

**Der Entwicklungsprozeß  
bei der Verarbeitung von  
fotostrukturierbaren Lötstopplacken**

**– Umweltverträglichkeit, Wirtschaftlichkeit und  
Verfahrenssicherheit von wäßrig-alkalisch- und  
polyalkohol-entwickelbaren Systemen –**

**Dipl.-Ing. Markus Wieler  
Dipl.-Ing. Tilman Sehlen**

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Sicherheitstechnische Betrachtung der Entwicklermedien .....</b>	<b>1</b>
2.1	Wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen .....	1
2.2	Polyalkohole als Entwicklermedium .....	1
2.2.1	Butyldiglykol .....	1
2.2.2	Ethyldiglykol .....	3
2.2.3	γ-Butyrolacton .....	3
<b>3.</b>	<b>Ökologische Aspekte - Entsorgung / Recycling der Entwicklerlösung .....</b>	<b>5</b>
3.1	Aufbereitung und Einleitung von beladener Sodalösung.....	5
3.2	Recycling von Polyalkoholen.....	5
3.2.1	Internes Recycling .....	6
3.2.2	Externes Recycling .....	6
3.2.3	Wasserhaushaltsgesetz (WHG).....	7
<b>4.</b>	<b>Ökonomische Betrachtung der Entwicklermedien.....</b>	<b>8</b>
4.1	Alkalische Entwickler: Material- und Aufbereitungskosten .....	8
4.2	Material- und Aufbereitungskosten der Polyalkoholentwickler .....	8
4.2.1	Kosten für externes Recycling .....	9
4.2.2	Kosten für internes Recycling .....	10
<b>5.</b>	<b>Verfahrenssicherheit.....</b>	<b>10</b>
5.1	Prozeßtechnische Betrachtung der Polyalkohole.....	10
5.2	Verfahrenstechnische Betrachtung des wäßrig-alkalischen Entwicklungsprozesses .....	11
5.3	Galvanorandabdeckung .....	12
5.4	Entwicklung aus Durchkontaktierungen .....	12
5.5	Übergangszone Entwickler - Wasserspüle.....	13
5.6	Methoden zur Prozeßkontrolle von wässrig-alkalischen Entwickler-Modulen .....	13
5.6.1	Messung der Entwicklerkonzentration durch Titration .....	14
5.6.2	Messung der Entwicklerbeladung (gravimetrische Bestimmung) .....	14
5.6.3	Messung der Entwicklerbeladung (photometrische Bestimmung) .....	14
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>14</b>
<b>7.</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>15</b>

## **1. Einleitung**

Wirtschaftlichkeit, Verfahrenssicherheit und Umweltverträglichkeit gewinnen im Rahmen der Verarbeitung von fotostrukturierbaren Lötstopplacken, insbesondere im Prozeßschritt "Entwickeln", zunehmend an Bedeutung.

Dieses Thema liefert durchaus Stoff für umfangreiche Abhandlungen, so daß die im folgenden gemachten Angaben und Ausführungen sicher nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erheben können. Insbesondere das Thema Umweltverträglichkeit ist von besonderer Komplexität und muß im Rahmen der gesamten Leiterplattenfertigung und den hiermit verbundenen ökologischen Fragen betrachtet werden. Eine besondere Schwierigkeit ergibt sich aus der ständig im Fluß befindlichen Gesetzgebung und der rasanten Entwicklung von neuen Verfahren der Umweltschutztechnik.

Grundlagen für die folgenden Ausführungen zum Entwicklungsprozeß und der sich daraus ergebenden Fragen sind die anwendungstechnischen Erfahrungen, die die Firma LACKWERKE PETERS in jahrelanger partnerschaftlicher Zusammenarbeit mit Anwendern der wäßrig-alkalisch-entwickelbaren Lötstopplacke der Reihe Elpemer® 2467 sowie der polyalkohol-entwickelbaren Reihe Elpemer® 2469 gesammelt hat.

## **2. Sicherheitstechnische Betrachtung der Entwicklermedien**

### **2.1 Wäßrig-alkalische Entwicklerlösungen**

Für die Entwicklung von fotostrukturierbaren, wäßrig-alkalisch-entwickelbaren Lötstopplacken kommt in der Regel eine ca. 1%ige Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung zum Einsatz. Bei der Herstellung sowie bei der Handhabung dieser Entwicklerlösung sind keine über die normale Sorgfalt hinausgehenden Maßnahmen erforderlich. Eine Belastung oder Gefährdung der Benutzer ist durch das Entwicklermedium als solches nicht gegeben.

Bei der Abwasseraufbereitung der Entwicklerlösung und der Elimination des entwickelbaren Lötstopplacks sieht die Situation jedoch anders aus: der Umgang mit Fällungschemikalien, die als Gefahrstoffe dosiert zugegeben werden, ist bei Einsatz des wäßrig-alkalischen Entwicklermediums nicht vermeidbar. Zudem entsteht durch nicht abtrennbaren Lötstopplack und durch das Ansäuern zur Fällung eine nicht unerhebliche Salzfracht des Abwassers, so daß eine Gewässerbelastung eintritt.

### **2.2 Polyalkohole als Entwicklermedium**

#### **2.2.1 Butyldiglykol**

Als Entwickler für die Lötstopplacke der Reihe Elpemer® 2469 kommt hauptsächlich Butyldiglykol (BDG, CAS-Nr.: 112-34-5, IUPAC-Name: 2-(2-Butoxyethoxy)ethanol) zum Einsatz, dessen wichtigste sicherheitstechnischen Daten im folgenden aufgeführt sind:

<b>Physikalische und sicherheitstechnische Angaben:</b>	
Siedepunkt (bei 1013 mbar)	230 °C
Dampfdruck (bei 20 °C)	0,003 kPa
Flammpunkt	+ 105 °C
Dichte bei 20 °C (DIN 51 757)	0,95 g/cm <sup>3</sup>
Geruch	schwach fruchtig
Zündtemperatur	204 °C
EU-VOC-Richtlinie (1999/13/EG)	kein VOC
<b>Transportvorschriften:</b>	
GGVSE/ADR/RID	kein Gefahrgut
IATA/DGR	kein Gefahrgut
GGVSee/IMDG-Code	kein Gefahrgut
<b>Angaben zum Arbeitsschutz:</b>	
GefStoffV	Listenstoff
Gefahrensymbol	Xi = reizend
Gefahrenhinweise (R-Sätze)	R 36*
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	S 24-26**
MAK-Wert	100 mg/m <sup>3</sup>
<b>Angaben zur Toxikologie:</b>	
LD <sub>50</sub> oral (Ratte)	6600 mg/kg
<b>Angaben zur Ökologie:</b>	
Wassergefährdungsklasse	WGK 1 (Liste)
<b>Lagervorschriften:</b>	
VbF Gefahrenklasse (aufgehoben)	entfällt
Lagerklasse (VCI-Konzept)	10

Tabelle 1

\* R 36 = Reizt die Augen

\*\* S 24 = Berührung mit der Haut vermeiden

\*\* S 26 = Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

Wie aus Tabelle 1 leicht zu ersehen ist, verfügt BDG über sehr günstige sicherheitstechnische Daten. Durch den äußerst niedrigen Dampfdruck ergibt sich eine sehr geringe Belastung der Raumluft, so daß der MAK-Wert bei den üblichen Verarbeitungstemperaturen von 20 °C praktisch nicht erreicht werden kann. Dies gilt um so mehr, da die eigentliche Entwicklung in weitestgehend geschlossenen Anlagen erfolgt, so daß die Raumluftbelastung durch BDG-Dämpfe vernachlässigbar gering ist.

### 2.2.2 Ethyldiglykol

Als Entwickler für die Lötstopplacke der Reihe Elpemer® 2469 kann neben BDG auch Ethyldiglykol (EDG, CAS-Nummer: 111-90-0, IUPAC-Name: 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol) eingesetzt werden, dessen wichtigste sicherheitstechnischen Daten im folgenden aufgeführt sind:

<b>Physikalische und sicherheitstechnische Angaben:</b>	
Siedepunkt (bei 1013 mbar)	196 - 205 °C
Dampfdruck (bei 20 °C)	0,013 kPa
Flammpunkt	+ 94 °C
Dichte bei 20 °C (DIN 51 757)	0,99 g/cm <sup>3</sup>
Geruch	fruchtig
Zündtemperatur	190 °C
EU-VOC-Richtlinie (1999/13/EG)	VOC
<b>Transportvorschriften:</b>	
GGVSE/ADR/RID	kein Gefahrgut
IATA/DGR	kein Gefahrgut
GGVSee/IMDG-Code	kein Gefahrgut
<b>Angaben zum Arbeitsschutz:</b>	
GefStoffV	–
Gefahrensymbol	nicht kennzeichnungspflichtig
Gefahrenhinweise (R-Sätze)	-
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	-
MAK-Wert	nicht gelistet
<b>Angaben zur Toxikologie:</b>	
LD <sub>50</sub> oral (Ratte)	5540 mg/kg
<b>Angaben zur Ökologie:</b>	
Wassergefährdungsklasse	WGK 1
<b>Lagervorschriften:</b>	
VbF Gefahrenklasse (aufgehoben)	entfällt
Lagerklasse (VCI-Konzept)	10

Tabelle 2

In sicherheitstechnischer Hinsicht ergibt sich bei EDG ein ähnlich positives Bild wie bei BDG. Der Dampfdruck ist ähnlich niedrig wie der des BDG, wodurch sich auch hier eine äußerst geringe Belastung der Raumluft ergibt.

### 2.2.3 $\gamma$ -Butyrolacton

Das für polyalkohol-entwickelbare Lacksysteme teilweise eingesetzte  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL, CAS-Nummer: 96-48-0, IUPAC-Name: Dihydro-2(3H)-furanon) kann theoretisch auch als Entwickler für die Lötstopplacke der Reihe Elpemer® 2469 eingesetzt werden. Die wichtigsten sicherheitstechnischen Daten sind im folgenden aufgeführt:

<b>Physikalische und sicherheitstechnische Angaben:</b>	
Siedepunkt (bei 1013 mbar)	204 - 206 °C
Dampfdruck (bei 20 °C)	0,04 kPa
Flammpunkt	+ 100 °C
Dichte bei 20 °C (DIN 51 757)	1,13 g/cm <sup>3</sup>
Geruch	mild
Zündtemperatur	455 °C
EU-VOC-Richtlinie (1999/13/EG)	VOC
<b>Transportvorschriften:</b>	
GGVSE/ADR/RID	kein Gefahrgut
IATA/DGR	kein Gefahrgut
GGVSee/IMDG-Code	kein Gefahrgut
<b>Angaben zum Arbeitsschutz:</b>	
GefStoffV	–
Gefahrensymbol	Xn = gesundheitsschädlich
Gefahrenhinweise (R-Sätze)	R 22, 36*
Sicherheitsratschläge (S-Sätze)	S 26, 45**
MAK-Wert	nicht gelistet
<b>Angaben zur Toxikologie:</b>	
LD <sub>50</sub> oral (Ratte)	1580 mg/kg
<b>Angaben zur Ökologie:</b>	
Wassergefährdungsklasse	WGK 1
<b>Lagervorschriften:</b>	
VbF Gefahrenklasse (aufgehoben)	entfällt
Lagerklasse (VCI-Konzept)	10

Tabelle 3

\* R 22 = Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

\* R 36 = Reizt die Augen

\*\* S 26 = Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren

\*\* S 45 = Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)

Wie hieraus erkennbar, weist GBL deutlich ungünstigere sicherheitstechnische Daten auf als BDG und EDG. Der Dampfdruck ist mit 0,04 kPa bei 20 °C beträchtlich höher als bei BDG und EDG. Auch wenn bei GBL kein MAK-Wert genannt wird, zeigt u. a. das Gefahrensymbol Xn = gesundheitsschädlich und der um ein vielfaches kritischere toxikologische Wert (LD<sub>50</sub>) die aus sicherheitstechnischer Sicht ungünstigeren Eigenschaften von  $\gamma$ -Butyrolacton.

Aufgrund der hohen Lösekraft und der damit verbundenen hohen Aggressivität dieses Entwicklermediums ergibt sich insbesondere bei dickeren Lackschichten und feinen Lackstegen ein deutlich höheres Undercut. Aus diesen Gründen raten wir davor ab, GBL als Entwicklermedium einzusetzen.

### **3. Ökologische Aspekte - Entsorgung / Recycling der Entwicklerlösung**

Unabhängig davon, welches Entwicklermedium eingesetzt wird, muß in jedem Fall die mit abentwickeltem Lötstopplack beladene Lösung einer Aufbereitung unterzogen werden, die sich wie nachstehend aufgeführt, darstellt. Weiterhin verweisen wir auf unsere Technische Information TI 15/110 „Die EU-VOC-Richtlinie – Inhalte und Konsequenzen für die Leiterplattenbranche“.

#### **3.1 Aufbereitung und Einleitung von beladener Sodalösung**

Die mit gelöstem bzw. suspendiertem Lötstopplack beladene, ca. 1%ige Natriumcarbonatlösung, die darüber hinaus noch mit speziellen Entschäumern belastet ist (verursacht relativ hohe CSB-Werte) (CSB = chemischer Sauerstoffbedarf), wird in der Regel mit anderen in der Leiterplattenfertigung anfallenden alkalischen Entwickler- und Stripperlösungen einer gemeinsamen Abwasserbehandlung zugeführt. Eine übliche Methode ist dabei, die Gesamtlösung mit konzentrierten Salz- oder Schwefelsäuren, Eisen-III-Chlorid sowie bestimmten Polyalkoholen als Flockungsmittel zu versetzen. Aus der so eingestellten Lösung fallen die gelösten Lötstopplacke zum großen Teil als feste organische Bestandteile aus. Nach der Abtrennung der Feststoffe wird die Lösung mit Kalkmilch ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ) versetzt und so neutralisiert (pH 7 - 8). Anschließend wird die Suspension über Filterpressen filtriert, das Sediment wird als Sondermüll entsorgt und die wäßrige Lösung als Abwasser eingeleitet.

Schon heute stellt das Einhalten der gültigen CSB-Grenzwerte ein erhebliches Problem dar und ist teilweise nur durch aufwendige Zusatzbehandlungen (Ultrafiltration o. ä.) möglich.

Neben dem durch organische Verunreinigungen verursachten hohen CSB-Wert wird außerdem eine beträchtliche Salzfracht (Natriumcarbonat, Säure und Kalkmilch) in den Abwasserkreislauf eingebracht.

#### **3.2 Recycling von Polyalkoholen**

Polyalkohole sind recyclingfähige Lösemittel, die durch Vakuumdestillation in hoher Reinheit wiedergewonnen und ohne Qualitätseinbußen einer erneuten Anwendung zugeführt werden können. Als Destillationsschlamm fällt lediglich der gelöste Lötstopplack an, so daß hier der überwachungsbedürftige Abfall auf ein absolutes Mindestmaß reduziert ist (keine Flockungsmittel etc.). Die Aufbereitung der beladenen Entwicklerlösung kann entweder direkt vor Ort durch den Anwender (intern) oder von spezialisierten Recyclingfirmen (extern) durchgeführt werden.

## 3.2.1 Internes Recycling

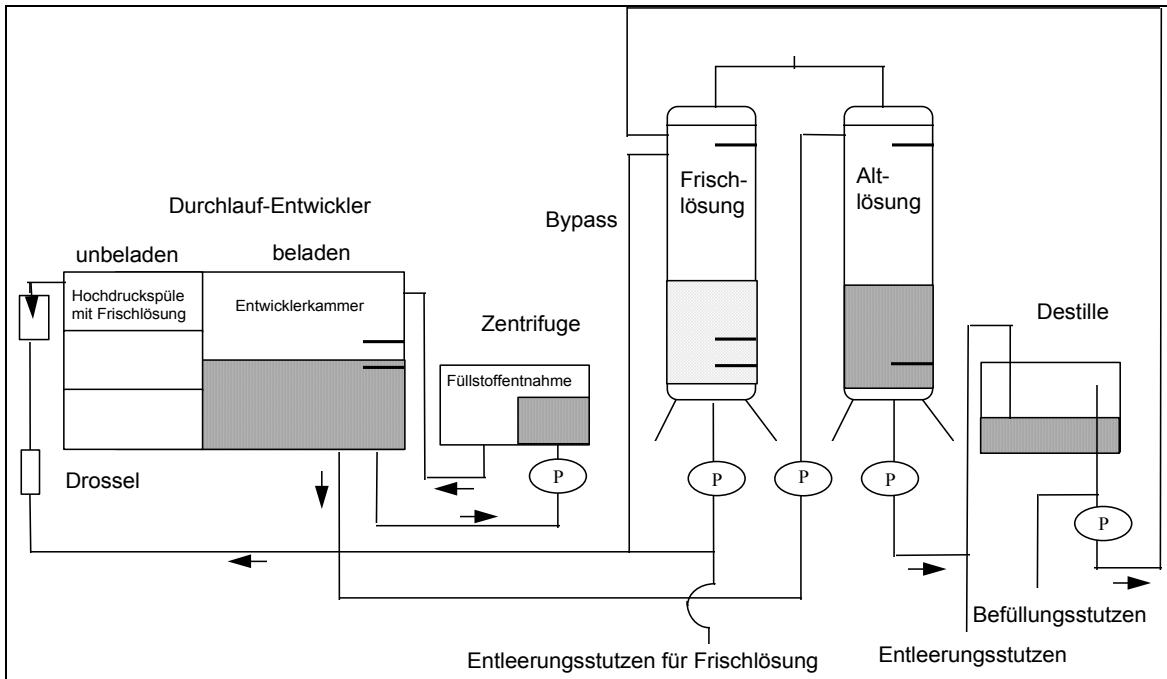


Abbildung 1: Schematische Darstellung

Die Darstellung zeigt ein Prozessschema, bei dem in Abhängigkeit von der Menge der durchlaufenden Leiterplatten vorgegebene Mengen von beladenem Entwickler aus der ersten Entwicklerkammer entnommen und automatisch der Destillationsanlage zugeführt werden. Das Destillat wird anschließend der letzten Entwicklerkammer (vor der Spülzone) wieder zudosiert. Die einzelnen Entwicklerkammern sind über ein Kaskadensystem miteinander verbunden. Hierdurch entsteht ein weitestgehend automatisierter Reinigungszyklus, der gemeinsam mit der integrierten Füllstoffzentrifuge die Wartungszeiten der Anlage auf ein Minimum reduziert. Durch den Einsatz einer Füllstoffzentrifuge verringern sich darüber hinaus die Kosten für das Entwicklerrecycling, denn was zentrifugiert herausgeholt wird, kommt nicht in die Destille und reduziert die Destillationskosten.

## 3.2.2 Externes Recycling

Die beträchtlichen Investitionskosten für eine Vakuumdestillationsanlage führen dazu, daß besonders kleine und mittlere Fertigungen den Weg über externe Lohndestillierbetriebe gehen, die dann die Verantwortung für sämtliche Recycling- und Entsorgungsarbeiten übernehmen. Der Anwender muß in diesem Fall jedoch für entsprechende Zwischenlagerkapazitäten für beladene Entwicklerlösung sorgen. Der Verfahrensablauf für das externe Recycling läßt sich wie folgt schematisch darstellen:



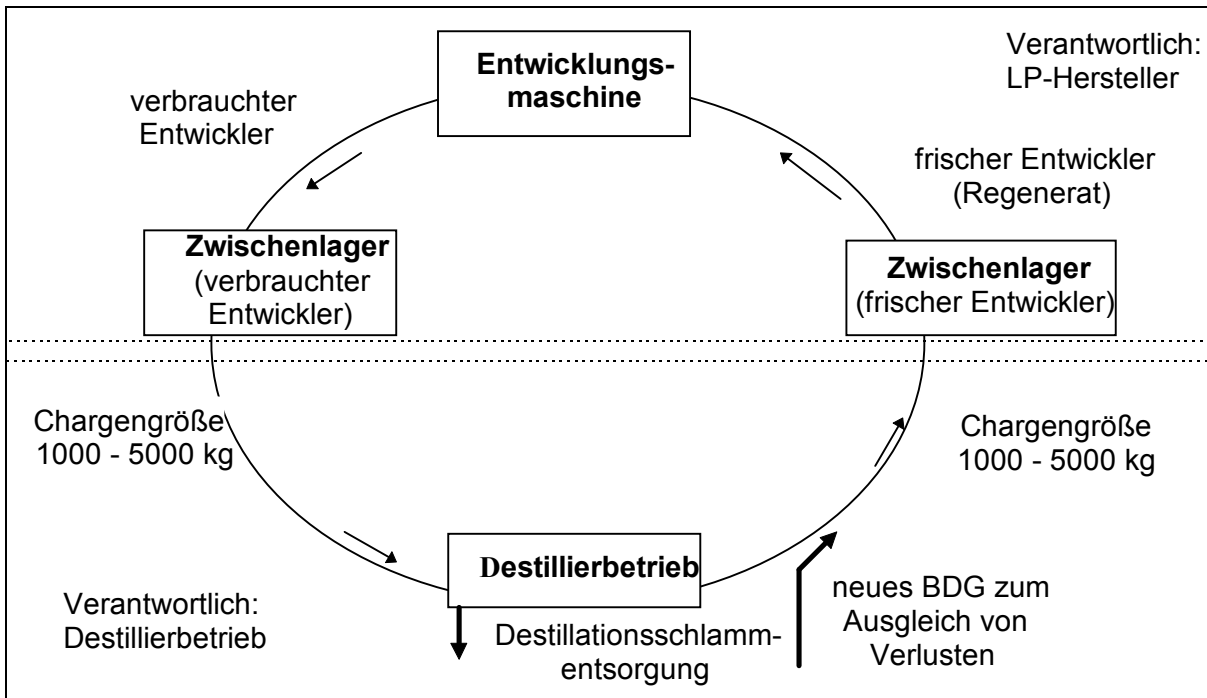


Abbildung 2: Externes Recycling von Polyalkoholen

### 3.2.3 Wasserhaushaltsgesetz (WHG)

Nach der Entwicklung der Leiterplatten in Polyalkohol gelangen die Leiterplatten in die Wasserspülzone der Entwicklungsmaschine (Durchlaufentwickler). Beim Übergang der Leiterplatten in die Spülzone wird eine gewisse Menge Polyalkohol in das Spülwasser verschleppt. Auf den ersten Blick scheint sich hier ein Abwasserproblem zu ergeben. Durch zahlreiche Untersuchungen ist jedoch belegt, daß die unter Punkt 2.2 beschriebenen Polyalkohole BDG, EDG und GBL durch Mikroorganismen im Abwasser leicht abgebaut werden und in relativ kurzer Zeit praktisch nicht mehr nachzuweisen sind. Hierzu seien folgende Daten angeführt:

	<b>BDG</b>	<b>EDG</b>	<b>GBL</b>
Eliminierungsgrad nach Zahn-Wellens (OECD 302 B)	> 70%	> 70%	> 70%
Bewertung der Eliminierbarkeit aus dem Wasser	gut eliminierbar	gut eliminierbar	gut eliminierbar
Aquat. Toxizität - Fisch	> 1000 mg/l, 48 h Leuciscus idus	> 1000 mg/l, 48 h Goldorfe	220 – 460 mg/l, 96h Leuciscus idus
Bakterien EC <sub>10</sub>	1170 mg/l, 18 h	> 4000 mg/l	> 10000 mg/l
Daphnien EC <sub>50</sub>	3300 mg/l, 24 h	> 10 g/l, 24 h	> 500 mg/l

Tabelle 4

Die Abwasserbelastung durch die genannten Polyalkohole ist relativ gering und auch nur vorübergehend, so daß seitens der Wasserwirtschaftsämter hinsichtlich der Einleitung in solch niedriger Konzentration, wie sie im Spülwasser von Durchlaufentwicklern anfallen können (70 - 140 ppm), keinerlei Einwände zu erwarten sind.

## 4. Ökonomische Betrachtung der Entwicklermedien

### 4.1 Alkalische Entwickler: Material- und Aufbereitungskosten

Die Materialkosten zur Herstellung einer üblicherweise 1%igen wäßrigen Natriumcarbonatlösung sind sehr gering und bei der Betrachtung der Prozeßkosten praktisch vernachlässigbar. Andererseits ist es kaum möglich, die Folgekosten der notwendigen Abwasseraufbereitung der beladenen Entwicklerlösung in ihrem Anteil für die Lötstopplackentwicklung zu berechnen, da in der Regel alle in der Produktion anfallenden alkalischen, resistbeladenen Abwässer gemeinsam behandelt werden. Abzusehen ist jedoch, daß aufgrund der zweifellos weiter steigenden Abwasserkosten die Wirtschaftlichkeit von wäßrig-alkalischen Entwicklungsprozessen zukünftig immer wieder kritisch überprüft werden muß.

### 4.2 Material- und Aufbereitungskosten der Polyalkoholentwickler

Hinsichtlich des Einsatzes von Polyalkoholen als Entwicklermedium liegen recht genaue Zahlen vor, so daß sich hier eine nachvollziehbare Kostenbetrachtung ergibt. Entscheidend hierbei ist der nutzbare Beladungsgrad des Entwicklers, d. h., wieviel Gramm Trockenlack kann in einem Kilogramm bzw. Liter Polyalkohol gelöst werden unter Aufrechterhaltung einer einwandfreien Verfahrenssicherheit. Langjährige Praxiserfahrungen haben gezeigt, daß eine sichere Fertigung, unabhängig davon ob BDG oder EDG als Entwicklungsmedium eingesetzt wird, bis zu einem Beladungsgrad von bis zu 5 % Festkörper möglich ist.

Bei Butyldiglykol ist der Beladungsgrad direkt mit der Dichte der Entwicklerlösung korreliert, so daß dieser Verfahrensparameter sehr leicht über eine Dichtebestimmung kontrolliert werden kann. Die Abhängigkeit der Dichte von der Beladung des BDG kann folgendem Diagramm entnommen werden:

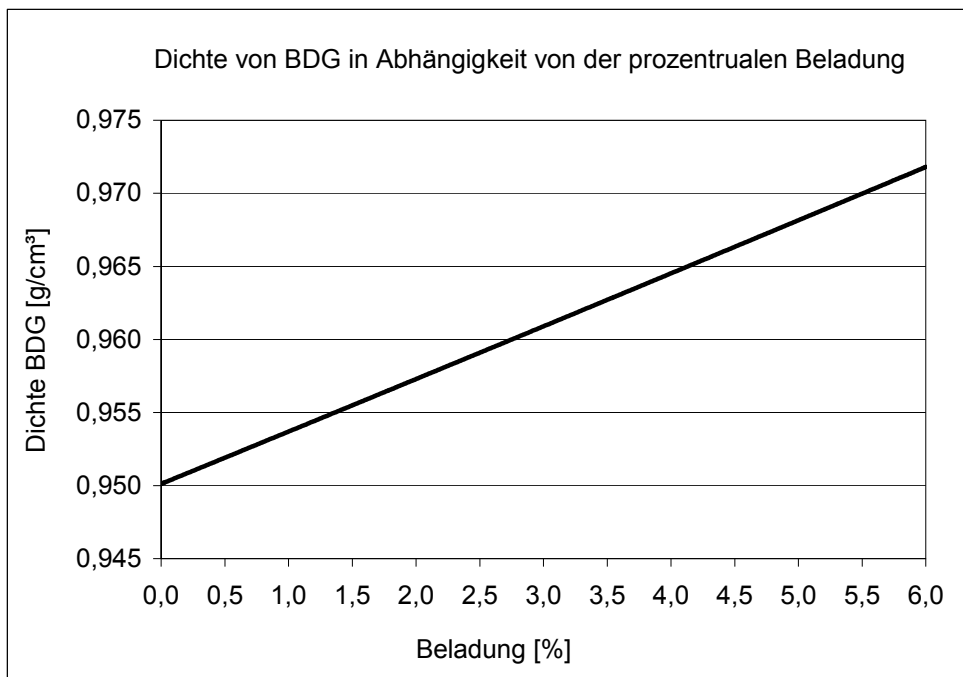


Abbildung 3

Sollte die Meßtemperatur von 20 °C abweichen, muß dies bei der Dichtebestimmung berücksichtigt werden. Folgendes Diagramm gibt den Temperatur-Dichte-Verlauf von reinem BDG wieder:

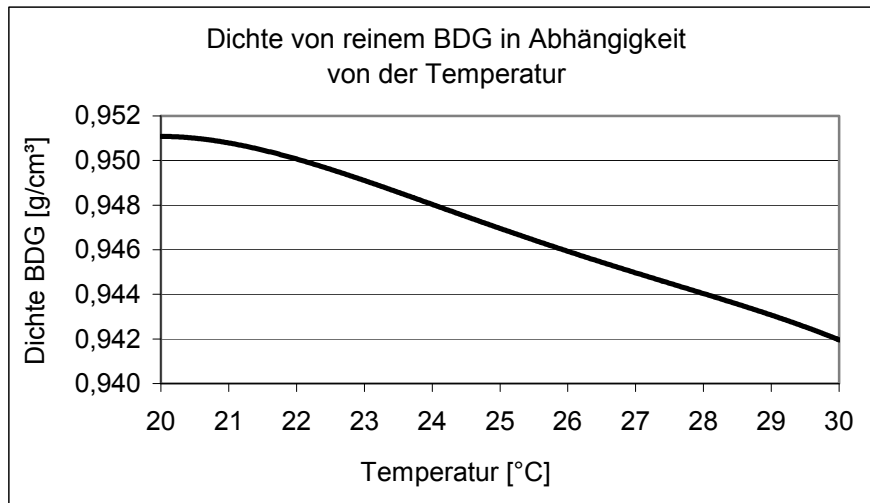


Abbildung 4

Der Verbrauch an BDG läßt sich wie folgt berechnen:

Berechnungsgrundlagen:	Naßauftragsmenge Lack	100 g/m <sup>2</sup>
	Trockenmasse Lack nach der Vortrocknung (64 % Festkörper)	64 g/m <sup>2</sup>
	Prozentualer Anteil zu entwickelnder Fläche (Durchschnittswert)	10 %

Hieraus resultiert eine zu lösende Lackmenge von 6,4 g/m<sup>2</sup>

Bei einer 5%igen Beladung ergibt sich eine benötigte Entwicklermenge von 128,00 g/m<sup>2</sup>

Für 1 m<sup>2</sup> doppelseitig beschichtete Leiterplatte werden also ca. **256 g** BDG benötigt.

#### 4.2.1 Kosten für externes Recycling

Durch entsprechende Angebote von erfolgreich arbeitenden Recyclingfirmen kann hier ein Überblick über die für den Leiterplattenhersteller tatsächlich entstehenden Kosten gewonnen werden. Als Beispiel sei hier eine Kurzkalkulation einer renommierten Recyclingfirma angeführt:

##### BDG-Aufbereitungskosten

Anliefermenge 1000 l

Destillationskosten (zuzüglich Frachtkosten)	0,54 €/l	540,00 €
Rückstandsentsorgung (ca. 5 % = 50 l)	0,38 €/l	19,00 €
Faßverschrottung (5 St. a 200 l)	10,00 €/St.	50,00 €
Neufaß	15,80 €/St	79,00 €
		688,00 €
Kosten pro Liter redestilliertes BDG		0,72 €/l
Ausgleich des Destillationsverlustes (50 l BDG neu)	0,80 €/l	40,00 €
		728,00 €
Hieraus ergeben sich Kosten pro Liter:		<b>0,73 €/l</b>
bzw. Kosten pro kg: (-,73 €/l geteilt durch 0,95 kg/l[Dichte BDG])		<b>0,77 €/kg</b>

Hieraus ergibt sich folgende Kostenrechnung:

$$0,77 \text{ €/kg} \times 0,256 \text{ kg/m}^2 = \underline{\underline{\text{€ } 0,20 / \text{m}^2}}$$

Das heißt, daß für die Entwicklung mit BDG von 1 m<sup>2</sup> doppelseitig beschichteter Leiterplatte Kosten von € 0,20 entstehen.

Zu beachten ist hierbei jedoch, daß sich je nach Leiterplattenlayout und Beschichtungsverfahren abweichende Berechnungsgrundlagen ergeben, die zu abweichenden Ergebnissen führen können.

Die Kosten für die Redestillation liegen bei den anderen Entwicklungsmedien in etwa im gleichen Bereich. Unterschiede ergeben sich jedoch im Ausgleich der Destillationsverluste.

	<b>BDG</b>	<b>EDG</b>	<b>GBL</b>
Kosten/kg der Entwicklermedien (neu)	0,80 €/l	1,20 €/l	3,00 €/l

Tabelle 5

\*Preisstand: August 2004

#### **4.2.2 Kosten für internes Recycling**

Die Kostenvorteile durch internes Recycling lassen sich nicht allgemeingültig abschätzen, da sie im hohen Maße von der Produktionskapazität abhängen. Grundsätzlich gilt, je höher der Verbrauch an BDG, desto eher rentiert sich die Investition in eine eigene Vakuumdestillationsanlage mit der notwendigen Peripherie.

## **5. Verfahrenssicherheit**

Von entscheidender Bedeutung für die Verfahrenssicherheit im Entwicklungsprozeß ist, unabhängig davon ob wäßrig-alkalisch oder polyalkoholisch entwickelt wird, die eingesetzte Anlagentechnik.

Bewährt hat sich ein Kaskadensystem (z. B. Dreifachkaskade), sowohl im eigentlichen Entwicklungsbereich als auch in der Spülzone. Bei vollkontinuierlichem Betrieb der Anlage erfolgt die Zudosierung von frischer Entwicklerlösung bzw. Frischwasser immer von der in Durchlaufrichtung letzten Kammer, während aus der jeweils ersten Kammer eine entsprechende Menge abgepumpt wird. Zur Erzielung einer optimalen Prozeßsicherheit, sollte die Länge der Entwicklungszone nicht weniger als 1,5 Meter betragen. Bei deutlich kürzeren Anlagen muß die Durchlaufgeschwindigkeit der Leiterplatten soweit reduziert werden, daß die bei niedrigem Vorschub kaum zu vermeidenden Antriebsschwankungen zu teilweise erheblichen Schwankungen der effektiven Entwicklungszeiten führen.

Wichtig ist auch das richtige Längenverhältnis der Entwicklungs- und Spülzone. Es sollte bei 2 : 1 bis 3 : 1 liegen. Zu kurze Spülzonen können zu unnötig langen Entwicklungszeiten führen, da für ein ausreichendes Spülergebnis die Durchlaufgeschwindigkeit der Anlage weiter als für die eigentliche Entwicklung nötig reduziert werden muß. Die richtige Dimensionierung des Trockners nach der Spülzone ist nicht allein von der Länge abhängig, sondern vor allem von der Leistung des Trockenmodules. Berücksichtigt werden muß, daß abhängig von der Leiterplattendicke und dem minimalen Lochdurchmesser bestimmte Layouts schwieriger zu trocknen sind als zum Beispiel Standardformate.

### **5.1 Prozeßtechnische Betrachtung der Polyalkohole**

Bei der Entwicklung in Polyalkoholen handelt es sich um einen physikalischen Löseprozeß. Der bei der Vortrocknung angetrocknete und bei der Belichtung nicht belichtete Lack wird wieder in Lösung gebracht. Die Lösegeschwindigkeit ist dabei vom eingesetzten Entwicklungsmedium, der Temperatur und der Beladung des Mediums abhängig. Entwicklungsprozesse in Po-

lyalkohol sollten relativ kalt gefahren werden (bis maximal 26 °C), da die Entwicklung auch bei niedrigen Temperaturen schnell fortschreitet und höhere Temperaturen zu einer größeren Aggressivität des Mediums führen. Dadurch wird das Undercut vergrößert, wodurch die Stabilität insbesondere sehr feiner Lackstrukturen leidet. Um den Entwicklungsprozeß zu stoppen, wird unmittelbar im Anschluß an die Entwicklung mit Wasser gespült.

Bereits vor längerer Zeit haben unsere anwendungstechnische Abteilung und das Forschungs- und Entwicklungs-Team der Firma Peters Research die Einsatzmöglichkeiten von Ethyldiglykol (EDG) als Entwicklermedium für Lacksysteme der Reihe Elpemer® 2469 mit hervorragenden Ergebnissen getestet.

Ziel dieser Untersuchungen war es, bei Austausch des Entwicklermediums von BDG zu EDG, eine Kapazitätssteigerung des Entwicklers bei einem namhaften deutschen Leiterplattenhersteller zu erreichen. Hierzu hat die Peters Research ausführliche Vorversuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Diese Versuchsergebnisse zeigten, daß EDG bezüglich der Entwicklungsgeschwindigkeit der Reihe 2469 eindeutige Vorteile gegenüber BDG aufweist. So konnte die Entwicklungszeit um ca. 25 % verkürzt werden, ohne daß die Belichtungszeiten verändert werden mußten, oder eine schlechtere Freientwicklung zu beobachten war. Die Empfindlichkeit des Lackes in der Hochdruckpumpenzone ist bei Verwendung von EDG etwas größer, was aber durch entsprechende Einstellung des Sprühdrukkes ohne Probleme kontrollierbar ist. Weiterhin sind bei dreifacher Entwicklung u. U. etwas längere Haltezeiten nach der ersten Entwicklung nötig, um die Beschichtung ausreichend zu stabilisieren.

Auch bei der Betrachtung des Undercut konnte festgestellt werden, daß die Entwicklung in EDG sich vergleichsweise günstiger darstellt. So wurde bei der Realisierung von 150 µm-Stegen ein Undercut von maximal 10 µm gemessen, was in diesem Fall eine Reduzierung um über 30 % bedeutete.

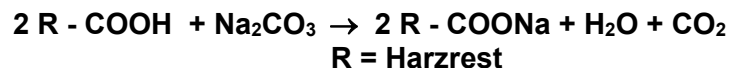
Diese vielversprechenden Ergebnisse konnten in einem mehrtägigen Pilotprojekt bei einem unserer Kunden im Produktionsmaßstab bestätigt werden. Die Entwicklungsgeschwindigkeit konnte von 2,8 auf 3,5 m/min bei Anwendung einer Entwicklertemperatur von 26 °C und einem Sprühdruk in der Entwicklerzone von 4 - 5 bar erhöht werden.

Aufgrund dieser hervorragenden Ergebnisse haben sich einige Leiterplattenhersteller mittlerweile entschieden, EDG als Entwicklermedium einzusetzen.

Überall dort, wo die maximale Kapazitätsausnutzung gefragt ist, kann EDG als Entwicklermedium einen wichtigen Beitrag hierzu leisten.

## **5.2 Verfahrenstechnische Betrachtung des wäßrig-alkalischen Entwicklungsprozesses**

Der Begriff der "wäßrig-alkalischen" Entwicklung ist zwar weit verbreitet, aber grundsätzlich nicht korrekt. Nach dem vereinfachten Reaktionsschema



findet bei diesem Prozeß eine chemische Umsetzung der im Harz des Lacksystems in gewisser Anzahl enthaltenen Carboxylgruppen (-COOH) mit Soda zu einem wasserlöslichen Salz statt. Dieses Salz wird in Wasser gelöst und abgespült. Auch hier ist die Entwicklungsgeschwindigkeit in hohem Maße von der Temperatur des Entwicklungsmediums abhängig. Um zu vollständigen Entwicklungsergebnissen und akzeptablen Entwicklungsgeschwindigkeiten zu kommen, wird in der Regel bei Temperaturen von > 30 °C gearbeitet, da bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Zum Stoppen des Entwicklungsprozesses ist auch hier eine Wasserspülung notwendig.

Beim Entwickeln sind einige grundsätzliche Punkte vom Entwicklungsmedium unabhängig und sollten zur Erhöhung der Prozeßsicherheit unbedingt beachtet werden.

### **5.3 Galvanorandabdeckung**

Beim Prozeßschritt Entwickeln soll die Lötstopmmaske von den Flächen der Leiterplatte entfernt werden, die bei der Belichtung durch die Fotovorlage abgedeckt wurden. Der Leiterplattenrand wird in der Regel völlig belichtet, da ansonsten die Beladung des Entwicklers unnötigerweise schnell ansteigen würde, und ein freientwickelter Rand bei nachfolgenden Prozessen zwangsläufig mitbehandelt wird (HAL, chem. Ni/Au o. a.), was aufgrund von zusätzlichem Materialverbrauch langfristig zu erheblichen Kosten führt.

Es ist jedoch unbedingt darauf zu achten, daß das Belichten oder Nichtbelichten des Randes eindeutig durchgeführt wird. Zu großen Problemen können nicht lichtdicht abgedeckte Ränder führen. In diesen Bereichen nicht vollständig belichteter Lack zeigt aufgrund der mangelnden Polymerisation keine ausreichende Stabilität im Entwicklungsprozeß. Es bildet sich ein "Lackschmier", der von den Transportrollen und Abquetschwalzen des Entwicklers aufgenommen wird und auf nachfolgende Leiterplatten aufgestempelt werden kann. Werden diese Lackbestandteile auf später etwa zu verzinnende, freientwickelte Flächen aufgestempelt und diese so kontaminierten Leiterplatten thermisch endgehärtet, entstehen (mikroskopisch kleine) Flächen, die für Nachfolgeprozesse nicht benetzbar sind. Das Abwaschen von fehlbeschichteten Leiterplatten sollte nicht im Entwickler durchgeführt werden, da zum einen die Beladung des Entwicklungsmediums unnötig schnell ansteigen würde und zum anderen das Transportsystem des Entwicklers durch diese Aktionen sehr stark verschmutzt wird.

### **5.4 Entwicklung aus Durchkontaktierungen**

Bei der Beschichtung von Leiterplatten im Vorhanggießverfahren wird im Vergleich zu anderen Applikationsverfahren mehr Lack in Bohrungen und Durchkontaktierungen eingebracht, der in jedem Falle zu entfernen ist. Um eine vollständige Freientwicklung dieser Bohrungen sicherzustellen, wird in der Regel mit hohen Sprühdrukken (ca. 4 bar) und mit Flachstrahldüsen gearbeitet.

Die Düsen sollten in einem Winkel von ca. 60° zur Leiterplatte geneigt sein, damit das Entwicklungsmedium möglichst lange und mit einem hohen Druck auf den Lack in den Durchkontaktierungen einwirken kann. Unter diesen Entwicklungsbedingungen wird zwangsläufig ein gewisses Maß an Undercut erzeugt, da sich diese Festlegung der Entwicklungszeit an der Freientwicklung der Durchkontaktierungen orientiert. Strukturen, wie etwa Lackstege, werden dadurch länger entwickelt als eigentlich notwendig, was u. U. zu verminderten Stabilitäten führen kann.

Die oben dargelegten Überlegungen gelten für Löcher > 0,4 mm. Bei geringeren Durchmessern gelten andere Bedingungen, da hier die Löcher, unabhängig von der Applikationsmethode, mehr oder weniger vollständig mit Lack gefüllt werden. Um hier eine vollständige Entwicklung zu erzielen, ist ein häufiger Wechsel des Entwicklungsmediums an der zu entwickelnden Stelle sicherzustellen. Dies ist aber bei verstopften Löchern nicht problemlos möglich. Ein Lösungsansatz ist folgender:

Im ersten Drittel des Entwicklungsprozesses mit hohem Druck und senkrecht stehenden Düsen die Durchkontaktierungen zunächst durchlässig sprühen, um eine anschließende Durchströmung der Bohrungen zu erleichtern.

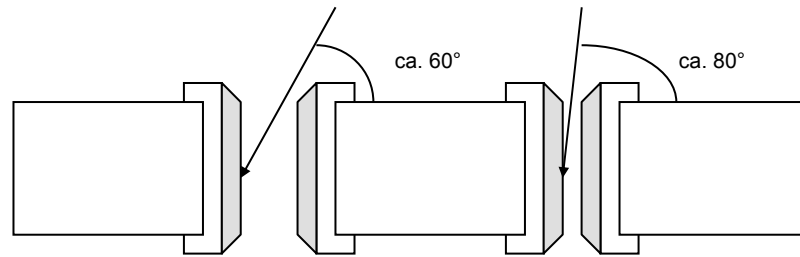


Abbildung 5

Abbildung 5 verdeutlicht den Einfluß des Sprühwinkels auf den Entwicklungsvorgang. Bei größeren Löchern ist ein kleinerer Winkel zur Entfernung von Lack, auch aus der Mitte von Durchkontaktierungen, günstig. Je kleiner jedoch der Lochdurchmesser ist, desto günstiger wird ein größerer Winkel zur Entfernung von Lack aus diesem Bereich.

Nachdem die Durchkontaktierung durchlässig gesprüht wurde, ist eine gute Durchströmung der Bohrungen zur vollständigen Lackentfernung sicherzustellen.

Erfahrungen verschiedener Leiterplattenhersteller zeigen, daß die Zahl der eingesetzten Sprühdüsen deutlich zu erhöhen ist, um auch bei weiterhin abnehmenden Durchmessern eine vollständige Freientwicklung sicherzustellen. Eine gewisse Anzahl dieser Düsen ist dann so einzustellen, daß die beschriebene Durchlässigkeit der mit Lack gefüllten Löcher erreicht wird. Der übrige Teil sollte nach wie vor in einem Winkel von ca. 60° belassen werden, um auch die Freientwicklung von größeren Durchkontaktierungen und insbesondere Langlöchern (Schlitzen) zu ermöglichen. Vielversprechende Ergebnisse wurden auch mit Schwalldüsen erreicht, die eine gute Durchströmung auch kleinerer Durchkontaktierungen ermöglichen.

### 5.5 Übergangszone Entwickler - Wasserspüle

Der Übergang zwischen Entwicklungszone und Wasserspüle ist als sehr kritischer Bereich im Gesamtprozeß Entwicklung anzusehen. Offensichtlich ist, daß kein Entwicklungsmedium in die Spülzone verschleppt werden sollte. Um dies sicherzustellen, werden Abquetschwalzen und/oder Luftmesser in der Übergangszone eingesetzt. Da sich zwischen den Lackflanken der Beschichtung angelöste Lackreste befinden, können diese durch die Abquetschwalze mit dem überschüssigen Entwicklungsmedium aus der Beschichtung herausgepreßt werden. Setzen sich diese Reste auf den Abquetschwalzen fest, so kann es auch hier zu Stempeleffekten kommen, wodurch nachfolgende Leiterplatten kontaminiert werden und eine Benetzung in nachfolgenden Prozessen nicht mehr sichergestellt ist. Um hier Fehler zu vermeiden, sollten die Abquetschwalzen keinesfalls trocken laufen, sondern ständig mit dem entsprechenden Medium befeuchtet werden.

Besonders kritisch sind die Abquetschwalzen am Einlauf der Wasserspüle. Die Walzen sollten so mit Wasser besprüht werden, daß sich auf den in die Wasserzone einlaufenden Leiterplatten ein "See" bildet, wodurch eventuell gelöste Lackpartikel entfernt bzw. abgespült werden.

Mit diesen Maßnahmen konnten Benetzungsprobleme im Finishverfahren, verursacht durch trocken laufende Abquetschwalzen, in vielen Fällen beseitigt werden und Nacharbeit bzw. Ausschuß aufgrund von Lackrückständen auf ein Minimum reduziert werden.

### 5.6 Methoden zur Prozeßkontrolle von wässrig-alkalischen Entwickler-Modulen

In der Regel wird zur Prozeßkontrolle von wässrig-alkalischen Entwicklungsanlagen eine Titration der Entwicklerlösung gegen 0,1-molare Salzsäure (HCl) mit Methylorange als Indikatorlösung durchgeführt. Weniger weit verbreitet aber prinzipiell auch für eine Prozeßkontrolle geeignet ist eine photometrische Analyse der Entwicklerbeladung.

Die folgenden Methoden der Prozeßkontrolle sind grundsätzlich geeignet:

### **5.6.1 Messung der Entwicklerkonzentration durch Titration**

Reagenzien:

- + 0,1 N HCl
- + Methylorange oder pH-Elektrode

Durchführung:

10,0 ml der Entwicklerlösung werden mit 50 ml deionisiertem Wasser verdünnt und anschließend mit 0,1 molarer Salzsäure gegen Methylorange oder mit Hilfe einer pH-Elektrode bis pH 7,0 titriert.

Ergebnisberechnung:

Verbrauch (in ml) an 0,1 N HCl x 0,053 = % Soda (g/100)

Die Soda-Konzentration sollte grundsätzlich nicht unter 1% fallen!

### **5.6.2 Messung der Entwicklerbeladung (gravimetrische Bestimmung)**

Reagenzien:

- + 10%ige Salzsäure (HCl)

Durchführung:

Die Salzsäure wird solange zu 100 ml der Entwicklerlösung zugegeben, bis der in der Entwicklerlösung enthaltene Lötstopplack ausflockt. Die saure Lösung wird dann durch einen zuvor gewogenen Trockenfilter filtriert und anschließend bei 105 °C getrocknet.

Ergebnisberechnung:

gewogene Lackmenge x 10 = g/l Lötstopplack-Beladung der Entwicklerlösung

Die Beladung der Entwicklerlösung mit Lötstopplack sollte 8,0 g/l nicht überschreiten!

### **5.6.3 Messung der Entwicklerbeladung (photometrische Bestimmung)**

Um die Bestimmung der Entwicklerbeladung mit einem Photometer zu ermöglichen muß zunächst eine Eichkurve erstellt werden. Durch Vergleichsmessungen zu dieser Eichkurve kann dann später sehr schnell die aktuelle Beladung der Entwicklerlösung bestimmt werden.

Durchführung:

Zuvor genau gewogene Basismaterialplatten (Tara) werden mit einem definiertem Naßlackgewicht beschichtet und vorgetrocknet. Durch erneutes Wiegen wird das Gewicht der getrockneten Lackschicht ermittelt. Die Testplatten werden dann in einem Becherglas mit einer genau bekannten Menge Entwicklerlösung gelöst. So werden Lösungen mit unterschiedlicher Beladungskonzentration zwischen 1 und 8 g/l hergestellt und anschließend die Transmission der Lösungen mit einem Photometer gemessen. Je mehr Lösungen für die Erstellung der Eichkurve eingelesen werden desto genauer sind später die Meßergebnisse.

Die Beladung der Entwicklerlösung mit Lötstopplack sollte 8,0 g/l nicht überschreiten!

## **6. Zusammenfassung**

Die Vor- und Nachteile der Anwendung von entweder wäßrig-alkalischen oder polyalkoholischen Entwicklermedien werden kontrovers diskutiert. Die ständig steigenden Abwassergebühren spielen bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des einen oder anderen Verfahrens eine nicht unerhebliche Rolle und sorgen vermutlich für einen steigenden Anteil der polyalkohol-entwickelbaren Lacke, nicht zuletzt im asiatischen Raum, wo traditionell wäßrig-alkalisch-entwickelbare Systeme eingesetzt werden, da dort deutliche Verschärfungen der Umweltgesetzgebung zu erwarten sind.

Vergleicht man die dielektrischen Eigenschaften, so kommt man zwangsläufig zu dem Schluß, daß sich die polyalkohol-entwickelbaren Systeme hier etwas günstiger verhalten, wenngleich einige der wäßrig-alkalischen Systeme diesbezüglich in den letzten Jahren deutliche Verbes-



serungen aufweisen. Immer noch schreiben jedoch nicht wenige Endanwender bei Leiterplatten für besonders kritische Anwendungen (lebenserhaltende und militärische Elektronik u. ä.) explizit die Verwendung von polyalkohol-entwickelbaren Lacksystemen vor.

In verfahrenstechnischer Hinsicht weisen andererseits die wäßrig-alkalisch-entwickelbaren Lacksysteme einige Vorteile auf. So ist die reine Entwicklungszeit bei der Sodaentwicklung deutlich kürzer als bei alkoholischen Entwicklungsprozessen. Da der wäßrig-alkalischen Entwicklung eine chemische Umsetzung von Carboxylgruppen des Lacksystems zugrunde liegt, ist darüber hinaus die Gefahr einer Überentwicklung solcher Lacksysteme deutlich geringer als bei polyalkohol-entwickelbaren Systemen, bei denen die Strukturierung der Lötstopplacke durch einen rein physikalischen Lösungsprozeß erreicht wird.

## **7. Literatur**

- /1/ Werner Jillek, Gustl Keller: Handbuch der Leiterplattentechnik, Band 4 unter Mitarbeit von 31 Mitautoren, u. a. von Werner Peters, Rüdiger Dietrich, Michael Müller und Dr. Manfred Suppa (sämtlich Mitarbeiter unseres Hauses), Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2003, ISBN 3-87480-184-5
- /2/ G. Gauglitz: Photochemie in der Leiterplattenfertigung, 1. Auflage Verlag H.-G. Simanowski, Gomaringen, 1987  
Zukunft der Leiterplatte, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1987
- /3/ G. Korsten: Fotosensible Lötmasken, Leiterplatte 86, Bd. 1 Carl-Hanser-Verlag, München, 1986
- /4/ K. Maurischat: Flüssige photostrukturierbare Lötstopplackmasken, Leiterplatte 88, Bd. 1, Carl-Hanser-Verlag, München, 1988
- /5/ W. Peters: Fotosensible Lötstopplacke im Schaltungsdruck, IS+L, 2/86 Verlag Der Siebdruck, Lübeck
- /6/ W. Peters: Fotosensitive Lötstopplacke und ihre Applikationsverfahren in der Leiterplattentechnik - Trends, Probleme und Problemlösungen - Vortrag anl. der Fachtagung "Prinzipien und industrielle Anwendung von Photoresisten", Haus der Technik, Essen 1988
- /7/ A. Weis/J. Jahn: Stand der Technik in der Leiterplattenbelichtung, IS+L, 6/1986 Verlag Der Siebdruck, Lübeck
- /8/ Roth: Krebserzeugende Stoffe, Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1988
- /9/ S. Kramer: Fotostrukturierbare Lötstopplacke - Prozeßoptimierung, Vortrag anlässlich der Printed Circuit World Convention VII, Basel, Schweiz, 21. - 24. Mai, 1996
- /10/ M. Wieler: Die Applikation von fotostrukturierbaren Lötstopplacken im vertikalen, doppelseitigen Siebdruck - Vergleich dieses Verfahrens mit der Gießtechnologie, Fachvortrag anlässlich einer Podiumsdiskussion der Vereinigung Ehemaliger der Fachschule für Metallgestaltung Metall- und Galvanotechnik Solingen am 28. Januar 1997 in Solingen
- /11/ Dr. Meyer: Technische Information TI 15/110: Die EU-VOC-Richtlinie – Inhalte und Konsequenzen für die Leiterplattenbranche –