

Analytische Praxis in der Elektronikfertigung

Baugruppenfertigung, Leiterplatten, Kunststoffgalvanik

Dr. Rolf Biedorf

Erste Auflage mit 189 Abbildungen
und 80 Tabellen

- Fachverlag für
- Oberflächentechnik – Galvanotechnik
 - Produktion von Leiterplatten
und Systemen
(Baugruppentechnik)

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

102 JAHRE 1902 – 2004

BAD SAULGAU
GERMANY

Vorwort

Dieses Buch entstand auf der Grundlage der von *A.F. Bogenschütz* und *U. George* herausgegebenen *Analytischen Verfahren für die Leiterplattenfertigung und Kunststoffgalvanisierung unter Berücksichtigung spezieller Prüfmethode*n des *Eugen G. Leuze Verlages*. Geplant war eine Neuauflage unter Berücksichtigung modernerer Analysenverfahren.

Bei der Bearbeitung wurde klar, dass sich das chemische Labor im Bereich der Leiterplattenfertigung und Kunststoffbeschichtung nicht nur auf den reinen Bereich der galvanischen Schichtherstellung in der Leiterplattenfertigung oder Kunststoffbeschichtung beschränken kann, sondern auch weitergehend die Fragen der Analytik in der gesamten Bauteil- und Baugruppenfertigung der Elektronik beherrschen muss. Nicht nur die Herstellung der funktionellen Beschichtungen, sondern ihre weitere Verarbeitung vor allem in der Aufbau- und Verbindungstechnik gehören zum Leistungsumfang der Elektronikfertigung. Neben der Analyse galvanischer Bäder und Schichten ist beispielsweise auch die Untersuchung des Montageprozesses der Bauelemente, die Analyse von Flussmitteln, der chemischen Verunreinigung der Oberfläche bis zur Untersuchung von Korrosionserscheinungen in der Baugruppe selbstredend erforderlich. Alle chemischen Aufgaben werden natürlich dem in der Kooperation von Leiterplattenhersteller und Hersteller der funktionellen Baugruppe verfügbaren chemischen und analytischen Mess- und Prüflabor angetragen und dort fallen auch alle anderen physikalischen und mechanischen analytischen Untersuchungen an. Die Hersteller der Bauteile und Verdrahtungsträger und die Hersteller der Baugruppe können nur durch gemeinsame enge Zusammenarbeit zu einem optimalen Ergebnis kommen und qualitativ hochwertige Produkte ausliefern.

Außerdem wird natürlich bei Betrachtung der einzelnen angewandten analytischen Verfahren deutlich, dass in der Branche über die Grenzen der Produktionsbereiche z.B. Leiterplattenherstellung, EMV-Shielding, Baugruppenherstellung usw. hinaus die funktionellen Beschichtungen, die Kunststoffbeschichtung, Schichtuntersuchungen und Materialprüfung wesentliche Überschneidungen erfahren. Viele Analysenverfahren müssen an mehreren Stellen des Gesamtprozesses in gleicher Form eingesetzt werden. Analysenverfahren sind teuer. Zur Senkung des Aufwandes sind doppelte Untersuchungen gleicher Phänomene an unterschiedlichen Stellen des Prozesses, an unterschiedlichen Materialien, Zwischenprodukten oder mit unterschiedlichen Methoden zu vermeiden. Nur der Technologe, der eine Übersicht und Kenntnisse über alle analytischen Verfahren der Branche hat, kann einschätzen, welches Verfahren am günstigsten zur Produktionssicherung und Produktqualität eingesetzt werden muss und wo und mit welcher Methode beobachtete Fehler ihre Ursache haben, wie und an welcher Stelle im Prozess eine Analyse oder die daraus resultierende Korrektur des Prozesses am sinnvollsten und welcher Aufwand im Einzelfall an Probenvorbereitung und Analysendurchführung erforderlich ist.

Weiterhin erfordert der Wandel der Analysenverfahren eine umfassendere Kenntnis der Möglichkeiten. So wird die klassische nasschemische Analyse heute vielfach durch physikalische Messmethoden ersetzt. Komplizierte Maßanalysen vor allem geringer Konzentrationen können z.B. mittels AAS-Analyse schneller und besser ausgeführt werden. Bei der Schicht-

dickenmessung durch Röntgenfluoreszenz können Schicht- und Elektrolytzusammensetzungen *nebenbei* mit erledigt werden. Selbst ein elektrischer Funktionstest, richtig ange-
setzt oder durch Klimamanipulation ergänzt, kann die chemische Untersuchung der Ober-
flächenreinheit sehr vereinfachen. Eine Beschränkung der Analyseverfahren auf nasschemi-
sche Analytik z.B. würde also längst nicht den zu lösenden Aufgabenbereich umfassen.

Aus diesen Gründen wurde der Rahmen dieses Buches auf möglichst viele analytische Ver-
fahren erweitert. Dazu erwies es sich als sinnvoll, auch auf die Grundlagen der verschiedenen
Analysenmethoden einzugehen. Auch wenn dadurch z.T. auch analytisches Basiswissen an-
gesprochen werden musste, erleichtert dies in vielen Fällen die Entscheidung für das optima-
le Verfahren, ohne erst zeitraubend auf Spezialliteratur zurückzugreifen.

Es wurde versucht, jede Analysenmethode für die Untersuchung bestimmter Stoff- oder Pro-
dukteigenschaften als Rezeptur - Reagenzien und Geräte – Ausführung – Berechnung – auf-
zulisten, was nicht immer möglich war. Oft sind diese Analysenmethoden an Ausrüstungen
gebunden, die eine ausführliche Betriebsanleitung und Auswertesoftware mitliefern. Man
sollte sich deshalb an diesen Beschreibungen orientieren. Einige Methoden können zudem
nur von speziell ausgebildeten Praktikern ausgeführt werden und befinden sich in ande-
ren Produktionsbereichen oder speziell ausgerüsteten Instituten. Aber der Auftraggeber der
Analyse muss in der Lage sein, die Probenauswahl und -vorbereitung zu organisieren und
den erforderlichen Aufwand, sowie die Eignung der Methode einzuschätzen. Die *Ausführung*
kann dann der Bedienungsanleitung des Gerätes bzw. dem Spezialisten überlassen werden.
Aus ähnlichem Grund wurden im Buch auch Erläuterungen des Produktionsprozesses und
der technologischen Verfahren eingefügt, damit sich der Analytiker über die Herkunft der
Messobjekte, die geforderten Eigenschaften und die Querverbindungen zu anderen Produk-
tionsverfahren informieren kann

Bei einigen Rezepturen aus Veröffentlichungen, die uns von Firmen zur Verfügung gestellt
wurden, werden zum Teil Fertigsätze untersucht, deren Funktion zwar bekannt ist, aber die
exakten Inhaltsstoffe oder deren Konzentration in der Ergänzungssubstanz von den Firmen
nicht angegeben werden. Da die Methoden für die jeweilige Aufgabenstellung aber beson-
ders interessant erscheinen, werden sie mit aufgeführt. Das Berechnungsbeispiel gibt dann
einen variablen Faktor oder Beispielwert an, dessen Wert immer vom konkreten Hersteller
des verwendeten Fertigproduktes erfragt werden muss. Das gilt z. B. besonders für Additive
in Elektrolyten oder für die Konzentration von komplex zusammengesetzten Ergänzungs-
lösungen.

Im *Sachwort-, Methoden- und Rezeptur- Register* werden alle ausführbaren Methoden und
Rezepturen nochmals unter dem Stoff- oder Eigenschaftsbegriff abgelegt und mit * gekenn-
zeichnet. Damit wird das Auffinden von Methoden unabhängig von der Gliederung dieses
Buches erleichtert und der Einsatz in technologischen Verfahren in denen sie nicht aufgeführt
sind bzw. in neu entwickelten Prozessen möglich.

Dieses Buch ist und kann beim Umfang des Fachgebietes keineswegs vollständig alle ana-
lytischen Verfahren beschreiben. Aber es kann Anregung geben, was zu machen ist, wer zu
fragen ist oder wie ein Problem gelöst werden könnte. An dieser Stelle noch ein Hinweis: Im
Buch werden für viele konkret benannte Prozesslösungen oder Problemstellungen Analy-
senverfahren beschrieben, berücksichtigt wurden besonders solche Verfahren, die allgemein
für eine größere Gruppe zu analysierender Stoffe oder Eigenschaften einsetzbar sind, aber es
wurden auch ganz spezielle Verfahren für vereinzelte Anwendungsfälle einbezogen. Sie soll-

ten deshalb prüfen, ob Sie auf der Grundlage der Ausrüstung Ihres Labors nicht an Stelle der beschriebenen Analyse eine andere, einfachere, schnellere oder kostengünstigere Gruppenmethode einsetzen sollten oder ob Ihr Lieferant nicht ein besseres Verfahren empfiehlt. So kann es nützlich sein, an Stelle einer nasschemischen Prozesswasseranalyse die Atom-Absorptions-Spektroskopie zur Bestimmung von Metallionenspurens einzusetzen oder Metallionen im Elektrolyten durch Röntgenfluoreszenzanalyse zu bestimmen, ein Chromatogramm für alle organischen Bestandteile anzufertigen oder das mitgelieferte Prozessanalysengerät Ihres Lieferanten einzusetzen.

Bei der Zusammenstellung des Buchinhaltes wurden die aus heutiger Sicht unverändert verwendbaren Vorschriften aus dem ursprünglichen Buch von *Bogenschütz* und *George* entnommen. Inhalte aus vielen, vom *Eugen G. Leuze Verlag* veröffentlichten Titeln für die Branche wurden neu zusammengestellt und überarbeitet sowie sehr viele praktische Erfahrungen aus Firmenveröffentlichungen, Betriebsanleitungen und Verfahrensbeschreibungen entnommen. Werbung und Anregungen im Internet wurden durchforstet. Weiterhin habe ich auf Veröffentlichungen, Prospekte und Beschreibungen der Geräte- und Ausrüstungshersteller zurückgegriffen.

Da das Buch sehr praxisorientiert gestaltet werden sollte, konnte auf die *hochwissenschaftliche* Literatur und die Ursprungsquellen z.B. der Analyseverfahren nicht eingegangen werden. Nicht in gebührendem Maße erfasst werden konnten oft Patentschutz oder sonstige bestehende oder beantragte Schutz- und Markenrechte. Dass Lücken bleiben, ist beim Umfang des Fachgebietes nicht zu vermeiden.

Danken möchte ich zahlreichen Fachkollegen u. a. *Dr. Winkler (Vogt electronic Fuba GmbH)*, *Dr. Schweigart (Dr. O.K. Wack Chemie)*, *Dr. Andrlé (Atotech GmbH)*, *Herrn Peters (Lackwerke Peters GmbH)*, *Herrn Lehnert*, *Herrn Weinhold (Innowep GmbH)*, *Herrn Brodmann (Nanofocus GmbH)*, *Dr. Rössiger*, *Frau Peter (Helmut Fischer GmbH + Co.KG)*, *Dr. Pawlik*, *Dr. Liebmann (Analytik Jena AG)*, *Dr. Andrä (Multiline Internat. Europa L.P.)*, *Herrn Oberender (Andus-Elektronik GmbH)*, *Frau Nelke (Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG)*, *Herrn Günther (Elget Ing. Büro)*, *Herrn Hettrich*, *Dr. Gollan*, *Dr. Heyer*, *Herrn Schmergel (Enthone GmbH)*, *Herrn Walk (Ersa Löttechnik GmbH)*, *Herrn Werner (Isola AG)*, *Herrn Thomas*, *Herrn Schäfer (Methrom AG)*, *Herrn Kruppa*, *Herrn Schmidt (Multicore Löttechnik GmbH)*, *Prof. Dr. Wolter*, *Prof. Dr. Meusel*, *Prof. Dr. Bartha* und deren Mitarbeiter und meinen Kollegen (Institut für Aufbau- und Verbindungstechnik der Elektronik, Institut Halbleiter- und Mikrosystemtechnik und Zentrum für mikrotechnische Produktion der Technischen Universität Dresden) und Mitarbeitern weiterer zahlreicher Fachfirmen für sachdienliche Hinweise und bereitwillige Unterstützung bei der Zusammenstellung von Arbeitsvorschriften und Fachtexten.

Ich hoffe, mit dieser Zusammenstellung sowohl dem hauptberuflichen Analytiker in Labor und Betrieb, als auch den Technologen der Branche einen Leitfaden in die Hand gegeben zu haben, der die Auswahl und den Einsatz der Analysenverfahren, sowie die Fehlerursachenforschung und Qualitätskontrolle vereinfacht.

Dresden 2005
Dr. Rolf Biedorf

1 Aufgaben der Analytik und Inspektion in der Fertigung und Montage elektronischer Bauelemente und Baugruppen

Die strategischen Anforderungen an ein Produkt, das im Markt erfolgreich werden will, sind nach *Gailing* [1.1]:

- Lieferfähigkeit,
- marktfähiger Preis,
- hohe Qualität und Zuverlässigkeit,
- optimale Nutzbarkeit,
- minimale Herstellkosten.

Elektronische Produkte zeichnen sich zudem noch durch hohen Innovationsgrad aus, der sich insbesondere in Miniaturisierung und Funktionsintegration in immer kleineren und komplexeren Baugruppen auswirkt. In der folgenden *Abbildung 1.1* wird die Entwicklung einiger Verfahren und Analysetechniken in Abhängigkeit von der Strukturentwicklung der Verdrahtungsträgertechnik dargestellt:

Die Wirtschaftlichkeit des Entwicklungs- und Herstellungsprozesses hat entscheidende Auswirkungen auf das Produkt. Gerade bei kleinen und mittleren Serien, wie sie in der Elektronikproduktion oft vorliegen, sind die Fertigungsbedingungen oft nicht optimal. Einerseits führen überdimensionierte Fertigungseinrichtungen zu hohen Fertigungskosten, andererseits können die vorhandenen Fertigungseinrichtungen die vom Produkt geforderten Qualitätsbedingungen nicht erreichen. Es kommt zu hohen Nacharbeitskosten. Im Bereich der Qualitätssicherung (Produktprüfungen) laufen oft hohe Kosten auf, die bis zu 30 % der gesamten Herstellungskosten betragen. Nicht zu vergessen sind auch die Fixkosten für *dokumentierte Fertigung* und die Fertigungsdurchführung nach der DIN ISO 9000. Hier ist eine sehr genaue Planung gefordert, um die richtigen Prüfmethoden auszuwählen. Durch eine enge Zusammenarbeit bei der Produktkonzeption und der anschließenden Produktentwicklung kann man bereits die Voraussetzungen schaffen, damit die Prüfkosten in der Serienfertigung im wirtschaftlichen Verhältnis zu den Gesamtkosten stehen. Für die Fertigung von Elektronikbauteilen und -baugruppen gilt deshalb besonders die Einarbeitung von Fertigungs- und Prüfregeleinrichtungen bereits in das Layout und die Betrachtung der Gesamtheit der Fertigungsbedingungen von der Leiterplatte über die Baugruppe bis zur Anwendung im Gerät (Design rule check, Festlegung und Zugänglichkeit von Prüfpunkten bzw. Prüfstrukturen, Festlegung der Qualitätskriterien, Anordnung der Bauteile, Beschichtungsverfahren, Verfahren der Entsorgung u. v. m.).

Die Grundlage für eine Prozessqualifizierung ist die Möglichkeit, Fehler lückenlos zu inspizieren. Die gewonnenen Inspektionsergebnisse müssen dokumentierbar sein, um später

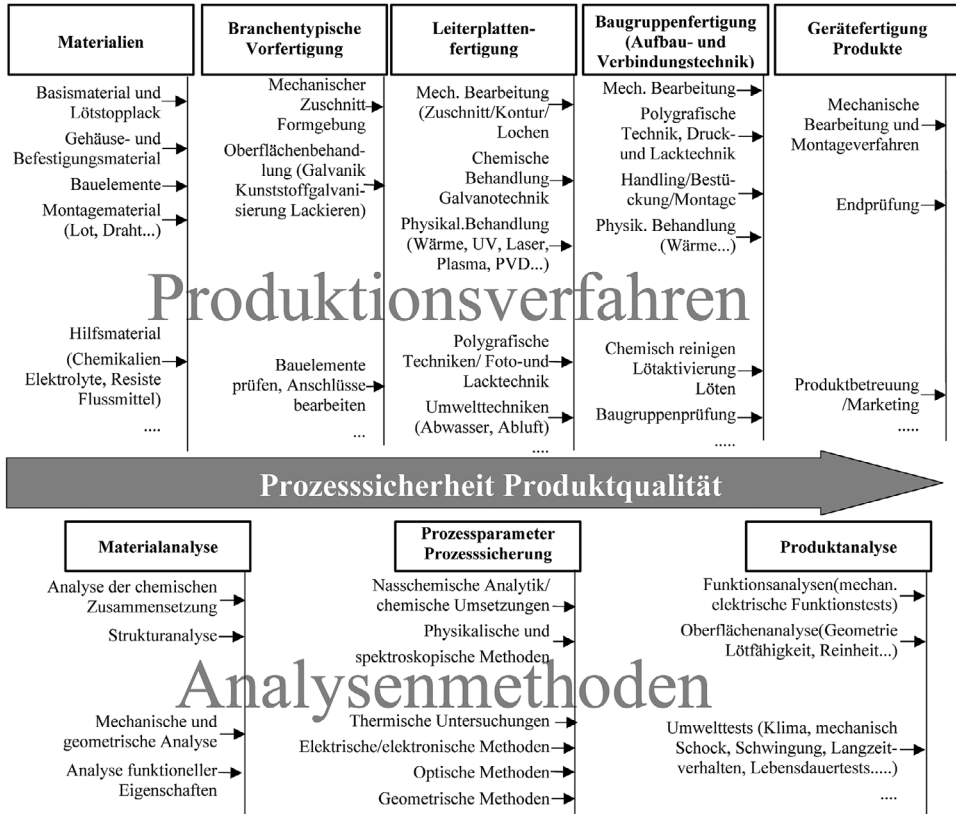


Abb. 1.1: Einflussgrößen zur Beeinflussung der Prozesssicherheit und Qualität in der Fertigung von Verdrahtungsträgern

verfügbar zu sein. Nur Verfügbarkeit erlaubt Vergleichbarkeit und Beurteilung auf breiter Basis und entzieht so das Inspektionsergebnis der Subjektivität des Inspektors. Die Vergleichbarkeit erst bildet die Basis für eine Zuordnung des Inspektionsergebnisses zu gewissen Fehlertypen. Schließlich ist noch die Rückkopplung in den Prozess entscheidend. Dies ist der Analyseschritt, der den Fehler-Typus mit den prozessspezifischen Parametern verbindet, um durch entsprechende Änderung der Parameter den Fehler zu beheben. Entscheidend für die Effektivität des Produktionsprozesses ist weiterhin, an welcher Stelle des Produktionsprozesses welches Prüfverfahren eingesetzt wird, ob überhaupt oder mit welcher Stichprobengröße geprüft werden muss und ob Prüfkriterium und Schadensursache korrelieren. Aus dem Grundmodell der Qualitätskostenoptimierung (Abb. 1.2) ergibt sich eine so genannte Trennfehlerquote, über der der Prüfaufwand erst ökonomisch sinnvoll ist. Die Trennfehlerquote ist abhängig von der Fehlerhäufigkeit, dem Prüfaufwand (Stichprobenzahl, Prüfkosten) und den Rückweisekosten bzw. den Fehlerfolgekosten. Der Graph k_0 in *Abbildung 1.2* zeigt die Kosten ohne Qualitätsprozess ($k_0 = k_T + p \cdot k_F$), der Graph k_1 die Kosten mit Qualitätsprozess ($k_1 = k_T + k_p + p \cdot K_R$) [1.14].

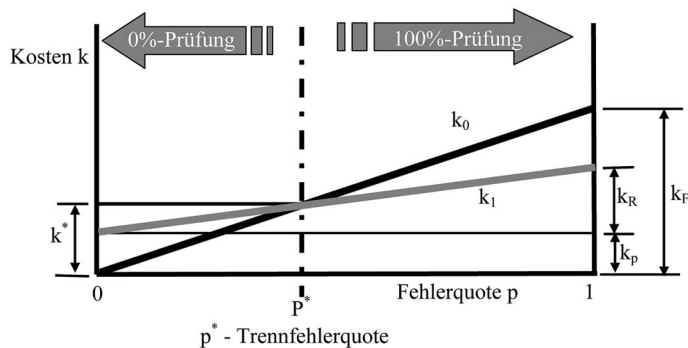


Abb. 1.2: Grundmodell der Qualitätskostenoptimierung
 (Kostenfaktoren je Stück: k_T = technologische Kosten, k_P = Prüfkosten,
 k_R = Rückweiskosten, k_F = Fehlerfolgekosten;
 k_0 = Kosten ohne Qualitätsprozess; k_1 = Kosten mit Qualitätsprozess [1.14])

Vor Einsatz und Auswahl eines Prüfverfahrens sollte stets eine Modellierung des Produktionsprozesses aus der Sicht der Qualitätskostenoptimierung durchgeführt werden, um bei minimalem Prüfaufwand den höchsten Effekt zu erzielen. In der Fachwelt werden ausgereifte Simulationsprogramme zur Qualifizierung dieser Aufgabe angeboten. Folgende weiterführende Quellen seien hier genannt:

- *M. Oppermann*: Modellierung und Optimierung des Qualitätsverhaltens von Fertigungsprozessen in der Elektronik: Elektronik-Technologie in Forschung und Praxis [1.14];
- *G. Linß*: Training Qualitätsmanagement – Trainingsfragen – Praxisbeispiele – Multimediale Visualisierung. [1.15];
- *W. Sauer*, Prozesstechnologie der Elektronik – Modellierung, Simulation und Optimierung der Fertigung.

Die Qualitätsanforderungen an Produkte der Elektronikproduktion umfassen ein breites Spektrum von unterschiedlichen Fertigungsverfahren, Bauteilen und Systemen. Die Zuordnung zu den produktbereichsspezifischen Qualitätsanforderungen müssen vom Anwender getroffen werden, der das entwickelte elektronische Gerät einer bestimmten Klasse zuordnet. Die Geräteklassen gliedern sich beispielsweise für das Lötten elektronischer Verbindungen gemäß IPC-S-815B in:

- Klasse 1: Geräte für den Consumerbereich (nicht kritische Anwendungen, zuverlässig und kostengünstig, Lebensdauer ist kein Hauptziel);
- Klasse 2: Allgemeine Industriegüter (Hochleistungsprodukte für kommerzielle und industrielle Anwendungen, lange Lebensdauer, unterbrechungsfreier Betrieb ist aber nicht unbedingt erforderlich, Anwendung und Umgebungsbedingungen sind zu berücksichtigen);
- Klasse 3: Produkte hoher Zuverlässigkeit (Einrichtungen, bei denen ununterbrochener Betrieb erforderlich ist, Ausfallzeiten sind nicht tolerierbar, Einrichtungen zur Erhaltung menschlichen Lebens).

1.1 Verfahren der Leiterplattentechnik

Die Leiterplatte ist das am häufigsten eingesetzte Verbindungselement für elektronische (auch optoelektronische) Bauteile. Sie ist gekennzeichnet durch festhaftende Informationsleitungen (elektrisch, optisch) in oder auf einem Isolier- bzw. Trennstoff und dient zusätzlich der mechanischen Befestigung der Bauelemente. Es können Informationen für Montage, Prüfung, Service und Entsorgung in oder auf der Leiterplatte aufgebracht werden. Die moderne funktionelle Leiterplatte kann dazu integrierte Funktionen enthalten (R, L, C, Optokoppler) oder ist gleichzeitig ein Funktionselement der nächsten Hierarchie (Schalterteil, Steckverbinder, Gehäuseteil usw.).

1.1.1 Grundlagen und Verfahren

Die üblichen flächigen Leiterplatten bestehen aus einem isolierenden Kunststoffträger (starr als Laminat mit Verstärkungsmaterial oder flexibel als Folie) und (meist kupfernen) Leitern. Sie werden als Einlagenleiterplatten, als Zweilagenerleiterplatten mit zwei Leit- oder Informationsebenen oder als Mehrlagen- (Multilayer-) Leiterplatten verwendet. Während Einlagenleiterplatten lediglich Bohrungen zur Halterung der (bedrahteten) Bauelemente haben, werden diese Bohrungen bei den anderen Leiterplattentypen meist elektrisch *durchkontaktiert*, d. h. mit einer leitfähigen Metallschicht überzogen, um die Lagen in der Leiterplatte elektrisch miteinander zu verbinden. In hochdichten Leiterplatten, auf denen auch meist *oberflächenmontierte* Bauelemente kontaktiert werden, dienen diese Durchkontaktierungen ausschließlich zur elektrischen Durchverbindung. Sie sind dann sehr klein, oftmals in Multilayern als Sacklochbohrungen ausgeführt und stellen an die Galvanotechnik besonders hohe Anforderungen. Der lagenweise Aufbau von Leiterplatten gestattet auch, Durchverbindungen als Innenverbindungen auszuführen. Diese kleinen Durchverbindungen werden als Vias, Microvias (buried Vias, blind Vias) bezeichnet. Der schichtweise Aufbau (sequentiell build up – SBU) von Multilayern ermöglicht es, besonders hochdichte Verdrahtungsträger (High Density Interconnections – HDI) herzustellen. Neben der Verwendung kupferner Leiter werden oftmals auch funktionelle Leiter oder Schichten eingebaut: optische Leiter (Optoleiterplatte); thermische Leiter oder Thermovias oder Flüssigkeitskühlssysteme zur Wärmeableitung; Flüssigkeitsleiter (Fluidsysteme); Widerstandsleiter (integrierte Widerstände). Die moderne Leiterplatte ist meist bereits ein multifunktionelles System.

Leiterplatten werden fast ausschließlich nach dem Subtraktivverfahren hergestellt. Dieses Verfahren geht von kupferkaschiertem Basismaterial aus. Nach dem Bohrprozess wird durch ein Kunststoffgalvanisierverfahren eine dünne leitfähige Schicht, oft eine chemische Kupfer- bzw. Nickelschicht auf die freiliegende Kunststoffoberfläche, z. B. in den Bohrungen, aufgebracht. Im Anschluss an eine fototechnische Bearbeitung (Auftrag und fotolithografische Strukturierung eines Fotoresistes) werden die Leiter und Bohrungen galvanisiert (verstärkt) und ein Ätzresist oft mittels galvanischer Metallabscheidung aufgebracht (Pattern-Plating). Die Leiterplatte kann dann geätzt werden, mit Lötstopplack abgedeckt und mit speziellen Oberflächenschichten zur Verbesserung der Bauelementmontage versehen werden. Der schematische Verfahrensablauf ist in *Abbildung 1.3* dargestellt.

Dieses Grundverfahren hat sich bewährt und für die Herstellung der meisten Leiterplatten durchgesetzt. Trotzdem gibt es zahllose technologische Varianten dieses Ablaufes und weit-

2 Methoden der Laboranalytik

Die meisten Elemente und chemischen Verbindungen, deren Konzentration aus analytischen Gründen ermittelt werden muss, sind durch die herkömmlichen nasschemischen Verfahren bestimmbar. Für die chemischen Elemente, die zum großen Teil als Kationen vorliegen, steht aber auch eine Reihe von physikalischen Analysemethoden zur Verfügung, die selektiv und sehr genau arbeiten. Die moderne Laboranalytik greift immer mehr auf physikalische Verfahren zu, da diese meist weniger aufwändig sind bzw. vorzugsweise geringeren Personalaufwand erfordern, objektiver und zuverlässiger sind und mit bedeutend höheren Empfindlichkeiten arbeiten. Vor allem in der Mikroelektronik wirken sich geringste Konzentrationsunterschiede der Stoffe sehr kritisch auf den Prozess und das Produkt aus.

Sehr kritisch ist auch die Selektivität der Analysenprozesse einzuschätzen. Hier helfen ebenfalls physikalische Verfahren. Wenn es gilt, mehrere ähnliche Spezies zu ermitteln, wie Nitrit neben Nitrat, hat sich z. B. die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie (HPLC) als sehr brauchbar erwiesen. Für organische Verbindungen bzw. Elementaranalysen und Umweltanalytik sind weitere spezielle Analyseverfahren eingeführt – Gas-Chromatografie, Spektroskopie (UV, IR), Massenspektrometrie, Röntgenspektroskopie, Radiochemische Methoden.

Nachfolgend sind die wichtigsten grundlegenden chemischen und physikalischen Analysemethoden zur Identifizierung und Quantifizierung der in der Elektroniktechnologie verwendeten Stoffe und Materialien beschrieben.

Schicht-, Oberflächen- und Gefügeanalyse, aber auch die Analyse der funktionellen Eigenschaften, wie sie vor allem in der Baugruppenteknik speziell in der Aufbau- und Verbindungstechnik angewandt werden müssen, unterscheiden sich prinzipiell von den Stoffanalysen. Sie erfordern für jedes Untersuchungsobjekt spezifische Aufbereitung der Proben, Untersuchungsmethoden, die meist an komplizierte Ausrüstungen gebunden sind und benötigen speziell angepasste Auswertemethoden, die über eine allgemein angewandte Laboranalytik hinausgehen. Sie werden deshalb in den entsprechenden Kapiteln des Buches beschrieben.

2.1 Grundlagen der Laborarbeit, Ausrüstungen und Chemikalien

2.1.1 Konzentrationsbereiche, Grenzkonzentrationen

Analytische Methoden haben ihre Schwerpunkte in bestimmten Konzentrationsbereichen. Sie zeichnen sich durch unterschiedliche Grenzkonzentrationen, Empfindlichkeiten, Er-

fassungsgrenzen, Spezifität und Selektivität aus. Gehalte, die unterhalb von Erfassungsgrenzen liegen, lassen sich zum großen Teil durch adsorptive oder andere Anreicherungstechniken so aufkonzentrieren, dass sie mit hinreichender Genauigkeit analytisch zu bestimmen sind.

Anhand von Vorproben lässt sich die in der Regel begrenzte Elementezahl qualitativ und halbquantitativ bestimmen. Man unterscheidet grob die Konzentrationsbereiche:

- 10 bis 100 % = Hauptbestandteile,
- 1 bis 10 % = Nebenbestandteile und
- unter 1 % = Spuren.

Der Spurenbereich hat sich in den letzten Jahren sehr weit in den Mikrokosmos ausgedehnt. Mithilfe einiger Anreicherungsverfahren sind auch Konzentrationsbereiche im Femto- und Attobereich (Femtogramm = 10^{-15} g, Attogramm = 10^{-18} g) erschlossen worden.

Ab welcher Konzentration lassen sich Elemente oder Verbindungen noch hinreichend genau direkt bestimmen? Jede Methode ist durch eine Grenze charakterisiert, unterhalb welcher nichts mehr erkennbar ist. Sie wird als Grenzkonzentration (GK) oder vereinzelt auch als Verdünnungsgrenze bezeichnet, z. B.:

- GK = 10^{-5} g/ml oder 1/100 000 g/ml
- oder 0,01 g/l
- oder 10 mg/l
- oder 10 ppm (genau: 10 mg/1 kg)

Als Empfindlichkeit einer Nachweisreaktion bezeichnet man den negativen dekadischen Logarithmus der Grenzkonzentration GK. Gebräuchlich dafür ist auch die Bezeichnung pD-Wert. Im obigen Beispiel mit der Grenzkonzentration GK = 10^{-5} g/ml ergibt sich eine Empfindlichkeit von $\text{pD} = 5$.

Die Grenzkonzentration zusammen mit dem zur Verfügung stehenden Lösungsvolumen führt zur Erfassungsgrenze EG. Sie beschreibt die Menge, die in einem bestimmten Volumen gerade noch nachweisbar ist bzw. mit ausreichend statistischer Sicherheit erfassbar ist. Auch hier sei ein Beispiel genannt:

Die Grenzkonzentration für den Nachweis eines Stoffes liegt bei GK = 10^{-5} g/ml oder 10 Mikrogramm/ml. Folglich enthält ein Pipettenhub von 0,1 ml eine noch gerade nachweisbare Grenzmenge von 1 Mikrogramm des zu bestimmenden Stoffes. Die Erfassungsgrenze ist EG = 1 Mikrogramm.

Die Erfassungsgrenze kann aus dem Blindwert + sechsfache Standardabweichung des Blindwertes (99,8 % Sicherheit) errechnet werden. Die Nachweisgrenze ist der Blindwert plus der dreifachen Standardabweichung (50%ige Sicherheit).

2.1.2 Probenvorbereitung und Aufschlüsse

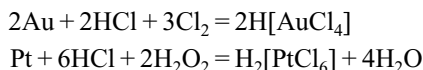
Ein analytisches Verfahren kann sich spezifisch nennen, wenn sich ein bestimmter Stoff aus einer Reihe unterschiedlicher Elemente oder Verbindungen eindeutig quantitativ bestimmen lässt. Dafür sind immer *alle* äußeren Bedingungen exakt einzuhalten, d. h. Temperatur, pH-Wert, Konzentration. Aber auch einige chemische Hilfestellungen sind bekannt, um störende Elemente auszuschalten, z. B. durch *Maskieren* mit starken Komplexbildnern, ebenso durch Ausfällen, Extrahieren oder Adsorbieren.

Selektive Reaktionen beziehen sich auf die gezielte Auswahl von Elementgruppen, wie wir sie beispielsweise von den Schritten der Trennungsgänge her kennen, der Chlorid-, Sulfid- oder Ammoniakfällung.

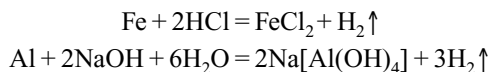
Die Begriffe seien an folgender Situation illustriert. Aus einer Lösung mit den Bestandteilen Silber, Blei, Kupfer, sowie Eisen, Kobalt und Nickel fällt Salzsäure mit hoher Spezifität das Silber als Silberchlorid aus. Anschließend ist eine selektive Sulfidfällung der Elemente Blei und Kupfer möglich. Im Gegensatz dazu wäre ein Hinzufügen von Natronlauge völlig unspezifisch und unselektiv, da sich alle genannten Elemente zusammen als unlösliche Hydroxide niederschlagen.

Zugang zu den chemischen analytischen Methoden finden die Proben oft nur über homogene Lösungen. Die Behandlungslösungen der Kunststoffgalvanisierung und Leiterplattentechnologie liegen bereits meist in dieser Form vor (Elektrolyte, Ätz- und Beizlösungen, Spülwässer, Abwässer). Manchmal sind die zu untersuchenden Stoffgemische aber nicht in solch gelöster Form, die den einzelnen analytischen Verfahren direkt zugänglich sind. Deshalb kann es erforderlich sein, ungelöste Feststoffe (Klärslamm, Lotproben aus Lötanlagen, Metallschichten u.a.) für die chemische Analyse durch Aufschlüsse und Trennvorgänge zugänglich zu machen.

Der Aufschluss der Probematerialien kann durch Säuren oder Laugen, Salzschnmelzen bzw. Chlorieren oder Oxidieren in der Hitze oder andere Methoden erfolgen. Mitunter reicht eine Säure für den Löseschritt nicht aus. Bei den Edelmetallen kennt man beispielsweise das *Königswasser* als Aufschlussmedium. Es besteht aus drei Teilen Salzsäure und einem Volumenteil Salpetersäure. Heute sind in der Edelmetallindustrie auch Aufschlüsse mit Salzsäure und Chlorgas oder Salzsäure und Wasserstoffperoxid üblich. Sie haben den Vorteil, dass sie ausschließlich im Chloro-System arbeiten und in geschlossenen Apparaturen ohne Nebenprodukte auskommen, z. B.:



Bei Aufschlüssen mit Säuren wie auch mit Laugen, darf nicht verkannt werden, dass bei Gegenwart unedler Metalle Wasserstoff freigesetzt wird, der in Luft ab 4 Vol.-% zu erheblichen Explosionen führen kann:



Schnmelzen hilft vor allem bei Probematerial, das von Säuren und Laugen nur unvollständig angegriffen wird. Hier leisten beispielsweise Nitrat-, Chlorid-, Sulfid- oder gemischte Schnmelzen, gegebenenfalls auch mit Unterstützung von Chlorgas, gute Dienste. Metall- oder Metallsulfid-Schnmelzen helfen, auch die hartnäckigsten Metalle bei hohen Temperaturen zu dispergieren. Bei einigen Metall- und Metalllegierungsschichten (Sn, Zn, Bi) reicht die Auflösung in verdünnten Mineralsäuren, es entsteht ein schwarzer Schlamm feinverteilten Metalls, der weiterer Behandlung besser zugänglich ist.

Die Edelmetall-Analytik kennt seit einigen tausend Jahren einen speziellen Bleiaufschluss, die *Dokimastie* (griechisch = Probe). Edelmetalle lösen sich bis zu einem gewissen Grad in Blei, ebenso wie sich auch die Unedelmetalle mit dem Aufschlussmetall legieren. Beim Oxidieren, d. h. beim Überleiten von Luft über die Bleischnmelze, wandeln sich nur die Unedelmetalle in ihre leichteren Oxide um. Auf einem porösen Scherben dringt die flüssige

Oxidphase in den keramischen Untergrund, während die Summe der Edelmetalle, wegen der geringen Mengen als nicht benetzende Kugel, in der Keramikmulde zurückbleibt. Nach dem Auswalzen schließt sich dann das selektive Herauslösen von Silber und Palladium mit Salpetersäure an.

Eine spezielle Art der Oxidation stellt das anodische Lösen, vornehmlich von Metallen dar, ein in der Schichtanalyse vielfach genutztes Verfahren.

Steht man vor der Aufgabe, Spuren geringster Konzentrationen zu bestimmen, sind adsorptive Anreicherungsverfahren zu erwägen, z. B. die Kopräzipitation von Radium mit Bariumsulfat, wie sie schon *Marie Curie* praktizierte oder Quecksilber mit Eisenhydroxid.

Trotz präparativer Voroperationen sind zumeist weitere Abtrennungen von Elementen unerlässlich, um gegenseitige Beeinflussungen auszuschließen. Hier helfen die klassischen Trennungsgänge sowie eine Reihe spezieller Trennoperationen, beispielsweise im Bereich seltener Erden oder der Edelmetalle. Obwohl galvanische Bäder separat zu halten sind, liegen durchaus mehrere Metalle in einem Bad nebeneinander vor. So könnte z. B. die Trennung von Kupfer, Silber und Gold folgendermaßen ablaufen:

- Silberfällung mit 1 n HCl,
- Goldfällung mit Natriumsulfit und schließlich
- Kupferfällung mit Soda.

Niederschläge, die einzelne Metalle mit hoher Reinheit von über 99 % enthalten, lassen sich direkt lösen und chemischen oder physikalischen Bestimmungsmethoden zuführen.

In der Analytischen Chemie haben sich auch zahlreiche organische Spezialreagenzien etabliert, mit denen selektive und spezifische Trennungen möglich sind. Ein klassisches Beispiel ist das Diacetyldioxim (oder Dimethylglyoxim), mit dem das Nickel, das Palladium und das Platin unter definierten pH- und Oxidationsbedingungen spezifisch von allen anderen Elementen zu separieren sind.

Diese Fällungen lassen sich auch durch Extraktionen mit wenig polaren organischen Lösungsmitteln ersetzen. Neben den selektiven und spezifischen Extraktionen sind auch Ionenaustausch oder chromatografische Verfahren für Trennoperationen im Einsatz. Absorptionen an Eisen-, Aluminium- oder Manganhydroxid gehören heute zur allgemeinen Laborpraxis.

Organische Bestandteile sind aus anorganischen, mineralischen Materialien durch Extraktion zumeist durch entsprechende Lösungsmittel leicht abtrennbar. Aber auch Laugen helfen z. B. Carbonsäuren in Wasser löslich zu halten, während die freien längerkettigen Säuren bei niedrigen pH-Werten wenig löslich sind. Das Prinzip kann bei dem Rückgewinnen bestimmter Komplexbildner (Ethylendiamintetraessigsäure, Nitritotriessigsäure) genutzt werden.

2.1.3 Ausrüstung des Labors und prinzipielle Arbeitshinweise

Die in diesem Buch beschriebenen Rezepturen setzen voraus, dass im Labor eine gewisse Grundausstattung von Glasgeräten, Messgeräten und Installationen vorhanden ist. Dazu gehören Glas-, Kunststoff- und Kleingeräte, Labor- und Analysenwaagen, pH-Messgerät, Trocken- und Muffelofen, Medienversorgung mit Wasser, Gas, Elektro, mindestens ein Laborabzug und eine Anlage für die Herstellung deionisierten Wassers. Weitergehende erforderliche Ausrüstungen, Spezialapparaturen und Messgeräte werden in den entsprechenden Verfahren angegeben.

3 Analytik der galvanotechnischen und chemischen Verfahren

3.1 Luft- und Abluftanalytik

Die Bestimmung der Konzentration von gasförmigen Verunreinigungen erfolgt mit Gasmessgeräten [3.1]. Es gibt zahlreiche Gasmessgeräte, die auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen und auf unterschiedliche Weise arbeiten. In Abhängigkeit davon eignen sie sich ausschließlich oder besonders gut für die Bestimmung bestimmter Stoffe oder Stoffgruppen bzw. von bestimmten Konzentrationen. Bei der Vielfalt der möglichen Luftverunreinigungen gibt es kein Universalmessgerät, mit dem alle diese Stoffe gleichermaßen bestimmt werden können. Bei der Lösung konkreter Problemstellungen wird es daher nur selten möglich sein, sich auf ein einziges Verfahren bzw. Gerät zu beschränken. Zur Messung von Luftverunreinigungen werden heute von Messgeräteherstellern zahlreiche Verfahren und Geräte zur Verfügung gestellt, von denen für die Praxis im Wesentlichen folgende von Bedeutung sind:

- Flammenionisationsdetektoren;
- Fotoionisationsdetektoren;
- Gaschromatografen;
- Infrarotspektrometer;
- UV/VIS-Fotometer;
- Explosionswarngeräte;
- Prüfröhrchen-Meßsystem;
- Chip-Mess-System (CMS);
- Laborverfahren mit Sammelröhrchen oder Impingern;
- Massenspektrometer;
- substanzselektive Messgeräte,
z. B. mit elektrochemischen Sensoren (Sensor- bzw. Sonden-Mess-Technik).

In der Praxis werden heute oft Schnelltests eingesetzt (*Kap. 2.6*), wie z. B. Prüfröhrchen mit direkter Farbanzeige, das Chip-Mess-System sowie Geräte mit elektrochemischen Sensoren. In der Leiterplattentechnik können Kontrollmessungen zur Einhaltung des Arbeitsschutzes (MAK bzw. TRK-Werte) durchaus erforderlich sein. Die Vielfalt der Möglichkeiten verbietet jedoch, im Rahmen dieses Buches umfassende Vorschriften für die Abluftanalyse zu geben. Hier sei auf weiterführende Literatur [3.1] bzw. die Anweisungen der Messgerätehersteller verwiesen. Deshalb an dieser Stelle nur einige Beispiele. Den Geräten, Prüfröhrchen, Sensoren usw. beiliegende Anweisungen sind in jedem Falle zusätzlich zu beachten.

Für die Messungen in Luft und Abluft haben die folgenden technischen Regeln Bedeutung:

- TRGS 100: Auslöseschwelle für gefährliche Stoffe;
- TRGS 102: Technische Richtkonzentrationen;
(TRK) für gefährliche Stoffe;
- TRGS 402: Ermittlung und Beurteilung von Konzentrationen in der Luft in Arbeitsbereichen;

- TRGS 403: Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz ;
- TRGS 900: Grenzwerte.

3.1.1 Prüfröhrchen- und Sonden-Messtechnik

Grundlage der Messung mit direktanzeigenden Prüfröhrchen sind chemische Reaktionen des mittels Pumpe durch das Prüfröhrchen gezogenen Stoffes mit Chemikalien der Füllschicht. Der Stoffumsatz findet dabei in erster Annäherung proportional zur Masse des reagierenden Gases statt. Meist wird der Stoffumsatz quantitativ in Form einer Farblängenanzeige dargestellt, aber auch Farbintensitätsunterschiede kommen zur Anzeige. Das Prüfröhrchen enthält eine Anzeigeschicht und eventuell eine oder mehrere Vorschichten bzw. besteht aus einer Kombination von zwei Prüfröhrchen, wobei ein Röhrchen den Zweck der Vorschicht (Absorption von Feuchtigkeit oder störender Stoffe bzw. Umwandlung der zu messenden Stoffe) erfüllt. Auch eine Reagenzampulle kann vorgeschaltet sein.

Prüfröhrchen und Geräte

Als Gerät dient eine Handpumpe für Kurzzeitmessung, wobei nachfolgend Beispiele von zur Verfügung stehenden Prüfröhrchen (*Dräger Sicherheitstechnik GmbH*) (die Zahlenwerte ergeben die Empfindlichkeit – z. B. 0,5 bedeutet ab 0,5 ppm) angegeben sind:

- Salpetersäure 1/a;
- Nitrose Gase 0,5/a, 2/a, 20/a, 100/c;
- Stickstoffdioxid 0,5/c;
- Salzsäure 1/a, 50/a;
- Schwefelsäure 1/a;
- Ammoniak 5/a;
- Aceton 100/b;
- Chlor 0,2/a, 50/a;
- Alkohol 100/a;
- Formaldehyd 0,2/a;
- Halogenierte Kohlenwasserstoffe 100/a;
- Trichlorethylen 2/a, 507a, Perchlorethylen 0,1/a, 2/a, 10/a, 50/a;
- Benzin-Kohlenwasserstoffe 10/a, 100/a;
- Toluol 5/b, 507a, Benzol 2/a;
- Ölnebel 1/a.

Alle im Weiteren angegebenen Bestimmungen beruhen auf der Anwendung dieser Prüfröhrchen.

Ausführung

Mit der Kurzzeitpumpe werden die Luftproben hubweise durch das Prüfröhrchen gesaugt. Dabei verfärbt sich die Anzeigeschicht.

Berechnung

Die Konzentration des zu messenden Stoffes kann auf einer Skala in ppm abgelesen werden. Die gemessene Konzentration ergibt die Menge des gemessenen Stoffes für die Zeitspanne der Messdauer.

Bei einigen Verfahren lässt sich nur die Summe verschiedener Gase bestimmen, die Einzelwerte ergeben sich durch Differenzbildung:

Stickstoffmonoxid ermittelt man beispielsweise durch gemeinsame Bestimmung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid (Nitrose Gase 0,5/a) und zieht den Messwert einer zweiten Messung von Stickstoffdioxid ab.

3.1.1.1 Salpetersäure in der Abluft

Die Salpetersäure kann am Arbeitsplatz und in der Abluft direkt als HNO_3 , in der Dampfphase aber auch gemeinsam mit ihren Zersetzungsprodukten (NO_x) auftreten.

Geräte

Handpumpe für Kurzzeitmessung;

Prüfröhrchen: Salpetersäure 1/a .

Ausführung

Das Prüfröhrchen enthält zwei Schichten, eine weiße Vor- und eine blaue Anzeigeschicht (Bromphenolblau). Wird die Luft durch das Röhrchen gesaugt, färbt sich die Anzeigeschicht in Anwesenheit von Salpetersäure (HNO_3) Gelb (gelbes Reaktionsprodukt).

3.1.1.2 Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid ($\text{NO} + \text{NO}_2$) gemeinsam

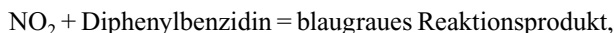
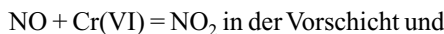
Geräte

Handpumpe für Kurzzeitmessung;

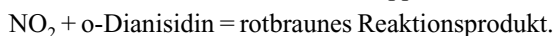
Prüfröhrchen: Nitrose Gase 0,5/a, 2/a, 20/a oder 100/c (Konzentrationsbereich: 0,5 bis 10 ppm, 2 bis 100 ppm, 20 bis 100 ppm oder 100 bis 5000 ppm).

Ausführung

Das Prüfröhrchen enthält zwei Schichten: eine rotbraune Vorschicht und eine hellgraue Anzeigeschicht. In der Vorschicht wird das NO zu NO_2 oxidiert, sodass die Summe beider Gase angezeigt wird. Wird Luft durch das Röhrchen gesaugt, verfärbt sich die Anzeigeschicht Blaugrau. Das Reaktionsprinzip ist:



bzw. in den Konzentrationsbereichen ab 20 ppm:



3.1.1.3 Stickstoffdioxid (NO_2)

Geräte

Handpumpe für Kurzzeitmessung;

Prüfröhrchen: Stickstoffdioxid 0,5/c, 2/c (Konzentrationsber.: 0,5 bis 25 bzw. 2 bis 100 ppm).

Ausführung

Das Prüfröhrchen enthält zwei Schichten: eine weiße Vorschicht und eine hellgraue Anzeigeschicht. Bei Anwesenheit von Stickstoffdioxid verfärbt sich die Anzeigeschicht Blaugrau: $\text{NO}_2 + \text{Diphenylbenzidin} = \text{blaugraues Reaktionsprodukt.}$