

## 0. Thematik

Der vorliegende Artikel behandelt die Frage der Auswahl, des Gefahrenpotentials und der Umweltverträglichkeit von Ätzmitteln für die Labor- und Kleinserienfertigung von Leiterplatten.

Er versteht sich als Ansatz, der zunehmend kritischen Haltung zu dieser Thematik und dem hohen Informationsbedarf seitens der Anwender eine praxisbezogene Gesprächsgrundlage gegenüber zustellen.

Die Eigenschaften verschiedener Ätzmittel, ihre Anwendung und ihre Vor- und Nachteile sind Inhalt des ersten Abschnitts.

Im zweiten Abschnitt wird die Frage der Aufbereitung von Spülwässern anhand verschiedener Nachbehandlungsmethoden erörtert.

Das Resümee im dritten Abschnitt stellt den Versuch einer Bewertung des Ist-Zustands und möglicher Perspektiven dar, ohne jedoch den Zielkonflikt zwischen Umweltverträglichkeit und Ätztechnik lösen zu wollen.

## 1. Ätzmittel

Aus chemischer Sicht lassen sich allgemein zwei Gruppen von Ätzmitteln unterscheiden, nämlich saure und alkalische Medien.

Im Bereich der Labor- und Kleinserienfertigung von ein- und doppelseitigen, nicht durchkontaktierten Leiterplatten dominieren bis heute Ätzmittel auf saurer Basis. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind Eisen(III)-Chlorid, Ammonium- und Natriumpersulfat sowie Mittel auf der Basis von Salzsäure/Wasserstoffperoxid.

Insbesondere bei der Herstellung von doppelseitigen, durchkontaktierten Leiterplatten in Metallresisttechnik haben die aus Großanlagen bekannten ammoniakalischen Medien in jüngerer Zeit auch im Laborbetrieb an Bedeutung gewonnen.

### 1.1 Eisen(III)-Chlorid

Eisen(III)-Chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) ist eines der ältesten Ätzmittel für Leiterplatten. Obwohl es mit der Zeit an Bedeutung verloren hat, scheint es sich heute

wegen seiner vergleichsweise unproblematischen Handhabung wieder zunehmender Beliebtheit zu erfreuen, sofern mit ihm ein- oder zweiseitige, nicht galvanisch durchkontaktierte Leiterplatten hergestellt werden.

#### 1.1.1. Charakteristika

Das Produkt vereint die Vorteile einer schnellen und konturenscharfen Ätzung und einer akzeptablen Kupferkapazität. Eisen(III)-Chloridlösung ätzt bereits im kalten Zustand, neigt nicht zur Zersetzung und ist bei Nichtbenutzung nahezu unbegrenzt haltbar.

Als größter Nachteil von  $\text{FeCl}_3$  gelten die Schlamm- und Verschmutzungsbildung von Anlagen, Kleidung und Arbeitsplatz. Dem wurde jedoch durch konstruktive Maßnahmen an den Ätzmaschinen und durch die Einführung eines Fleckentferners so weit als möglich und wirtschaftlich vertretbar Rechnung getragen.

#### 1.1.2 Lieferformen

Eisen(III)-Chlorid wird in verschiedenen Formen angeboten, sei es als gebrauchsfertige Lösung, als Granulat oder als hochreines und hochreaktives Sublimat.

Die gebrauchsfertige Lösung hat meist einen Gehalt von bis zu 45%  $\text{FeCl}_3$ . Die im Bezug auf die Kupferkapazität und die Ätzgeschwindigkeit optimale Konzentration liegt erfahrungsgemäß bei 30 - 35 %. Der einfachen Handhabung gebrauchsfertiger Lösung stehen vor allem das hohe Versandgewicht und Gefahrgutaspekte beim Transport nachteilig gegenüber. Vorteile bieten hier nur spezielle Rezepturen, die auf niedrigem Temperaturniveau und ohne jede Schlamm- und Verschmutzungsbildung arbeiten.

Das Sublimat ist mit einem Gehalt von 98-99%  $\text{FeCl}_3$  die reinste und ergiebigste Form von Eisen(III)-Chlorid. Seine Handhabung erfordert jedoch erhöhte Vorsicht.

Das Produkt ist ausgesprochen hygroskopisch, d.h. es neigt stark zur Aufnahme von Wasser (z. B. Luftfeuchtigkeit). Gleichzeitig verläuft die Lösereaktion stark exotherm, d. h. unter Hitzeentwicklung. Bei Hautkontakt besteht Verbrennungs- und Verätzungsgefahr. Das Tragen von säurefesten Handschuhen, Gesichtsschutz sowie einer Schürze sind hier zwingend notwendig. Der Lösevorgang muss schrittweise in einem hitze- und korrosionsbeständigen Gefäß außerhalb der Ätzmaschine erfolgen. Wegen seiner hohen Reinheit und Ergiebigkeit (300-350g/l Lösung) wird das Sublimat trotz dieser Nachteile gerne verwendet.

Das Granulat besteht zu etwa 60 % aus  $\text{FeCl}_3$  und zu etwa 40 % aus Kristallwasser und anderen Stoffen. Der geringere Gehalt an aktiver Substanz erfordert zwar einen größeren Mengeneinsatz als beim Sublimat, das Granulat reagiert jedoch beim Lösen in Wasser nicht exotherm und ist daher weitaus einfacher zu handhaben. Aus 800g Granulat 56%ig und 1 l Wasser erhält man etwa 1,4 Liter 32%ige Lösung.

### 1.1.3 Anwendung

In einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-Chlorid wird Kupfer zu Kupfer(II)-Chlorid oxidiert, während das Ätzmittel in das geringerwertige Eisen(II)-Chlorid übergeht. Bei einer Ansatzmenge von etwa 35 Gewichtsprozent  $\text{FeCl}_3$  beträgt das Aufnahmevermögen der Ätzlösung rechnerisch etwa 50 Gramm Kupfer/Liter.

Die Ätzdauer in einer frischen Lösung von etwa 45 °C liegt unter optimalen maschinellen Voraussetzungen im Bereich von etwa 2 Sekunden pro 1 µm Kupfer. Sie nimmt mit zunehmendem Verbrauchsgrad zunächst nur langsam, vor Erreichen des Sättigungspunkts aber rapide zu.

Die rechnerisch mögliche Kupferaufnahme wird in der Praxis wegen des stark verlangsamten Ätzprozesses und der zunehmenden Unterätzung des Leiterbildes nicht realisiert. Nahe der Sättigungsgrenze neigt das Ätzmittel verstärkt zur Bildung von Eisen- und Kupferchloridschlamm, so dass auch der Zeitaufwand zur Reinigung der Maschine erheblich anwächst. Das Ansteigen der Ätzdauer auf etwa den doppelten Anfangswert markiert daher den wirtschaftlich günstigsten Zeitpunkt, um das Ätzmittel zu erneuern.

### 1.1.4 Umweltverträglichkeit

Verbrauchte Eisen(III)-Chlorid-Lösung kann mit vertretbarem Aufwand nicht wiederaufbereitet werden. Die Möglichkeit, die Lösung durch Zugabe von Salzsäure zu strecken und gleichzeitig die einsetzende Schlammbildung hinauszuzögern, wird in der Praxis kaum angewandt, da dieses Verfahren nur kurzfristig wirksam ist. Ein denkbarer Ansatz zur der nach

neuester Sachlage gesetzlich gebotenen Wiederverwertung wären einzig das Eindampfen oder die Fällung der Schwermetalle aus der Lösung und deren anschließende Verhüttung. Diese Verwertungsmöglichkeit ist jedoch erfahrungsgemäß nur in sehr beschränktem Maße anzutreffen. Mangels anderer Alternativen ist die verbrauchte Lösung folglich als Sondermüll zu entsorgen.

Um eine Belastung des Arbeitsplatzes durch Ätzmitteldämpfe zu vermeiden, ist auch bei Verwendung von Eisenchlorid eine ausreichende Raumentlüftung notwendig. Die besonders in Sprühätzmaschinen auftretende Aerosolbildung kann zu Schleimhautreizungen führen. Zudem wirken Ätzmitteldämpfe auf im Raum befindliche Metallgegenstände stark korrosiv.

### 1.1.5 Bewertung

Die Handhabung von Eisen-III-Chlorid in Granulatform ist problemlos. Die Verwendung des Sublimats unterliegt beim Neuansatz der Ätzlösung einer strengen Sorgfaltspflicht. Das Sublimat empfiehlt sich wegen seiner Ergiebigkeit und seines unproblematischen Ätzverhaltens für die Verwendung in häufig genutzten oder quasi-kontinuierlich betriebenen Laboranlagen.

Bezüglich der 'Gefährlichkeit' des eigentlichen Eisen(III)-Chlorids sei am Rande erwähnt, dass es z. B. in Kläranlagen als Flockungshilfsmittel eingesetzt wird. Wegen des Kupfergehalts in der verbrauchten Lösung muss diese jedoch als Sondermüll eingestuft werden. Die Entsorgung ist nach momentaner Sachlage als einfach zu bezeichnen, obwohl bisher keine nennenswerte Möglichkeit für ein Recycling besteht.

## 1.2 Ammoniumpersulfat (APS)

Dieses Ätzmittel wurde Mitte der siebziger Jahre als 'saubere' Alternative zu Eisen-(III)-Chlorid propagiert und erlebte so einen regen Aufschwung. Heute ist es im Laborbereich fast vollständig durch das chemisch ähnlich wirkende Natriumpersulfat verdrängt worden, da APS einige gravierende Nachteile im Betrieb und in der Entsorgung mit sich bringt.

So neigt APS-Lösung unterhalb bestimmter Temperaturen zur Bildung nahezu unlöslicher kristalliner Ablagerungen. Bei der Entsorgung sowohl des verbrauchten Ätzmittels als auch der Spülwässer behindern die entstehenden Komplexsalze eine Neutralisation und Schwermetallfällung erheblich. Nicht umsonst sind die Entsorgungskosten für Ammoniumpersulfat bis zu zehn mal so hoch wie die für Eisen(III)-Chlorid.

## 1.3 Natriumpersulfat (NaPS)

Als Ersatz für Ammoniumpersulfat eingeführt, behauptet sich Natriumpersulfat bis heute neben Eisenchlorid als eines der im hier diskutierten Rahmen am weitesten verbreiteten Ätzmittel.

### 1.3.1 Charakteristika

Ein herausragendes Argument für NaPS ist, dass es als eines der wenigen Produkte auf saurer Basis das Ätzen lotplattierter Schaltungen ohne wesentlichen Angriff auf den Zinn/Blei-Resist erlaubt. Auch neigt NaPS nicht zu Schlamm- oder Kristallbildung und hinterlässt als wasserklare, blaßblaue bis grünliche Lösung auch keine grobe Verschmutzung von Anlagen und Arbeitsplatz. Nachteilig wirkt sich aus, dass NaPS praktisch nur im warmen Zustand ätzt und in seiner Leistung hinter anderen Ätzmitteln zurückbleibt.

NaPS wird auch gerne zum Desoxidieren von Kupfer verwendet.

### 1.3.2 Lieferform

Natriumpersulfat wird als weißes kristallines Pulver geliefert. Der die Ätzleistung bestimmende Persulfatgehalt unterliegt je nach Lagerbedingungen gewissen Schwankungen.

### 1.3.3 Anwendung

Das Produkt löst sich nur langsam und endotherm in Wasser. Um Klumpenbildung zu vermeiden, sollte es stets außerhalb der Maschine und unter kräftigem Rühren in warmem Wasser (ca. 40 °C) gelöst werden. Die Ansatzmenge beträgt etwa 250 Gramm / Liter.

Die Lösung ätzt praktisch nur im warmen Zustand. Der Reaktion liegt die Umwandlung von Natriumpersulfat in Natriumsulfat und von Kupfer in Kupfersulfat zugrunde.

Die optimale Betriebstemperatur liegt bei etwa 45 °C. Bei Badtemperaturen über 60 °C zersetzt sich NaPS unter Abspaltung von Sauerstoff, wobei es seine Reaktivität verliert.

Obwohl die Lösung rechnerisch etwa dieselbe Menge Kupfer wie Eisen(III)-Chlorid aufnehmen kann, zeigt sie in der Praxis eine geringere Standzeit. Dies hat hauptsächlich zwei Gründe.

Zum einen sind dies häufige Aufheiz- und Abkühlzyklen in der Ätzmaschine. Diese können

durch lokale Überhitzung im Bereich der Heizelemente schnell zu unerwünschtem Reaktivitätsverlust führen.

Zum anderen verläuft die Sättigungskurve von Natriumpersulfatlösung steiler. Die Zeit, nach der ein Austausch der Lösung sinnvoll ist, wird daher früher erreicht.

Eine unmodifizierte Natriumpersulfatlösung ätzt Kupfer auch in hochwertigen Maschinen nur recht langsam. Die Ätzrate kann u. U. nur etwa 5-7 Sekunden pro  $\mu\text{m}$  Cu betragen. Ohne weitere Maßnahmen führt diese geringe Ätzgeschwindigkeit zu einer starken Unterätzung der Leiterplatten. Abhilfe ist durch Zugabe eines Katalysators möglich. Dieser reduziert die Ätzdauer der frischen, warmen Lösung auf etwa 3 Sekunden pro  $\mu\text{m}$  Cu.

### 1.3.4 Umweltverträglichkeit

Leider kehrt sich an dieser Stelle der große Vorteil des sauberen Arbeitens mit NaPS in seinen größten Nachteil: Ohne Katalysator ist dieses Ätzmittel in modernen Maschinen kaum brauchbar. Dieser hingegen, es handelt sich um etwa 5 mg Quecksilber(II)-Chlorid pro Liter Ätzmittel, ist hochgradig giftig und umweltgefährdend. Er kann nur bedingt und nur unter Inkaufnahme anderer Nachteile durch ungefährlichere Substanzen ersetzt werden. Gleichzeitig beschleunigt der Katalysator auch die thermische Zersetzung der Lösung.

In der neueren Literatur wird zunehmend auf die Möglichkeit verwiesen, das Kupfer elektrolytisch aus der verbrauchten Natriumpersulfatlösung abzuscheiden. Dieser ernstzunehmende Ansatz stellt den kleineren Anwender jedoch hauptsächlich vor anlagentechnische Probleme. Wegen der zum Ende des Vorgangs immer schlechter werdenden Stromausbeute ist außerdem eine chemisch-physikalische Nachbehandlung unabdingbar, um den Restkupfergehalt der Lösung sicher zu eliminieren. Bei diesem Verfahren muss auf die Verwendung des o. g. Katalysators verzichtet werden.

Die theoretisch gegebene Verwertbarkeit des zurückgewonnenen Kupfers kann sich in der Praxis als schwierig erweisen. Daher ist zu prüfen, ob es nicht sinnvoller und wirtschaftlicher ist, die verbrauchte Lösung einem spezialisierten Recyclingunternehmen zuzuführen.

Das verbrauchte Ätzmittel, ob mit oder ohne Katalysator, ist bei fehlender Wiederverwendbarkeit als Sondermüll zu entsorgen. Die Anwesenheit von Quecksilber in der Lösung führt dabei mit Sicherheit zu erheblichen Komplikationen.

Die Frage einer angemessenen Luftabsaugung reduziert sich bei sachgemäßer Verwendung von NaPS und bei Betriebstemperaturen um etwa 40 °C vornehmlich darauf, eine Korrosionswirkung auf Metallgegenstände zu verhindern. Die Reizwirkung auf die menschlichen Schleimhäute ist unter diesen Bedingungen eher schwach, der Geruch schwimmbadähnlich.

### 1.3.5 Bewertung

Natriumpersulfat ist, als solches betrachtet, eine eher harmlose Substanz. Dies trifft natürlich nur auf die Chemikalie selbst, nicht aber auf das verbrauchte Ätzmittel mit dem in ihm gelösten Kupfer zu! Absolut kritisch wird die Situation jedoch bei Verwendung von Quecksilber(II)-Chlorid als Katalysator. Dem Vorteil einer sauberen Arbeitsumgebung stehen folglich abfall- und umwelttechnische Nachteile entgegen, denen bei Einführung des Produkts als Ersatz für Ammoniumpersulfat im Laborbereich noch nicht die gebührende Beachtung geschenkt wurde. Übrigens wurde auch dem APS oft der selbe Katalysator zugesetzt!

In der Labor- und Kleinserienfertigung ist die Verwendung von NaPS kaum mehr praktikabel. Dies trifft unter Entsorgungsaspekten besonders auf die mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}$  aktivierte Lösung zu. Ohne Katalysator fällt NaPS weit hinter problemlosere Chemikaliensysteme zurück. Ausnahmen sind das Anätzen und Desoxidieren der Kupferflächen und die begrenzte Anwendung in der Metallresisttechnik.

### 1.4 Andere Chemikaliensysteme

Vor allem im Bereich der Großserienfertigung existieren einige weitere, bedeutende Chemikaliensysteme. Bei Ätzmittelvolumen von 200 Litern und mehr werden hiermit Kupferaufnahmen bis zu 150 g/l und Ätzgeschwindigkeiten von mehr als 1  $\mu\text{m/s}$  realisiert. Im Laborbereich sind diese Systeme bisher nur wenig verbreitet.

#### 1.4.1 Kupferchlorid

Dieses auf der Basis von Salzsäure und Wasserstoffperoxid arbeitende Ätzmittel zählt zu den regenerierbaren Chemikaliensystemen. Das heißt, dass die Lösung durch Zudosieren von Chemikalien im optimalen Arbeitsbereich gehalten werden muss. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Anteil von Wasserstoffperoxid: Ein Mangel verlangsamt den Ätzzvorgang erheblich. Ein Zuviel an  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann zu dessen Zersetzung und zur Überhitzung der Ätzlösung führen.

Im großtechnischen Maßstab erfolgt die Zugabe von Salzsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser sowie die Teilentnahme von mit Kupfer angereichertem Ätzmittel in automatischen Dosier- und Regenerieranlagen. Dabei dienen Dichte und pH-Wert bzw. das Redoxpotential als Messgrößen. Die Temperatur der Lösung wird über Kühlschlangen und Beheizung geregelt.

Eine solche automatische Badführung steht bisher in keinem wirtschaftlich akzeptablem Verhältnis zu den Investitions- und Betriebskosten einer Labor- oder Kleinserienätzmaschine.

Im Labormaßstab ist zwar prinzipiell auch eine diskontinuierliche Badführung mit manueller Nachdosierung möglich. Allerdings muss diese auch unter dem Aspekt der Arbeitssicherheit dem versierten Fachmann vorbehalten bleiben. Eine Absaugung der aggressiven Ätzmitteldämpfe ist unbedingt erforderlich.

Trotz seiner Leistungsfähigkeit ist das Ätzen mit Kupferchlorid im Laborbereich nicht weit verbreitet. Dies wird sich in Zukunft unter Umweltaspekten möglicherweise ändern: Die verbrauchte Lösung enthält neben Kupferchlorid keine anderen Metallsalze und könnte recycelt oder für andere Zwecke direkt wiederverwendet werden.

Dies gilt auch für die ähnlich wirkenden Systeme auf der Basis von Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasserstoffperoxid. Leider bleibt bei letzteren ohne spezielle chemische Modifikationen die Ätzleistung hinter der von Kupferchlorid zurück.

Unter dem Aspekt des Recyclings wäre aber z. B. das System Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid geradezu optimal, da das Reaktionsprodukt Kupfersulfat eine weit verbreitete und vielfältig wiederverwendbare Chemikalie ist.

## 1.4.2 Ammoniakalische Ätzmedien

Auch bei der Einführung dieser auf der Basis von Ammoniak und Ammonsalzen aufgebauten, sehr leistungsfähigen Ätzmitteln standen anwendungstechnische Belange der Großserienfertigung im Vordergrund. So eignen sich diese Systeme als einzige ohne Einschränkungen für die Herstellung durchkontaktierter Leiterplatten in Metallresisttechnik.

Die ammoniakalischen Ätzmittel erfordern zwingend eine vollautomatische Badführung, die keineswegs als trivial gelten kann und sich erheblich auf die Anlagenkosten auswirkt.

Vor dem Versuch einer manuellen Regeneration, wie sie bei anderen Ätzmitteln im Labormaßstab u. U. möglich wäre, muss bei ammoniakalischen Medien ausdrücklich gewarnt werden. Bei einer Fehldosierung kann die Lösung durch Auskristallisation komplett unbrauchbar werden und lässt sich dann nur mit erheblichem Aufwand wieder aufbereiten.

Durch die Verwendung von Ammoniak entsteht bei diesen Medien darüber hinaus ein erhebliches Gefährdungspotential. Dieser Stoff ist giftig und wassergefährdend. Als Gas unterliegt er einem MAK-Wert von 50 ppm. Die aus der Maschine und der Raumluft abgesaugten Ammoniakdämpfe müssen mit Luftwäschern entfernt werden.

Die beim Ätzen aus den Ammonverbindungen und dem Kupfer entstehenden Komplexsalze dürfen keinesfalls ins Abwasser gelangen. Sie können aber auch durch Fällung nicht ausreichend eliminiert werden, so dass neben der automatischen Badführung auch eine aufwendige Spülwasserbehandlung in mehrstufigen Kaskaden zwingend erforderlich ist.

Als Hauptargument für die Verwendung alkalischer Ätzmedien bei der Herstellung einfacher, nicht durchkontaktierter Schaltungen gilt oft die Rücknahme verbrauchter Lösungen durch den Lieferanten. Die Sondermüllfrage stellt sich dem Anwender beim Ätzmittel also nicht. In Gegenüberstellung zu den anwendungstechnischen Nachteilen und der Problematik der Spülwasserbehandlung büßt dieser Vorteil allerdings im hier diskutierten Rahmen erheblich an Bedeutung ein.

## 2. Abwasserbehandlung

Die Bewertung der Umweltverträglichkeit verschiedener Ätzmitteln muss auch die Aufbereitung des beim Spülvorgang anfallenden Abwassers einschließen. Dies gilt um so mehr, als nach neuestem Recht die Grenzwerte für Schwermetalle im Abwasser weiter erheblich gesenkt wurden und konkrete Anforderungen an die abwassertechnische Ausgestaltung der Anlagen gestellt werden.

### 2.1 Bedeutung

Die für den Betreiber einer Laborätzmaschine maßgeblichen kommunalen Kleineinleitungsverordnungen und die Landeswassergesetze orientieren sich bezüglich der Schwermetallkonzentration im Abwasser der Kanalisation weitgehend an der Vorgabe des WHG für direktes Einleiten in ein Gewässer oder fordern sogar schärfere Grenzwerte als den dort z. B. für Kupfer genannten Wert von 0.5 mg/l.

Unbeschadet dieser Tatsache und der hieraus abzuleitenden Konsequenzen, zeigt das folgende Beispiel, wie bedenklich der Versuch wäre, den Kupfergehalt im Spülwasser durch bloßes Verdünnen zu verringern. Unter Berücksichtigung einer Kupfergrenzkonzentration von 0.5 mg/l werden zum Spülen einer mit nur 1 cm<sup>3</sup> verbrauchter Eisenchloridlösung benetzten Platine mehr als 100 Liter Wasser benötigt. Darüber hinaus ist auch der Eisengehalt des Abwassers limitiert.

### 2.2 Behandlungsmethoden

Das obige Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit einer abwassertechnisch sicheren Nachbehandlung der Spülwässer. Diese kann für die Spüle aus sauren Ätzlösungen im ersten Schritt durch alkalisches Ausfällen der Schwermetalle und/oder durch die stufenweise Verringerung des Kupfergehalts (Kaskadenspülung) erfolgen. Mit alkalischem Ätzmittel benetzte Platten können im Wesentlichen nur in einer Kaskadenspüle behandelt werden.

Im Vordergrund stehen bei der Spültechnik nach neuester Gesetzgebung Einrichtungen und Verfahren, die Sonderabfall vermeiden und die Abwassermenge verringern. Hierzu zählen u. a. Anlagen zur elektrolytischen Spülwasserentgiftung sowie Anlagen, die eine Kreislaufführung des Spülwassers ermöglichen, wie z. B. Ionenaustauscher.

Die im folgenden angesprochenen Geräte und Methoden orientieren sich vornehmlich an der Prämisse, einerseits die sichere Einhaltung der Grenzwerte zu gestatten, andererseits aber in einer vernünftigen Relation zur Größe und zum Durchsatz der im Labormaßstab vorherrschenden Ätzmaschinen zu stehen. Die in der industriellen Serienfertigung anzuwendenden Maßnahmen müssen hier aus offensichtlichen Gründen unberücksichtigt bleiben.

## 2.2.1 Hauseigene Wasseraufbereitung

In vielen Unternehmen bestehen im Zusammenhang mit der Herstellung von Leiterplatten oder mit Galvanikanwendungen bereits Installationen zur Abwasserbehandlung. Die Spülwässer aus sauren, nicht jedoch solche aus ammoniakalischen Ätzlösungen, können i. d. R. einer solchen hauseigenen Anlage direkt zugeführt werden. Dort werden die Schwermetalle meist alkalisch gefällt und die Restkonzentrationen über Ionenaustauscher eliminiert.

## 2.2.2 Standspüle

Die Standspüle stellt eine der einfachsten, aber gerade für einen diskontinuierlichen Laborbetrieb geeigneten Methoden dar, die Abwassermenge zu begrenzen und ihre Behandlung zu vereinfachen. Sie arbeitet, wie auch die meisten der im angesprochenen Rahmen üblichen Ätzmittel, chargenweise und stellt meist die erste Behandlungsstufe für die zu spülenden Platten dar.

Das in der Standspüle befindliche Wasser wird, z.B. mittels Natriumhydroxid oder Kalkmilch, auf etwa pH 10 eingestellt. Die in das Spülwasser verbrachten sauren Ätzmittelreste fallen in der alkalischen Lösung als Hydroxide aus.

Die Einhaltung ausreichender Verweilzeiten und ein konstanter pH-Wert in der Standspüle sind für

eine abwassergerechte Entgiftung der Platten von entscheidender Bedeutung.

Der Inhalt der Standspüle kann chargenweise zusammen mit der verbrauchten Ätzlösung entsorgt werden.

Die der Standspüle entnommenen Platten sind noch mit Alkali behaftet, zu dessen Entfernung sie in einer zweiten Stufe klar gespült werden müssen.

Um die Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen an das Abwasser sicherzustellen, muss auch der Schwermetallgehalt des in der Klarspülstufe anfallenden Wassers quantitativ ermittelt werden. Liegt er zu hoch, muss eine weitere Standspüle der alkalischen und der Frischwasserspüle zwischengeschaltet werden.

An dieser Stelle bietet sich auch die Verwendung eines marktüblichen, anorganischen Fällungshilfsmittels an. Ausgehend von einer Cu-Konzentration von weniger als 1 g/l und einem pH von etwa 8 bis 9 sind solche Produkte meist in der Lage, den Restkupfergehalt des Spülwassers auf Werte unter 0.5 mg/l zu reduzieren.

## 2.2.3 Umlaufspüle

Anders als in der Standspüle wird bei diesem, besonders für z. B. Durchlaufätzanlagen geeigneten Verfahren, das Spülwasser mittels einer Pumpe im Kreislauf geführt. Die Badbewegung beeinträchtigt meist eine Sedimentation der Fällungsprodukte. Sie müssen abfiltriert werden, da sie sonst z. B. die Düsen der Spülzone verstopfen würden.

Auch der Umlaufspüle muss eine zusätzliche Klarspüle folgen. Ebenso gelten für sie die gleichen Anforderungen an einen konstanten pH-Wert und an die Überwachung der Cu-Konzentration wie für die Standspüle. Wegen des höheren Aufwands zur Badpflege und Filtration erfordert eine Umlaufspüle oft bereits eine automatische Regelung. Das getrocknete und verdichtete Filtrat muss ebenso wie die verbrauchte Ätzlösung entsorgt werden.

## 2.2.4 Abwasser freies Spülen

Diese etwas irritierende Bezeichnung steht für ein Verfahren, das gerade im Bereich der Labor- und Kleinserienfertigung mit einfachen Mitteln der Maßgabe, Spülwasser einzusparen, schon sehr nahe kommt.

Es basiert auf der Idee, das Spülwasser so lange zu benutzen, bis die Spülqualität der Platten nicht mehr ausreicht. Das 'verbrauchte' Spülwasser wird gesammelt und zum Neuansatz von Ätzmittel sowie zur Ergänzung von Verdunstungsverlusten verwendet.

# Ätzen und Umwelt

Die Durchführbarkeit der abwasserfreien Spültechnik hängt von einigen elementaren Voraussetzungen ab. Zunächst ist es erforderlich, ein Ätzmittel zu verwenden, das durch Lösen in Wasser angesetzt wird. Flüssige Rezepturen scheiden hier von vornherein aus, so dass im Wesentlichen nur NaPS und  $\text{FeCl}_3$  in Frage kommen. Der Grad der Verschmutzung des Spülwassers hängt stark von der in die Spüle eingebrachten Menge ab. Dies setzt eine verschleppungsarme Anlagentechnik bzw. ausreichende Abtropfzeiten voraus. Bei der Beurteilung der Spülqualität ist weiterhin entscheidend, ob dem Ätzen naßchemische Prozesse wie z. B. alkalisches Strippen folgen. Zuletzt entscheidet auch die Kupferaufnahme und damit die Standzeit der Ätzlösung darüber, ob die Spülwassermenge in einem akzeptablen Verhältnis zur Wassermenge beim Ätzmittelneuanatz steht.

Natürlich muss je nach Einsatzbedingungen und Anlagentechnik damit gerechnet werden, dass ein Überschuss an Spülwasser anfällt. Geringe Mengen können aber dem zu entsorgenden Ätzmittel beigegeben werden. Größere Überschüsse können eingedampft oder unter Verwendung eines anorganischen Flockungshilfsmittels alkalisch entgiftet werden.

Auch bei dieser Methode ist es erforderlich, den pH-Wert des Spülwassers zu kontrollieren und die Schwermetallkonzentrationen im neutralisierten Spülwasserüberschuß zu kontrollieren. Dazu existieren jedoch einfach zu bedienende, relativ preiswerte physikalische bzw. chemische Testmöglichkeiten.

Eine aktuelle Form der abwasserfreien Spültechnik verwendet zur Entgiftung und zur Standzeitverlängerung des Spülwassers einer Elektrolysezelle.

## 2.2.5 Kaskadenspülung

Die Kaskadenspülung bedient sich des Konzentrationsgefälles von Schwermetallionen in mehreren aufeinander folgenden Spülstufen.

Das Verfahren ist im Bereich der Labor- und Kleinserienfertigung nicht sehr weit verbreitet. Es eignet sich besonders für alkalische Ätzen, da es bei korrekter Anwendung verhindert, dass komplexierte Kupfersalze ins Abwasser gelangen.

Dazu wird in der Kaskade meist nicht mit Wasser, sondern mit der ammoniakalischen sogenannten Replenisherlösung gearbeitet und erst in der letzten Stufe mit Frischwasser abgespült. Auch bei dieser Methode werden die angereicherten Spülwässer zur Regeneration der Ätzlösung verwendet.

Der Einsatz einer Kaskadenspülung, besonders im Durchlaufverfahren, muss im hier diskutierten Rahmen und im Hinblick auf Investitions- und Überwachungsaufwand heute noch als aufwendig bezeichnet werden. Ihr Einsatz ist primär auf den Bereich des alkalischen Ätzens von Leiterplatten in Metallresisttechnik zugeschnitten.

## 3. Resümee

Der Zielkonflikt zwischen Umweltverträglichkeit und Effizienz ist beim Ätzen von Leiterplatten im Bereich der Labor- und Kleinserienfertigung zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur unbefriedigend gelöst. Dies betrifft vor allem die Entsorgung der verbrauchten Ätzmittel. Für die Spülwasseraufbereitung saurer Medien existieren auch im Kleinmaßstab akzeptable Lösungen.

Vollständig wiederaufbereitbare, aber ohne Dosier- und Regenerieraufwand zu betreibende Ätzmittel für die Labor- und Kleinserienfertigung sind am Markt nicht verfügbar. Es existieren jedoch Denkansätze und, im Bereich der Großanlagen, auch Lösungen für eine Rückgewinnung von elementarem Kupfer oder für eine Wiederverwendung von Kupfersalzen. So erlauben z. B. einige patentierte Verfahren die kontinuierliche elektrolytische Rückgewinnung von Kupfer aus der Ätzlösung. Andere Methoden basieren auf der Eigenschaft bestimmter Kupfersalze, bei niedrigen Temperaturen aus der Lösung auszukristallisieren.

Diesen Verfahren waren aber bis heute durch die fehlende Umsetzbarkeit in den Kleinmaßstab und durch die mangelnde Akzeptanz beim Anwender Grenzen gesetzt. Ein Durchbruch dieser - teilweise recht eleganten, teilweise eher umständlichen - Ätzmethode ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht absehbar.

Die bereits praktizierte Rücknahme verbrauchter ammoniakalischer Ätzlösungen stellt auf den ersten Blick eine für den Anwender umweltverträgliche Lösung dar. Die Neigung solcher Ätzmittel, unlösliche und abwassergefährdende Komplexsalze zu bilden, die daraus resultierende aufwendige Spültechnik und nicht zuletzt die Belastung durch Ammoniak relativieren dieses Bild jedoch wieder.

Es darf auch nicht unerwähnt bleiben, dass die in solchen Ätzlösungen enthaltenen Kupfersalze oft nach entsprechender Aufbereitung durch Drittfirmen z. B. als Zusätze für Tiernahrung oder als Mittel zur Schädlingsbekämpfung in Weinbergen vermarktet werden - von wo sie ungehindert ins (Ab-)Wasser gelangen!

Eine kritische Bewertung des Ist-Zustands zeigt, dass Maßnahmen zum Umweltschutz beim Ätzen im Kleinmaßstab bisher eher passiver Natur sind. Aber auch die Fremdvergabe der Muster- und Kleinserienfertigung kann, von Fragen der schnellen Verfügbarkeit und des Preises abgesehen, zum jetzigen Zeitpunkt nur eine Verlagerung, aber keine Lösung des Problems darstellen. Die Entsorgung von verbrauchten Ätzmitteln aus der Großserienfertigung unterliegt zwangsläufig denselben gesetzlichen Regelungen, wie sie auch im Kleinmaßstab zu beachten sind. Es ist sogar anzunehmen, dass größere Leiterplattenhersteller angesichts des Kostendrucks und der technischen Notwendigkeiten in der Wahl des Ätzmittels weniger flexibel als Kleinanwender sind.

In Ermangelung tragfähiger Innovationen bleibt dem Kleinanwender im Moment folglich nur die Entscheidung für oder gegen eines der etablierten Ätzmittel. Diese 'Wahl des kleineren Übels' wird, neben der Forderung nach kurzen Ätzzeiten und präzisen Ergebnissen, maßgeblich von folgenden Kriterien bestimmt:

- hohe Kupferaufnahme
- lange Standzeit der Lösung
- geringes Gefahrenpotential
- problemlose Spülwasserentgiftung
- einfache und preiswerte Entsorgung
- Eignung für alle Maschinentypen

Angesichts des Wandels im Problembewusstsein der Anwender ist anzunehmen, dass sich mittelfristig eine Form der direkten Kupferrückgewinnung aus einfach zu handhabenden Ätzmitteln auch oder gerade am Markt für Laboranlagen etablieren wird - die zunehmend strengeren Vorschriften und steigenden Entsorgungskosten erfordern dies beinahe zwangsläufig.

Unter diesem Aspekt verdienen schon heute die Ätzmittel auf der Basis von Kupferchlorid oder -sulfat als interessante Alternative zu nicht oder nur schlecht wieder verwertbaren Ätzmitteln wie z.B. Eisen(III)-Chlorid besondere Beachtung.

Sofern sich der Anwender in der Lage sieht, diese Ätzmittel unter Einsatz einfacher Analysemethoden manuell funktionsfähig zu halten, eröffnet sich ihm die Möglichkeit, verbrauchte Lösungen an einer Abfallbörse anzubieten oder entsprechenden Fachfirmen zu verkaufen, um sie so einer Wiederverwendung in der Leiterplattenherstellung zuzuführen.

Der Gebot der Abfallvermeidung ist elementarer Bestandteil der neueren Gesetzgebung. Auf diesen bisher kaum angesprochenen, weil auf den Entwurf der Leiterplatten zurückwirkenden Aspekt soll abschließend noch kurz eingegangen werden.

Unter dem Gesichtspunkt einer Standzeitverlängerung der Ätzlösung und damit der Abfallvermeidung und der Reduzierung von Entsorgungskosten erlangt auch und gerade die Wahl eines Basismaterials mit möglichst geringer Kupferauflage erhebliche Bedeutung.

Vielfach bleibt nämlich bei der Entwicklung einer Schaltung unberücksichtigt, dass die zu erwartende Stromlast auf den Leiterbahnen weit hinter der für eine bestimmte Kupferauflage maximal vertretbaren zurückbleibt. So ist z. B. schon eine 1 mm breite und 18 um starke Leiterbahn mit 1 A belastbar, ohne dass sie sich im Betrieb nennenswert erwärmt (Temperaturanstieg gegenüber der Umgebung etwa 10 °C)

Allein dadurch, dass man z. B. auch für ein- oder zweiseitige, nicht durchkontaktierte Schaltungen mit niedriger Stromlast Basismaterial mit 18 um Cu-Auflage verwendet, verlängert sich die Standzeit des Ätzmittels erheblich. Hinzu kommt, dass sich unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen auch die Ätzzeiten halbieren und wesentlich feinere Strukturbreiten reproduziert werden können.