

**Investitionen zur Verminderung von Umweltbelastungen  
BMU-Programm zur Förderung von  
Demonstrationsvorhaben**

**Bundesministerium  
für Umweltschutz, Naturschutz  
und Reaktorsicherheit**

Abschlussbericht

**KfW Aktenzeichen :1266**

**Geschäftszeichen Bundesministerium : Z II 4 – 42155-5/203**

**Regenerierung von ammoniakalischer  
Ätzlösung**

**Sandra Piest**

Antragsteller

**RUWEL AG**

**IM AUFTRAG  
DES UMWELTBUNDESAMTES  
UND DER DEUTSCHEN AUSGLEICHSBANK**

Juni 2005

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>BERICHTSKENNBLATT</b>	<b>5</b>
<b>REPORT INDEX SHEET</b>	<b>6</b>
<b>ERFOLGSKONTROLLBERICHT (KURZFASSUNG)</b>	<b>7</b>
<b>SUCCESS CONTROL REPORT (SHORT VERSION)</b>	<b>8</b>
<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>9</b>
<b>2. AUSGANGSLAGE</b>	<b>10</b>
<b>3. FERTIGUNGSSCHRITT ÄTZEN</b>	<b>11</b>
<b>3.1 ALKALISCH ÄTZEN AUF AMMONIUMCHLORID BASIS</b>	<b>11</b>
<b>3.2 ALKALISCH ÄTZEN AUF AMMONIUMSULFAT BASIS</b>	<b>11</b>
<b>3.3 ELEKTROLYSE</b>	<b>11</b>
<b>4. EINFÜHRUNG DER REGENERIERUNGSANLAGE</b>	<b>13</b>
<b>4.1 VERFAHRENSBESCHREIBUNG DER REGENERATION I</b>	<b>14</b>
<b>4.2 VERFAHRENSBESCHREIBUNG DER REGENERATION II</b> <b>(ELEKTROLYSE)</b>	<b>15</b>
<b>4.3 ANSICHT DER ANLAGE</b>	<b>16</b>
<b>4.3.1 ALKALISCHER ÄTZER</b>	<b>16</b>
<b>4.3.2 REGENERATIONSANLAGE</b>	<b>17</b>
<b>4.3.2 ELEKTROLYSEZELLE</b>	<b>18</b>
<b>4.3.3 KUPFERGEWINNUNG</b>	<b>19</b>
<b>4.4 SPEZIFIKATION DER ANLAGE</b>	<b>20</b>
<b>4.5 SPEZIFIKATION DES VERFAHRENS</b>	<b>21</b>
<b>4.6 ANALYTISCHE ÜBERWACHUNG</b>	<b>21</b>
<b>5. ERGEBNISSE</b>	<b>22</b>
<b>5.1 STABILITÄT DES VERFAHRENS</b>	<b>22</b>
<b>5.2 ÄTZERERGEBNISSE</b>	<b>23</b>
<b>5.2.1 18 µM KUPFERKASCHIERUNG</b>	<b>23</b>
<b>5.2.2 35µM KUPFERKASCHIERUNG</b>	<b>23</b>
<b>5.2.3 70µM KUPFERKASCHIERUNG</b>	<b>24</b>
<b>5.2.4 210µM KUPFERKASCHIERUNG</b>	<b>24</b>
<b>5.3 VERGLEICH DES ÄTZERERGEBNISSES BEI IMPEDANZLEITERN</b>	<b>25</b>
<b>5.3.1 ALTES VERFAHREN</b>	<b>25</b>
<b>5.3.2 NEUES VERFAHREN</b>	<b>25</b>
<b>6. UMFANG DER UMWELTBELASTUNGEN</b>	<b>26</b>
<b>6.1 UMWELTENTLASTUNG DURCH BETRIEBSINTERNE AUFARBEITUNG</b>	<b>26</b>

<b>6.2</b>	<b>EXTERNES RECYCLINGVERFAHREN</b>	<b>28</b>
<b>7.</b>	<b>KOSTENANALYSE</b>	<b>29</b>
<b>7.1</b>	<b>EINKAUF EINER HANDELSÜBLICHE ÄTZLÖSUNG</b>	<b>29</b>
<b>7.2</b>	<b>EINSATZ DER SELBST REGENERIERTEN ÄTZLÖSUNG</b>	<b>29</b>
<b>8.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>30</b>

## **LISTE DER TABELLEN UND ABBILDUNGEN**

<b>ABBILDUNG 1 : BOHREN</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 2 : LOCHMETALLISIERUNG</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 3 : PLATTIERUNGSRESIST</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 4 : LEITERBAHNAUFBAU</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 5 : ÄTZEN</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 6 : LÖTSTOPPMASKENDRUCK</b>	<b>9</b>
<b>ABBILDUNG 7 : ZUSAMMENSPIEL VON REGENERATION I UND II</b>	<b>13</b>
<b>ABBILDUNG 8 : SCHEMA DER REGENERATION I</b>	<b>14</b>
<b>ABBILDUNG 9 : SCHEMA DER REGENERATION II</b>	<b>15</b>
<b>ABBILDUNG 10 : FOTO DES ALKALISCHEN ÄTZERS</b>	<b>16</b>
<b>ABBILDUNG 11 : FOTO DER REGENERATIONSANLAGE</b>	<b>17</b>
<b>ABBILDUNG 12 : FOTO EINER ELEKTROLYSEZELLE</b>	<b>18</b>
<b>ABBILDUNG 13 : FOTO BEI DER KUPFERERNTE</b>	<b>19</b>
<b>ABBILDUNG 14 : GRAFIK DER RÜCKGEWINNUNGSANLAGE</b>	<b>20</b>
<b>ABBILDUNG 15 : DARSTELLUNG DES ÄTZFAKTORS</b>	<b>21</b>
<b>ABBILDUNG 16 : SOLLWERTE BEI EINER VOLLANALYSE</b>	<b>21</b>
<b>ABBILDUNG 17 : MONATSVERLAUF DES PH-WERTES</b>	<b>22</b>
<b>ABBILDUNG 18 : MONATSVERLAUF DER TANKVOLUMEN</b>	<b>22</b>
<b>ABBILDUNG 19 : LEITERQUERSCHNITT 18 <math>\mu</math>M KASCHIERUNG</b>	<b>23</b>
<b>ABBILDUNG 20 : LEITERQUERSCHNITT 35 <math>\mu</math>M KASCHIERUNG</b>	<b>23</b>
<b>ABBILDUNG 21 : LEITERQUERSCHNITT 210 <math>\mu</math>M KASCHIERUNG</b>	<b>24</b>
<b>ABBILDUNG 22 : LEITERQUERSCHNITT 210 <math>\mu</math>M KASCHIERUNG</b>	<b>24</b>
<b>ABBILDUNG 23 : QUERSCHNITT EINES IMPEDANZLEITERS</b>	<b>25</b>
<b>ABBILDUNG 24 : QUERSCHNITT EINES IMPEDANZLEITERS</b>	<b>25</b>
<b>ABBILDUNG 25 : PROZESSDARSTELLUNG</b>	<b>26</b>
<b>ABBILDUNG 26 : PRODUKTIONSZAHLEN ALTES VERFAHREN</b>	<b>27</b>
<b>ABBILDUNG 27 : PRODUKTIONSZAHLEN ELO-CHEM-VERFAHREN NACH 14 WOCHEN</b>	<b>27</b>
<b>ABBILDUNG 28 : KOSTEN ALTES VERFAHREN</b>	<b>29</b>
<b>ABBILDUNG 29 : KOSTEN NEUES VERFAHREN</b>	<b>29</b>

## Berichtskennblatt

Aktenzeichen : 30 441 – 5/50	Vorhabensnummer : 20080
Titel des Berichtes : <b>Bau und Betrieb einer Anlage zur Regenerierung von alkalischer Ätzlösung</b>	
Autor :	Vorhabensbeginn :
Sandra Piest	März 2004
	Vorhabensende :
	April 2005
Durchführende Institution	Veröffentlichungsdatum : Juni 2005
RUWEL AG	Seitenzahl : 27
Werk Geldern	Abbildungen : 21
Am Holländer See 70	Tabellen : 5
47608 Geldern	Diagramme : 2
Fördernde Institution : Umweltbundesamt Seeckstr. 6 – 10 13581 Berlin	
Zusätzliche Angaben : keine	
Kurzfassung :  <p>Das Abätzen von Kupfer zur Ausbildung der Leiterbahnstrukturen ist einer der zentralen Prozesse im Fertigungsprozess der Leiterplattenproduktion. Das Ätzmedium, eine alkalische Ätzlösung auf der Basis von Ammoniumchlorid, wird im Verlauf der Anwendung unbrauchbar und muss entsorgt werden; in der Regel durch Rückgabe an den Hersteller. Das ökologische Gefährdungspotential ist dabei groß, da die Ätzlösung eine aggressive, wassergefährdende Flüssigkeit, in großen Mengen als Gefahrguttransporte über weite Strecken transportiert werden muss. Ziel des Vorhabens war es, die verbrauchte Ätzlösung in einem werksinternen Prozess soweit zu regenerieren, dass sie vollständig im Prozess wiedereingesetzt werden kann. Damit entfallen nicht nur die Gefahrguttransporte sondern es wird das im Prozess abgeätzte Kupfer in hochreiner Form als vermarktbare Metall zurückgewonnen. Ein weiteres Ziel war die Steigerung der Ätzgenauigkeit, da die Anforderungen an die Ätzprofile immer anspruchsvoller werden.</p> <p>Das im Rahmen dieses Projektes eingesetzte Verfahren trägt all diesen Anforderungen Rechnung. Die Regeneration besteht aus zwei Kreislaufprozessen, die miteinander kombiniert sind. Im Elektrolysekreislauf wird das von der Leiterplatte abgetragene Kupfer wiedergewonnen. Im Rückoxidationskreislauf wird aus der verbrauchten Ätzlösung nach deren Entkupferung zusammen mit der ammoniakhaltigen Abluft aus der Ätzanlage, dem Spülwasser aus der Reinigungszone und der Ergänzung von verbrauchten Inhaltsstoffen eine frische Ätzlösung hergestellt.</p> <p>Der Einsatz des Verfahrens führt nicht nur zu einer deutlichen Entlastung der Umwelt, sondern garantiert eine deutlich verbesserte Führung des Ätzprozesses und damit Steigerung der Produktqualität. Der Entfalls des Kaufs frischer Ätzlösung sowie der Verkauf des zurückgewonnenen Kupfers führen letztlich zu geringeren Betriebskosten verglichen mit dem herkömmlichen Verfahren.</p>	
Schlagwörter : Regeneration alkalischer Ätzlösungen, Gefahrguttransporte, Gewinnung sekundärer Rohstoffe, Leiterplattenherstellung	
Anzahl der Berichte : 1	

## Report Index Sheet

File Number :	Project Number :
Titel des Berichtes :	
<b>Construction and handling of an equipment for the regeneration of alkaline etching dilution</b>	
Author :	Beginning of project:
Sandra Piest	March 2004
	End of project:
	April 2005
Realising Institution:	Date of Publication: June 2005
RUWEL AG	No of pages: 6
Werk Geldern	Images: 21
Am Holländer See 70	Tables : 5
47608 Geldern	Diagrams : 2
Supporting Institution : Umweltbundesamt Seeckstr. 6 – 10 13581 Berlin	
Additional Information: none	
<p>Abstract:</p> <p>The etching of the printed circuit structures is one of the central processes in the production process.</p> <p>So far, this process has been applied with a standard alkaline etching dilution based on ammonium chloride. Applying this, the ecological hazard potential was thereby very big, because the etching dilution is an aggressive, water-imperiling dilution and the required quantities had to be delivered from the supplier as dangerous goods, covering large distances.</p> <p>Also the return of the waste-products, resulting from the process (exhaust air with ammoniac and effluent) should lead to a complete circuitry in the process.</p> <p>A further aspect is the extraction of secondary resources – with this method, high-purity copper is gained.</p> <p>Moreover, the requests regarding the etching profile requirements become more and more demanding, so that an enhancement of the etching accuracy was one aim of the changeover.</p> <p>Applying this procedure, all requirements are allowed for. During the regeneration two circulation methods are combined with each other. During the revertive oxidation circulation, a fresh etching dilution results from the used etching dilution after de-coppering with the exhaust air from the etching equipment, the rinsing water from the cleaning zone as well as the supplementation of used substance of content. During the electroanalysis circulation, the gaining of copper, ablated from the PCB, is obtained.</p> <p>The application of this procedure offers an environmental and an economical possibility to optimise the etching process of the printed circuit board manufacturing.</p>	
Catchwords: regeneration of alkaline etching dilutions, dangerous goods transports, gaining of secondary resources, PCB manufacturing	
Number of reports: 1	

## Erfolgskontrollbericht (Kurzfassung)

Ziel des Vorhabens war die Einführung eines neuen Verfahrens (ELO-CHEM) zur betriebsinternen Regeneration der Ätzlösung in einer Leiterplattenfertigung. Bei dieser Gelegenheit wurde auch eine völlig neue Ätzanlage installiert, deren Chemie speziell auf das Regenerationsverfahren abgestimmt wurde. Angestrebt war eine deutliche Entlastung der Umwelt bei verbesserter Wirtschaftlichkeit und gesteigerter Produktqualität .

Bereits während der Einfahrphase wurde deutlich, dass das ELO-CHEM Verfahren aufgrund seines großen Ätzmittelvolumens über eine enorme Pufferkapazität verfügte, was den Prozess insgesamt äußerst stabil macht. Stillstandzeiten der Regenerationsanlage führten nicht automatisch zu Stillstandszeit der Ätzanlage und somit auch nicht zum Verlust von Produktionskapazität; An- und Abfahren der Regenerationsanlage wie auch die Regeneration selber erfolgten problemlos.

Nach der Umstellung der Produktion auf die interne Ätzmittelregeneration stellte sich heraus, dass die Regenerationsanlage bei voller Produktion in ihrer Kapazität nicht ganz ausreichte, so dass es zur Aufrechterhaltung der optimalen Produktionsrate notwendig wurde, die Regenerierungskapazität durch ein weiteres Zellenpaar zu erhöhen. Danach konnte die Produktion reibungslos bei voller Auslastung betrieben werden.

Auch die Installation der Ätzanlage verlief reibungslos, so dass von Beginn an hier die volle Produktion gefertigt werden konnte. Die Produktionsparameter wurden nach den Vorgaben des Ätzmittelherstellers eingestellt und mussten nur noch wenigen Fällen angepasst werden.

Die optimalen Parameter für die Elektrolyse (Spannung, Stromstärke und Wahl des richtigen Materials für die Elektrodenbleche) wurden in der Einfahrphase des Vorhabens ermittelt.

Alle Qualitätsziele wurden nicht nur erreicht, sondern zum Teil deutlich übertroffen. So konnte durch die neue Ätzlösung ein höherer Ätzfaktor erreicht werden; zudem kann die vorgegebene Breite auch extrem feiner Leiterbahnen wesentlich sicherer als bisher eingehalten werden.

## Success control report (short version)

The aim of the project was the introduction of a new procedure (ELO-CHEM) to gain internally the regeneration of the etching dilution in a printed circuit production. At this opportunity, a completely new etching line has been installed, whose chemistry has specially been adapted to the regeneration method. It was strived for a noticeable discharge of the environment together with an improved profitability and increased product quality.

Already during the starting phase, it became obvious, that the ELO-CHEM procedure disposes of a enormous buffer capacity due to i t s huge etching volumes, which – in total - makes the process extremely stabil. Standstill times of the regeneration equipment do not automatically lead to a standstill of the etching line and therefore, neither to a loss of production capacity; starting and shut-down of the regeneration equipment as well as the regeneration itself run without problems.

After the change-over of the production to the internal etching regeneration, it turned out that the regeneration equipment was not completely sufficient with i t s capacity during full production, so that it was necessary to increase the regeneration capacity by a further pair of cells to obtain the retention of the optimal production batch. Having done this, production could run smoothly at full workload.

The installation of the etching equipment also ran smoothly, so that, from the very beginning, the full production could be produced. The production parameters have been adjusted according to the requirements of the etching dilution supplier and needed only to be aligned in a few cases.

The optimal parameters for the electrolysis (voltage, amperage and choice of the right material for the electrode sheets) had been investigated during the starting phase of the project.

All quality goals have not only been reached, but even partly been excelled. By doing so, a higher etching factor could be reached by means of the new etching dilution; moreover, the given width of even exteme fine tracks can be kept significantly surer than before.

## 1. Einleitung

Bei der Herstellung von Leiterplatten wird normalerweise ein kupferkaschiertes Kunststofflaminat aus glasfaserverstärktem Epoxidharz (Basismaterial) benutzt. Der nachfolgend dargestellte Prozessablauf beschreibt die Herstellung einer zweiseitig durchkontaktierten Schaltung :

Bohren ? Lochmetallisierung ? Plattierungsresist aufbringen? Leiterbahnaufbau ?  
Ätzen ? Lötstopmaskendruck

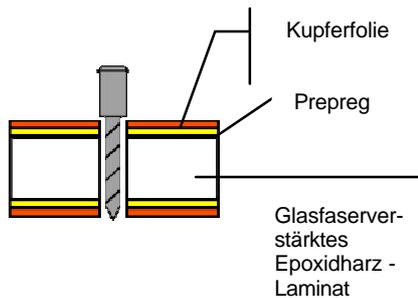


Abbildung 1 : Bohren

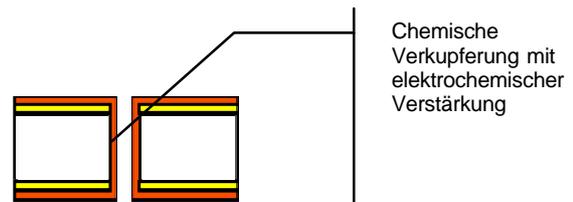


Abbildung 2 : Lochmetallisierung

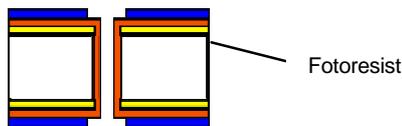


Abbildung 3 : Plattierungsresist

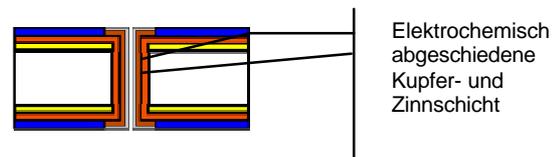


Abbildung 4 : Leiterbahnaufbau

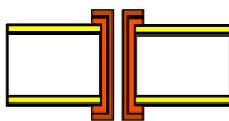


Abbildung 5 : Ätzen

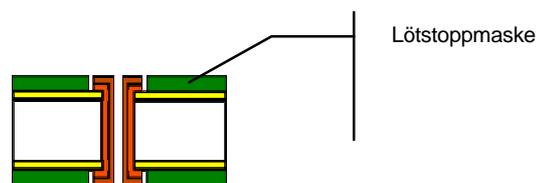


Abbildung 6 : Lötstopmaskendruck

Für den Ätzprozess (Abb. 5) wird ein großes Volumen an Frischätzlösung benötigt.

Die Chemikalienlieferanten bieten Frischätzlösung und die Rücknahme der verbrauchten Ätzlösung an, was jedoch für den Leiterplattenhersteller bedeutet, dass das komplette Volumen auf öffentlichen Straßen zum Hersteller hin und auch wieder zurück transportiert werden muss.

Zudem werden die Kundenanforderungen bezüglich der Ätztoleranzen und daraus folgend der Ätzgenauigkeit immer anspruchsvoller, was ein Überdenken der bisherigen Prozesse notwendig machte.

Ziel des Fördervorhabens war es, eine Anlage und ein Verfahren zu kombinieren, welches es der RUWEL AG ermöglicht, die Transporte zu vermeiden und zudem eine Steigerung der Qualität, der Quantität und eine Kostenreduktion des Prozesses zu erzielen .

## **2. Ausgangslage**

Leiterplattenhersteller – europaweit – sehen sich einer Vielzahl neuer Herausforderungen konfrontiert. Weltmarktsituation, Umweltgesetzgebung und neue Technologieherausforderungen zwingen zu drastischen Kostenreduktionen bei gleichzeitiger hohen Qualitätsansprüchen um den Konkurrenzkampf bestehen zu können.

Im High-End-Bereich müssen die Standortnachteile gegenüber asiatischen Wettbewerbern durch Technologie- und Qualitätsvorsprünge ausgeglichen werden. Lassen sich – wie bei unserem Projekt – ökologische, technologische und wirtschaftliche Aspekte in einem Projekt realisieren, ist ein bedeutender Schritt für die Leiterplattenherstellung getan.

Nach vielen Gesprächen und Tests mit der ELO-CHEM-CSM und vielen Tests in einer Versuchsanlage war ein zweistufiges System entwickelt worden, welches in der Fertigung eingesetzt werden sollte. In der ersten Stufe soll die Ätzlösung entkupfert und wieder aufbereitet werden und in der zweiten Stufe soll die Abluft gereinigt und die Waschwässer wieder der Regeneration zugeführt werden.

Da es eine Anlage dieser Größenordnung nicht gab, wurde beschlossen, zu der Regeneration auch eine neue Ätzanlage (vom Hersteller an das neue Verfahren angepasst) zu installieren, die es ermöglichen soll, als Einheit installiert und eingefahren zu werden, ohne die Produktion zu behindern, und erst nach Freigabe des Prozesses die Anlage komplett in die Produktion zu integrieren.

### 3. Fertigungsschritt Ätzen

Bei der Fertigung von Leiterplatten ist der Ätzprozess ein wichtiger Verfahrensschritt und stellt ein wichtiges Kriterium für die Qualität der Leiterplatte dar.

Zur Herstellung der Leiterzüge wird das von der ätzresistenten Maske (z.B. Zinn/Blei, Rheinzinn oder auch Fotoresiste) nicht bedeckte Kupfer geätzt. Als Ätzmedien kommen alkalische als auch saure Lösungen in Frage. Alkalische Ätzlösungen finden in erster Linie ihren Einsatz bei metallischem Ätzschutz und die sauren Ätzlösungen werden häufiger bei Polymerresisten eingesetzt.

Bei dem Prozess bei der RUWEL AG handelt es sich um die Leiterbilderstellung auf der Außenlage der Leiterplatte und wird mit Zinn als Ätzresist hergestellt. Als Ätzmedium wurde bislang eine Ätzlösung auf Ammoniumchloridbasis eingesetzt, bei dem neuen Verfahren handelt es sich wieder um eine alkalische Ätzlösung, dieses Mal jedoch auf der Basis von Ammoniumsulfat.

#### 3.1 Alkalisch Ätzen auf Ammoniumchlorid Basis

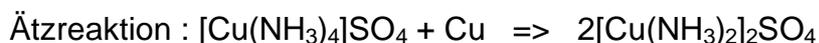
Als Ätzmedium wird eine ammoniakalische Kupfer(II)-chloridlösung verwendet. Das zweiwertige Kupfer in der Lösung reagiert mit dem metallischen Kupfer auf der Leiterplatte unter Bildung von einwertigem Kupfertetraminchlorid, das durch Luftsauerstoff zu zweiwertigem Kupfertetraminchlorid oxidiert wird. Neben Ammoniak enthält die Lösung Ammoniumsalze, meist Ammoniumchlorid.

Ein Teil des Ammoniumchlorids und des Ammoniaks ist an der Ätzreaktion beteiligt :

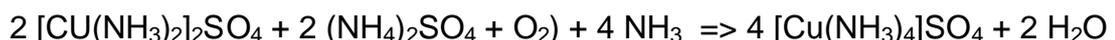


#### 3.2 Alkalisch Ätzen auf Ammoniumsulfat Basis

Als Ätzmedium wird wiederum eine ammoniakalische Kupfer(II)-lösung verwendet. In diesem Fall verwendet man jedoch eine Lösung, in der das Kupferchlorid durch Kupfersulfat ersetzt wird.



Regeneration I (Rückoxidationskreislauf) :



#### 3.3 Elektrolyse

In den Elektrolysezellen wird das in der Lösung enthaltene Kupfer elektrolytisch auf einem Stahlblech abgeschieden. Das Stahlblech dient als Kathode; dort werden die Kupferionen aus der Lösung zu Kupfer reduziert und scheiden sich auf der Oberfläche ab. Ein weiteres Stahlblech dient als Anode. Durch ständige Zuführung

von Altätzlösung mit einem hohen Kupfergehalt steht immer genügend Kupfer zur Verfügung.

Regeneration II (Elektrolysekreislauf) vereinfacht dargestellt :



Gesamtreaktionen :



#### 4. Einführung der Regenerierungsanlage

Nach der Planungsphase wurde die neu konzipierte alkalische Ätzanlage und die Regenerationsanlage bei der RUWEL AG installiert.

Während der Installationsphase wurde mit dem alten Ätzer und der handelsübliche Ätzlösung weiter produziert, so dass kein Termindruck auf der Neuinstallation lag und genügend Tests gefahren werden konnten, bevor die Anlage die komplette Produktion übernehmen musste.

In dem Verfahrensablauf kann man den Anlagenaufbau sehr gut erkennen.

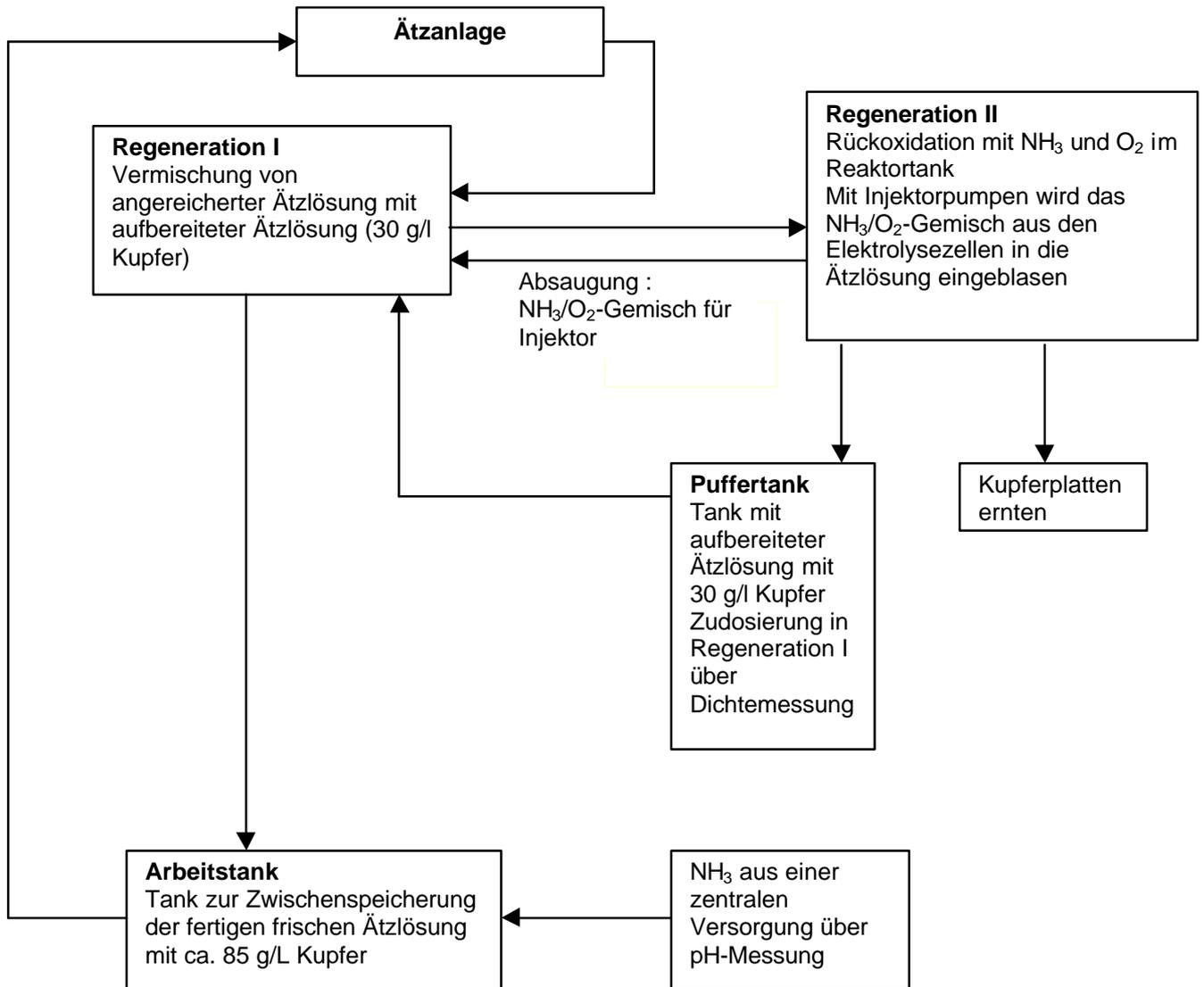


Abbildung 7 : Zusammenspiel von Regeneration I und II

#### 4.1 Verfahrensbeschreibung der Regeneration I (Rückoxidation und Vermischung)

In diesem Regenerationskreislauf werden die beim Ätzen entstehen  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen mit Hilfe von Sauerstoff  $\text{O}_2$  zu den in der Frischlösung wieder benötigten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen oxidiert. Mit Injektorpumpen wird Luftsauerstoff durch die Elektrolysezelle gesaugt und nimmt von dort den gebildeten Sauerstoff und Ammoniak mit durch die Injektorpumpen in die Ätzlösung. So kann dort die Rückoxidation stattfinden. Da für das Ätzen eine ausreichende Menge  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen vorhanden sein muss, ist dieser Teil der Regeneration während des Produktionsbetriebes immer eingeschaltet.

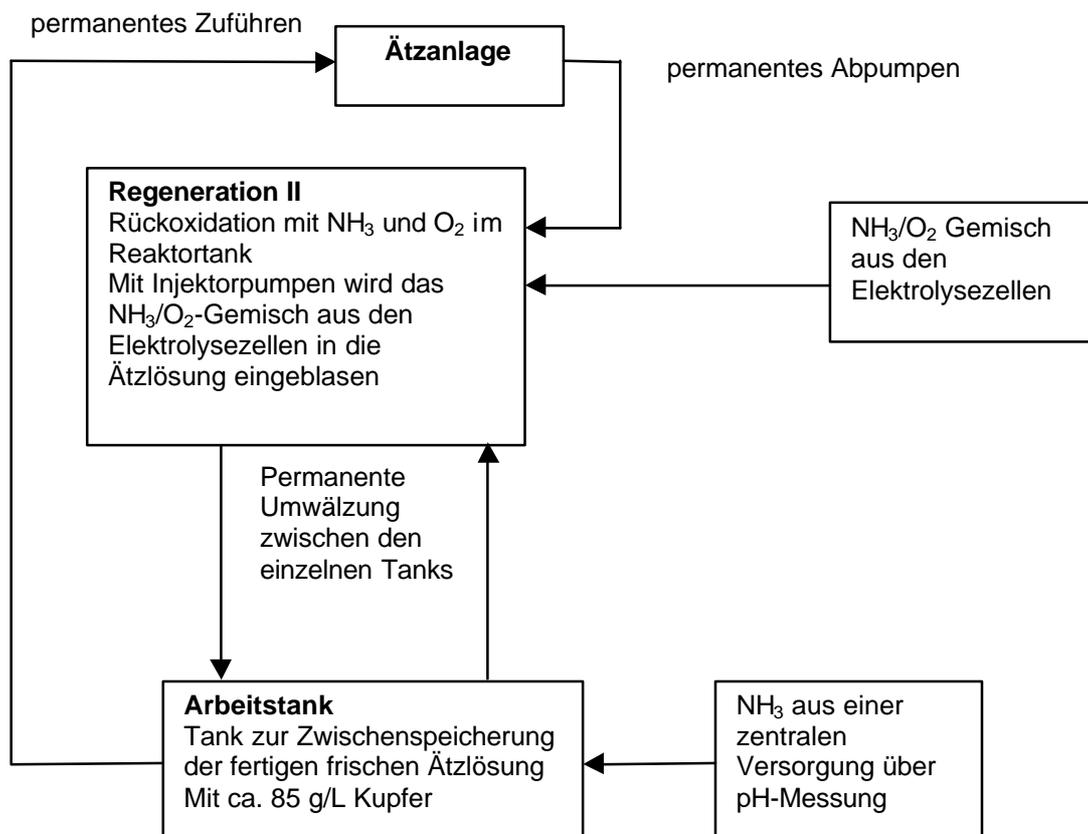


Abbildung 8 : Schema der Regeneration I

Da beim Ätzen der Kupfergehalt schnell ansteigt, muss nicht nur die Rückoxidation funktionieren, sondern auch die Elektrolyse muss arbeiten, damit der Kupfergehalt in der Frischätzlösung nicht ansteigt, und somit die Ätzgeschwindigkeit herabsetzen würde.

## 4.2 Verfahrensbeschreibung der Regeneration II (Elektrolyse)

In der Elektrolysezelle läuft die vollständige Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  über  $\text{Cu}^{1+}$  zu metallischen Kupfer ab. Bei der Elektrolyse wird ein Teil der verbrauchten Ätzlösung abgepumpt und im Kreislauf durch die Zelle gepumpt. In der Zelle werden die Elektrodenbleche mit der Ätzlösung umspült und während des Betriebs scheidet sich metallisches Kupfer ab.

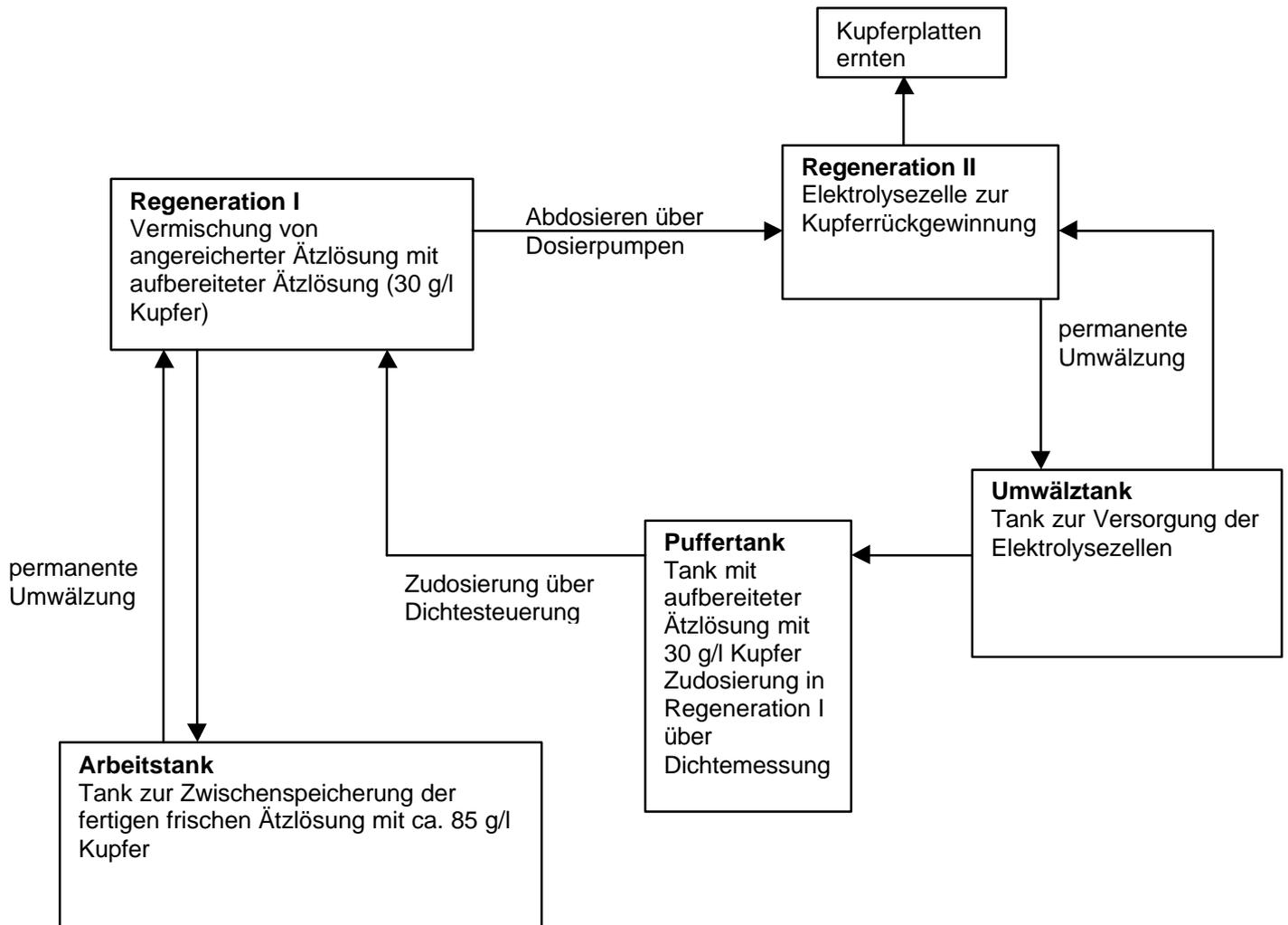
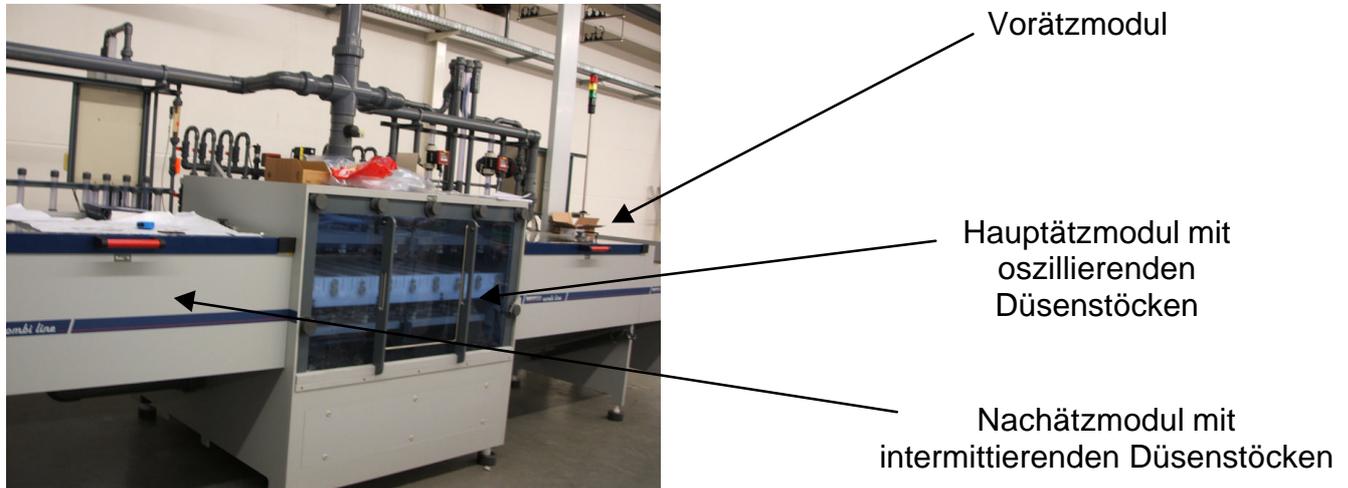


Abbildung 9 : Schema der Regeneration II

## 4.3 Ansicht der Anlage

### 4.3.1 alkalischer Ätzer



**Abbildung 10 : Foto des alkalischen Ätzers**

Bei dem alkalischen Ätzer handelt es sich um eine handelsübliche Anlage, die in einigen Punkten für das ELO-CHEM-Verfahren modifiziert wurde. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass sie frische Ätzlösung direkt in die Düsenstöcke und somit direkt auf die zu ätzende Platte gesprüht wird.

Im Vorätzmodul wird durch normale Düsenstöcke die Ätzlösung mit kontrolliertem Sprühdruck – getrennt regelbar für oben und unten auf die Leiterplatte gesprüht.

Im Hauptätzmodul befinden sich oszillierende Düsenstöcke, so dass sich das Sprühbild gleichmäßiger auf der Leiterplatte verteilt. Auch in diesem Modul ist der Sprühdruck regelbar.

Im Nachätzmodul mit intermittierend sprühenden Düsen können die Düsenstöcke einzeln zu- und abgeschaltet werden. Über die Bestückung der Düsenstöcke kann auf die zu ätzende Kupferschichtdicke reagiert werden.

Für Standardprodukte ist jedoch der Vorschub der einzige Parameter, der verändert wird. Lediglich für Produkte, die vom Standard abweichen, werden ggf. andere Parameter noch zusätzlich verändert.

### 4.3.2 Regenerationsanlage

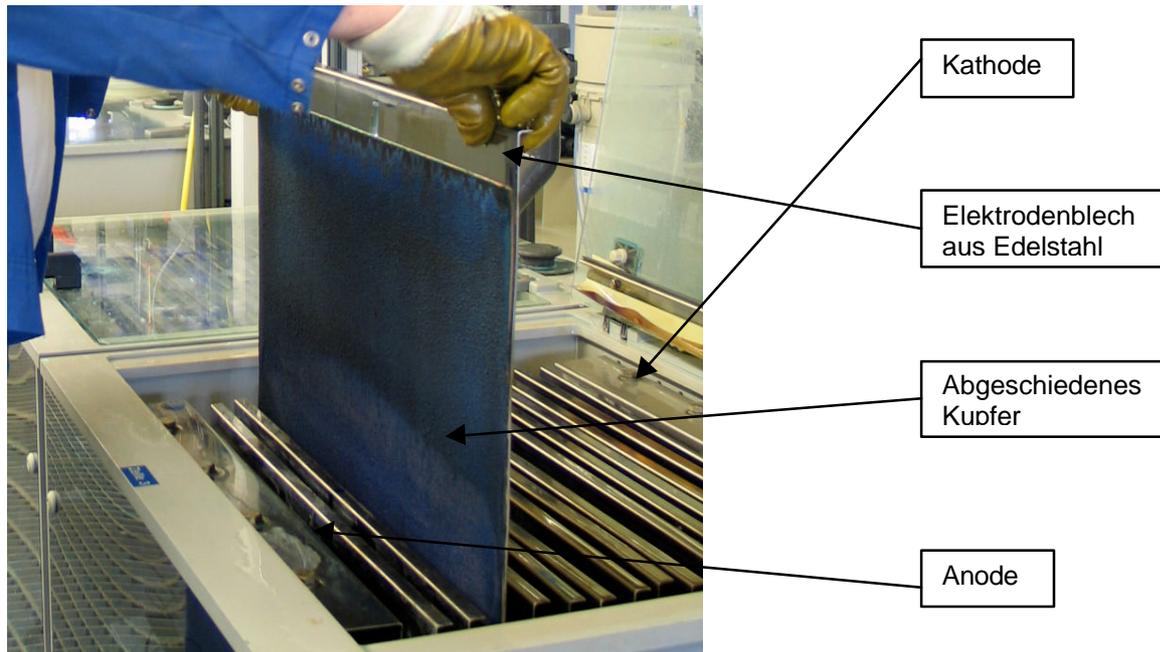


**Abbildung 11 : Foto der Regenerationsanlage**

Bei der Anlage handelt es sich um eine überbaute Tankanlage. Unterhalb der Gehwegs mit dem Geländer befinden sich der Arbeitstank und die Tanks für die Elektrolysezellen. Auf den Tanks stehen die vier Elektrolysezellenpaare – zwei Paare auf jeder Seite. Begehbar ist die Anlage durch die Treppe im Hintergrund.

Die Abmaße der Anlage betragen 5,7 m in der Breite und 9,25 m in der Länge.

### 4.3.2 Elektrolysezelle



**Abbildung 12 : Foto einer Elektrolysezelle**

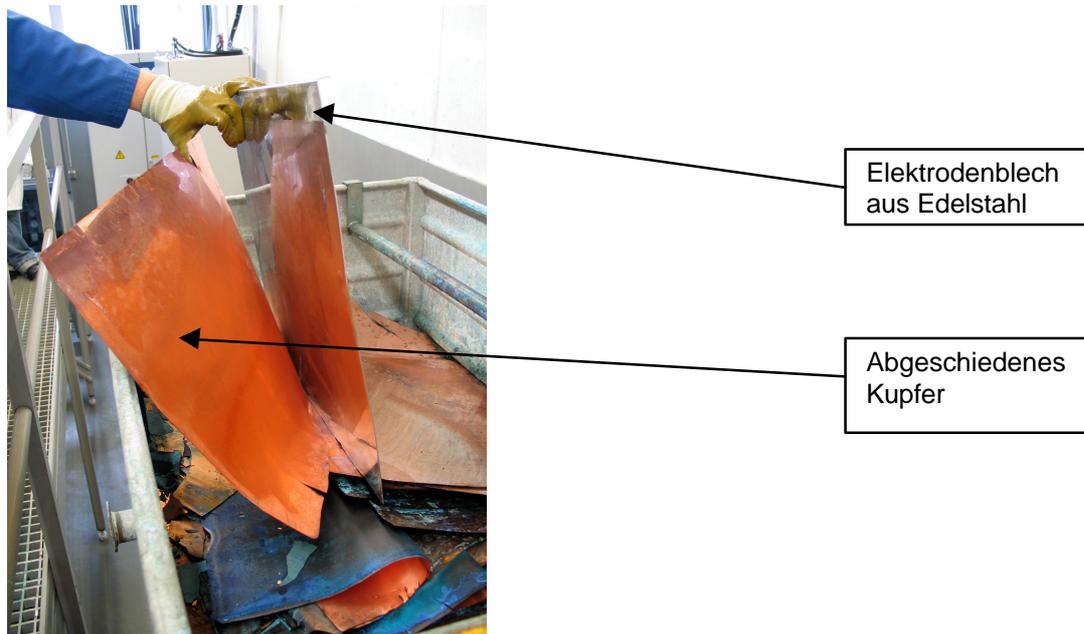
In der Elektrolysezelle befindet sich die Kathode und Anode und Elektrodenbleche dazwischen. Die Polarität an den Blechen wird durch die Ätzlösung übertragen, so dass auf den Vorderseiten der Bleche sich das Kupfer abscheiden kann.

Bei der Elektrolyse gibt es einige Parameter, die von entscheidender Bedeutung für die Art der Abscheidung und auch für die Abscheidgeschwindigkeit sind.

- Die Qualität der Bleche (Edelstahl V4A poliert), entscheidet darüber, wie die Haftung des abgeschiedenen Kupfers ist und wie leicht sich das Kupfer nachher vom Blech trennen lässt. Die Bleche werden seitlich in einer Kunststoffnut geführt und stehen in einem Abstand von 3 cm.
- Die Spannung, die eingestellte Stromstärke und die Temperatur in den Zellen entscheidet über die abgeschiedene Menge und ob sich das Kupfer als ganze Platte von dem Blech lösen lässt.

Die Zellen auf der Anlage haben eine maximale Abscheidung von 3,2 kg und müssen in einem Intervall von 16 Stunden abgeerntet werden. Über einen Zeitintervallzähler wird über die Steuerung angezeigt, dass die 16 Stunden abgelaufen sind. Nach dem Abschalten des Stromes werden die Bleche kurz mit VE-Wasser abgespült und können dann entnommen werden.

### 4.3.3 Kupfergewinnung



**Abbildung 13 : Foto bei der Kupferernte**

Auf dem oberen Foto sieht man die Kupferernte. Das abgeschiedene Kupfer lässt sich leicht als ganze Platte von dem Elektrodenblech entfernen.

Solch eine Kupferplatte hat im maximal Fall ein Gewicht von 3,5 kg. Bei uns im Betrieb ließ sich ein mittleres Abscheidengewicht von 2,8 kg ermitteln, wobei die Einstellparameter der Elektrolysezelle eine entscheidende Rolle spielen.

Nach der Ernte werden die Kupferbleche lediglich mit etwas VE- Wasser abgespritzt und wieder in die Zelle gestellt.  
Das abgeschiedene Kupfer wird in Behältern gesammelt und abgegeben.

#### 4.4 Spezifikation der Anlage

Die Anlage wurde so ausgelegt, dass eine Tagesproduktion von 5000 Arbeitstafeln zugrunde gelegt wurde und eine wöchentliche Arbeitszeit von 7 Tagen pro Woche realisierbar ist.

Auf dieser Grundlage wurden die 6 Zellen berechnet.

In der Praxis stellte sich jedoch heraus, dass diese 6 Zellen nicht die ausreichende Kapazität für das angefallene Kupfervolumen hatten.

Aus diesem Grund wurde die Anlage nachträglich mit zwei weiteren Zellen bestückt und die Kapazität reicht jetzt vollkommen aus.

4 Regenerierzellenpaare (mit Gleichrichter und Vorlagetank) : max. 505 kg Kupfer pro Tag

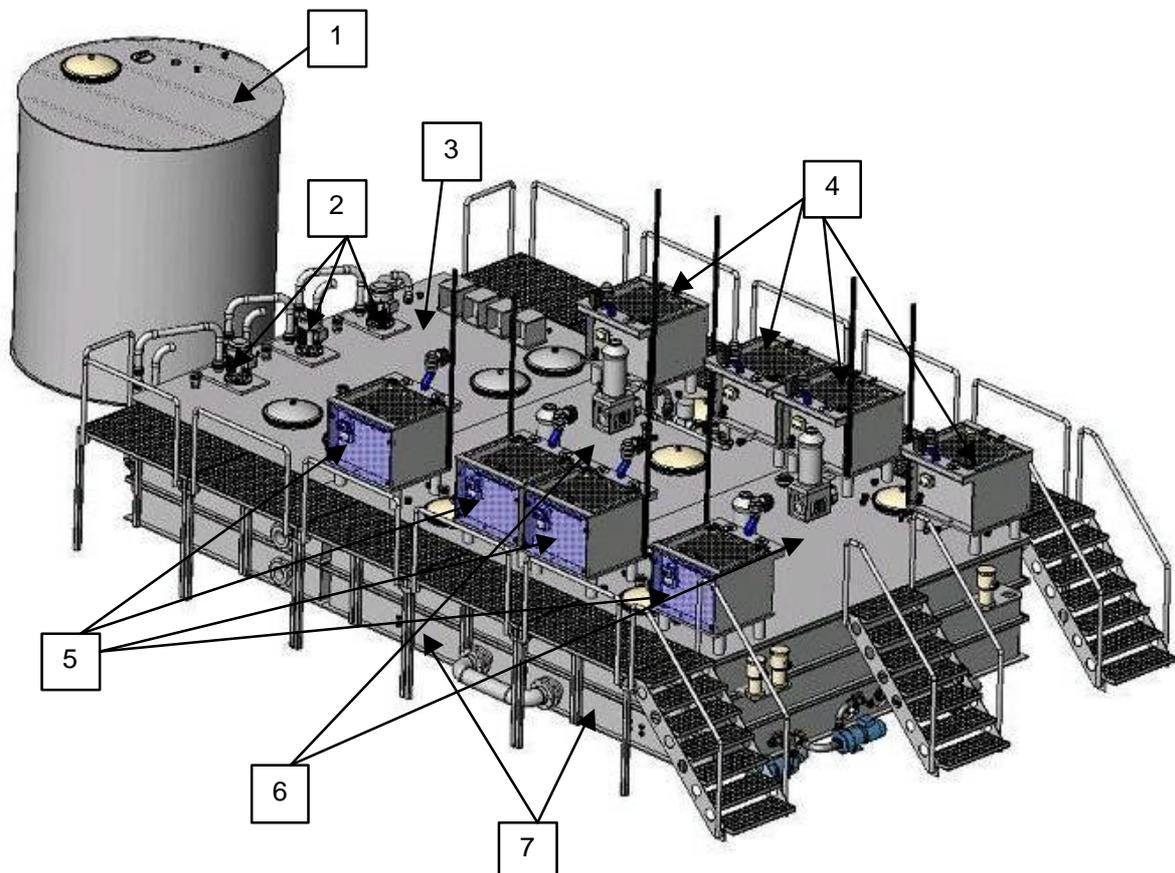
Tank für 30 g Kupferlösung : 8000 L

Tank für aufbereitete Ätzlösung : 6000 L

Schaltschränke mit Steuerung

Dosierung für den Beschleuniger

Kaskadentank für Rückoxidation des Kupfers



1 – Puffertank mit 30 g/l Kupfer

2 – Injektorpumpen

3 – Kaskadentank

4 – Elektrolysezellen

5 – Elektrolysezellen

6 – Arbeitstank

7 – Umwältztank

**Abbildung 14 : Grafik der Rückgewinnungsanlage**

#### 4.5 Spezifikation des Verfahrens

Bei der Spezifizierung wurde großen Wert auf die Ökologie gelegt :

- Das Verfahren muss fast abwasserfrei sein
- Die Abluft wird dem Recycling-Prozess wieder zugeführt

Für das Produkt wurden folgende Abnahmekriterien festgelegt :

- Nachweis eines Ätzfaktors EF :  $> 3$     Definition :  $EF = 2xC / (B-A)$

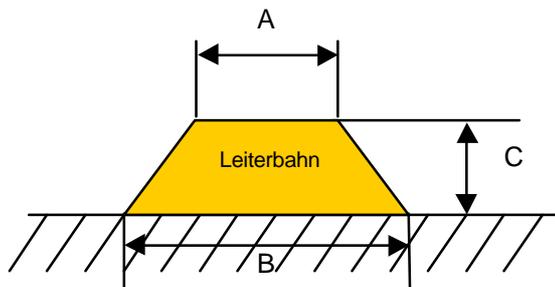


Abbildung 15 : Darstellung des Ätzfaktors

- Ätzrate :  $30 \mu\text{m} / \text{min}$

#### 4.6 Analytische Überwachung

Die wichtigsten Parameter der Ätzlösung sind der Kupfergehalt, die Dichte und der pH-Wert.

Die Anlage hat eine automatische Steuerung, die die Dichte überwacht und automatisch bei Bedarf mit Frischätzlösung ergänzt.

Weiterhin wird der pH-Wert der Frischätzlösung online gemessen und damit die Ammoniakgaszufuhr gesteuert.

Die Kupferanalyse erfolgt zwei- bis dreimal pro Schicht durch den Anlagenbediener.

Zusätzlich wird zweimal wöchentlich eine Vollanalyse aller Inhaltsstoffe durch das Labor gemacht.

Parameter	Einheit	Sollwert
pH-Wert	-	8,4 – 8,8
Kupfergehalt	g/l	80 – 100
Phosphat	g/l	2,5 – 3,5
Nitrat	g/l	10 - 30
Ammoniumsulfat	g/l	190 – 210
Summe Ammoniumsulfat und Nitrat	g/l	200 – 240

Abbildung 16 : Sollwerte bei einer Vollanalyse

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Stabilität des Verfahrens

Nach einer Einarbeitungsphase des neuen Ätzers und der Rückgewinnungsanlage, in der alle Parameter auf den Sollwert eingestellt wurden, wurde im Januar 2005 die gesamte Produktion auf das neue Verfahren umgestellt.

Die Stabilität des regenerierten Ätzmediums ist dabei von entscheidender Bedeutung gewesen und wird wesentlich bestimmt durch den pH-Wert der Frischlösung und von den Volumen im Arbeitstank und im Puffertank.

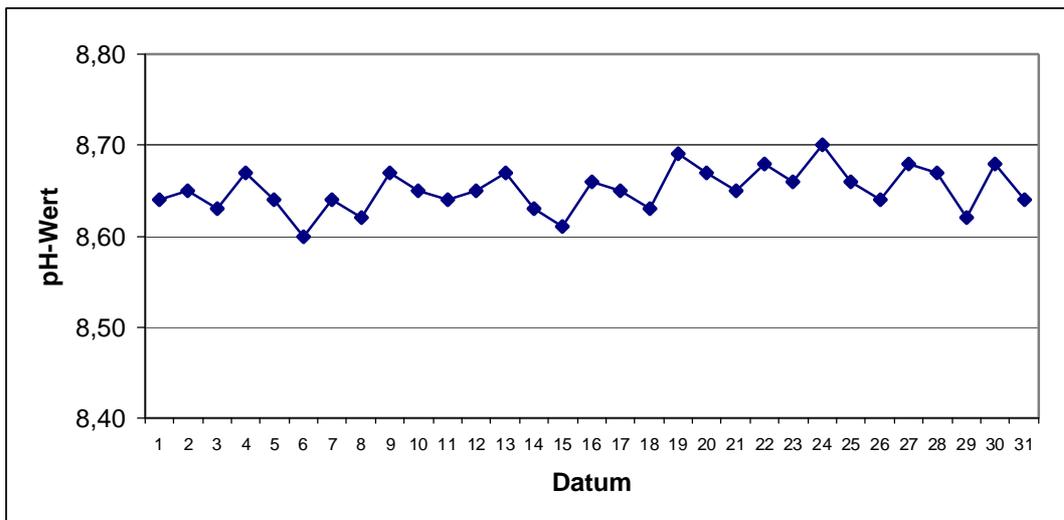


Abbildung 17 : Monatsverlauf des pH-Wertes

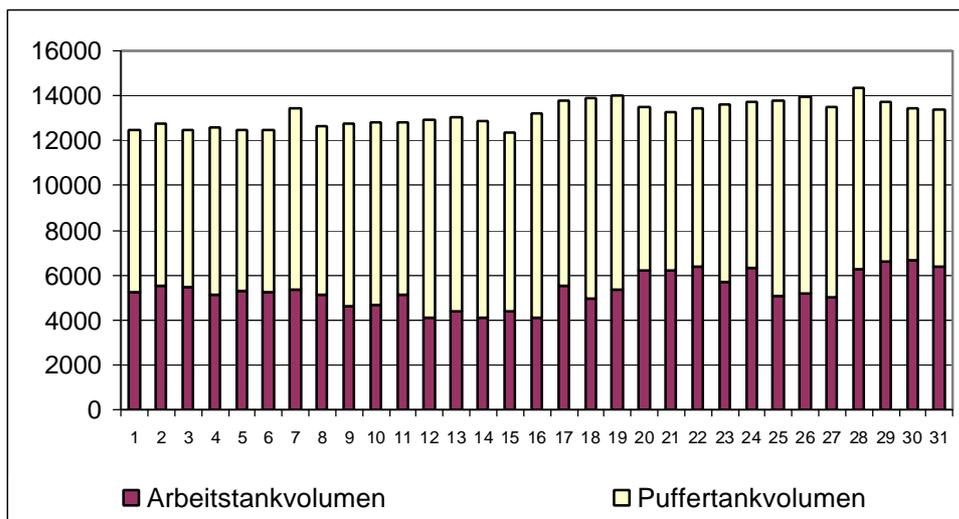


Abbildung 18 : Monatsverlauf der Tankvolumen

## 5.2 Ätzergebnisse

### 5.2.1 18 µm Kupferkaschierung

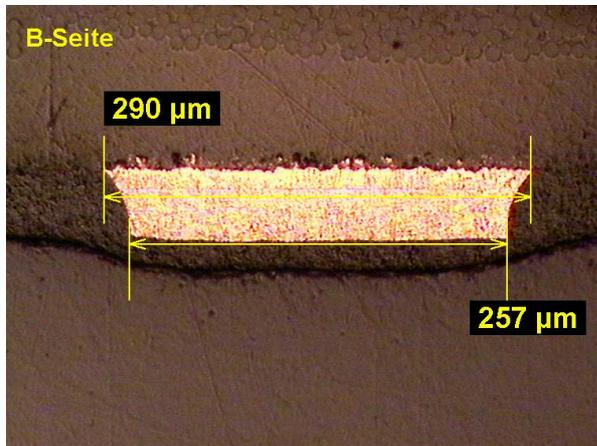


Abbildung 19 : Leiterquerschnitt 18 µm Kaschierung

Gesamtschichtdicke : 51 µm

Ätzfaktor :  $EF = 3,1$

### 5.2.2 35µm Kupferkaschierung

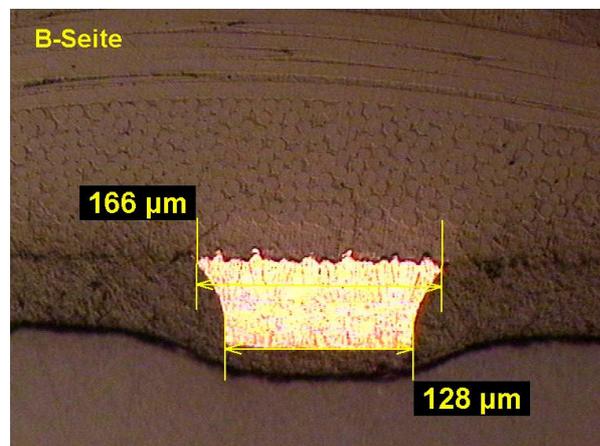
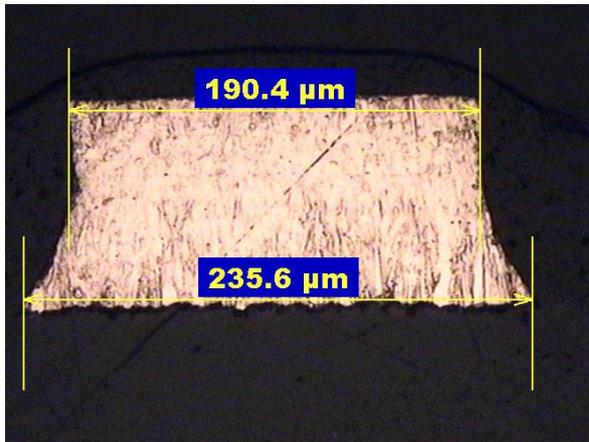


Abbildung 20 : Leiterquerschnitt 35 µm Kaschierung

Gesamtschichtdicke : 60 µm

Ätzfaktor : 3,2

### 5.2.3 70µm Kupferkaschierung

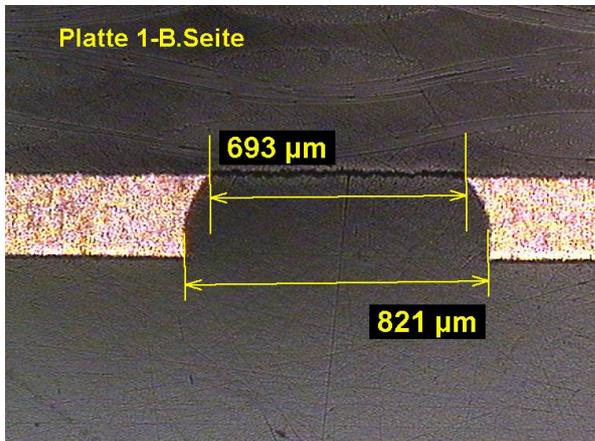


Gesamtschichtdicke : 90 µm

Ätzfaktor : 4,9

Abbildung 21 : Leiterquerschnitt 210 µm Kaschierung

### 5.2.4 210µm Kupferkaschierung



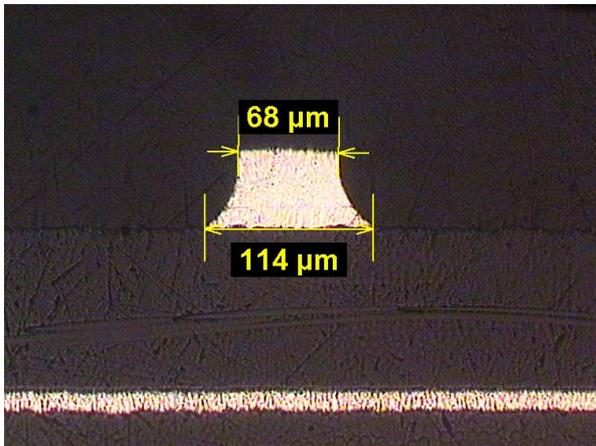
Gesamtschichtdicke : 214 µm

Ätzfaktor : 3,3

Abbildung 22 : Leiterquerschnitt 210 µm Kaschierung

### 5.3 Vergleich des Ätzergebnisses bei Impedanzleitern

#### 5.3.1 altes Verfahren

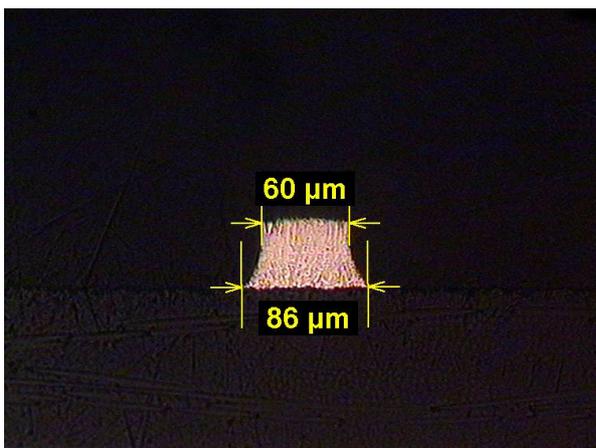


Gesamtschichtdicke : 53 μm

Ätzfaktor : 2,3

Abbildung 23 : Querschnitt eines Impedanzleiters

#### 5.3.2 neues Verfahren



Gesamtschichtdicke : 47 μm

Ätzfaktor : 2,8

Abbildung 24 : Querschnitt eines Impedanzleiters

## 6. Umfang der Umweltbelastungen

### 6.1 Umweltentlastung durch betriebsinterne Aufarbeitung

Da es sich bei dem Projekt um zwei getrennt voneinander installierte Anlagen handelt, muss man auch die Abluft und Abwasser getrennt betrachten.

Die Abluft aus dem Ätzprozess wird über einen Verdichter in die Regenerationsanlage geblasen; dazu wird ein Teil des Abwassers aus dem Spülprozess des ammoniakalischen Ätzers hinzugegeben.

Die aus der Regenerationsanlage austretende Abluft geht in die Abluftregeneration und wird danach zur Schlussreinigung noch in einem sauren Abluftwäscher behandelt. Die Regenerationsanlage selbst ist als abwasserfreies Verfahren ausgelegt.

In dem nachfolgenden Schema wird dargestellt, wie der alkalische Ätzprozess durchgeführt wird und wo Abluft und Abwasser entstehen :

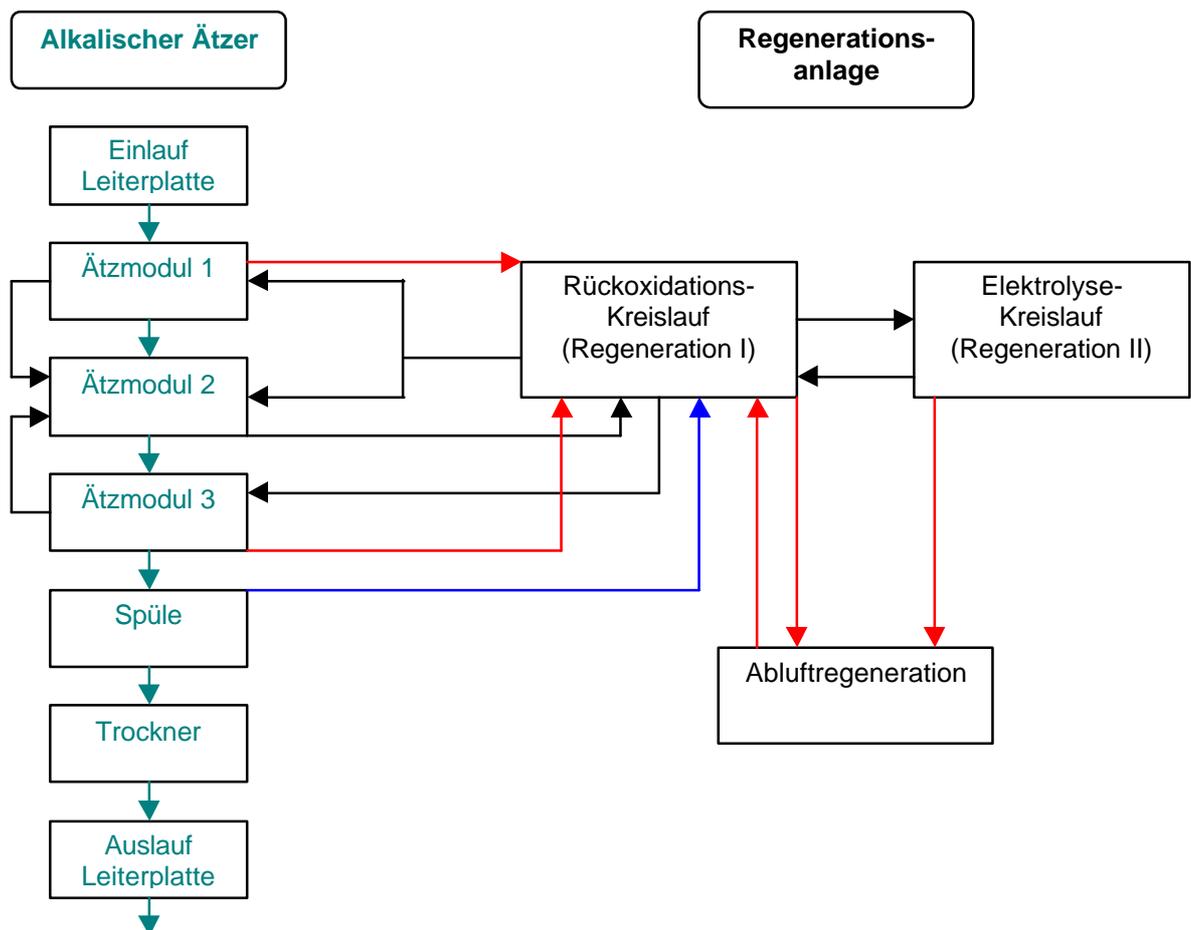


Abbildung 25 : Prozessdarstellung

Der blaue Pfeil zeigt die Führung des Spülwassers im System.

Die roten Pfeile stellen den Abluftkreislauf dar.

Die schwarzen Pfeile stellen die Ätzlösungsführung dar.

Mit den grünen Pfeilen wird der Prozessablauf im Ätzer dargestellt.

### Übersicht der angefallenen Mengen im Jahr 2004 mit dem alten Ätzverfahren :

Wochenbetriebsstunden	138 h
Arbeitswochen	51 Wo/a
Jahresbetriebsstunden	7038 h
<b>Anfallende Ätzlösung</b>	<b>763.012 l/a</b>
<b>Wasser/Abwasser</b>	<b>2.815 m<sup>3</sup>/a</b>
Geätzte Kupfermenge	220 g/m <sup>2</sup>
Leiterplatten	404.088 m <sup>2</sup> /a
Geätztes Kupfer	88,90 t/a

### Abbildung 26 : Produktionszahlen altes Verfahren

### Übersicht der anfallenden Mengen im Jahr 2005 mit dem neuen Ätzverfahren :

Die Grundlage für diese Berechnung sind Aktuelle Zahlen aus 14 Wochen Produktion und wurden hochgerechnet auf das Jahr 2005.

Wochenbetriebsstunden	138 h
Arbeitswochen	51 Wo/a
Betriebsstunden	7038 h
<b>Anfallende Ätzlösung</b>	<b>- l/a</b>
<b>Wasser/Abwasser</b>	<b>1.406 m<sup>3</sup>/a</b>
Geätzte Kupfermenge	220 g/m <sup>2</sup>
Leiterplatten	383.827 m <sup>2</sup> /a
Geätztes Kupfer	84,44 t/a

### Abbildung 27 : Produktionszahlen ELO-CHEM-Verfahren

In den oben dargestellten Tabellen erkennt man, dass der Transport von ca. 750 000 Litern ammoniakalischer Ätzlösung entfällt und gleichzeitig der Wasserverbrauch um die Hälfte reduziert werden konnte.

## 6.2 Externes Recyclingverfahren

Das Recycling beträgt mehr als 95% des Volumens der angefahrenen Ätzlösung.

Bei dem bisherigen Lieferanten wird in der verbrauchten Ätzlösung mittels einer chemischen Reaktion das in der Lösung enthaltene Kupfer in Form von Kupfersalzen und -oxiden ausgefällt.

Die übrigbleibende Lösung ist Ammoniumchlorid, das nach Reinigung die Basis für die Herstellung von frischer Ätzlösung dient.

Die restlichen 5 % bestehen aus Wasser – wird in der eigenen Abwasserbehandlungsanlage behandelt - und Schlamm, der in einem zugelassenen Unternehmen entsorgt wird.

Der Hersteller verfügt über eine Anlage, die eine Zulassung für die Verarbeitung gefährlicher Abfälle hat. Zudem verfügt der Hersteller über den Beschluss einer pauschal genehmigten Verwertungseinrichtung (Art. 9 der Europäischen Verordnung N° 259/93)

## 7. Kostenanalyse

In den beiden folgenden Kapiteln wird jedes Verfahren unter wirtschaftlichen Aspekten beschrieben, wobei bei dem Einkauf einer handelsüblichen Ätzlösung der Energiekostenanteil für die Rückgewinnung entfällt.

### 7.1 Einkauf einer handelsübliche Ätzlösung

	Menge	Einheit	Kosten	Einheit	Gesamtkosten	Einheit
Gefahrenere Zuschnitte	404.087	m <sup>2</sup>				
Ätzlösung	763.012	L	0,4 €		305.204,80	€/ a
Lohnkosten	14.076	h	35 €/h		492.660,00	€/ a
Wasserkosten	2.815	m <sup>3</sup>	3,5 €/m <sup>3</sup>		9.852,50	€/ a
Energiekosten	204000	kWh	0,12 €/kWh		24.480,00	€/ a
Raumkosten Ätzer	230	m <sup>2</sup>	105 €/m <sup>2</sup>		24.150,00	€/ a
Wartung / Instandhaltung	8	h/Wo	35 €/h		280,00	€/ a
Gesamtkosten pro Jahr					856.627,30	€/ a

**Gesamtkosten pro m<sup>2</sup> Zuschnittfläche**

**2,12 €/ m<sup>2</sup>**

**Abbildung 28 : Kosten altes Verfahren**

Eine Bilanz zwischen bezogener und zum Recycling zurückgegebener Menge Ätzlösung wurde nicht durchgeführt, da die Frischätzlösung mir einen Festpreis berechnet wird, in dem die Kosten für das Recycling enthalten sind. Die Kosten für das Recyclingverfahren wurden nicht direkt verrechnet.

### 7.2 Einsatz der selbst regenerierten Ätzlösung

	Menge	Einheit	Kosten	Einheit	Gesamtkosten	Einheit
Gefahrenere Zuschnitte	361535,71	m <sup>2</sup>				
Chemikalienkosten						
NH <sub>3</sub> -Gas	29144,57	Kg	1,32 €		38470,84	€/ a
Ammoniumsulfat	5145,00	Kg	0,30 €		1543,50	€/ a
Diammoniumphosphat	686,00	Kg	0,95 €		651,70	€/ a
Beschleuniger	10290,00	L	6,00 €		61740,00	€/ a
Lohnkosten	6626,76	h	35,00 €/h		231936,60	€/ a
Wasserkosten	1325,35	L	3,50 €/m <sup>3</sup>		4638,73	€/ a
Energiekosten	960400,00	KWh	0,06 €/kWh		54742,80	€/ a
Raumkosten	1509,20	m <sup>2</sup>	105,00 €/m <sup>2</sup>		158466,00	€/ a
Wartung / Instandhaltung	27,44	h	40,00 €/h		1097,60	€/ a
Kosten pro 3,5 Monate					553287,77	€/ a
Kupferverkauf	51,07	t	1840,00 €		93973,77	€/ a
Gesamtkosten pro Jahr					459314,00	€/ a

**Gesamtkosten pro m<sup>2</sup> Zuschnittfläche**

**1,27 €/m<sup>2</sup>**

**Abbildung 29 : Kosten neues Verfahren**

## 8. Zusammenfassung

Das Projektziel, ein für die Leiterplattenindustrie neues Verfahren inklusive einer Anlage zur Regeneration der Ätzlösung vor Ort durchzuführen, welches sich durch eine große Umweltverträglichkeit und hohe Wirtschaftlichkeit auszeichnet, ist mit der Installation des ELO-CHEM-Verfahrens erreicht worden.

Durch die Einführung des Verfahrens werden jährlich 750.000 Liter Frischätzlösung und 750.000 Liter verbrauchte Ätzlösung nicht mehr auf öffentlichen Straßen bewegt und stellen somit keine weitere Umweltgefährdung durch mögliche Unfälle dar. Bei dem ELO-CHEM-Verfahren entstehen keine Abfallprodukte, die noch zusätzlich entsorgt werden müssen.

Das Verfahren steht auch für den schonenden Einsatz von Ressourcen, denn statt jährlich über 750.000 Liter Ätzlösung zu transportieren, werden jetzt nur noch ca. 45.000 kg Ergänzungskemikalien benötigt, die teilweise über die Spüle verschleppt werden, aber auch bei der Ernte des Kupfers aus dem Prozess entfernt werden.

Es wird hier ein Verfahren vorgestellt, dass ökologische und ökonomische Aspekte vereint und in der Leiterplattenindustrie wichtig ist.