Harzes. Dabei scheidet sich Braunstein als Reaktionsprodukt in den Bohrlöchern ab. Mit Hilfe eines *chemischen Reduktionsmittels* kann Braunstein nach Beendigung der Kaliumpermanganatbehandlung entfernt werden. Zwischen jedem Arbeitsschritt muß gespült werden. Schließlich *trocknet* man die Leiterplatten vor der Weiterverarbeitung. Die Einsatzstoffe und die Arbeitsschritte werden nun näher erläutert.

Die *Queller* bestehen größtenteils aus wäßrig-alkalischen Lösungen mit einem Anteil organischer Lösemittel. Bei dem Lösemittel handelt es sich um Glykole (*Tomaiuolo et al 1992, Dietz 1996, Streup 1996*). Angaben zur exakten Zusammensetzung der Badlösungen stehen nicht zur Verfügung, der Glykolgehalt in den Bädern dürfte im Bereich 10 - 20 % liegen.

Typische Bäder enthalten z. B. pro Liter Badlösung eine Quellerlösung von etwa 0,4 - 0,55 l (*Johann 1990, Dietz 1996*). Die eingesetzten Mengen hängen von den verwendeten Quellerkonzentraten ab, wobei hier verschiedene Firmenprodukte auf dem Markt existieren, so daß eine genaue Angabe der Badkonzentrationen schwierig ist. Für den Gehalt an NaOH wird z. B. 1 - 3 g/l bzw. 40ml/l 45%ige NaOH-Lösung angegeben.

Die Nachdosierung hängt von dem verwendeten Quellerkonzentrat ab. Hier werden z. B. ca. 20 ml/m<sup>2</sup> Zuschnitt bzw. 75 ml/m<sup>2</sup> Zuschnitt angegeben und für die Natronlauge ca. 2 ml/m<sup>2</sup> Zuschnitt (*Johann 1990, Dietz 1996*). Zur Abschätzung der verbrauchten Badlösung kann man in erster Näherung vom Verschleppungsvolumen ausgehen, welches beim Herausnehmen des Leiterplattenvorprodukts aus dem Bad auf diesem haften bleibt. Im allgemeinen beträgt das Verschleppungsvolumen ca. 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt.

Bezogen auf ca. 3,7 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierte Leiterplatten läßt sich ein Verbrauch von ca. 370 m<sup>3</sup> Badlösung mit einem Anteil von 10 - 20 % Glykolen abschätzen.

Bei den **Permanganatlösungen** sind auf dem Markt zwei verschiedene Zusammensetzungen bekannt [Tomaiuolo et al 1992]:

- Lösungen mit hohem Kaliumpermanganatgehalt und niedriger Alkalität
- Lösungen mit niedrigem Kaliumpermanganatgehalt und hoher Alkalität.

In Deutschland wurden 1993 überwiegend Lösungen mit niedriger Permanganat-Konzentration eingesetzt (Tomaiuolo et al 1992, Streup 1995). Im alkalischen Milieu entsteht aus dem siebenwertigen Permanganat das sechswertige Manganat, aus dem sich siebenwertiges Permanganat und vierwertiges Braunstein bilden kann (Disproportionierung). Dem Bad wird dadurch reaktionsfähiges Mangan entzogen, da Braunstein als Schlamm im Bad anfällt. Aus diesem Grunde muß das sich bildende sechswertige Manganat durch eine Oxidation wieder in Permanganat rückoxidiert werden.

Dies kann entweder durch Zugabe eines Oxidationsmittels oder durch elektrochemische Oxidation geschehen (Nahakma 1992). Früher wurden die Bäder überwiegend chemisch mit Natriumpersulfaten regeneriert. Die chemische Oxidation führte zu Salzfrachten, die die Abwässer belasteten. 1993 war die elektrochemische Regeneration schon weit verbreitet, bei der die Standzeiten der Lösungen verlängert werden können (Streup 1996).

Typische Konzentrationsangaben für das Permanganatbad mit niedriger Permanganat-Konzentration sind ca. 60 - 80 g KMnO<sub>4</sub> /l und ca. 50 g NaOH/l (Johann 1990, Hokema 1994). Für die Nachdosierung der Bäder werden z. B. 6 g KMnO<sub>4</sub>/m<sup>2</sup> Zuschnitt und etwa 23 ml 45%ige Natronlauge/m<sup>2</sup> Zuschnitt angegeben (Johann 1990), d. h. der KMnO<sub>4</sub>-Verbrauch orientiert sich am Verschleppungsvolumen. Danach dürften insgesamt ca. 18 - 24 t Kaliumpermanganat und bis zu 15 t NaOH für diesen Prozeßschritt benötigt worden sein.

In das Spülwasser gelangt durch die Verschleppung in etwa die gleiche Menge Mangan (ca. 18 - 24 t KMnO<sub>4</sub>). Bei der Abwasserbehandlung wird das Mangan als Hydroxid abgetrennt. Das Mangan muß zur möglichen Fällung als Hydroxid in die zweiwertige Oxidationsstufe gebracht werden. Dazu reduziert man das Mangan mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure. Anschließend erfolgt dann mit Hilfe einer Lauge die Fällung als Hydroxid. Bezogen auf ca. 18 - 24 t Kaliumpermanganat entstehen ca. 30 - 45 t Hydroxidschlamm (bezogen auf 30 % TS), die entsorgt werden müssen.

Nach dem Permanganat-Ätzen erfolgt ein **Reduktionsschritt**, um die in den Bohrlöchern und auf den Leiterplattenoberflächen anhaftenden Permanganat- und Braunsteinreste zu entfernen.

Eine chemische Reduktion mit Peroxiden in saurer Lösung überführt die Permanganat- und Braunsteinreste in leicht lösliche Mangan(II)-Salze. Vorwiegend wird hierfür Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure eingesetzt. Daneben findet auch Tripelsalz/Schwefelsäure Verwendung.

Die Badkonzentrationen und Nachdosierungsvolumina hängen von den verwendeten Konzentraten ab, die von verschiedenen Chemiefirmen angeboten werden. Für die Badkonzentrationen gibt z. B. Johann 60 - 90 ml/l Reduktor bzw. 44 - 55 ml/l Schwefelsäure an, ohne den Reduktor näher zu erläutern (*Johann 1990*). Für die Nachdosierung sind pro m<sup>2</sup> Zuschnitt 14 ml Reduktor und 10 ml konzentrierte Schwefelsäure aufgeführt. Ein anderes Bad enthält z. B. pro Liter Badlösung 130 ml schwefelsäure- und tensidhaltiges Konzentrat und 15 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung (*Dietz 1996*). Die Nachdosierung wird in diesem Fall mit 15 ml säurehaltigem Konzentrat/m<sup>2</sup> Zuschnitt und 5 ml 30%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> Zuschnitt angegeben.

### 8.5.1.2 Chromsäure-Ätzen

Eine weitere Möglichkeit zum Entfernen von Epoxidharzverschmierungen in Bohrlöchern ist das Ätzen mit Chromsäure, einer sauren Lösung von **Chromtrioxid** (*Wellinger 1986*). Chromsäure ist ein aggressives Oxidationsmittel. Beim Ätzen läuft schematisch folgende Reaktion ab:

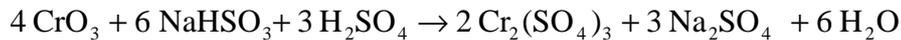


Das Chrom, welches in der Ätzlösung in der sechswertigen Oxidationsstufe vorliegt, geht bei der Reaktion mit dem Basismaterial in dreiwertiges Chrom über. Zur Verhinderung von Durchkontaktierfehlern muß nach einem Spülvorgang das auf der Leiterplatte anhaftende Chrom(VI) beseitigt werden. Hierfür wird z. B. Hydrazin oder Natriumhydrogensulfit verwendet. Dieser Vorgang wird Entgiftung genannt. Zum Chromsäurebad sind wenig Informationen bekannt. Nach einer Literaturangabe beträgt z. B. die CrO<sub>3</sub>-Konzentration beim Ansetzen eines frischen Ätzbades z. B. 1000 g CrO<sub>3</sub>/l (*Wellinger 1986*). Die Cr(VI)-Konzentration in der Lösung wird im Bereich 490 -570 g/l gehalten. Die Standzeiten sind danach begrenzt aufgrund der maximalen Grenzkonzentration von ca. 20 g Chrom(III)/l. Nach Wellinger werden für die Bohrlochreinigung bei Multilayern pro Quadratmeter Zuschnitt ca. 80 g CrO<sub>3</sub> benötigt.

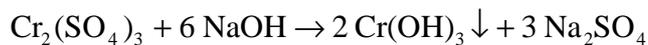
Chromsäure wird wegen der Gefährlichkeit und den Umweltproblemen mit chromhaltigen Abwässern nur noch selten angewandt. Chromtrioxid ist eine gefährliche, toxische Substanz mit cancerogener Wirkung. Die Entsorgung der Chromsäure ist sehr aufwendig und kostspielig. Der Grenzwert für das sechswertige Chrom ist nach Anhang 40 der Rahmen-Verwaltungsvorschrift für das Einleiten von Abwässern vom 8.9.89 mit 0,1 mg/l festgeschrieben. Bei der

Abwasserbehandlung muß eine chemische Chromreduktion vorgenommen werden. Das entstehende dreiwertige Chrom kann dann als Hydroxid ausgefällt werden.

Wegen der Umweltprobleme mit Chrom(VI)-Verbindungen erfordert die Entsorgung der Konzentrate und Spülwässer besondere Maßnahmen. Um Chrom geeignet abtrennen zu können, muß es zu dreiwertigem Chrom reduziert werden, z. B. gemäß:



Die anschließende Abtrennung des Chroms geschieht mit Natronlauge als Chromhydroxid:



Für die Behandlung werden nach Wellinger z. B. 0,6 l 40 %ige NaHSO<sub>3</sub> und 0,3 l 40 %ige Natronlauge pro Quadratmeter Zuschnitt benötigt.

Im Jahre 1993 hatte das Chromsäure-Ätzen nach Einschätzung von Klobes nur einen Marktanteil von ca. 2 % (*Klobes 1993*). Daraus folgt, daß Chromsäure bei ca. 75.000 m<sup>2</sup> durchkontaktierten Leiterplatten verwendet wurde. Außer den Angaben von Wellinger stehen zum Chromsäurebad keine weiteren Informationen zur Verfügung. Eine Abschätzung des Chromtrioxidverbrauchs von rund 6 t CrO<sub>3</sub> ist somit sehr unsicher. Bei der Abwasserbehandlung fielen möglicherweise ca. 20 t Chromhydroxid - bezogen auf 30 % Trockensubstanz - an, die entsorgt werden mußten.

### 8.5.1.3 Schwefelsäure-Ätzen

Das Schwefelsäure-Ätzen hatte 1993 einen Anteil bei den Bohrlochreinigungsverfahren von schätzungsweise 2 % (*Klobes 1993*). Damit wurde dieses Verfahren bei ca. 75.000 m<sup>2</sup> durchkontaktierten Leiterplatten verwendet. Zu diesem Reinigungsschritt liegen keine näheren Informationen vor.

Die Schwefelsäure-Ätze besteht z. B. aus folgenden Behandlungsschritten (*Straffen 1990*):

- 1. Schwefelsäure-Ätze
- 2. Spülen
- 3. Nachreinigung
- 4. Spülen
- 5. Trocknung

Die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure geschieht unter Druck. Konzentrierte Schwefelsäure ist eine gefährliche, stark wasseranziehende Säure, deren Handhabung spezielle Sicherheitsvorkehrungen erfordert. Als Ätzprodukt fallen gelatineartige Rückstände an. Über die pro Quadratmeter Zuschnittsfläche benötigte Schwefelsäuremenge liegen keine Informationen vor, so daß eine Abschätzung der verbrauchten Schwefelsäuremenge nicht durchgeführt werden konnte.

#### 8.5.1.4 Plasma-Reinigungsverfahren

Eine weitere Methode zur Bohrlochreinigung stellt das *Niederdruck-Plasmaverfahren* dar. (Kegel et al 1987, Naversnik 1989, Balla 1992). Der Anteil des Plasma-Verfahrens an den Verfahren der Bohrlochreinigung wird für 1993 auf ca. 16 % geschätzt (Klobes 1993). Es handelt sich um eine Gasreaktion, bei der mit Hilfe von Hochfrequenz aktivierte Gase erzeugt werden, welche mit dem Basismaterial reagieren. Dieses wird hauptsächlich zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Als Reaktionsgas werden überwiegend Sauerstoff und Tetrafluormethan eingesetzt. Die Plasmaanlagen erlauben nur Chargenbetrieb. Eine Anlage mittlerer Kapazität kann z. B. etwa 3 m<sup>2</sup> Zuschnitt/Charge (Reaktorvolumen ca. 370 l) verarbeiten (Kegel 1987).

Zu den Verbrauchswerten an Prozeßgasen liegen wenig Informationen vor. In der Literatur wird z. B. ein Verbrauch von 20 l O<sub>2</sub> und 4 l CF<sub>4</sub> für eine Charge bei einer Reaktor-kammergröße von 900 l angegeben (Kegel 1987). In erster Näherung ergibt sich für 1 m<sup>2</sup> Zuschnitt ein Verbrauch von etwa 0,5 l CF<sub>4</sub>. Da weitere Vergleichswerte fehlen, ist eine Abschätzung der verbrauchten CF<sub>4</sub>-Gasmenge für die Produktion von ca. 0,6 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierten Schaltungen unsicher. Es läßt sich nur ein Wert angeben, der die Größenordnung des Verbrauchs angibt. Er wird auf rund 330 m<sup>3</sup> abgeschätzt.

Als weitere Reaktionsprodukte entstehen Fluorwasserstoff und Ozon, die beide im ppm-Bereich anfallen. Nach Angaben von Kegel und Naversnik werden beispielsweise im Rohgas bei den Prozeßschritten Evakuieren ca. 80 mg HF/m<sup>3</sup>, beim Ätzen ca. 3.000 mg HF/m<sup>3</sup> und beim Spülen ca. 500 mg HF/m<sup>3</sup> gemessen (Kegel, Naversnik 1987). Durch den Bromgehalt des Basismaterials ist auch Bromwasserstoff zu erwarten. All diese Gase müssen mit Hilfe einer Abgasreinigungsanlage auf die vorgeschriebenen Grenzwerte in der Abluft gebracht werden. Fluorwasserstoff scheidet man z. B. im Gegenstrom durch eine Mehrstufen-Sprühkaskade mit 3%iger Natronlauge ab. Das Ozon kann mit speziellen Aktivkohlefiltern entfernt werden.

## 8.5.2 Katalysieren

Diese Arbeitsschritte haben die Aufgabe, eine dünne Schicht von Palladium-Partikeln in den Bohrlöchern abzuscheiden, die im nachfolgenden Prozeßschritt der chemischen Verkupferung die Kupferreduktion katalysieren. Im einzelnen werden folgende Schritte durchgeführt (*Habicht 1990*):

- Entfetten - Konditionieren
- Spülen
- Anätzen
- Spülen
- Vortauchen
- Katalysieren
- Spülen
- Beschleunigen
- Spülen

Die **Entfettung der Kupferoberflächen** dient zum einen als vorbereitender Schritt für das nachfolgende **Anätzen**. Es ermöglicht beim Anätzen überall auf den Kupferflächen einen gleichmäßigen Abtrag von Kupfer. Zum anderen muß die Adsorption katalytisch wirkender Partikel vorbereitet werden. Man verwendet hierzu netzmittelhaltige saure oder alkalische Lösungen. Die Netzmittel bestehen aus kationischen und nichtionischen Tensiden. Teilweise enthalten diese Lösungen auch organische Komplexbildner wie z. B. Triethanolamine. Die organischen Komplexbildner erschweren die Abwasserbehandlung der Spülwässer und der verbrauchten Lösungen (*Tomaiuolo et al 1992*).

Die genauen Inhaltsstoffe der Lösungen sind nicht veröffentlicht. Auch zu den benötigten Mengen der Lösungen gibt es kaum Angaben. Calario gibt ca. 0,16 l Konditionierer/m<sup>2</sup> Zuschnitt an, was in etwa dem Verschleppungsvolumen (0,1 - 0,15 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt) der Badlösung entspricht (*Calario 1991*). Geht man von einem mittleren Verschleppungsvolumen von ca. 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt aus, so ergibt sich für die Gesamtproduktion ein Verbrauch von etwa 370 m<sup>3</sup> tensidhaltige Badlösung.

Das **Anätzen** dient zur Aufräuhung und Reinigung der Oberfläche. Im wesentlichen kommen Lösungen von Natriumperoxodisulfat, der Caroschen Säure (Tripelsalz) und Schwefelsäure/-Wasserstoffperoxid zum Einsatz. Diese Ätzreiniger sind in Abschnitt 11 näher erläutert.

Im **Prozeßschritt Katalysieren** wird auf den Lochwandungen eine dünne Schicht katalytisch wirkender Partikel abgeschieden, die für die nachfolgende Kupferabscheidung als Abscheidungs-Keime wirken. Um Einschleppungen in das Katalysatorbad zu vermeiden und um die

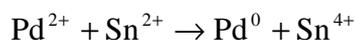
Bohrlochoberflächen zu konditionieren, erfolgt eine **Vortauchung**. Die Vortauchlösung besteht im Falle des kolloidalen Palladium/Zinn-Systems aus verdünnter Salzsäure (Streup 1996).

Es existieren drei Typen von Katalysatoren:

- System kolloidales Palladium/Zinn
- System ionogenes Palladium
- System kolloidales Kupfer/Palladium

Im Jahre 1993 war kolloidales Palladium/Zinn das am meisten verwendete Katalysator-System (Tomaiuolo et al 1992, Streup 1995). Der Marktanteil wird auf etwa 60 % geschätzt. (Streup 1995). Die restlichen 40 % nahmen Bäder mit ionogenem Palladium ein. Das System kolloidales Kupfer/Palladium wurde nur im geringen Maße eingesetzt. Der Trend ging in den letzten Jahren in Richtung ionogener organischer Palladiumsysteme. So betrug 1995 der Marktanteil von kolloidalem Palladium/Zinn nur noch ca. 40 %. Die Lösungen mit kolloidalem Palladium sind salzsauer, während Bäder mit ionogenem Palladium alkalisch sind.

Das **kolloidale Palladium/Zinn-System** besteht aus sauren Lösungen stabilisierter Pd/Sn-Kolloide, wobei die Kolloide käfigartig von Zinn-Kationen und Anionen stabilisiert werden. Die Herstellung von metallischen Palladiumpartikeln erfolgt durch Reduktion von Palladiumsalzen mit Zinn(II)-chlorid als Reduktionsmittel nach dem Schema:



Die Badlösungen enthalten in der Regel ca. 150 mg Palladium/l. Der Zinngehalt ist vom Firmenprodukt der verwendeten Katalysatorlösung abhängig. Er beträgt ca. 3,1 g/l (entsprechend ca. 6 g/l  $\text{SnCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) (Dietz 1996).

Die **ionogenen Palladium-Systeme** bestehen aus basischen organischen Schutzkolloiden mit Palladiumkernen. Sie werden in Lösung aus Palladiumsalzen und organischen polymeren Komplexbildnern gebildet, die reduktive Eigenschaften haben und Palladium reduzieren. Der Palladiumgehalt ist mit 200 - 400 ppm etwas höher als in Lösungen mit kolloidalem Palladium/Zinn. Über die organischen Inhaltsstoffe, die als Schutzkolloide und Reduktionsmittel für Palladium fungieren, liegen keine näheren Informationen vor.

Das Palladium wird selektiv in den Bohrlöchern abgeschieden. Der Palladiumverbrauch kann über die Filmdicke in den Bohrlöchern, über die Anzahl der Bohrlöcher pro Quadratmeter Zuschnitt sowie über die Produktion der Leiterplatten in Quadratmeter abgeschätzt werden. Außerdem muß die Palladiummenge im Verschleppungsvolumen mit berücksichtigt werden.

Bei Verwendung von kolloidalen Systemen kann eine mittlere Palladium-Filmdicke von ca. 0,5 µm angenommen werden (*Streup 1996*). Ionogene Palladium-Systeme scheiden wesentlich dünnere Schichten ab, die im Nanometer-Bereich liegen. Die Verbrauchsmengen können bei ionogenen Palladium-Systemen somit nur über die Verschleppungsverluste abgeschätzt werden.

Die benötigte Menge an Palladium hängt außer von der Schichtdicke von der Zahl der Bohrlöcher/m<sup>2</sup> ab. Für die Abschätzung wird ein Wert von etwa 20.000 Bohrlöchern/m<sup>2</sup> bei doppelseitige Leiterplatten bzw. ca. 30.000 Bohrlöchern/m<sup>2</sup> bei Multilayer (4 -bzw. 6-Lagen) zugrunde gelegt (*Schlammelcher 1994, Streup 1994*). Mit einem mittleren Bohrlochdurchmesser von etwa 0,9 mm und Leiterplattendicken von ca. 1,6 mm ergibt sich ein geschätzter Palladiumverbrauch von etwa 1,5 t bezogen auf 3,7 Mio m<sup>2</sup> durchkontaktierte Leiterplatten, wobei die gesamte Menge praktisch auf das kolloidale Palladium/Zinn entfällt. Zur Herstellung von 1,5 t metallischen Palladiumpartikeln werden rund 1,7 t Zinn benötigt.

Der nächste Schritt, das **Beschleunigerbad**, hat die Aufgabe, die Palladiumabscheidung zu beschleunigen und eine Verschleppung von katalytisch wirksamen Teilchen in das Kupferabscheidungsbad zu verhindern. Im Falle kolloidaler Palladium/Zinn-Systeme muß das Zinn entfernt werden. Die hierfür eingesetzten Verbindungen sind überwiegend auf der Basis der Tetrafluorborsäure. Die Tetrafluorborsäure fixiert das Zinn, so daß die Adsorption von Palladium an den Oberflächen beschleunigt wird. Typische Bäder enthalten z. B. 25 ml/l HBF<sub>4</sub>. Die Nachdosiermengen dürften sich auch an dem Verschleppungsvolumen orientieren. Es fallen Sn(BE)<sub>2</sub>/HBF<sub>4</sub>-haltige Lösungen an.

Bei Einsatz ionogener Palladiumbäder enthält das Beschleunigerbad Boranverbindungen (z. B. Aminborane oder Borhydride), welche die organischen Schutzkolloide reduzieren und zerstören.

Die Kupferabscheidung in den Bohrlöchern erfolgt konventionell aus chemischen Kupferbädern. Der Prozeßschritt Chemisch Verkupfern wurde in **Abschnitt 8.4.1** erläutert.

## **8.6 Alternativen zur konventionellen chemischen Verkupferung**

Die Umweltprobleme und der Verfahrensaufwand bei der konventionellen chemischen Verkupferung mit Formaldehyd und EDTA haben dazu geführt, daß heute Alternativen zur Durchkontaktierung angeboten bzw. entwickelt werden. Im folgenden werden die wichtigsten Alternativen erläutert.

Es wurden in den letzten Jahren zwei Entwicklungsrichtungen eingeschlagen. Auf der einen Seite gibt es Bestrebungen, die herkömmlichen Verfahren soweit zu verändern, daß auf umweltproblematische Komplexbildner und Reduktionsmittel verzichtet werden kann. Dies ist für die Komplexbildner weitgehend realisiert. Der Trend geht bei der chemischen Kupferabscheidung in Richtung Dünnkupfer-Technik, die derzeit einen Marktanteil von 90 - 95 % haben dürfte (Streup 1995). Hier werden heute größtenteils Tartrate eingesetzt. In der Dickkupfer-Technik kommt vor allem Quadrol zum Einsatz (Hofmann et al 1992, Streup 1995).

In den letzten Jahren wurde versucht, das Formaldehyd durch andere Reduktionsmittel wie z. B. Bor- und Phosphorverbindungen zu ersetzen (Hanson 1992, Anonym 1992 d, Roubal 1990). Die Entwicklung leistungsfähiger Reduktionsbäder auf dieser Basis scheint jedoch problematisch zu sein. In der Anwendung konnten sie bisher keine Bedeutung erlangen (Streup 1996).

Auf der anderen Seite bestand die Entwicklungsrichtung darin, die Durchkontaktierung ohne chemische Verkupferung direkt auf galvanischem Wege zu ermöglichen. Diese neuen Verfahren werden **Direktmetallisierungsverfahren** genannt. Hierbei werden zum Teil bekannte Verfahrensschritte mit vollkommen neuen Schritten kombiniert. Bei allen Verfahren muß vor der galvanischen Verkupferung eine spezielle Leitschicht aufgebracht werden. Es gibt zur Zeit drei verschiedene Systeme.

Als Leitschicht kann kolloidales **Palladium** abgeschieden werden. Es handelt es sich um eine Weiterentwicklung der herkömmlichen Katalysatoren, die eine galvanische Kupferabscheidung auf den Palladiumkeimen ermöglicht (Caliaro 1991). Bei manchen Systemen wird ein spezieller organischer Zusatz für das galvanische Kupferbad benötigt. Die Verfahren sind im allgemeinen aus folgenden Prozeßschritten aufgebaut:

- Anätzen
- Konditionieren
- Vortauchen
- Konduktor
- Nachtauchen/Beschleuniger

Das Anätzen reinigt die Kupferoberflächen und entfernt das durch das Bohren entstandene "verschmierte" Kupfer. Im folgenden Arbeitsschritt "Konditionieren" werden die Basismaterialoberflächen für die Adsorption der Palladiumkolloide vorbereitet. Nach dem Anlagern von organischen Palladiumkolloiden entfernt man die organischen Schutzkolloide durch einen reduktiven Prozeß, wodurch die Palladiumpartikel freigelegt werden.

Desweiteren existieren Systeme mit **leitfähigen organischen Polymeren** als Leitschicht (Anonym 1992 d, Bressel 1991, Stuckmann 1991, Stuckmann 1994). Das Polymer bildet sich selektiv an den nichtleitenden Flächen der Bohrlöcher. Im allgemeinen besteht das Verfahren aus folgenden Prozeßschritten:

- Anätzen
- Konditionieren
- Permanganat-Haftvermittlung
- Polymerleitschicht-Vermittlung (Katalysieren)
- (Fixieren)
- Galvanische Verkupferung

Die drei ersten Arbeitsschritte sind im Prinzip bekannte Arbeitsvorgänge: Nach dem üblichen Reinigungsschritt Anätzen, bei dem Verunreinigungen von den Kupferoberflächen entfernt werden, bereitet man im Prozeßschritt "Konditionieren" die Bohrlochoberflächen auf die Adsorption von Braunstein auf Harz und Glasfasern vor. Der nächste Schritt besteht aus einer **Permanganatbehandlung**, bei der eine Braunsteinschicht ( $\text{MnO}_2$ ) als Haftvermittler selektiv auf den Basismaterialflächen der Bohrungen erzeugt wird. Anschließend erfolgt der Aufbau der leitfähigen Polymerschicht durch Reaktion von Pyrrol-Monomeren mit Braunstein. Die Polymerisation der Pyrrol-Monomere kann einstufig oder zweistufig (Beschichten mit Pyrrol-Monomeren und Polymerisation - "Fixieren" - sind getrennte Arbeitsschritte) durchgeführt werden.

Die Abluft der Pyrrolstufe muß separat abgesaugt und über eine Schwefelsäurewäsche geführt werden. Altlösungen können z. B. zur Abtrennung der organischen Bestandteile mit Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure behandelt werden. Der entstandene organische Polymer-schlamm wird abfiltriert. Der chemische Sauerstoff-Bedarfswert (CSB) des Filtrats beträgt hiernach ca. 200 mg  $\text{O}_2$ /l. Nach einer Literaturangabe fallen z. B. je 100 Liter 2 kg Schlamm mit einem Feststoffanteil von 40 % als ~~Schlamm~~ Schlamm an (Bressel 1991).

In einem anderen Verfahren besteht die Leitschicht aus **leitfähigem Kohlenstoff**. Sie setzt im wesentlichen eine wäßrig-alkalische **Carbondispersion** ohne Metallanteile, Komplexbildner und Formaldehyd ein (Anonym 1990 b, Ribinger 1991). Das Verfahren besteht aus folgenden 3 Prozeßschritten:

- Reinigen
- Konditionieren
- Aufbringen der Kohlenstoffschicht ("Blackhole"-Stufe).

Aufgrund der geringen Anzahl von Aktivschritten im Vergleich zu einer herkömmlichen chemischen Kupferlinie benötigt das Verfahren einen deutlich geringeren Chemikalienaufwand. Zum Beispiel wird in der Literatur für eine im Monat 4000 m<sup>2</sup> Leiterplatten verarbeitende Linie eine Nachdosierungsmenge von etwa 80 l/Monat angegeben (*Anonym 1990 b*). Die Angabe scheint sich auf das Konzentrat für die "Blackhole"-Stufe zu beziehen. Im Vergleich dazu wird für eine herkömmliche chemische Kupferlinie ca. 2600 l/Monat veranschlagt.

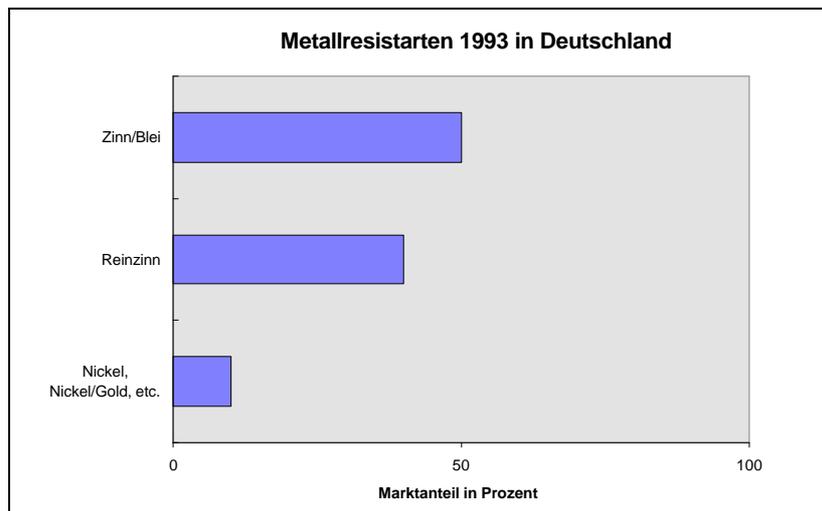
Die Direktmetallisierungsverfahren reduzieren die Zahl der Prozeß- und Spülschritte bei der Durchkontaktierung. Sie benötigen im Vergleich zur herkömmlichen Durchkontaktierung einen geringeren Chemikalieneinsatz und Spülwasserbedarf und erzeugen damit weniger Abwasser und Reststoffe.

Eine Abschätzung der durch die neuen Verfahren entstehenden Stoffströme wird in dieser Studie wegen fehlender Informationen nicht durchgeführt. Im Untersuchungsjahr 1993 hatten die Direktmetallisierungsverfahren einen Marktanteil von etwa 10 %. Durch die Nicht-Berücksichtigung dieser neuen Verfahren ergibt sich somit nur ein geringer Fehler.

Die Direktmetallisierungsverfahren hatten 1995 in Deutschland einen Marktanteil von etwa 50 % (*Streup 1995*). Allerdings sind die Verfahren derzeit noch nicht ganz ausgereift. Aus diesem Grund dürfte sich mittelfristig der Marktanteil der Verfahren nicht wesentlich vergrößern (*Streup 1995*).

## **8.7 Der Metallresist**

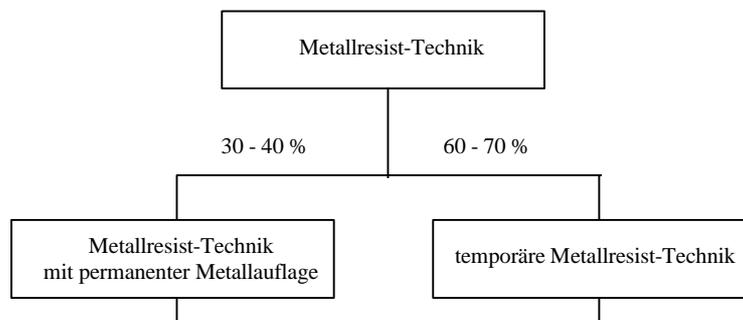
Wie im *Abschnitt 7.1* erläutert, wurden 1993 in Deutschland ca. 85 % der durchkontaktierten Leiterplatten im Metallresistverfahren hergestellt. Die auf dem Kupfer abgeschiedene Metall- bzw. Legierungsaufgabe dient beim alkalischen Ätzen als Schutz der Kupferleiterzüge. Die Metallresist-Technik wurde in *Abschnitt 5.2.2.1* näher erläutert. In *Abbildung 28* sind die geschätzten Marktanteile der wichtigsten Metallresistarten für 1993 dargestellt (*Klobes 1993*). Demnach hatte die Zinn/Blei-Legierung einen Marktanteil von etwa 50 %, während Reinzinnaufgaben zu etwa 40 % eingesetzt wurden. Die restlichen 10 % teilten sich Nickel, Nickel/Gold-Legierungen und andere.



**Abbildung 28:** Abgeschätzte Marktanteile der einzelnen Metallresistarten *Quelle: Klobes 1993*.

Welche Metallresistart eingesetzt wird, hängt u. a. davon ab, ob die Metall- bzw. Legierungsaufgabe nur temporär aufgebracht und nach dem Ätzen wieder entfernt wird oder auf der fertigen Leiterplatte verbleibt. Das Entfernen des Metallresists hat den Vorteil, daß beim späteren Löten keine Probleme auftreten. Im Falle des Umschmelzens des Metallresists und anschließendem Auftragen einer Lötstopmmaske kann sich der Metallresist unter der Lötstopmmaske bei den Löttemperaturen verflüssigen. Reinzinn wird überwiegend in der temporären Metallresist-Technik eingesetzt, während Nickel, Nickel/Gold, Palladium etc. auf der fertigen Leiterplatte verbleiben. Zinn/Blei wird in beiden Verfahren verwendet.

Auch die abgeschiedene Schichtdicke hängt von der Verfahrenswahl (temporär bzw. permanent) ab. In der **temporären Metallresist-Technik** beträgt die aufgebrachte Schichtdicke im allgemeinen ca. 3 - 5  $\mu\text{m}$  (*Lendle 1990, Schlitter 1993, Streup 1995*). 1993 wurde in der temporären Metallresist-Technik überwiegend Reinzinn als Metallresist eingesetzt. Dagegen wird meist eine Zinn/Blei-Schicht aufgebracht, wenn der Metallresist auf den fertigen Schaltungen verbleiben soll. Man trägt in der Regel ca. 12  $\mu\text{m}$  Zinn/Blei auf. Wie in Abbildung 29 dargestellt, hatte die temporäre Metallresist-Technik 1993 einen Anteil von 60 - 70 % bei den in der Metallresist-Technik hergestellten Schaltungen.



**Abbildung 29:** Abgeschätzte Marktanteile der wichtigsten Verfahrensvarianten in der Metallresist-Technik *(Quelle: Klobes 1994, Streup 1995)*.

**Zinn/Blei-Überzüge** werden galvanisch abgeschieden, wobei das verwendete Anodenmaterial aus dem abzuscheidenden Zinn/Blei besteht (Hummel 1985). Es werden überwiegend tetrafluoroborsäurehaltige Badlösungen verwendet, in denen Blei und Zinn als Tetrafluoroborate gelöst vorliegen (Hofmann et al 1990). Die Elektrolyte enthalten organische Additive, wie Glanzbildner, Einebner und Netzmittel, die sich zum Teil in den abgeschiedenen Überzug einlagern und beim Prozeßschritt *Überzug umschmelzen* sich an der Oberfläche anreichern können. Bei den nachfolgenden Reinigungsschritten können diese Stoffe die Abwässer belasten.

Die Zinn/Blei-Legierung besteht zu ca. 60 Gew.-% aus Zinn und zu ca. 40 Gew.-% aus Blei, mit einer Dichte  $\rho_{\text{Zinn 60/Blei 40}}$  von 9,07 g/cm<sup>3</sup>. Die galvanischen Bäder enthalten in der Regel ca. 20 g Zinn/l und ca. 10 g Blei. Die Tetrafluoroborsäure-Konzentration beträgt ca. 100 g/l (Coombs, 1988, Streup 1995).

Durch das Verschleppen von Badlösung in die Spülstufe verliert das Bad Inhaltsstoffe, was durch eine Nachdosierung ausgeglichen werden muß. Die hierfür verwendeten Konzentrate enthalten ca. 200 g Zinn/l und ca. 100 - 150 g Blei/l (Streup 1993). Über die Standzeiten der Bäder stehen keine näheren Informationen zur Verfügung. Die Standzeiten moderner Bäder scheinen aber sehr lange zu sein, so daß nur im geringen Maße zyklisch zu entsorgende Abfallprodukte anfallen (Anonym 1990 c, Streup 1996).

Dagegen fallen BF<sub>4</sub><sup>-</sup>- und schwermetallhaltige Spülwässer an. Die Verschleppung durch anhaftende Badlösung an den Leiterplatten (ca. 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt) in die Spülstufe beträgt schätzungsweise ca. 160 m<sup>3</sup>. Darin enthalten sind ca. 3,2 t Zinn und 1,6 t Blei und 16 t HBF<sub>4</sub>. Die Borate werden bei der Abwasserbehandlung in der Regel durch Ausfällen mit Kalkmilch als schwerlösliches Ca(BF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> abgetrennt.

Das Abscheiden von **Reinzinnschichten** auf Kupferleiterzüge erfolgt überwiegend aus schwefelsauren Zinnlösungen. Die Lösungen können ca. 15 g Zinn/l oder mehr als Sulfat und etwa 100 - 120 ml Schwefelsäure/l enthalten. Wie alle galvanischen Prozesse enthalten auch diese Elektrolyte organische Additive. Beim Spülen fallen zinnhaltige, saure Spülwässer an. Durch die Verschleppung (ca. 0,1 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt) gelangen schätzungsweise ca. 1,9 t Zinn in das Spülwasser.

Neben der galvanischen Abscheidung existieren für das Zinn Verfahren, die Zinn chemisch mit Hilfe eines Reduktionsmittels abscheiden. Über dieses Verfahren und ihren Marktanteil 1993 liegen keine Informationen vor.

Der Metallresist bedeckt nur die aktiven Flächen der Leiterplatten. Dies sind etwa 40 % der Leiterplattenoberflächen. Mit den aufgeführten Angaben können für Zinn/Blei bzw. Reinzinn die abgeschiedenen Metallmengen bezogen auf 3,2 Mio m<sup>2</sup> in der Metallresist-Technik hergestellten Leiterplatten abgeschätzt werden. In Tabelle 20 sind die Mengen an aufgebrauchter bzw. wieder entfernter Zinn/Blei-Legierung und Zinn aufgeführt.

Abgeschiedene Menge an Zinn/Blei [t]:	ca.100
Abgeschiedene Menge an Zinn [t]:	ca. 40
Gestrippte Menge an Zinn/Blei [t]:	ca. 30
Gestrippte Menge an Reinzinn [t]:	ca. 40

**Tabelle 20:** Abgeschätzte Mengen an abgeschiedenem Zinn/Blei bzw. Zinn sowie die gestrippten Mengen der gleichen Metalle in der Metallresist-Technik.

Für die restlichen als Metallresist eingesetzten Metalle, wie Nickel, Nickel/Gold, Blei u. a., sind die Marktanteile nicht bekannt. Es konnten somit für diese Metalle/Legierungen die verbrauchten Mengen nicht abgeschätzt werden.

### 8.7.1 Die Metallresist-Stripper

Der Metallresist wird in der temporären Metallresist-Technik nach dem alkalischen Ätzen mit Hilfe geeigneter Stripper entfernt. Diese sind auf der Basis von Salpetersäure, Salzsäure, Tetrafluorborsäure, Ammoniumfluorid/Wasserstoffperoxid oder Polysulfonsäure.

Der Metallresist besteht beim temporären Metallresist-Verfahren überwiegend aus **Zinn** (Streup 1995). Im Jahre 1993 wurden meist salzsäurehaltige Strippermedien bei Zinnschichten verwendet (Streup 1995). Allerdings wurden in den letzten Jahren zunehmend salpetersäurehaltige Stripper eingesetzt. Die salzsäurehaltigen Zinnstripper enthalten um 150 ml/l konzentrierte Salzsäure und etwas Kupfer im Bereich von 2 - 8 g/l. Die maximale Beladung liegt etwas über 100 g Zinn/l.

Da Reinzinn im Jahre 1993 einen Marktanteil von ca. 40 % hatte und die temporäre Metallresist-Technik überwiegend **Zinn** einsetzte, wird in erster Näherung angenommen, daß das gesamte abgeschiedene Zinn wieder entfernt wurde. Für ca. 40 t Zinn werden zum Strippen rund 400 m<sup>3</sup> salzsäurehaltige Stripper benötigt.

Für Wasserstoffperoxid- und fluoridhaltige (z. B. in Form von NH<sub>4</sub>F) Stripper für Reinzinn gibt Wiehe eine maximale Fluorid-Konzentration von 60 g /l und 150 ml 35%iger Wasser-

stoffperoxidlösung/l an (Wiehe 1986). Es wird ein maximales Zinnaufnahmevermögen von ca. 150 g Zinn/l angegeben.

Zum Strippen von **Zinn/Blei-Legierungen** verwendet man größtenteils salpetersäurehaltige Lösungen. Ihr Marktanteil lag 1993 bei ca. 80 % (Klobes 1993). Die restlichen 20 % Marktanteil teilten sich fluorhaltige und methansulfonsäurehaltige Stripper, wobei die fluorhaltigen Systeme den größeren Anteil hatten. Die tetrafluorborathaltigen Stripper haben zum Teil den Nachteil, beim Ätzen zur Schwermetallschlammzubildung zu neigen.

Der HNO<sub>3</sub>-Gehalt liegt bei den verwendeten HNO<sub>3</sub>-haltigen Strippern bei etwa 25 - 30 Gew.-% HNO<sub>3</sub> (Dietz 1995, Preisendanz 1995). Im Mittel werden 140 g Metall/l aufgenommen. Etwa 24 t Zinn/Blei wurden schätzungsweise mit HNO<sub>3</sub>-haltigen Stripperlösungen entfernt. Dabei fielen ca. 170 m<sup>3</sup> verbrauchte Stripperlösungen an. Etwa 6 t Zinn/Blei wurden durch andere Strippermedien entfernt.

Die gelösten Metalle in den verbrauchten Strippermedien wurden 1993 nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VdL überwiegend in Form von metallhaltigen Schlämmen einer Entsorgung zugeführt (Dietz 1995). Nur ein kleiner Teil dürfte einer Verwertung zugeführt worden sein.

## 8.8 Leiterbild-Oberflächenbehandlung

Die Leiterplattenoberflächen müssen für das Löten vorbereitet werden. Die wichtigsten Behandlungsmaßnahmen für **Kupferoberflächen** waren 1993 das Aufbringen einer **Lötstopmmaske** und das **Heißverzinnen**. Die Lötstopmmaske vermeidet durch Einbettung der Leiterzüge mit einem speziellen Lack beim Aufbringen von Lot die Bildung von Lötbrücken. Die Maske läßt nur die Kontaktstellen frei. Auch kann Lot gespart werden. Es gelten erhöhte Anforderungen an den Lack, da beim anschließenden Heißverzinnen und Löten eine hohe thermische Beständigkeit gefordert ist.

Die Kupferoberflächen der Kontaktstellen sind oxidationsempfindlich und neigen zur Bildung einer Oxidschicht. Diese Oxidschicht läßt sich beim späteren Einlöten der Bausteine sehr schlecht belöten, so daß Maßnahmen getroffen werden müssen, die Kupferoberflächen sehr gut lötlbar zu erhalten.

Das **Heißverzinnen** (Hot-Air-Levelling) ist eine Methode zum Schutz der Kontaktstellen und zur Gewährleistung der Lötbarkeit. Nach einem Vorreinigungsschritt wird die Leiterplatte in ein Lötbad mit flüssiger Zinn/Blei-Legierung eingetaucht und beim Herausziehen mittels Luftmessern so abgeblasen, daß das Lot aus den Bohrlöchern entfernt und die richtige Überzugdicke erreicht wird.

Desweiteren kann ein *organischer Schutzlack* aufgetragen werden; dies stellt die einfachste Ausführungsform der Leiterplatte dar und wird nur selten gehandhabt. Daneben gewinnen andere Metall- bzw. Legierungsabscheidungen wie z. B. *Nickel/Gold, chemisch Zinn, Palladium* und spezielle organische Überzüge (*organic coatings*) immer größere Bedeutung und dürften zukünftig eine große Konkurrenz für die Heißluftverzinnung werden (Klobes 1994).

Nach dem Ätzen sind die *Leiterzüge mit Zinn/Blei-Auflagen* an den Kupferflanken bloß gelegt - sogenanntes Unterätzen - und müssen zum Schutz des freiliegenden Kupfers den Metallüberzug aufschmelzen (Schütt, J. 1991). Durch Aufschmelzen - sogenanntes *Umschmelzen* - des Überzuges überzieht die Legierung die durch das Ätzen freigelegten Kupferflanken. Hiernach wird eine *Lötstopmmaske* aufgedruckt (Hofmann et al 1990). Bei ca. 20 - 30 % der Leiterplatten wurde der Metallresist nach dem alkalischen Ätzen umgeschmolzen.

Die wichtigsten Behandlungs- bzw. Gestaltungsmaßnahmen werden im folgenden näher erläutert.

### 8.8.1 Schutzlack

Zum Schutz vor Korrosion kann die Oberfläche einer reinen Kupferschaltung mit einem einfachen Schutzlack überzogen werden. Die Schutzlacke für unbestückte Leiterplatten werden im Tauch- oder Walzlackierverfahren eingesetzt (Peters 1992). Dies erfordert niedrige Viskositäten der Lacke und läßt sich nur mit hohen Lösemittelgehalten von ca. 80 - 95 % einstellen. Als Lösemittel kommen vorwiegend Alkohole mit einem Flammpunkt oberhalb von 21 °C in Frage. Die genaue chemische Zusammensetzung ist nicht bekannt. Die Systeme unterliegen nicht der *Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)*.

Der Markt für Schutzlacke war 1993 vernachlässigbar klein (Peters 1994). Welche Mengen an Lacken jährlich verbraucht werden, ist derzeit nicht bekannt.

### 8.8.2 Lötstopmmaske

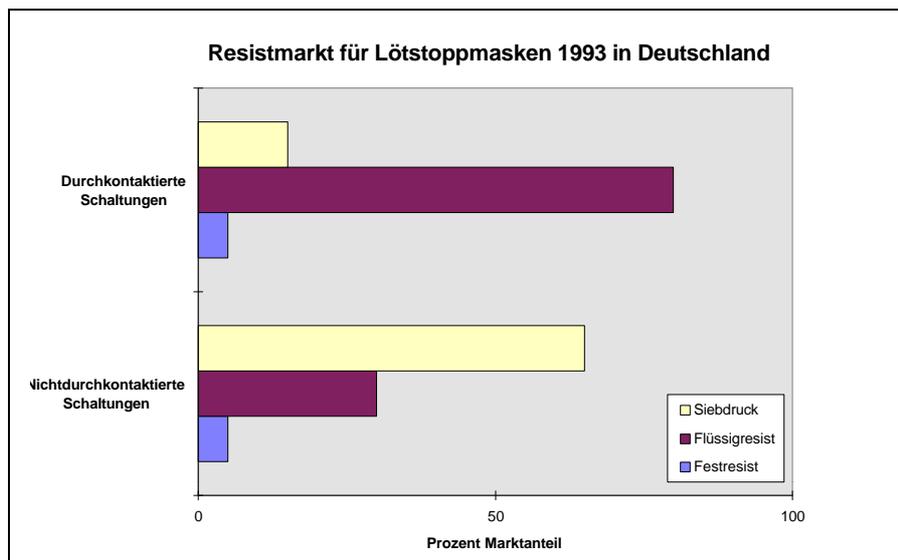
Das Aufbringen einer Lötstopmmaske gehört zu den wichtigen Oberflächengestaltungsmöglichkeiten von Leiterzügen. Der Lötstopplack wird aufgedruckt, um durch Einbettung der Leiterzüge beim Beloten die Bildung von Lötbrücken zu vermeiden. Auch kann dadurch beträchtlich Lot gespart werden. Die eingesetzten Resistsysteme sind in Tabelle 21 aufgeführt

(*Peters 1992*). Je nach Auftragsverfahren unterscheidet man Gießlacke, Spritzlacke, Siebdrucklacke und Trockenfilme.

<i>Resist</i>	<i>Auftragungsverfahren</i>
<i>1-Komponenten-Lacke</i>	<i>Siebdruck</i>
<i>2-Komponenten-Lacke</i>	
<i>UV-härtende Lacke</i>	
<i>Fotosensitive Lacke</i>	<i>Gießverfahren</i>
	<i>Spritzverfahren</i>
	<i>Siebdruck</i>
<i>Fotosensitiver Trockenfilm</i>	<i>Laminierung</i>

**Tabelle 21:** Resistssysteme für die Lötstopmmaske und die zugehörige Auftragart.

In Abbildung 30 sind die geschätzten Marktanteile für 1993 für die wichtigsten Lötstoppsysteme für nichtdurchkontaktierte bzw. durchkontaktierte Leiterplatten angegeben (Peters 1994).



**Abbildung 30:** Abgeschätzter Resistmarkt für Lötstoppmasken 1993 in Deutschland (Quelle: Peters 1994).

Danach wurden 1993 größtenteils fotosensitive Flüssiglacke eingesetzt. Sie kamen vor allem bei durchkontaktierten Schaltungen (durchkontaktierte doppelseitige Leiterplatten und Multilayer) mit einem Marktanteil von ca. 80 % zum Einsatz, wogegen sie bei den nichtdurchkontaktierten Schaltungen einen Anteil von ca. 30 % hatten.

Siebdrucklacke wurden überwiegend bei nichtdurchkontaktierten Schaltungen verwendet. Sie hatten bei diesen Schaltungen einen Marktanteil von etwa 65 %. Es ist dabei zu beachten, daß nichtdurchkontaktierte Leiterplatten - größtenteils einseitige Leiterplatten - nur einen Anteil von etwa 20 - 25 % am gesamten Leiterplattenmarkt hatten. Die gleichen Lacksysteme kamen bei durchkontaktierten Schaltungen nur zu ca. 15 % zum Einsatz. Feststoffresiste wurden nur im geringen Maße eingesetzt. Sie hatten einen Marktanteil von ca. 5 %.

Im folgenden werden die einzelnen Resistsysteme und ihr Mengenumkommen näher erläutert.

### 8.8.2.1 Trockenfilm-Lötstoppmasken

Fotosensitive Trockenfilmmasken haben nur eine geringe Bedeutung. Ihr Marktanteil lag 1993 unter 5 %. Sie ähneln im Aufbau den Trockenfilmresisten bei der Leiterbilderstellung und sind aus folgenden Komponenten aufgebaut (Blickmann 1989):

- Multifunktionelles **Filmbindemittel**, z. B. aus Acrylaten, Styren-Derivaten und Acrylsäure bzw. Maleinsäureanhydrid,
- Multifunktionelle **Monomere** für die dreidimensionale Polymerisation
- Fotosensitive **Initiatoren**,
- **Additive**, wie Füllmittel, Haftvermittler, Farbstoffe, Rheologiemittel, Terminatoren und Lösemittel.

Die Maskenerstellung auf der Leiterplatte erfolgt in mehreren Schritten:

- **Leiterplattenoberflächen** mechanisch und/oder chemisch **horreinigen**
- **Trockenfilm auflaminieren**
- **Belichten**
- **Entwickeln**
- **Trocknen**
- Thermisches bzw. UV **Härten**

Zur Gewährleistung einer guten Haftung der Maske werden die Oberflächen der Leiterplatten **vorgereinigt**. Das **Aufbringen des Trockenfilmes** erfolgt mit beheizten Laminierwalzen im Vakuum unter Druck. Durch das Vakuum können Lufteinschlüsse unter der Maske vermieden werden. Die gewünschte Maskenstruktur wird durch einen **Fotoprozeß** erstellt. Die unbelichteten Lackstellen lassen sich durch Auswaschen mit einem geeigneten **Entwickler** entfernen. Nach dem Trocknen **härtet** man die Maske thermisch und durch UV-Strahlung. Die UV-Strahlung bewirkt eine vernetzende Endpolymerisation.

Die eingesetzten Trockenfilme hatten 1993 eine mittlere Resistdicke von ca. 75 µm (Matthews 1995, Wahl 1996). Für einen typischen 75 µm-Resist beträgt die aufgetragene Menge pro Quadratmeter ca. 110 g (Matthews 1995). Es läßt sich anhand dieser Angaben und dem Marktanteil der Resiste ein Verbrauch von rund 40 t Resist abschätzen. Diese Angaben beziehen sich auf den reinen Resist, ohne Berücksichtigung von Schutzfolien.

### 8.8.2.2 Konventionelle Siebdrucklacke

Unter konventionellen Siebdrucklacken werden nicht fotosensitive Siebdrucklacke verstanden. **1-Komponentenlacke** waren 1993 relativ unbedeutend. Sie haben im allgemeinen einen Festkörpergehalt von ca. 80 - 85 %.

**2-Komponentenlacke** werden vor der Applikation aus einer **Harzkomponente** und einer **Härterkomponente** erstellt. Durch die Reaktion dieser Komponenten vernetzt sich das Harz und härtet aus. Sie werden im **Siebdruck-Verfahren** aufgebracht und haben einen Festkörpergehalt von etwa 70 - 95 % (*Peters 1992, 1994*). Die Dichte der Lacke beträgt ca. 1,2 - 1,5 g/cm<sup>3</sup>, abhängig von der Art der Ausführung (glänzend oder matt). Zum Auftragen werden etwa 50 - 60 g Lack/m<sup>2</sup> Oberfläche benötigt (*Peters 1995*). Die Lösemittel kommen oft nur über die Lackadditive in das Lacksystem. Es handelt sich in überwiegendem Maße um Hochsieder (*Peters 1992*). Werden als Härter keine Amine verwendet, erfolgt keine Zuordnung nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV).

Die 2-Komponenten-Lötstopplacke können auch als Isolierlacke eingesetzt werden. Man kann auf diese Weise unstrukturierte Rückseiten von einseitigen Leiterplatten zusätzlich beschichten. Diese Mengen sind nicht berücksichtigt.

Neben den **thermisch härtenden Lacken** werden auch **UV-härtende Lacke** mit ca. 100 % Feststoffgehalt eingesetzt. Zur Viskositätseinstellung verwendet man als "Verdünner" Monomere. Die UV-Strahlung führt zu einer Polymerisation der Monomere, wodurch sich der Lack verfestigt.

Der Aufbau einer Lötstopplacke bei Einsatz von konventionellen Lacken untergliedert sich schematisch wie folgt:

- Leiterplatte **vorreinigen**
- Lack **im Siebdruck-Verfahren aufbringen**
- Lack **antrocknen, vorhärten**
- thermisches **Aushärten** oder UV-Aushärten

Verunreinigungen auf der Leiterplattenoberfläche beeinträchtigen die Haftung der Lötstopplacke. Auch müssen die Oberflächen aufgeraut werden. Zu diesem Zweck erfolgt eine **Vorbehandlung** der Leiterplatte durch mechanische und/oder chemische Reinigungsverfahren. Anschließend bringt man den Lack mit dem **Siebdruck-Verfahren** auf. Nach dem **Antrocknen** des Lackes durch Verdunsten des Lösemittels bzw. Vorhärten erfolgt die **Aushärtung** entweder thermisch oder mit UV-Strahlung.

### 8.8.2.3 Fotosensitive Flüssiglacke

Die im Siebdruck aufgetragenen konventionellen Lacke stoßen im allgemeinen bei Leiterbahnstrukturen von ca. 200 - 250  $\mu\text{m}$  an ihre Grenzen (*Anonym 1990 d*). Der Einsatz **fotosensitiver Lötstopplacke** erlaubt höhere Auflösungen der Maskenstrukturen. Die Maskenstruktur wird lithographisch erzeugt. Diese Lacke sind die mengenmäßig bedeutendsten und werden mit Hilfe von **Spritz-, Walz-, Gießverfahren** und dem **Siebdruck** aufgetragen. Von den bestehenden Auftrag-Verfahren ist heute die **Gießlackanwendung** die am meisten bevorzugte Applikation bei fotosensitiven Lacken (*Peters 1995*). Rund 80 % der Flüssigresists wurden 1993 wahrscheinlich als Gießlack aufgetragen. Allerdings wird neuerdings statt der Gießlack-Applikation bei Neuinvestitionen von Anlagen der **doppelseitige vertikale Siebdruck** eingesetzt (*Peters 1996*).

Das Erstellen von fotosensitiven Lötstoppmasken gliedert sich schematisch in folgende Schritte:

- Leiterplatte **vorreinigen**
- **Lack auftragen**
- **Vortrocknen**
- **Belichten**
- **Entwickeln**
- **Härten**

Um eine gute Haftung der Lötstopmmaske zu gewährleisten, muß die Leiterplatte vor dem Lackauftrag **vorbehandelt** werden. Für die Vorreinigung werden mechanische und/oder chemische Verfahren verwendet. Spülvorgänge zum Entfernen von Rückständen und Warmlufttrocknen beenden die Vorbehandlung. Der **ganzflächige Auftrag des Lackes** erfolgt durch eines der oben aufgeführten Verfahren. Nach dem An- und Vortrocknen erzeugt man die Strukturierung durch **Belichten**. Die **belichteten Bereiche** werden mit einer Entwicklerlösung **entfernt**. Im letzten Schritt **härtet** man die verbliebene Lötstopmmaske thermisch aus.

**Fotosensitive Flüssigresists in der Siebdruckanwendung** haben im allgemeinen eine Dichte von ca. 1,3  $\text{g/cm}^3$  und einen Festkörpergehalt von rund 75 - 80 % (*Peters 1994*). **Fotosensitive Flüssigresists in der Gießanwendung** benötigen zur Verarbeitung eine geringere Viskosität und damit einen höheren Lösemittelanteil als fotosensitive Siebdrucklacke. Der Lösemittelanteil liegt bei etwa 30 - 65 %.

Eine genaue Angabe der abgeschiedenen Lackschichthöhen erweist sich als schwierig. Zum einen sind sie abhängig von der Leiteraufbauhöhe, welche im Normalfall rund 60 - 70  $\mu\text{m}$  hoch ist, aber auch 100 - 110  $\mu\text{m}$  betragen kann. Zum anderen gelingt kein gleichmäßiger Auftrag:

zwischen den Leiterzügen sind meist andere Lackdicken als auf den Leiterzügen vorhanden. Im Mittel haben die getrockneten Lackschichthöhen eine Dicke von rund 30 - 40 µm. Zur Auftragung einer Trockenlackhöhe von ca. 30 - 40 µm werden etwa 100 - 140 g Lack/m<sup>2</sup> Oberfläche eingesetzt. Wegen der Antrocknung können keine Hochsieder eingesetzt werden. Die zur Anwendung kommenden Lösemittel sind Mittelsieder mit relativ niedrigen Siedetemperaturen. Typische Lösemittel bestehen z. B. aus Glykolether-Derivaten, Alkoxy-Alkoholen und Alkylacetat-Derivaten. Die Resiste sind z. B. aus Acrylat-Verbindungen, Epoxi-Acrylaten und modifizierten Epoxiden aufgebaut. Wichtige Markenprodukte sind z. B. der Probimer von Ciba Geigy und der Elpemer von den Lackwerken Peter ~~Messner~~ *Messner 1992*.

Die in den Flüssigresisten enthaltenen Lösemittel verdunsten beim Auftrag und Vortrocknen. Nach der Technische Anleitung TA Luft dürfen die Anlagen zur Lackierung und Trocknung nur betrieben werden, wenn sie mit Einrichtungen zur Begrenzung der Emissionen nach dem Stand der Technik ausgerüstet sind. Die Technische Anleitung TA Luft schreibt die Grenzwerte für die Gesamtbelastung der Abluft durch Lösemittel vor. Sie teilt die organischen Verbindungen, zu denen die Lösemittel gehören, in drei Klassen ein. Beispiele für die Zuordnung der typischen Lösemittel in die Stoffklasseneinteilung und die zugehörigen Massenkonzentrationen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Es gelten für den Auswurf ab 2 bzw. 3 kg/h Lösemittel Werte von 100 bzw. 150 mg/m<sup>3</sup> Abluft, die nicht überschritten werden dürfen.

<i>Stoffklasse</i>	<i>Beispiele</i>	<i>Konzentrationsgrenze (mg/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Massenstrom</i>
<i>I</i>	<i>Methylacrylat</i>	<i>20</i>	<i>0,1 kg/h</i>
<i>II</i>	<i>2-Ethoxyethanol</i>	<i>100</i>	<i>2 kg/h</i>
<i>III</i>	<i>Ethanol</i>	<i>150</i>	<i>3 kg/h</i>

**Tabelle 22:** Zuordnung der Lösemittel in die Stoffklasseneinteilung für organische Verbindungen nach der *Technischen Anleitung Luft*. Festlegung von Konzentrationsgrenzwerten in mg/m<sup>3</sup> in der Abluft, abhängig von den Massenströmen.

Können die Grenzkonzentrationen nicht eingehalten werden, muß eine Abgasreinigung wie z. B. eine katalytischen Nachverbrennung durchgeführt werden.

Bei der Verarbeitung der Lacke werden zum Teil Lösemittel wie z. B. **Verdünnern** und Reinigungsmittel benötigt. Meist erfolgt eine Zuordnung zur Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) und der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF). Anlagen, in denen brennbare Lösemittel und lösemittelhaltige Produkte gelagert werden, müssen den Technischen Regeln für brennbare Flüssigkeiten (TRbF) entsprechen.

### 8.8.2.4 Mengengerüst - Lötstopplacke

Mit der Annahme eines mittleren Verbrauchs von etwa 50 - 60 g Siebdrucklack/m<sup>2</sup> Oberfläche (konventionelle und fotosensitive Lacke) bzw. von 110 g fotosensitiven Flüssigresist/m<sup>2</sup> Oberfläche (in der Gießlack-Applikation) errechnen sich für 4,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten ca. 700 t/a Lötstopplacke. Für die einzelnen Leiterplattenarten sind die abgeschätzten Mengen in Tabelle 23 aufgeführt.

[t/a]	ELP	DLP	ML-Außenlagen	Gesamt
Lötstopplacke	70	390	260	ca. 700
Trockenfilm	5	25	15	ca. 50
Resist-Trockenmenge	40 - 60	190 - 300	130 - 200	ca. 360 - 550
Lösemittelverdunstung	10 - 30	110 - 220	70 - 150	ca. 200 - 380

**Tabelle 23:** Abgeschätzte Menge an eingesetzten Lötstopplacken und beim Antrocknen entstehende Lösemittlemissionen.

*ELP: Einseitige Leiterplatten, DLP: Doppelseitige Leiterplatten, ML: Multilayer.*

### 8.8.2.5 Entwickeln von Lötstopplacken

Die Strukturierung der fotosensitiven Lötstoppmasken erfolgt durch Belichten. Die zu entwickelnde Fläche hängt von der Anzahl der Bohrlöcher, dem Lötäugendurchmesser und den Pad-Flächen ab. Unter Pads werden an den Enden verbreiterte Leiterzüge (z. B. SMD-Anschlußflächen) verstanden. Bezogen auf 20.000 - 30.000 Bohrlöcher/m<sup>2</sup>, einem mittleren Lötäugendurchmesser von 1,5 mm und den üblichen Pad-Flächen sind etwa 5 - 10 % der Flächen zu entwickeln. In der Literatur werden beispielsweise für doppelseitige Leiterplatten für die zu entwickelnde Fläche durchschnittlich etwa 7 % der Leiterplattenfläche angenommen (*Kahnert 1991 a*).

Nach unseren Berechnungen wurden 1993 auf die Leiterplatten durch Trockenfilm-Lötstoppmasken und fotosensitive Lötstopplacke ca. 290 - 460 t Resist (Trockenmasse) aufgebracht, wovon ca. 20 - 30 t im Entwicklungsschritt wieder abgelöst wurden.

Die belichteten Stellen werden durch ein geeignetes Lösemittel (Entwickler) ausgewaschen (*Peters 1992*). Schematisch kann der Entwicklungsprozeß wie folgt gegliedert werden:

- **Entwickeln**
- **Spülen**
- **Trocknen**

Der Austrag von Lackresten kann durch das **Entwickeln** in einer Mehrfachkaskade in die nachfolgende wäßrige Spüle gering gehalten werden. Eine weitere Verringerung des Austrags erreicht man z. B. durch **Abblasen** der Leiterplattenoberfläche vor dem Spülvorgang. Nach dem **Spülen** werden die Leiterplatten im Warmluftstrom **getrocknet**.

Als Entwicklermedien werden eingesetzt:

- Lösemittel-haltige Entwickler
- Alkalisch-wäßrige Entwickler

Etwa 90 - 95 % der 1993 in Deutschland eingesetzten fotosensitiven Lötstopplacke wurden mit Lösemittel entwickelt (*Peters 1994*). Bevorzugte Entwicklermedien sind **-Butyrolacton** oder **Diethylenglykolmonobutylether**, auch **Butyldiglykol** genannt, das biologisch abbaubar ist. Diese Systeme haben einen niedrigeren Dampfdruck und sind dadurch höhersiedend. Sie können im Kreislauf geführt werden. Nach Kahnert werden sie mit etwa 2 % an Resist beladen (*Kahnert 1991 a*). Es fällt ein Destillationsschlamm an, der im Falle von Butylglykol ca. 40 % Lösemittel enthält (*Anonym 1995*). Nach einer anderen Literaturstelle fallen z. B. 20 g Schlamm/m<sup>2</sup> Zuschnitt als Sondermüll an (*Anonym 1992 c*). Desweiteren gehen z. B. ca. 10 - 12 g Butylglykol/m<sup>2</sup> Zuschnitt als Verschleppung in die Spülstufe (*Kahnert 1991 b*).

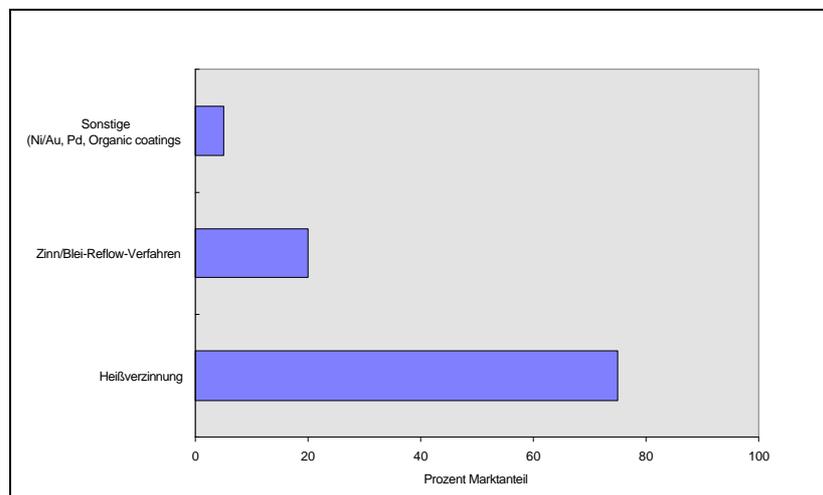
Zur Ablösung des zu entwickelnden Resists (ca. 20 - 30 t) sind, bezogen auf eine 2%ige Beladung, 1.200 - 1.600 t Entwicklerlösung erforderlich. Dies stellt jedoch nicht den tatsächlichen Verbrauch dar, da die Lösemittel destillativ rückgewonnen und wieder eingesetzt werden. Der Lösemittelverbrauch kann nur über die Verluste bei der Verschleppung in die Spülstufe und beim Recycling abgeschätzt werden. Die Gesamtverluste an Lösemittel dürften ca. 5 % der Menge der erforderlichen Entwicklerlösungen betragen (*Kahnert 1991 b*). Dies sind ca. 60 - 80 t. Der als Sondermüll anfallende lösemittelhaltige Resistschlamm wird auf 40 - 60 t geschätzt.

In Deutschland wurden nur ca. 5 - 10 % der Lötstoppmasken wäßrig-alkalisch entwickelt. Als Entwickler setzte man wie bei den Resists der Leiterbilderstellung Natriumcarbonatlösungen ein. Eine Abschätzung der verbrauchten Entwicklermengen und anfallenden Schlammengen wurde nicht durchgeführt. Grundsätzlich bestehen bei der alkalisch-wäßrigen Entwicklung von Resisten für die Lötstoppmasken die gleichen Umweltprobleme wie bei der Leiterbilderzeugung (*Anonym 1990 b*). Maßnahmen zur Abwasserbehandlung beim Einsatz von alkalisch-wäßrigen Entwicklern wurden schon im *Abschnitt 8.2.5.2* besprochen, so daß hier nicht mehr näher darauf eingegangen wird.

### 8.8.3 Heißverzinnen

Die Heißverzinnung schützt die freien Oberflächen (z. B. Lötäugen, Bohrlöcher und SMD-Anschlußflächen) von Kupferschaltungen nach dem Aufbringen der Lötstopmmaske und garantiert eine gute Lötbarkeit. Die Leiterplatten werden nach Beschichten mit einem Flußmittel (z. B. Polyalkohole) in ein Lotbad aus Blei/Zinn eingetaucht und während des Herausziehens mit Luft abgeblasen (*Hot Air Levelling*).

Nach diesem Verfahren werden die meisten Kupferschaltungen oberflächenbehandelt (*Maiwald 1992, Tschang 1989*). Wie in Abbildung 31 dargestellt, wurden 1993 rund 75 % aller Leiterplatten heißverzinkt (*Klobes 1993 b*). Bei den restlichen 25 % der Schaltungen wurde der vorhandene Zinn/Blei-Metallresist umgeschmolzen (sogenanntes Reflow-Verfahren) bzw. Nickel/Gold, Zinn, Palladium, organische Schutzschichten etc. abgeschieden. Das Reflow-Verfahren hatte einen Anteil von ca. 20 %.



**Abbildung 31:** Abgeschätzte Anteile der wichtigsten Oberflächengestaltungsmöglichkeiten von Leiterplatten am Gesamtmarkt der Leiterplatten 1993 in Deutschland (*Quelle: Klobes, Atotech Fachgespräch, Böblingen 1993*).

Die Dicke der aufgetragenen Schicht aus Zinn/Bleilegierung auf den Oberflächen ist nicht gleichmäßig. Im Mittel kann eine 10 µm dicke Schicht angenommen werden. Für die Abschätzung der abgeschiedenen Mengen an Zinn/Blei wird für durchkontaktierte Schaltungen von 20.000 -30.000 Bohrlöcher/m<sup>2</sup> Durchschnitt ausgegangen, mit Bohrl Lochdurchmessern von ca. 0,9 mm bzw. Lötäugendurchmessern von ca. 1,5 mm (*Anonym 1990 e, Schlamelcher 1994, Streup 1995*). Desweiteren können die Anschlußflächen (z. B. SMD-Pads) bis zu 50 % der gesamten Lötäugenflächen betragen (*Schlamelcher 1994*). Aus diesen Angaben läßt sich für die Heißverzinnung für Zinn/Blei ein Gesamtverbrauch von ca. 2 - 6 t abschätzen.

Bevor die Leiterplatten in das Lotbad getaucht werden, erfolgt eine Benetzung der Leiterplatten mit einem Flußmittel, das u. a. Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolether enthalten kann

(Anonym 1992 k, Tschang 1989). Bei der hohen thermischen Belastung im Lötbad können aus dem Flußmittel eine Vielzahl von Abbauprodukten, wie Glykole, Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Dioxan, Ethylenoxid und Propylenoxid entstehen. Ethylenoxid und Propylenoxid gelten als toxikologisch bedenklich und sind der Klasse A 2 der im Tierversuch cancerogenen Substanzen zugeordnet. Der zugehörige *Technische Richtkonzentrations-Wert (TRK)* beträgt 2 - 2,5 mg/m<sup>3</sup>. Ethylenoxid hydrolysiert im neutralen wäßrigen Medium langsam. So gelangen diese Stoffe bei den Reinigungsschritten in das Abwasser.

## 8.9 Das Spülen

Jedem Arbeitsvorgang folgen in der Regel 1 - 2 Spülschritte. Aufgrund der vielen Spülschritte ist der gesamte Spülwasserbedarf sehr groß. Das verbrauchte Spülwasser muß in der Regel einer Abwasserbehandlung unterzogen werden. Bei den einzuleitenden Abwässern dürften die Spülwässer den größten Anteil haben.

In den letzten Jahren konnte die Spülwassermenge durch Optimierung der Spülvorgänge (z. B. Einführung von Kaskadenspülen und partielles Kreislaufführen) reduziert werden. In Frankreich ist z. B. die je Prozeßschritt verbrauchte Spülwassermenge begrenzt auf 8 l/m<sup>2</sup> Zuschnitt (Hartmann 1993). Dieser Wert dürfte nach Streup derzeit auch für Deutschland als repräsentativ gelten (Streup 1995). Nach einer Literaturangabe werden für den gesamten Herstellprozeß von Leiterplatten bei optimierten Verfahren ca. 300 - 500 l Spülwasser/m<sup>2</sup> benötigt (Hartmann 1993). Nach Auskunft des Arbeitskreises Umwelt des VdL liegt 1995 der Verbrauch bei einzelnen Unternehmen für durchkontaktierte Leiterplatten schon unter 200 l/m<sup>2</sup> (Dietz 1995). Im Durchschnitt dürfte der derzeitige Verbrauch an Spülwasser bei ca. 500 - 700 l/m<sup>2</sup> liegen (Dietz 1995). Für einseitige Leiterplatten wird ein Verbrauch von 60 l/m<sup>2</sup> angegeben.

Ob die Spülwässer kreislaufgeführt oder nach einer Behandlung zum Ansetzen bzw. zur Regenerierung von Prozeßlösungen wiederverwendet werden können, hängt von der Art der Kontaminierung des Spülwassers ab. So werden komplexbildnerhaltige Spülwässer wegen des hohen Behandlungsaufwands zur Abtrennung der Komplexbildner nicht wiederverwendet. Desweiteren erzeugen spezifische organische Badinhaltsstoffe und Zusätze wie z. B. nichtionische Netzmittel große Probleme in Bezug auf Wiederverwendung, da andere Bäder durch diese Einschleppungen beeinflusst werden können (Höckema 1995).

Aus diesen Gründen eignet sich nur ein Teil aller anfallenden Spülwässer zur Kreislaufführung. Trotz spezieller Filtrationsmethoden zur Abtrennung bestimmter organischer Inhaltsstoffe dürfte der kreislauffähige Teil möglicherweise deutlich unter 50 % liegen.

Insgesamt wird für 1993 ein Verbrauch von mehr als 2,6 Mio m<sup>3</sup> Spülwasser abgeschätzt.

## 9 Der Kupfer-Stoffstrom in der Leiterplattenherstellung

In den vorangehenden Kapiteln wurden die einzelnen Prozeßschritte der Leiterplattenherstellverfahren erläutert und jeweils ein Mengengerüst der wichtigsten Einsatzstoffe, der entstehenden Abwässer, Reststoffe und Emissionen aufgestellt. Im folgenden wird für den wichtigsten Einsatzstoff - Kupfer - über die einzelnen Prozeßschritte hinaus der ganze Herstellungsprozeß betrachtet. Dabei werden auch die Entsorgungspfade aufgezeigt.

Das Kupfer ist als metallisches Leitermaterial für die Leiterbahnen der wichtigste Werkstoff für die Leiterplatten. Seine Bearbeitung von dem ganzflächig kupferkaschierten Trägermaterial bis zur fertig strukturierten Schaltung stellt den Hauptteil der Prozeßschritte der einzelnen Leiterplattenherstellverfahren dar. Durch die verschiedenen Bearbeitungsschritte wie kupferkaschiertes Basismaterial zuschneiden, Löcher bohren, mechanisch Reinigen, Anätzen, Ätzen, chemisches bzw. galvanisches Verkupfern, etc. wird Kupfer im Laufe der Leiterplattenherstellung in unterschiedlichen Mengen aus dem Prozeß genommen bzw. eingeführt. Dadurch fallen im Leiterplattenprozeß kupferhaltige Abfälle in unterschiedlicher Form an, die behandelt bzw. entsorgt werden müssen.

Im folgenden werden die Kupferströme für die einzelnen Leiterplattenarten dargestellt. Die Daten resultieren aus dem aufgestellten Mengengerüst aus *Kapitel 7*. Die einzelnen Entsorgungspfade werden für alle Leiterplattenarten gemeinsam *Abchnitt 9.5* erläutert.

### 9.1 Kupferstrom bei der Herstellung von einseitigen Leiterplatten

Die Herstellung von einseitigen Leiterplatten im *Print and Etch-Verfahren* besteht aus einer relativ geringen Anzahl von Prozeßschritten. Die einzelnen Prozeßschritte sind im *Abchnitt 5.2.1* kurz erläutert. Der Kupferstrom bezieht sich auf 1 Mio m<sup>2</sup>/a produzierte einseitige Leiterplatten, wobei dieses Produktionsvolumen für 1993 möglicherweise einen unterern Wert darstellt. Die zu Prozeßbeginn eingesetzte Kupfermenge als Kupferkaschierung wird auf ca. 330 t/a geschätzt. Davon verblieb maximal ein Drittel (ca. 110 t) auf den fertigen Leiterplatten, während der Rest (ca. 220 t) des Kupfers in Form von Inhaltsstoffen von Ätzlösungen, Schlämmen, Abwässern und anderen Reststoffen den Herstellungsprozeß verließ. Der Kupferstrom ist in *Abbildung 32* dargestellt.



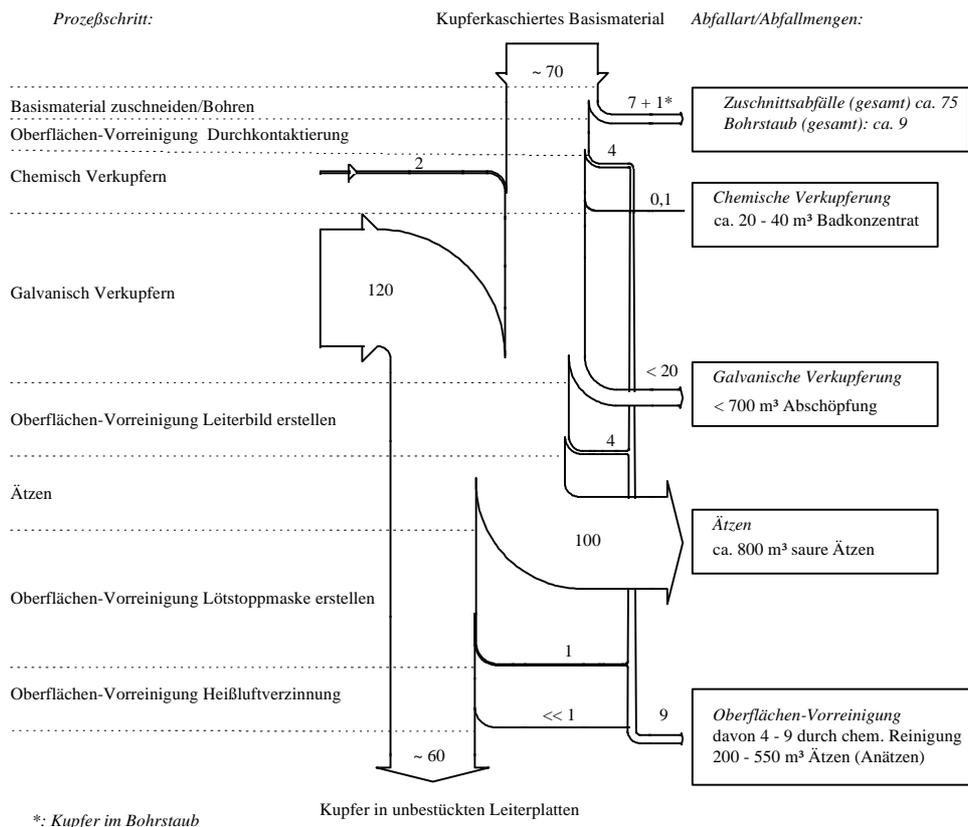
oberer Wert für den gesamten Kupferabtrag angegeben werden. Es wurden danach ca. 13 Tonnen Kupfer abgetragen. Eine Aufteilung in mechanisch abgetragenes Kupfer und abgeätztes Kupfer ist nicht möglich. Der obere Wert für die Menge an anfallenden Anätzlösungen wird auf ca. 700 m<sup>3</sup> geschätzt.

## 9.2 Kupferstrom bei der Herstellung von doppelseitig durchkontaktierten Leiterplatten

Doppelseitige durchkontaktierte Leiterplatten werden in Deutschland fast ausschließlich im Subtraktiv-Verfahren hergestellt, wobei ca. 85 % der doppelseitigen Leiterplatten in der Metallresist-Technik hergestellt werden und nur ca. 15 % in der Tenting-Technik. Besonders der Vergleich der Kupferströme zeigt den Unterschied der Verfahren.

### 9.2.1 Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten in der Tenting-Technik

In der Tenting-Technik wurden 1993 ca. 200.000 m<sup>2</sup> doppelseitige Leiterplatten hergestellt. Abbildung 33 veranschaulicht den Kupferstrom im Herstellungsprozeß.



**Abbildung 33:** Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 200.000 m<sup>2</sup> doppelseitigen Leiterplatten in der Tenting-Technik.

Alle Angaben in Tonnen.

Ausgehend von ca. 70 t Kupfer der Kaschierungen zu Prozeßbeginn fielen beim Zuschneiden der Basismaterialien auf Arbeitsformat ca. 7 t Kupfer als Zuschnittsabfall an. Der gesamte Zuschnittsabfall betrug ca. 75 t. Weitere 9 t eines Gemisches aus Basismaterial und Kupfer fiel beim anschließenden Bohren der Löcher an. Der entstandene Bohrstaub enthielt einen Kupferanteil von ca. 1 t.

Im weiteren Verlauf des Herstellungs-Verfahrens wurden rund 120 t Kupfer (mehr als 60 % des insgesamt eingesetzten Kupfers) für die Durchkontaktierung der Bohrlöcher und die ganzflächige galvanische Verkupferung in den Prozessen benötigt, während etwa 130 t (ca. 65 % des Gesamtkupfers) Kupfer in Form von Inhaltsstoffen von Ätzlösungen, Schlämmen, Abwässern und anderen Reststoffen das Herstellungsverfahren verließen. Etwa 30 % des insgesamt eingesetzten Kupfers verblieb auf den fertigen Platinen, der Rest des Kupfers fiel als Abfall an.

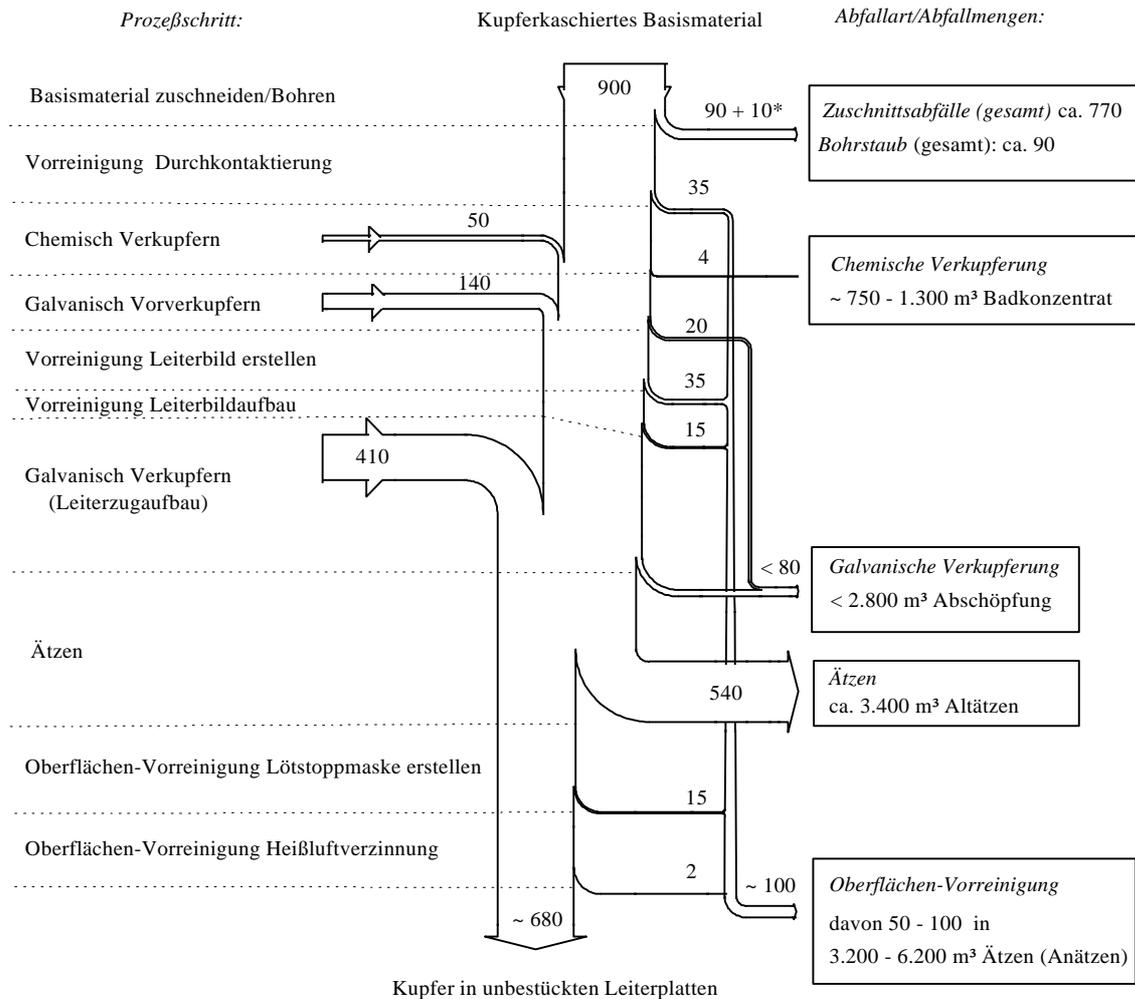
Im einzelnen wurden für die Durchkontaktierung ca. 2 t Kupfer in Form von Kupfersalzen in komplexbildnerhaltigen chemischen Abscheidebädern eingesetzt. Durch den Badüberlauf entstanden ca. 20 - 40 m<sup>3</sup> Konzentrat (ca. 0,1 t Kupfer). Die anfallenden komplexbildnerhaltigen Spülwässer werden auf ca. 1.600 m<sup>3</sup> geschätzt.

Für die ganzflächige galvanische Verstärkung der Kupferschicht auf Sollhöhe wurden ca. 120 t Kupfer gebraucht. Aufgrund von stromlosen Kupferanreicherungen im Bad mußte Kupfer aus den Bädern entfernt werden. Hierbei fielen möglicherweise bis zu 20 t Kupfer an. Die Problematik des stromlosen Kupferverbrauchs und dem damit verbundenen Austrag galvanischer Kupferbäder wird im Abschnitt 4.2 erläutert.

Den größten Anteil am Kupferabfallstrom hat das Ätzen, bei dem rund die Hälfte des insgesamt eingesetzten Kupfers (ca. 100 t) als Inhaltsstoff in aggressiven, meist salzsauren Ätzlösungen (800 m<sup>3</sup>) von den Leiterplattenvorprodukten entfernt werden, was praktisch der zuvor galvanisch abgeschiedenen Kupfermenge entspricht. Desweiteren wurden durch die Oberflächen-Vorreinigungsschritte (Anätzen, mechanische Verfahren) vor den Prozeßschritten Durchkontaktierung, Leiterbilderstellung, Lötstoppmaskenaufbau und Heißverzinnung etwas weniger als 10 t Kupfer abgetragen, wobei eine exakte Aufteilung in mechanisch abgetragenes Kupfer und abgeätztes Kupfer nicht durchgeführt werden konnte. Ein unterer Wert für das durch Anätzen abgetragene Kupfer ist 4 t. Es wurden etwa 200 - 550 m<sup>3</sup> verbrauchte Ätzlösungen erzeugt.

### **9.2.2 Herstellung von doppelseitigen Leiterplatten in der Metallresist-Technik**

Die abgeschätzten Mengenangaben beziehen sich auf eine Produktion von etwa 2 Mio m<sup>2</sup>/a doppelseitigen Leiterplatten. Der gesamte Kupferstrom ist in Abbildung 34 dargestellt.



\*: Kupfer im Bohrstaub

**Abbildung 34:** Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 2 Mio m<sup>2</sup> doppelseitigen Leiterplatten (Gesamtproduktion 1993 in Deutschland) in der Metallresist-Technik.  
Alle Angaben in Tonnen.

Die Kupfermenge auf den kaschierten Basismaterialien betrug vor dem Zuschneiden auf Arbeitsformat und dem Bohren rund 900 t. Zu Prozeßbeginn fielen etwa 860 t Kupfer- und Basismaterialabfälle beim Zuschneiden bzw. Bohren an, wobei der Kupferanteil rund 100 t betrug. Dabei entfallen ca. 90 t Kupfer auf das Zuschneiden und ca. 10 t auf das Bohren.

Es wurden für die Durchkontaktierung der Bohrlöcher und die Verkupferung der Leiterzüge auf Sollstärke insgesamt ca. 600 t Kupfer benötigt. Dies waren 40 % des insgesamt eingesetzten Kupfers. Auf der anderen Seite verließen mehr als 700 t Kupfer - rund 50 % des gesamten Kupfereinsatzes - in Form von Inhaltsstoffen von Ätzlösungen, Schlämmen, Abwässern und anderen Reststoffen den gesamten Herstellungsprozeß. Im einzelnen waren dies ca. 4 t Kupfer in ca. 750 - 1.300 m<sup>3</sup> verbrauchten chemischen Kupferbädern, möglicherweise bis zu 80 t Kupfer in ca. 2.800 m<sup>3</sup> galvanischen Kupferbädern, ca. 540 t beim Ätzen und ca. 100 t Kupfer durch Oberflächen-Vorreinigungsverfahren. Somit verblieben nach dieser Abschätzung etwas weniger als 700 t auf den fertigen Schaltungen.

### **9.3 Kupferstrom bei der Herstellung von Multilayern**

Bei der Produktion von Multilayern unterscheidet man die Innenlagen- und die Außenlagenherstellung. Während für die Innenlagenherstellung in erster Näherung ein einheitliches Produktionsverfahren angenommen werden kann, wird bei den Multilayer-Außenlagen analog den doppelseitigen Leiterplatten die Produktion nach der Tenting- und Metallresist-Technik unterschieden, so daß auch hier die Kupferströme getrennt nach Verfahren dargestellt werden.

#### **9.3.1 Herstellung von Multilayern in der Tenting-Technik**

Die Angaben beziehen sich auf ca. 300.000 m<sup>2</sup> fertige Multilayer, welche 1993 in der Tenting-Technik hergestellt worden sind (*Klobes 1993*). Bezogen auf eine mittlere Gesamtlagenzahl von etwa 5,5 für die Multilayer werden für die Innenlagen ca. 350 t Kupfer benötigt. Nach Abzug der Abfälle beim Zuschneiden der Lamine auf Arbeitsformat und dem Ätzen verblieben ca. 120 t Kupfer auf den fertigen Innenlagen.

Für die Außenlagenherstellung sind ca. 100 t Kupferfolien anzusetzen. Desweiteren wurden ca. 190 t Kupfer bei der Durchkontaktierung und der galvanischen Verkupferung eingesetzt. Auf der anderen Seite fielen insgesamt rund 200 t Kupfer während der Außenlagen-Herstellung als Abfälle an, so daß die fertigen Multilayer etwa 200 t Kupfer enthielten.

Wie in Abbildung 35 ersichtlich, teilten sich die den Herstellungsprozeß verlassende Kupfermenge wie folgt auf. Der Kupferanteil aus den Basismaterialabfällen wird auf rund 50 t geschätzt. Die Hauptmenge der Kupferabfälle (330 t) befand sich in ca. 2.600 m<sup>3</sup> verbrauchten Ätzlösungen. Desweiteren enthielten die zu entsorgenden ca. 30 - 70 m<sup>3</sup> Konzentrate aus den chemischen Kupferbädern etwa 0,2 t Kupfer. Weiter mußten durch stromlose Nebenreaktionen in galvanischen Kupferbädern möglicherweise bis zu 25 t Kupfer aus den Bädern entfernt werden. Bei den Oberflächen-Vorreinigungsschritten wurden ca. 25 t Kupfer abgetragen. Davon sind mindestens 9 t chemisch abgeätzt worden.



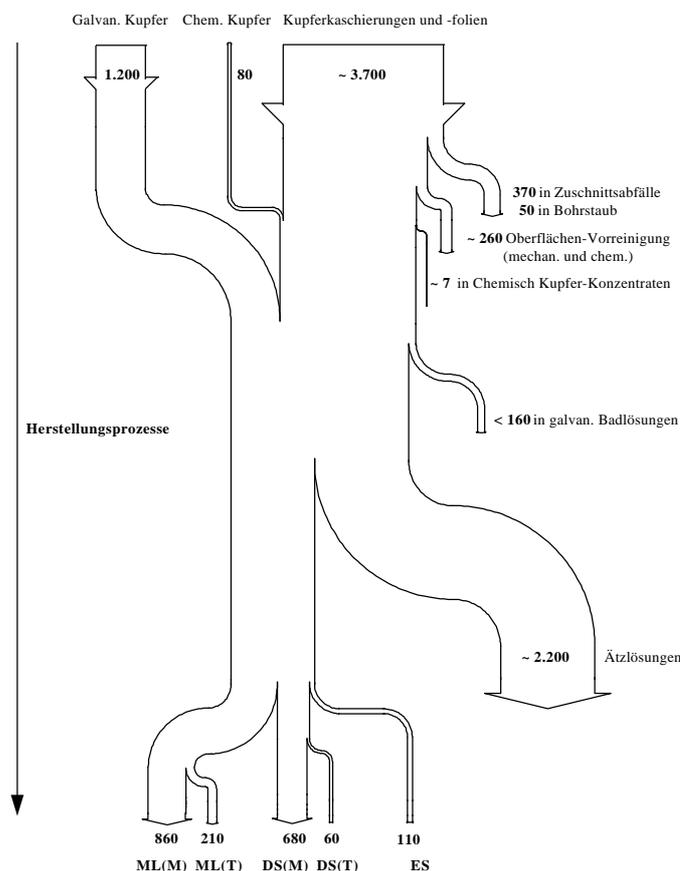


Kupfer enthielten. Die chemischen bzw. mechanischen Oberflächen-Vorreinigungs-Schritte erzeugten Ätzlösungen bzw. Abfälle mit einem Kupfergehalt von 60 t.

Bezogen auf den Gesamtprozeß der Innenlagen- und der Außenlagenherstellung verbleiben von den insgesamt eingesetzten etwa 2.300 t Kupfer etwas weniger als 900 t in den fertigen Multilayern, die restlichen rund 1.500 t des Kupfers fielen in irgendeiner Form als Abfall an.

## 9.4 Der Gesamtkupferstrom

In den zuvor aufgeführten Abschnitten wurden die Kupferströme in den einzelnen Leiterplattenverfahren dargestellt. In diesem Abschnitt werden die einzelnen Teilströme zu einem Gesamtkupferstrom in der Leiterplattenherstellung zusammengefaßt. Man erhält für die geschätzten 4,7 Mio m<sup>2</sup> fertigen Leiterplatten den in Abbildung 37 dargestellten Gesamtkupferstrom.



ML(M): Multilayer, hergestellt in der Metallresist-Technik  
 ML(T): Multilayer, hergestellt in der Tenting-Technik  
 DS (M): Doppelseitige Leiterplatten, hergestellt in der Metallresist-Technik  
 DS (M): Doppelseitige Leiterplatten, hergestellt in der Tenting-Technik  
 ES: Einseitige Leiterplatten

**Abbildung 37:** Abgeschätzter Kupferstrom (t) bei der Herstellung von 4,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten in Deutschland 1993.

Danach wurden rund 5.000 t Kupfer in Form von Kupferfolien und Inhaltsstoffen in chemischen und galvanischen Kupferbädern als Input verarbeitet, wovon bis zu 3.700 t Kupferkaschierungen bzw. -folien sind. Auf den fertigen Platinen verblieben nach unseren Berechnungen etwas weniger als 40 % des Kupfers, d. h. etwa 1.900 t. Auf der anderen Seite verließen ca. 3.100 t Kupfer als Output die Leiterplattenherstellprozesse. Den größten Anteil hatte hierbei das geätzte Kupfer, das nach unseren Abschätzungen allein etwa 2.200 t betrug. Sie waren in rund 16.000 m<sup>3</sup> Ätzlösungen enthalten.

Es folgen die ca. 2.100 t Abfälle aus den Arbeitsschritten Zuschneiden/Bohren, die Gemische aus metallischem Kupfer und Basismaterial darstellen, teils aus Zuschnitt, teils aus Staub bestehend. In diesen Abfällen waren ca. 420 t Kupfer enthalten.

Die in Oberflächen-Vorreinigungs-Verfahren abgetragene Kupfermenge betrug ca. 260 t, wovon chemisch zwischen 110 - 260 t abgeätzt (Anätzen) wurden und 7.000 - 16.000 m<sup>3</sup> verbrauchte Ätzlösungen (NaPS- und tripelsalzhaltige Reiniger) anfielen.

Bei den galvanischen Kupferabscheidungen ergaben sich durch stromlose anodische Kupferverbräuche Badabschöpfungen, die aufgearbeitet werden mußten. Es kann nur ein oberer Wert für die anfallende Kupfermenge in den Badabschöpfungen angegeben werden. Es fielen möglicherweise bis zu 160 t Kupfer in ca. 6.000 m<sup>3</sup> Badlösungen an.

Bei der chemischen Verkupferung entstanden als Badüberlauf rund 1.300 - 2.300 m<sup>3</sup> verbrauchte Badlösungen, die 7 t Kupfer enthielten.

## **9.5 Der Kupferabfall - Aufarbeitung und Entsorgungspfade**

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, fallen nach unseren Berechnungen etwa 3.100 t Kupfer als Abfall während des Leiterplattenherstellprozesses als Feststoff oder als Inhaltsstoff verschieden zusammengesetzter Lösungen und Abwässer an. Es wird auch deutlich, daß im wesentlichen für das Kupfer folgende Abfallarten anfallen: Dies sind die **Ätzen**, **Basismaterialabfälle beim Zuschneiden und Bohren/Stanzen**, die Ätzlösungen aus den chemischen **Vorreinigungs-Verfahren** sowie die **galvanischen Kupferbäder** und **chemischen Kupferbäder**.

Das Verfolgen der Abfallströme für jede Abfallart wird dadurch erschwert, daß teilweise den Leiterplattenherstellern verschiedene Entsorgungspfade zur Verfügung stehen. Desweiteren verlaufen viele Kupferpfade über mehrere Unternehmen. Diese sind Distributions- und Behandlungsunternehmen wie z. B. Transportunternehmen, Schrotthändler, Zwischenveredler, Kupferhütten, Entsorger u.a.m.. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, daß manche

Zwischenstationen zu deponierende Reststoffe produzieren. Die Gefahr diffuser Umwelteinträge durch Abfälle dürfte aber bei verantwortungsvollem Handeln der Akteure als gering eingestuft werden, so daß der größte Teil des Kupfers zumindestens einer Wiederverwendung zugeführt wird. Die Abfallgruppen werden nun im einzelnen erläutert.

Die wichtigste Abfallgruppe stellen die **Ätzen** dar, deren Gesamtmenge nach unseren Berechnungen auf 16.000 m<sup>3</sup> Ätzlösungen geschätzt wird, mit einem Kupfergehalt von ca. 2.200 t Kupfer. Diese Angaben sind als obere Grenzwerte für den Ätzmittelanfall bzw. Kupfergehalt anzusehen. Dies entspricht etwa 70 % des als Abfall anfallenden Kupfers.

Nach unserem Kenntnisstand wurden wahrscheinlich 99 % der Ätzen extern aufgearbeitet. Nach Einschätzung von Leiterplattenfirmen und Zulieferern wird derzeit der weitaus größte Teil des ammoniakalischen Kupfers bei der Fa. Sedema in Belgien recycelt (*Hokema 1994, Schlamelcher 1994, Klobes 1995*). Die Fa. Sedema hatte nach eigener Auskunft 1993 für **ammoniakalische Ätzen** einen Marktanteil von schätzungsweise etwa 60 %. Die gesamte in Deutschland anfallende ammoniakalisch geätzte Kupfermenge wird von Sedema auf rund 900 t geschätzt.

Neben der Aufarbeitung bei Sedema in Belgien scheint 1993 in Deutschland für ammoniakalische Ätzen noch ein weiteres wichtiges Recyclingunternehmen existiert zu haben, das 1994 seine Recyclingaktivitäten eingestellt hat (*Vassart 1995, Berger 1995*). Praktisch alle ammoniakalischen Ätzen werden nach unserem Kenntnisstand seitdem in Belgien aufgearbeitet.

Für **saure kupferchloridhaltige Ätzen** existieren eine Reihe von Recyclingmöglichkeiten wie Kupferhütten, Metallscheideanstalten und Chemieunternehmen. Das wichtigste Recyclingunternehmen stellt die Fa. Th. Goldschmidt in Mannheim dar, die die Hauptmenge der kupferchloridhaltigen Ätzen aufarbeitet. Die aufgearbeitete Kupfermenge ist nicht veröffentlicht. Die Fa. TH. Goldschmidt schätzt aber die sauer geätzte Kupfermenge in Deutschland 1993 auf ca. 1.000 t. Ein Teil der kupferchloridhaltigen Ätzen (ca. 350 t) wurde auch von der Fa. Sedema in Belgien behandelt.

Nach Auskunft der Fa. Sedema wurden 1993 insgesamt ca. 900 t Kupfer in Belgien aufgearbeitet. Für das Jahr 1994 werden 1.200 t angegeben (*Vassart 1995*). Aus dem Kupfer in den Ätzlösungen wird hauptsächlich **Kupferoxychlorid** hergestellt. Daneben produziert man in geringeren Mengen auch Kupferoxid und Kupfercarbonat.

Das Kupferoxychlorid wird als **Pflanzenschutzmittel für den Weinbau** weiterverwendet. Somit ist für einen Großteil des Ätzkupfers eine Weiterverwendung gesichert. Der "Lebensweg" dieses Teils des Leiterplattenkupfers endet somit als diffuser Eintrag in Reb-

böden, nach Einschätzung des Recyclingunternehmens wahrscheinlich in Frankreich, Spanien und Italien.

Rund 370 t Kupfer fallen nach der vorliegenden Abschätzung als metallischer Abfall beim **Zuschneiden des kupferkaschierten Basismaterials** sowie der **Kupferfolien** an. Zu einem großen Teil fällt dieser Kupferabfall im Verbund mit den Basismaterialabfällen an.

Während 1993 die gesamten gleichartigen Abfälle der Basismaterialhersteller, die bei der Herstellung von Basismaterialien und Innenlagen für Multilayer nach der MassLam-Technik anfallen, von der Fa. Sedema in Belgien aufgearbeitet wurden, gelangen nur in geringem Maße auch Zuschnittsabfälle von Leiterplattenherstellern nach Belgien. Nach Einschätzung des Arbeitskreises Umwelt des VdL wurde die überwiegende Menge der Abfälle der Leiterplattenhersteller auf die Hausmülldeponie gebracht oder einer Verbrennungsanlage zugeführt (*Mittelbach 1995, Dietz 1995*). Der verwertete Anteil scheint sehr klein gewesen zu sein. Im insgesamt anfallenden Bohrstaub (ca. 240 t) waren ca. 50 t Kupfer enthalten. Der Bohrstaub dürfte praktisch vollständig entsorgt worden sein.

Bei den **Oberflächen-Vorreinigungs-Verfahren** (z. B. Strahlen mit Bimsmehl, Bürsten, Anätzen) wurden nach unseren Abschätzungen ca. 260 t Kupfer 1993 von den Leiterplattenprodukten abgetragen. Dabei ist eine Aufteilung der Abtragung von Kupfer in mechanische und chemische Anteile sehr schwierig, da der Einsatz dieser Verfahren in den Leiterplattenunternehmen sehr spezifisch ist. Die durch Anätzen abgetragene Kupfermenge dürfte zwischen 110 - 260 t liegen. Die Differenz stellt den Abtragewert durch mechanische Reinigung dar.

Für die verbrauchten Reinigungslösungen des Anätzens existieren verschiedene Aufbereitungsverfahren.

Es wird angenommen, daß das Kupfer zu ca. 80 % als Hydroxidschlamm gefällt und überwiegend deponiert wurde (*Dietz 1995*). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Lösungen in den meisten Fällen zusammen mit anderen sauren Abwässern zusammenbehandelt werden. Nur ein kleiner Teil des Schlamms dürfte 1993 einer Verwertung zugeführt worden sein.

Desweiteren kann das Kupfer elektrolytisch als Metall zurückgewonnen werden. Es wird vermutet, daß etwa 20 % des Kupfers elektrolytisch aufgearbeitet wurde (*Dietz 1995*). Das so erhaltene Metall eignet sich aber nicht für eine Wiederverwendung im Leiterplattenbereich, sondern geht dann einem Drittunternehmen (z. B. Schrotthändler, Veredler) zu.

Die gleichen Aufarbeitungsmöglichkeiten gelten auch für die Abschöpfungen der Badlösungen aus den **galvanischen Kupferprozessen**. Auch hier liegt die elektrolytische Aufarbeitung möglicherweise um 20%.

Das Kupfer (7 t) in den Badlösungen aus dem *chemischen Kupferprozeß* wurde überwiegend als Kupfersulfid abgetrennt. Es entstanden ca. 35 t Kupfersulfidschlamm (bezogen auf 30 % TS), der überwiegend deponiert wurde.

## 10 Zusammenfassung

Die Herstellung von Leiterplatten stellt ein sehr aufwendiges, komplexes Verfahren dar, das insbesondere für Mehrlagen-Leiterplatten aus vielen Arbeitsgängen und zugehörigen Spülschritten aufgebaut ist. Es wird eine große Zahl unterschiedlicher Prozeßchemikalien eingesetzt. Durch die *naßchemische Prozeßführung* der Leiterplattenherstellung fallen zum Teil erhebliche Mengen an Abprodukten und Abwässern an. Die Entsorgung der verbrauchten Prozeßbadlösungen und die Einhaltung der Anforderungen an die Abwässer verlangen von den Leiterplattenherstellern große Anstrengungen. Bevor eine Abschätzung und Bewertung der noch verbleibenden Umweltbelastungen durchgeführt werden kann, ist eine Analyse der Stoffumwandlungen und -ströme bei den einzelnen Prozeßschritten erforderlich. Ziel dieser Arbeit ist daher die Aufklärung und mengenmäßige Erfassung des Einsatzes und Verbleibs wichtiger Stoffe bei einzelnen Schritten der Herstellung von Leiterplatten. Ein besonderer Schwerpunkt wurde auf die Untersuchung der *Kupferströme* gelegt.

Der Untersuchung wurden Marktdaten aus der Zuliefererindustrie für die Leiterplattenindustrie (insbesondere die Lieferanten von Anlagentechnik, Spezialchemie und Vorprodukte) für das Jahr 1993 zugrundegelegt. Danach sind in Deutschland mehr als 4,7 Mio m<sup>2</sup> Leiterplatten hergestellt worden. Ein etwa 30 % niedrigeres Marktvolumen ergeben die Erhebungen und Hochrechnungen des Verbands der deutschen Leiterplattenindustrie (VdL) und des Zentralverbands der deutschen Elektrotechnik und Elektronikindustrie (ZVEI). Größere Abweichungen treten auch bei der Aufteilung in die einzelnen Leiterplattenarten auf.

Nach unserem Kenntnisstand wurden in Deutschland ca. 3,7 Mio m<sup>2</sup> Mehrlagenleiterplatten, d. h. durchkontaktierte Leiterplatten und mehr als 1 Mio m<sup>2</sup> einseitige Leiterplatten hergestellt. Von den durchkontaktierten Leiterplatten waren 2,2 Mio m<sup>2</sup> doppelseitige Leiterplatten, der Rest Multilayer mit überwiegend 4 - 6 Leiterbahnebenen. In Deutschland wurden zur Herstellung von durchkontaktierten Leiterplatten fast ausschließlich *zwei Verfahren* verwendet. Zu ca. 85 Prozent kam das *Metallresist-Verfahren* zum Einsatz, bei dem der Leiterzugaufbau durch galvanische Abscheidung und Ätzen erfolgt. Dabei scheidet man Kupfer, Zinn/Blei oder Reinzinn selektiv nur an den Stellen ab, an denen sich das Leiterbild befindet. Die Zinn/Blei- oder Zinn- Schutzschichten wurden anschließend bei etwa 60 - 70 % der Leiterplatten wieder entfernt. Das Verfahren benötigt eine relativ große Anzahl von Prozeßschritten und erzeugt Schlämme und Abwässer, die *verschiedene Schwermetalle* enthalten.

15 % der durchkontaktierten Leiterplatten wurden im *Tenting-Verfahren* ganzflächig galvanisch auf Sollstärke der Leiterzüge verkupfert. Das Leiterbild wird nach Aufbringen eines organischen Ätzschutzes (Fotoresist) durch Ätzen erhalten. Das Verfahren benötigt gegenüber dem Metallresist-Verfahren weniger Arbeitsschritte, wodurch sich das Abproduktspektrum

verringert und die Schwermetallfracht sich auf Kupfer beschränkt. Allerdings werden sehr große Mengen an Kupferätzlösungen benötigt.

Ein **Mengengerüst** zu den wichtigsten Einsatzstoffen, Abfällen und Abwässern bei der Herstellung der einzelnen Leiterplattenarten konnte aufgestellt werden. Die bedeutendsten Einsatzstoffe werden im folgenden aufgeführt.

Für die Herstellung von 4,7 Mio m<sup>2</sup> fertigen Leiterplatten im Jahre 1993 dürften schätzungsweise 15.000 t **Basismaterial** (ohne Kupfer) eingesetzt worden sein. Der gesamte **Kupfereinsatz** kann auf ca. 5.000 t abgeschätzt werden. Hiervon entfallen auf Kupferkaschierungen bzw. -folien etwa 3.700 t, auf galvanisch abgeschiedenes Kupfer etwa 1.200 t und auf chemisch abgeschiedenes Kupfer bei der Metallisierung der Bohrlöcher etwa 70 t.

Das herkömmliche Verfahren zur Durchkontaktierung besteht üblicherweise aus ca. 20 Prozeßschritten und es wird für 1993 der Anfall von etwa 1.300 - 2.600 m<sup>3</sup> formaldehydhaltigen bzw. komplexbildnerhaltigen Konzentraten und etwa 30.000 m<sup>3</sup> komplexbildnerhaltigen Spülwässern angenommen. Insgesamt dürften etwa 80 t Komplexbildner eingesetzt worden sein, davon etwa 40 t EDTA.

Für den **Leiterbildaufbau** werden organische Resists auf die Leiterplattenvorprodukte aufgebracht, die anschließend mit Hilfe alkalisch-wässriger Entschichter wieder vollständig entfernt werden. Es werden neben Siebdrucklacken vorwiegend fotosensitive Trockenfilme eingesetzt. Sie bestehen aus Polyacrylverbindungen. Der Verbrauch an Resists wird auf ca. 500 t geschätzt.

Im Metallresistverfahren dient die auf dem Kupfer abgeschiedene Metall/Legierungsaufgabe beim alkalischen Ätzen als Schutz der Kupferleiterzüge. Die **Zinn/Blei-Legierung** hatte 1993 einen Marktanteil von etwa 50 %, gefolgt von **Reinzinnaufgaben** mit rund 40 % Marktanteil. Den Rest teilen sich Nickel, Nickel/Gold-Legierungen und andere. Für die Zinn/Blei-Legierung ergibt sich eine Gesamtmenge von rund 100 t Legierung und für Reinzinn ca. 40 t.

Für den **Aufbau einer Lötenschutzmaske** werden überwiegend Flüssiglacke eingesetzt. Sie bestehen aus Polyacrylverbindungen. Als vernetzbare Komponenten können Epoxid-Derivate verwendet werden. Es dürften ca. 700 - 800 t Resist eingesetzt worden sein. Dies entspricht einer Trockenmenge von ca. 360 - 550 t. Davon werden ca. 20 - 30 t im Entwicklungsprozeß abgelöst. Die Maske verbleibt auf den fertigen Leiterplatten.

**Auf den fertigen Platinen verblieben nur 30 - 40 % der eingesetzten 5000 t Kupfer.** Die restlichen ca. 65 % des eingesetzten Kupfers fielen als Abfälle an. Die mengenmäßig wichtigsten Kupferabfälle waren die **kupferhaltigen Ätzlösungen**, die schätzungsweise etwa

45 % (ca. 2.200 t) der insgesamt eingesetzten Kupfermenge aus dem Herstellungsprozeß ausgeschleust haben. Etwa die Hälfte des abgeätzten Kupfers (ca. 1.100 t) wurde dabei ammoniakalisch abgeätzt. Bei der restlichen Kupfermenge (1.100 t) verwendete man saure Kupferchloridlösung. Die insgesamt anfallenden Ätzlösungen werden auf ca. 16.000 m<sup>3</sup> abgeschätzt.

Etwa 370 t Kupfer stammen aus Abfällen der kupferkaschierten Trägermaterialien (*Basismaterialien*) oder **Kupferfolien** beim Zuschneiden der Basismaterialtafeln auf Arbeitsformat. Desweiteren dürften ca. 50 t Kupfer im Bohrmehl beim Bohren der Löcher anfallen.

In *mechanischen bzw. chemischen Vorreinigungsschritten* wurden von den Leiterplattenprodukten möglicherweise bis zu 260 t Kupfer abgetragen. Größtenteils dürften für diese Vorreinigungsschritte *Anätz- bzw. Mikroätzlösungen* eingesetzt worden sein. Als Obergrenze für die Kupfermenge, welche aufgrund stromloser Nebenreaktionen in *galvanischen Kupferprozessen* als Inhaltsstoff in abgeschöpften galvanischen Badlösungen enthalten ist, können 160 t Kupfer abgeschätzt werden.

Für kupferhaltige Abfälle bzw. Abwässer wurden 1993 folgende *Behandlungsmaßnahmen* durchgeführt:

Die *kupferhaltigen Ätzlösungen* wurden 1993 zu ca. 99 % *extern durch Drittunternehmen aufgearbeitet*. Das Recyclingunternehmen mit dem größten Marktanteil bei den *ammoniakalischen Ätzen* befindet sich in Belgien. Seit 1994 gelangen die ammoniakalischen Ätzen (ca. 1.000 t Kupfer) praktisch vollständig nach Belgien. Für *saure Kupferchlorid-Ätzlösungen* scheint eine Reihe von Recyclingmöglichkeiten zu existieren. Das wichtigste Aufarbeitungsunternehmen ist die Fa. Th. Goldschmidt AG, bei der die größte Menge des sauer geätzten Kupfers aufgearbeitet wird. Ein Teil der sauren Ätzlösungen (1993: 335 t) wird auch in Belgien bei der Fa. Sedema verarbeitet. Der restliche kleinere Teil gelangt zu Kupferhütten, Metallscheideanstalten und chemische Unternehmen.

Die *Basismaterialabfälle* bei den Leiterplattenherstellern dürften 1993 weitgehend Entsorgungern zugeführt und somit deponiert oder verbrannt worden sein. Dabei ist zu beachten, daß ein Teil der Fertigung von Multilayerinnenlagen zum Teil bei den Basismaterialherstellern durchgeführt wird. Die Leiterplattenhersteller haben dann nur noch die Außenlagen herzustellen. Die bei der Herstellung von Innenlagen bei den Basismaterialherstellern anfallenden Basismaterialzuschnittsabfälle werden zusammen mit den Produktionsabfällen und dem Ausschuß bei der Laminatproduktion zum großen Teil bei der Fa. Sedema in Belgien aufgearbeitet. Die Fa. Sedema verarbeitet keine Bohrabfälle.

Die **Aufarbeitung kupferhaltiger Bäder bzw. Abwässer** erfolgte 1993 entweder elektrolytisch zur Kupfermetallrückgewinnung oder durch Ausfällen von Kupfer als Hydroxid bzw. Sulfid. Der Anteil der elektolytischen Aufarbeitungen bei den freien Leiterplattenherstellern und damit Rückgewinnung von metallischem Kupfer wird auf etwa 20 % geschätzt. Für die In-house-Hersteller ist wahrscheinlich von einem ähnlichen Prozentsatz auszugehen.

Die kupferhydroxid- bzw. kupfersulfidhaltigen Schlämme sind im Jahre 1993 nur in sehr geringem Maße einer Verwertung zugeführt worden. Ein genauer Prozentsatz läßt sich derzeit nicht angeben. Die weitaus größere Menge ist entsorgt worden. Das dürfte auch für die blei- und zinnsulfidhaltigen Schlämme gelten.

Bei der Aufarbeitung der Abfälle bzw. Abwässer treten folgende Probleme auf:

Ein großes Problem stellt die Entsorgung der **kupferkaschierten Basismaterialabfälle** dar. Die Abfälle fallen in großen Mengen beim Stanzen bzw. Zuschneiden der Basismaterialbögen auf das Arbeitsformat an. Hier dürften allein um 1.400 t Basismaterial (ohne Kupfer gerechnet) anfallen. Die Basismaterialien bestehen aus papier- oder glasfaserhaltigen Harzen, welche schwerentflammbar sein müssen. Dies erreicht man u. a. durch die Verwendung polybromierter Harze, die zum Teil auch Synergisten wie Antimonoxid enthalten. Der Bromgehalt liegt für FR-2- bzw. FR-3-Materialien, welche vor allem für einfachere Leiterplatten verwendet werden, bei ca. 4 - 5 %. Hochwertige Schaltungen wie Mehrlagenleiterplatten werden mehrheitlich aus FR-4 hergestellt, das ca. 9 % Brom enthält. Die Basismaterial/Kupfer-Gemische stellen Sondermüll dar.

Bis Ende 1992 wurden für den Leiterbildaufbau vor allem **Resiste** eingesetzt, welche mit Halogenkohlenwasserstoffen entwickelt und später entfernt (strippen) werden konnten. Hier wurden 1,1,1-Trichlorethan und Methylenchlorid eingesetzt. Die bekannten Umweltprobleme der FCKWs haben dazu geführt, daß seit dem 1.01.93 das 1,1,1-Trichlorethan nicht mehr verwendet werden darf. Die Leiterplattenhersteller haben auf alkalisch-wäßrig entwickel- und stripperbare Resiste umgestellt. **Durch die Umsetzung der 2. Bundesimmissionsschutzverordnung, nach der die Verwendung von bestimmten leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen untersagt ist, haben sich aber die Umweltprobleme von dem Bereich Luft zu den Abwässern verschoben.**

Die anfallenden resisthaltigen Abwässer sind organisch stark belastet. Sie werden auf ca. 75.000 m<sup>3</sup> geschätzt. Nach der Resistabtrennung haben die behandelten Lösungen in vielen Fällen einen chemischen Sauerstoff-Bedarf (CSB) von 1.000 - 1.500 mg O<sub>2</sub>/l. Zum Einleiten von Abwässern sind derzeit nur 600 mg O<sub>2</sub>/l erlaubt, so daß meist die Anforderungen an die Abwässer nur durch Verdünnen mit anderen Abwässern eingehalten werden können. **Eine**

***Verschärfung der Anforderungen an das Einleiten der Abwässer dürfte möglicherweise eine weitere Umstellung der Entwicklungs- und Strippermedien auslösen.***

Die Behandlung der resisthaltigen Lösungen erfolgte bei den freien Leiterplattenherstellern zu etwa 95 % zusammen mit dem übrigen im Leiterplattenprozeß anfallenden Abwasser. Nur wenige Unternehmen hatten für die Aufarbeitung von resisthaltigen Abwässern besondere physikalische oder chemische Behandlungsanlagen. Der Resist ist somit meist eingebunden in eine Matrix verschiedenener Schwermetallhydroxide und zum Teil auch Gips. Als Flockungsmittel wird meist Eisenchlorid eingesetzt. Manche Unternehmen setzen auch Aluminiumsalze ein. Die Menge des zu entsorgenden Schlammes kann nur sehr schwer abgeschätzt werden, da der Eisen- bzw. Schwermetallanteil im Schlamm kaum erfaßt werden kann.

Die Art der ***Aufarbeitung der Kupferabfälle bzw. -abwässer*** ist abhängig von der Betriebsgröße der Unternehmen und von der Verfahrenswahl. Kleinere Unternehmen haben in der Regel für die Abwasserbehandlung nur eine Standbehandlung- bzw. Durchlaufneutralisationsanlage. Es fällt hier überwiegend ein Schlamm unterschiedlicher Zusammensetzung an. Größere Unternehmen haben zum Teil mehr als eine Abwasser-Behandlungsanlage: die nicht-komplexbildnerhaltigen werden dann von den komplexbildnerhaltigen Abwässern getrennt behandelt. Einige Unternehmen verfügen zusätzlich noch über eine Behandlungsstufe für die resisthaltigen Abwässer. Die Schwermetalle aus komplexbildnerhaltigen Abwässern werden als Sulfide abgetrennt. Technisch aufwendigere Verfahren wie die elektrolytische Metallrückgewinnung aus Bädern werden nur bei einem Teil der größeren Unternehmen durchgeführt.

Ein ***internes Recycling der in den Abfällen***, Abwässern und Bädern vorhandenen Metalle fand 1993 nur in einem geringen Maße statt. Nur die elektrolytischen Kupferanreicherungen von galvanischen Bädern sowie Ätzlösungen der Mikro- und Anätzprozesse hatten einen Anteil von schätzungsweise 20 %.

Desweiteren wurde 1993 aus ökonomischen Gründen ein internes Recycling bei den Ätzlösungen nicht durchgeführt - kostengünstige Recyclinganlagen fehlen. Nur schätzungsweise 1 % der in großen Mengen anfallenden Ätzlösungen wurden intern zur Kupferrückgewinnung aufgearbeitet.

Ein wesentliches Ergebnis der Studie ist, daß die derzeit vorhandenen internen Recyclingverfahren zur Aufbereitung der Metallabfälle eine Rückführung in den Leiterplattenherstellungsprozeß nicht zulassen. Die Qualität des rückgewonnenen Kupfers reicht bei allen elektrolytischen intern durchgeführten Aufarbeitungen für eine Wiederverwendung im Leiterplattenherstellprozeß nicht aus. Als Konsequenz geben die Unternehmen die nicht- bzw. teilaufgearbeiteten Abfälle an Drittunternehmen ab.

Für das *externe Recycling von Ätzen* haben sich Monopolstrukturen entwickelt, woraus eine starke Abhängigkeit der Unternehmen resultiert. Bei der Fa. Sedema in Belgien wird das *Kupfer aus den Ätzlösungen* hauptsächlich in Kupferoxychlorid umgewandelt und als Pflanzenschutzmittel im Weinbau eingesetzt. Die Fa. Th. Goldschmidt AG stellt aus dem Kupfer der Ätzlösungen Kupferverbindungen (überwiegend Kupferchlorid) her, die im wesentlichen als Katalysatoren in chemischen Prozessen verwendet werden.

Ob die Abfälle einer Entsorgung oder einer *Verwertung* zugeführt werden, entscheidet der Preis für die Entsorgung bzw. für eine Verwertungsmöglichkeit. Preisunterschiede dürften hier für die Leiterplattenunternehmen das entscheidende Kriterium für die entsprechende Auswahl sein. Dies erschwert das Verfolgen der Kupferströme in erheblichem Maße. In der Vergangenheit dürfte die Entsorgung die kostengünstigere Möglichkeit gewesen sein. Möglicherweise führte die 1993 besonders angespannte Marktsituation der deutschen Leiterplattenindustrie aus Kostengründen zu einer verstärkten Deponieablagerung. In den letzten Jahren sind die Preise für die Entsorgung gestiegen, so daß die Abfälle nun zunehmend einer Verwertung zugeführt werden. Auch dürfen Bäder und Konzentrate durch wasserbehördliche Entscheidungen zunehmend nicht mehr in den Abwasserbehandlungsanlagen behandelt werden, so daß diese zukünftig verstärkt an Drittunternehmen abgegeben werden müssen.

Für die *weitere Entwicklung* ist zu erwarten, daß bei den Leiterplattenherstellungsverfahren das Tenting-Verfahren zukünftig einen größeren Marktanteil haben wird. Neben dem konventionellen Tenting-Verfahren (*Panel-Plating*) erlangt auch das *Semi Panel Plating* zunehmend an Bedeutung. Bei diesem Verfahren wird nach der Durchkontaktierung der Bohrlöcher eine 15 µm dicke galvanische Kupferverstärkung aufgetragen und nach dem Leiterbilddaufbau eine 10 - 15 µm Endverstärkung durchgeführt. Dies hat den Vorteil, daß gegenüber dem Panel-Plating-Verfahren weniger Kupfer abgeätzt werden muß.

Desweiteren werden die *Direktmetallisierungs-Verfahren* zur Durchkontaktierung von Mehrlagenleiterplatten die konventionellen Durchmetallisierungs-Verfahren in den nächsten Jahren immer mehr verdrängen. Sie hatten im Jahre 1993 einen Marktanteil von unter 10 %. 1995 hatten diese Verfahren einen Marktanteil von etwa 50 %. Diese neuen Verfahren benötigen *keine chemische Verkupferung* mehr und sind aus einer geringeren Anzahl von Arbeitsschritten und damit auch Spülschritten aufgebaut. Als Folge dürften die anfallenden Mengen, die einer Entsorgung bzw. einer Abwasserbehandlung zugeführt werden, stark verringert werden. Aufgrund fehlender Datenlage und des geringen Marktanteils 1993 wurden die Direktmetallisierungsverfahren vernachlässigt.

Zur Entlastung der stark organisch belasteten Abwässer ist eine Umstellung von alkalisch-wäßrig entwickelbaren Photoresisten auf höhersiedende, nicht halogenierte lösemittel-

entwickelbare Photoresiste zwar technisch möglich, wird aber mittelfristig wegen fehlender Akzeptanz nicht einführbar sein.

Eine Verringerung des Stoffeinsatzes bzw. der Umweltgefährdung durch problematische Einsatzstoffe könnte beispielsweise durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- Beim Einsatz der konventionellen Durchkupferung mit der chemischen Verkupferung sollte auf die Dickkupfer-Technik verzichtet werden, bei der die umweltgefährdenden Komplexbildner EDTA und Quadrol auch 1995 noch eingesetzt werden. Bei der Dünnkupfer-Technik können umweltverträglichere Komplexbildner wie Salze der Weinsäure eingesetzt werden.
- Mit den Direktmetallisierungsverfahren kann auf eine chemische Verkupferung ganz verzichtet werden, so daß Komplexbildner und Formaldehyd hier nicht mehr benötigt werden. Auch scheint ein geringerer Stoffeinsatz gegenüber der konventionellen Durchmetallisierung möglich.
- Die Verwendung von großen Kupferkugeln bzw. Knüppelanoden als Anoden bei der galvanischen Verkupferung kann der Anfall von zu behandelnden Badlösungen stark reduziert werden. Der Einsatz von Korbanoden mit kleinen Kupferkugeln (ca. 25 mm) als Anoden bei der galvanischen Verkupferung führte 1993 durch stromlose Nebenreaktionen zu einer Anreicherung des Kupfers in den galvanischen Bädern. Dies hat zur Folge, daß Elektrolytlösung aus dem Bad entfernt werden muß, um die Kupferkonzentration in den Bädern konstant zu halten. Auf diese Weise werden bis zu 20 % mehr Kupfer verbraucht, das 1993 überwiegend als Abfall anfiel.
- Ein erster Schritt in Richtung einer Wiederverwendung von Ätzkupfer könnte die Entwicklung von Inertanoden darstellen, mit denen ionisches Kupfer eingesetzt werden kann. Große Mengen an Kupfer werden im Leiterplattenherstellprozeß galvanisch abgeschieden und geätzt. Derzeit besteht keine Möglichkeit, das Kupfer in ionischer Form aus den Ätzen als Ausgangstoff für die galvanische Kupferabscheidung wiederzuverwenden. Die üblichen galvanischen Verfahren setzen Kupfermetallanoden ein.
- 1993 dürften die Abfälle überwiegend nicht getrennt gehandhabt worden sein. Ein Getrenthalten der einzelnen Abfälle und Abwässer würde vor allem bei den großen Unternehmen die externe Verwertungsmöglichkeit verbessern.

---

<sup>1</sup> Eine Umstellung ist schon durchgeführt worden: Überwiegend kommen jetzt größere Kugeln (45 - 50 mm) zum Einsatz (*Streup 1996*).

Grundsätzlich besteht bei naßchemischen Verfahren das Problem, daß selbst bei Optimierung der Prozesse nur unter großem Aufwand bei den Behandlungs- und Entsorgungsmaßnahmen die Umweltbelastungen erträglich sind. Die Leiterplattentechnik setzt durch diese Technologie viele Stoffe ein, die nicht oder nur zum Teil auf der fertigen Leiterplatte verbleiben. In diesem Sinne kann von der naßchemischen Leiterplattentechnologie von einer Durchflußtechnologie gesprochen werden.

Eine Alternative könnte für manche Leiterplatten die **Dickschichttechnik** darstellen, die schon länger in der Hybridtechnik eingesetzt wird und die Strukturen durch Siebdruck und Einbrennen erzeugt. Desweiteren sind für einfachere Schaltungen beispielsweise **Heißprägeverfahren** interessant, die Kupferbahnen auf einen thermoplastischen Träger durch einen beheizten Stahlstempel aufpressen. Die Kupferfolien werden durch einen hitzereaktivierbaren Kleber mit dem Kunststoff adhäsiv verbunden.

Bei den **Basismaterialien** sind die **Hochtemperatur-Thermoplasten** für manche Leiterplattenanwendungen von großem Interesse. Die Verwendung dieser Werkstoffe gestattet den Einsatz herkömmlicher Verbindungstechnologien, z. B. Klemm- und Steckverbindungen mit dem Vorteil der besseren Umweltverträglichkeit. Diese Materialien sind im Prinzip wiederverwertbar und benötigen keine flammhemmenden Additive.

## 11 Quellenverzeichnis:

**Alberth, W.; Johann, K.; Pohl, G. (1993)** Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 10, S. 3490 - 3494.

**Anonym (1985)**: Printed Circuit World Convention III, Teil 2, Galvanotechnik, 1985, 76, Nr. 1, S. 130 - 132.

**Anonym (1989 a)**: Marktübersicht - Leiterplatten, Verbindungstechnik in der Elektronik Heft 1 März, S. 41.

### **Anonym (1989 b):**

Der Siegeszug der SMT, in: Markt & Technik-Jahrbuch der Elektronikindustrie 1989, Markt & Technik-Verlag, S. 623 - 634.

**Anonym (1990 a)**: Auf und ab - Leiterplatten: Aufbruch in die 3. Dimension, Elektronik Praxis, Nr. 20 vom 18. Oktober 1990, S. 34 - 39.

**Anonym (1990 b)**: Blackhole-Technologie ersetzt Chemisch-Kupfer, Galvanotechnik, 81, Nr. 3, S. 1041 - 1042.

**Anonym (1990 c)**: VdL wird im Umweltschutz aktiv, Galvanotechnik, 81, 1990, Nr. 2, S. 677.

**Anonym (1990 d)**: Leiterplattenfertigung ohne CKW, Galvanotechnik, 81, Nr. 2, S. 683 - 684.

**Anonym (1990 e)**: Der technologische Stand der Leiterplattenindustrie im deutschsprachigen Raum, Auswertung leiterplattenspezifischer Informationen (Teil 2), Galvanotechnik, 81, 1990, Nr. 3, S. 1022 - 1036.

**Anonym (1991a)**: Strategische Marktinformationen, Galvanotechnik, 82, Nr. 6, S. 2126.

**Anonym (1991 b)**: Siebdruck und Fotodruck für die Leiterplattenfertigung, Galvanotechnik, 82, Nr. 9, S. 3235 - 3242.

**Anonym (1991 c)**: Totales Recycling beim alkalischen Ätzprozeß, Galvanotechnik, 82, Nr. 9, S. 3249.

**Anonym (1991 d)**: Abwasser: Der Stand der Technik und seine Verwirklichung, Interview mit Herrn Dr. Hartinger über die Auswirkungen der neuen Abwassergesetzgebung, Metalloberfläche 45, 1991, Nr. 6, S. 243 - 247.

**Anonym (1991 e)**: 2. Europäische Leiterplattenkonferenz, Bericht über die gemeinsame Veranstaltung von EIPC, IPC und PICF vom 18. - 20. Juni 1991 in Berlin, Galvanotechnik, 82, 1991, Nr. 9, S. 3222 - 3233.

**Anonym (1991 f)**: Chamäleon Multilayer oder 3D-Leiterplatten?, Elektronik Praxis, Nr. 15 vom 1. August 1991, S. 32 - 34.

**Anonym (1992 a):**Keramik kontra Epoxidharz, Markt & Technik, Nr. 22 v. 29. Mai 1992, S. 14.

**Anonym (1992 b):**3. Europäische Leiterplattenkonferenz, Galvanotechnik, 83, Nr. 10, S. 3556 - 3561.

**Anonym (1992 c):**Ökonomisch wie ökologisch verbessert, Galvanotechnik, 83, Nr. 8, S. 2778 - 2793.

**Anonym (1992 d):**Leiterplattenfertigung: Was unterscheidet den Rasenmäher von Prozeßanlagen?, Metalloberfläche, 46, Nr.7, S. 292 - 293.

**Anonym (1992 e):**Durchmetallisieren und naßchemische Bearbeitung von Leiterplatten nach dem neusten technischen Stand, Galvanotechnik, 83, Nr. 4, S. 1394 - 1400.

**Anonym (1992 f):**Neue Technologien in der Leiterplattenfertigung, Galvanotechnik, 83, Nr. 4, S. 1401 - 1406.

**Anonym (1992 g):**Standortbestimmung in Karlsruhe, Bericht über die große Fachtagung Leiterplatte '92 am 11./12. Mai 1992 in Karlsruhe, Galvanotechnik, 83, Nr. 7, S. 2456 - 2457.

**Anonym (1992 h):**Europäischer Binnenmarkt bringt steigende Umsätze bei Elektronikchemikalien, Galvanotechnik, 83, Nr. 4, S. 1387.

**Anonym (1992 i):**Wertstoffrückgewinnung, Entsorgung und Abwasserbehandlung in der Leiterplattenfertigung, Galvanotechnik, 83, Nr. 1, S. 287 - 291.

**Anonym (1992 j):**Siebdruck '92, Galvanotechnik, 83, Nr. 9, S. 3169 - 3174.

**Anonym (1992 k):**Wertstoffrückgewinnung, Entsorgung und Abwasserbehandlung in der Leiterplattenfertigung, Galvanotechnik, 83, 1992, Nr. 4, S. 13.

**Anonym (1993 a):**Flammhemmende Kunststoffe, Galvanotechnik, 84, Nr. 7, S. 2381 - 2382.

**Anonym (1995):**Das neue Kreislaufwirtschaftsgesetz und die Gretchenfrage des Entwickler mediums für fotosensitive Lötstopplacke, LPinfos, Ausgabe N. 20, November 1995 der Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, S. 30 - 31.

**Anschütz, J. (1993):**Umstellung von Solventresist auf alkalisch prozessierbare Alternativen, Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 4, S. 1337 - 1340.

**Anschütz, J. (1989):**Trockenfilm ist gerüstet, in: Die Leiterplattenfertigung in den 90er Jahren, Metalloberfläche, 43, Nr. 11, S. 499 - 500.

**Backasch (1994):**Fa. Blaupunkt, Hildesheim, Persönliche Mitteilung.

**Balla, G. (1989):**Metallisieren von High-Tech-Leiterplatten, Galvanotechnik, 80, 1989, Nr. 9, S. 3177 - 3179.

**Berger (1995):**Fa. BECE Leiterplatten-Chemie GmbH, Nierstein, Persönliche Mitteilung.

- Berstermann, H.-M. (1986):**Ersatzstoffe für Antimontrioxid, Bundesanstalt für Arbeitsschutz, Dortmund, Schriftreihe " Gefährliche Arbeitsstoffe, GA Nr. 24, 1986.
- Blickman, J. A. (1989):**Wäßrig-alkalisch verarbeitbare Trockenfilm-Lötstoppmasken, Galvanotechnik, 80, Nr. 3, S. 1005 - 1006.
- Bouska, A. (1989):**Basismaterialien mit niedriger Dielektrizitätskonstante für schnelle Signalübertragungen, Galvanotechnik, 80, Nr. 5, S. 1737 - 1741.
- Breitenbach, H.; Ritterskamp, E. (1991)**Galvanikabwasser - umweltfreundliche Verfahren und Prozesse zur Entsorgung, Galvanotechnik, 82, Nr. 7, S. 2417 - 2426.
- Bressel, B. (1991):**Direktgalvanisierungsverfahren Subtraganth Compact CP, Galvanotechnik, 82, Nr. 11, S. 4003 - 4009.
- Bünning, K. (1993):**Direktmetallisierung von Leiterplatten unter den Aspekten Qualität und Umweltentlastung, Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 10, S. 3473 - 3484.
- Burger, R. (1994):**Fa. Dielektra GmbH, Köln, Persönliche Mitteilung.
- Caliaro, S. (1991):**Direktmetallisierung von Leiterplatten nach dem EE-1-Verfahren, Galvanotechnik, 82, Nr. 9, S. 3204 - 3213.
- Collenbusch (1995):**Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, Dreieich-Sprendlingen, Persönliche Mitteilung.
- Coombs, C. F., Jr. (1988):**Printed circuits handbook, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Cygon, M. (1989):**Leistungsfähige Basismaterialien, Galvanotechnik, 80, Nr. 11, S. 4042 - 4046.
- Czepluch, H. (1990):**Abscheidegeschwindigkeit an einem außenstromlosen Kupferelektrolyten, Galvanotechnik, 81, 1990, Nr. 10, S. 3679 - 3682.
- Degussa (1994):**Degussa AG, Hanau-Wolfgang, Produktinformation zu Caro®
- Dietrich, R. (1995):**Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, Persönliche Mitteilung.
- Dietz, W. (1992 a):**Umwelttechnische Aspekte in der Leiterplattenfertigung, Leiterplattentechnik, September 1992, LP 103 - LP 105.
- Dietz, W. (1992 b):**Gegenüberstellung der Verfahren bezüglich CKW/KW und wäßrig alkalischen Systemen, Galvanotechnik, 83, S. 2772 - 2777.
- Dietz, W. (1995):**Ingenieurbüro für Umweltberatung und Umwelttechnik, Rottweil, Persönliche Mitteilung.
- Dietz, W. (1996):**Ingenieurbüro für Umweltberatung und Umwelttechnik, Rottweil, Persönliche Mitteilung.

**Ehrich, H.-J.; Kreisel, R. (1991):**Horizontale Durchkontaktierung, Galvanotechnik, 82, Nr. 2, S. 630 - 643.

**Emde, W. (1989):**Perspektiven in der Anlagentechnik, Durchkontaktierung und Leiterbilddaufbau, Galvanotechnik, 80, 1989, Nr. 6, s. 2092 - 2101.

**Filor, U. (1992):**Elektrolytisches Regenerations- und Kupferrückgewinnungs-System für Kupferchlorid-Ätzmedium, Galvanotechnik, 83, Nr. 10, S. 3566 - 3538.

**Flor, G. (1989):**Naßchemische Behandlung von Flex- und Starr-Flex-Schaltungen, Galvanotechnik, 80, Nr. 4, S. 1353 - 1359.

**Frisch, D. C. (1988):**Plastics add new dimensions to electronic components, Material Engineering, August 1988, S. 34 - 37.

**Fuchs, G. (1994):**Fa. Dielektra GmbH, Köln, Persönliche Mitteilung.

**Gansert, W. (1992):**Anforderungen an die Leiterplatten der 90er Jahre aus der Sicht eines Anwenders, Bericht über die die Jahreskonferenz des EIPC am 11./12. Dezember 1991 in Zürich, Galvanotechnik, 83, Nr. 3, S. 1020 - 1021.

**Gasch, M. (1994):**Trends und Märkte in der Leiterplattenherstellung, Metalloberfläche 48, 1994, Nr. 9, S. 635 - 638.

**Gasch, M. (1995):**Fa. Schweizer Electronic AG, Persönliche Mitteilung.

**Gerlach (1995):**Fa. Schoeller Elektronik, Wetter, Persönliche Mitteilung.

**Goldschmidt (1995):**Fa. Th. Goldschmidt AG, Mannheim, Persönliche Mitteilung.

**Grüter, E.-Ch. (1989):**Der heutige Stand in der Metallkerntechnik/Metalcore, in: Neue Leiterplattenprodukte - Entwicklungen und Tendenzen, Bericht zur Tagung Frankfurt/M., 30 Mai 1989, VDI/VDE-Gesellschaft

**Gülbas, M. (1994):**EDTA unter Kostengesichtspunkten, Metalloberfläche, 48, 1994, Nr. 5, S. 310 - 318.

**Habicht, M. (1990):**Chemische Durchmetallisierung, Galvanotechnik, 81, Nr. 11, S. 4054 - 4065.

**Hanson, D. G. JR. (1991):**Recovery of fiberglass reinforcement and additive materials from scrap circuit board laminates, 46 th annual conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., February 18 - 21, 1991, Session 18-E/1 - 18-E/5.

**Hammesfahr, A. (1994):**Verband der deutschen Leiterplattenindustrie e. V. (VdL), Solingen, Persönliche Mitteilung.

**Hancke, K. (1994):**Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.

**Hanson, A., (1992):**Neuste Fortschritte bei der Verwendung formaldehydfreier, stromloser Kupfersysteme zur Herstellung von Hochtechnologie-Leiterplatten, Galvanotechnik, 83, 1992, Nr. 3, S. 998 - 1003.

**Hartinger, L. (1988):**Abwasser- und Recycling-Technik in der Leiterplattenindustrie, Galvanotechnik, 79, Nr. 7, S. 2325 - 2330.

**Hartmann, B. (1993):**Erfolgreiche erste Leiterplatten-Eurokonferenz, Bericht über die erste EECA-PCB-Eurokonferenz am 30. November 1992 in Paris, Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 1, S. 270 - 272.

**Hartmann, H. (1995):**Fa. Isola Werke AG, Düren, Persönliche Mitteilung.

**Höller (1994):**Zentralverband der deutschen Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. (ZVEI), ZV23, Persönliche Mitteilung.

**HdL (1991):**Handbuch der Leiterplattentechnik, Band 2, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1991.

**Hoffmann, H.; Richter, F. (1990):**Verfahrensvarianten zur Herstellung von Leiterplatten und ihre Konsequenzen für den Fertiger, Galvanotechnik, 81, Nr. 12, S. 4411 - 4420.

**Hofmann, H. (1982):**Regeneration der ammoniakalischen Ätze und angeschlossene Kupferrückgewinnung, Galvanotechnik, 73, Nr. 3, S. 311 - 314.

**Hofmann, H., Richter, F. (1992):**Einflußfaktoren auf die chemisch-reduktive Metallabscheidung in Bohrungen von Leiterplatten, Galvanotechnik, 83, Nr. 3, S. 984 - 987

**Hokema, H. (1994):**Fa. Schoeller Elektronik, Wetter, Persönliche Mitteilung.

**Hokema, H. (1995):**Fa. Schoeller Elektronik, Wetter, Persönliche Mitteilung.

**Hultsch, G. (1990):**Fotoresistbeschichtung von Dünnlaminaten, Galvanotechnik, 81, Nr. 12, S. 4436 - 4437.

**Hummel, M. (1985):**Einführung in die Leiterplattentechnologie, Leuze-Verlag Saulgau/Württemberg, 1985.

**Huschka, M. (1991):**Der Ausblick auf die Multilayer-Preßtechnik der 90er Jahre, Galvanotechnik, 82, Nr. 1, S. 260 - 268.

**Janokowski, W. (1989):**Neue Leiterplatten-Großgalvanik sichert technischen Fortschritt, Metalloberfläche, 43, Nr. 11, S. 513 - 516.

**Johann, K. (1990):**Chemische Lochwandreinigung, Galvanotechnik, 81, Nr. 9, S. 3283 - 3289.

**Kahnert, A. (1991 a):**Butylglykol als Entwickler für fotosensitive Lötstopplacke - wirtschaftliche und ökologische Aspekte, Galvanotechnik, 82, 1991, Nr. 4, S. 1407 - 1408

**Kahnert, A. (1991 b):**Der Entwicklungsprozeß bei der Verarbeitung von fotosensitiven Lötstopplacken, Referat Nr. 120 der Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, März 1991.

**Kahnert, A. (1995 a):**Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, Persönliche Mitteilung.

**Kegel, B.; Narversnik, R. (1987):**Plasma-Deasmeiring von Multilayer-Leiterplatten, Metalloberfläche, 41, 1987, 11, S. 521 - 525.

**Kisters, G. (1986):**Semiadditivtechnik (I), Galvanotechnik, 77, 1986, Nr. 9, S. 2249.

**Klobes, K.-H. (1993):**Fa. Atotech Deutschland GmbH, Stuttgart, Persönliche Mitteilung.

**Klobes, K.-H., (1993 a):**Leiterplattenmarkt in Deutschland, Vortrag bei dem Atotech-Fachgespräch in Böblingen am 14.10.1993.

**Klobes, K.-H. (1994):**Fa. Atotech Deutschland GmbH, Stuttgart, Persönliche Mitteilung.

**Knörchen, H.-J. (1992):**Innovationen in der Basismaterialherstellung - Technologische und ökonomische Aspekte, Galvanotechnik, 83, Nr. 1, S. 250 - 256.

**Kober, H. (1991):**Entwicklungen auf dem Gebiet der flexiblen Leiterplatte, Galvanotechnik, 82, Nr. 10, S. 3615 - 3624.

**Kober, H. (1995):**Fa. Carl Freudenberg, Weinheim, Persönliche Mitteilung.

**König, E., Huschka, M. (1987):**Leiterplatten-Basismaterial, Metalloberfläche 41, Nr. 10, S. 481 - 484

**Korsten (1995):**Fa. Korsten & Goossens, Haan, Persönliche Mitteilung.

**Kreisel, R. (1991):**Verfahrenstechnische Aspekte in der Galvanotechnik, Chem.-Ing.-Tech., 63, Nr. 5, S 439 - 446.

**Krulik, G. A.; Lipson, M. A.; Davison, J. B.; Davis, S. C. (1985)**Der Copperstat-Prozeß, Galvanotechnik, 76, 1985, Nr. 11, S. 1806 - 1811

**Lendle, E. (1990):**Herstellung von Kupferschaltungen ohne Heißverzinnung, Galvanotechnik, 81, 1990, Nr. 5, S. 2186 - 2196.

**Leudolph, J. (1988):**Membranverfahren zur Entsorgung fotoresistbelasteter Abwässer, Galvanotechnik, 79, Nr. 11, S. 3827 - 3833.

**Liebold, R. (1992):**Eigenschaftsorientierte und verarbeitungsgerechte Konstruktion von Faserverbundteilen aus SMC, Kunststoffberater, 4, 1992, S. 64 - 69; vom gleichen Autor: Faserverbundwerkstoffe aus SMC in der Praxis, Kunststoffberater, 9, 1991, S. 32 - 37.

**Lohse, J. (1990):**Verhütung statt Verhüttung, Müllmagazin, Nr. 3, S. 34 - 37.

- Maiwald, W. J. (1992):**SIPAD - eine neue Leiterplattentechnologie für moderne SMD, Galvanotechnik, 83, Nr. 2, S. 616 - 625.
- Matthews, I. (1995):**Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, Dreieich-Sprendlingen, Persönliche Mitteilung.
- Messner, G. (1992):**Probimer-Systeme, Galvanotechnik, 83, 1992, Nr. 11, S. 3903 - 3912.
- Mittelbach, K. (1995):**Verband der deutschen Leiterplattenindustrie, Solingen, Persönliche Mitteilung.
- Michael, H. J. (1989):**Japans Alternative in der Kupferteknik, Galvanotechnik, 80, Nr. 5, S. 1770 - 1772.
- Moosburger, G. (1991):**Leiterplattenkompendium, Elektronik, Nr. 23, S. 136 - 141.
- Morton (1995):**Fa. Morton Electronics Materials, Dietzenbach, Technisches Datenblatt zu Laminar® 5000.
- Mylius v., U. (1986):**Ultrafiltration - ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Entsorgung von fotoresistbelasteten Abwässern, Galvanotechnik, 77, Nr. 2, S. 402 - 406.
- Nakahara, H. (1992):**Brief aus Japan, Galvanotechnik, 83, Nr. 5, S. 1760 - 1761
- Naversnik, R. (1989):**Lochwandreinigung: Konkurrenz der Verfahren, Metalloberfläche, 43, Nr. 11, S. 509 - 512.
- Oswald, E., Regenauer, G. W. (1990)**Leiterplattenfertigung und Umweltschutz, Metalloberfläche, 44, Nr. 3, S. 139 - 144.
- Peters, W. (1992):**Umweltaspekte bei der Anwendung von Schaltungsdrucklacken und sonstigen lösungsmittelhaltigen Produkten, Galvanotechnik, 83, Nr. 5, S. 1737 - 1750.
- Peters, W. (1994):**Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, Persönliche Mitteilung.
- Peters, W. (1995 a):**Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, Persönliche Mitteilung.
- Peters, W. (1996):**Fa. Lackwerke Peters GmbH + Co KG, Kempen, Persönliche Mitteilung.
- Preis (1995):**Fa. Atotech, Berlin, Persönliche Mitteilung.
- Preisendanz (1995):**Fa. Schweizer Electronic AG, Persönliche Mitteilung.
- Philipp, G. (1992):**Umweltschonende Reiniger für die Leiterplattentechnik, Galvanotechnik, 83, 1992, Nr. 10, S. 3562 - 3565.
- Van Puymbroeck, J.; Hosten, H. (1993)**Die elektrolytische Verkupferung von Leiterplatten im Horizontaldurchlauf, Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 7, S. 2419 - 2425.
- Regenauer, G.W. (1988 a):**Entsorgung photopolymerbeladener Abwässer, Galvanotechnik, 79, Nr. 12, S. 4214 - 4219.

**Regenauer, G. W. (1988 b):**Herstellung von Feinstleisterschaltungen, Teil 1, Metalloberfläche ,42, Nr. 2, S. 83 - 87.

**Regenauer, G. W. (1989):**Umweltschutz in der Leiterplattenfertigung, Entsorgung photopolymerbeladener Abwässer, Teil 2, Metalloberfläche, 43, 1989, Nr.1, S. 18 - 20.

**Ribinger, N. (1991):**Blackhole-Technologie zur Durchkontaktierung von gedruckten Schaltungen, Galvanotechnik, 82, Nr. 5, S. 1750 - 1757.

**Rogers, J. K. (1992):**In flame-retardant formulators, new is not necessarily better, Modern Plastics International, May 1992, S. 30 - 32.

**Roos, L. (1991):**Resiste für Feinstleiter-Technologie, Bericht zur Jahreskonferenz des EIPC, 12. - 13. Dezember 1990, Galvanotechnik, 82, Nr. 3, S. 1027.

**Roubal, J. (1990):**Slotoposit - eine neue Variante des Subtraktivverfahrens, Galvanotechnik, 81, Nr. 2, S. 630 - 635.

**Rücker, St. (1992):**Feinstrukturierung von Leiterplatten; in: High-Tech-Leiterplatten, Bericht über das Elektronik Forum-Weiterbildungs-Seminar Leiterplatten am 28. - 29. November 1991 in Fellbach, Galvanotechnik, 83, Nr. 3, S. 1036.

**Rulach, B. (1993):**Berücksichtigung der Instabilität von Peroxomonosulfaten bei ihrem Einsatz als Mikroätzmittel, Galvanotechnik, 84, 1993, Nr. 9, S. 3101 - 3103.

**Schlamelcher, B. (1994):**Fa. Metalex, Pforzheim, Persönliche Mitteilung.

**Schlamelcher, B. (1995):**Fa. Metalex, Pforzheim, Persönliche Mitteilung.

**Schlitter, F. W. (1988):**Umweltfreundliches Ätzverfahren auf der Basis Wasserstoffperoxid/Schwefelsäure, Galvanotechnik, 79, 1988, Nr. 5, S. 1631 - 1634.

**Schlitter, F. W. (1993):**Wirtschaftliche und technische Aspekte zum Pattern-Plating, 84, 1993, Nr. 10, S. 3485 - 3494.

**Schmidt, C.; Andrä, K.; Becher, U. (1992)**Die Überwachung der Wirksamkeit organischer Zusätze in Leiterplattenelektrolyten mittels potentiostatischer Einschaltbelastungen, Galvanotechnik, 83, 1992, Nr. 8, S. 2763 - 2771.

**Schütt, J. (1991):**SMT und Hot Air Levelling?, Galvanotechnik, 82, Nr. 3, S. 997 - 1003.

**Seraphim, D. P.; Lasky, R.; Che-Yu Li (1989)**Principles of electronic packaging, McGraw-Hill, New York, 1989, S. 344 - 345.

**Seraphim, D. P.; Lasky, R.; Che-Yu Li (1989 b)**Principles of electronic packaging, McGraw-Hill, New York, 1989, S. 382.

**Statistisches Bundesamt (1990):**Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, Produzierendes Gewerbe, Fachserie 4, Reihe 3.1.

**Steffen, H. (1988):**Additive Leiterplattenherstellung, Metalloberfläche, 42, Nr. 3, S. 131 - 133.

**Steffen, H. (1990):**Durchlaufverfahren in der Leiterplattenfertigung, Galvanotechnik, 81, Nr. 8, S. 2888 - 2902.

**Steffen, H. (1995):**Fa. Ruwel, Geldern, Persönliche Mitteilung.

**Stein (1995):**Fa. Dielektra GmbH, Köln, Persönliche Mitteilung.

**Streup, H. (1994):**Fa. Atotech, Berlin, Persönliche Mitteilung.

**Streup, H. (1995):**Fa. Atotech, Berlin, Persönliche Mitteilung.

**Streup, H. (1996):**Fa. Atotech, Berlin, Persönliche Mitteilung.

**Stuckmann, W. (1991):**Direktmetallisierung DMS-2, 82, Nr. 7, 1991, S. 2119 - 2126.

**Stuckmann, W. (1994):**Wunschdenken und Wirklichkeit bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten mit leitfähigen Kunststoffen, Galvanotechnik, 85, Nr. 7, S. 2343 - 2359.

**Sünder, R. (1989):**Die neue Leiterplattengeneration mit kontrollierten, thermischen Ausdehnungskoeffizienten (TCE), in: Neue Leiterplattenprodukte - Entwicklungen und Tendenzen, Bericht zur Tagung Frankfurt/M., 30 Mai 1989, VDI/VDE-Gesellschaft

**Süßmuth, W. (1989):**Die Entsorgung alkalischer Stripper- und Entwicklerlösungen aus der Resistverarbeitung, Galvanotechnik, 80, Nr. 11, S. 4060 - 4061

**Taubitz, G. (1992):**Leiterplatten-Fertigung ohne halogenierte Kohlenwasserstoffe, productronic, 12, 1992, 1/2, S. 47 - 49.

**Tomaiuolo F.; Dudenhausen, K.-H. (1991)**Untersuchungen über den Formaldehydverbrauch für Sekundärreaktionen bei der chemischen Verkupferung, Galvanotechnik, 82, Nr. 6, S. 2116 - 2118.

**Tomaiuolo, F.; Dudenhauser, K.-H. (1992)**Neuer kompakter Desmear- und Durchkontaktierprozeß, Galvanotechnik, 83, Nr. 3, S. 989 - 997.

**Tschang, Ch.-J.; Göckel, U.; Gotsmann, G. (1989):** Ausgangsmaterialien für Flußmittel und Umschmelzflüssigkeiten, Galvanotechnik, 80, Nr. 10, S. 3595- 3600.

**Ullmann (1988):**Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A11, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988; S. 123 - 140.

**Vassart, A. (1994):**Fa. Sedema - Division de Sadace S.A., Tertre, Belgien, Persönliche Mitteilung.

**Vassart, A. (1995):**Fa. Sedema - Division de Sadace S.A., Tertre, Belgien, Persönliche Mitteilung.

**VdL (1992):** Verband der deutschen Leiterplattenindustrie e. V., Solingen, Persönliche Mitteilung.

**Vodiunig, R. (1992):** Alternativen zu FR4 - Ja oder Nein, Galvanotechnik, 83, Nr. 3, S. 1035.

**Wagner, H.; Haberland, D. (1992):** Hybridintegrierte Schichtschaltungen zwischen ASIC und Leiterplatte, Galvanotechnik, 83, Nr. 6, S. 2116 - 2120.

**Wahl, J. (1996):** Fa. Morton International, Dietzenbach, Persönliche Mitteilung.

**Weis, A. (1990):** Ätzen von Leiterplatten auf der Basis von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, Galvanotechnik, 81, Nr. 10, S. 3669 - 3673.

**Weiss, D. G. (1995):** Fa. Dielektra GmbH, Köln, Persönliche Mitteilung.

**Wellinger, B. (1986):** Bohrlochreinigung bei Multilayern mit Chromsäure, Metalloberfläche, 40, Nr. 9, S. 367 - 369.

**Wiebecke (1995):** Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. (ZVEI), ZV 20, Köln, Persönliche Mitteilung.

**Wiehe, A. (1986):** Metallresist - Stripptechnik am Beispiel eines Anwendungsfalles, Metalloberfläche, 40, 1986, 11, S. 475 - 478.

**Wood, St. A. (1989):** Engineering material upgrades meet the toughest electronics demands, Modern Plastics, Dezember 1989, S. 32 - 35.

**ZVEI (1992):** ZVEI-Arbeitskreis Produktionstechnik des Zentralverbands Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e. V. , Leitfaden "Vermeidung flammhemmender Zusätze in Kunststoffen", Frankfurt a. M., Dezember 1992.