

明 細 書

エッチング廃液の再利用方法

技術分野

本発明はアンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することによって、エッチング液の再利用を行う方法に関する。

背景技術

プリント配線基板の製造におけるエッチング液は、使用されるレジストの種類により、アルカリタイプと酸性タイプが選択的に使用されている。最近の厳しい経済環境の中、ランニングコストの安価な酸性タイプのエッチング液の比率が増加してきているのが現状である。

しかし、プリント配線基板の高密度化とともにパターンメッキ法によってプリント配線基板を製造するのが有利となり、また金属レジストを使用しなくては出来ないプリント配線基板もあり、すべてを酸性タイプのエッチング液に切り替えることはできないという事情もある。

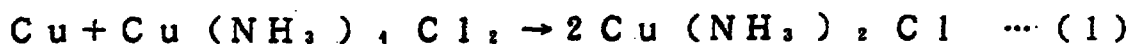
本発明は、アルカリエッチング液を抽出溶媒によって抽出再生することにより、酸性タイプのエッチング液よりも安価なランニングコストで操業できるようにするものである。

アンモニアアルカリ性のエッチング液は、プリント配線基板の製造工程において、主として必要回路（銅パターン）上にアンモニアアルカリに対して耐食性のある金属、例えばハンダメッキ皮膜、ニ

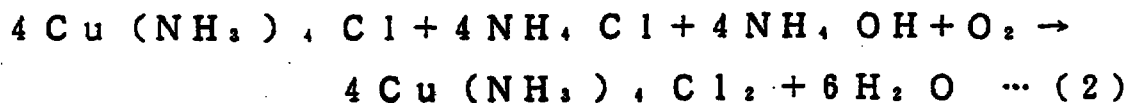
ッケルメッキ皮膜などを防食皮膜（エッチングレジスト）として不要個所の銅を腐食除去するのに使用される。

エッチング液はアンモニア錯体を形成した塩化第二銅（銅アンミンクロライド）とアンモニア水、塩化アンモニウムを主成分とする建浴液と、塩化アンモニウムとアンモニア水を主成分とする補充液からなり、その他ハンダの防食、錯化力の増強、エッチング精度の向上、エッチング速度の促進および安定などのための各種添加剤を加えている。

エッチングは（１）式のように二価の銅の酸化力を利用して行われる。

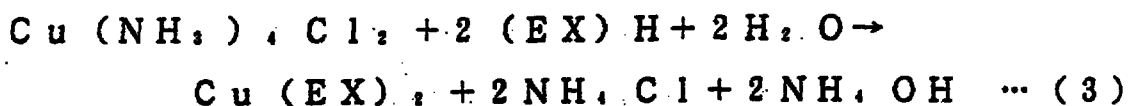


通常の補充液による再生システムでは（１）式のようにエッチングにより第一銅に還元された銅を（２）式のように第二銅に戻し、同時に希釈により銅濃度を下げて使用している。

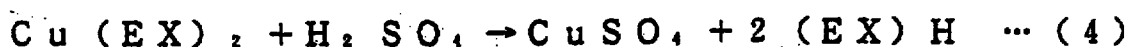


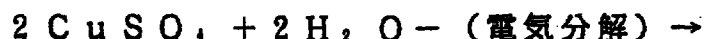
水に溶解、混和しない有機溶媒を利用した抽出による金属の回収方法は、従来、鉱山業ではごく一般的に行なわれている。エッチング液中の銅を回収する場合を考えると、（３）式のようなになる。

具体的な操作上は、エッチング廃液と抽出溶媒を良く混合することで達成される。



抽出溶媒からの銅の回収に関しては、硫酸水溶液と良く混合することで（４）式のように硫酸銅として回収でき、電気分解により（５）式のように容易に回収できる形となる。





米国特許 4, 083, 758 号明細書又は特開昭 62-53592 号公報には、アルカリ性エッチング液の廃液を抽出溶媒を用いて再生する技術が開示されている。

前者は銅イオンの抽出時に塩素イオンを同時に抽出してしまうことに鑑み、塩素イオン除去のためにこの洗浄除去工程を追加していることを特徴とし、後者はエッチング後の水洗水中に含有する銅の回収を目的として、そのための抽出工程を追加することを特徴としている。

前者は抽出溶媒を選定することにより塩素イオンの取り込み量を減らすことができるようになり、かつ逆抽出後の電気分解による回収に対する影響を無視できる程度となったので、塩素イオン除去工程は、特に必要ないと考えられる。

後者に関しては水洗水中の銅の回収自体には有利であるが、同じサイクル内を通すと大量の水酸化銅を発生し全体のバランスを大きく崩す原因となる。

具体的な問題としては、水洗水の抽出装置を含む配管経路の詰まりやエッチング液の水洗ポンプの破損等が挙げられる。

この問題を解決する方法としては、アンモニア水を相当量添加すればある程度解決できるが、水洗水の総量が多いためにアンモニア濃度を維持するのが困難なうえ、エッチング製造の周囲にアンモニア臭が強まり、作業性および健康上問題が生じることになる。

発明の開示

本発明は上述のような問題点を解決し、より安全に、より安定した溶媒抽出サイクルにより円滑なエッチング作業が行なえる、エッ

チング廃液の再利用方法を提供することを目的とする。

即ち、アルカリ性エッチング液の廃液を抽出再生するにあたり、長期間にわたって、エッチング工程で再度の使用に堪えるような薬液状態を維持することである。

逆抽出後の抽出溶媒中には、微量ではあるが抽出溶媒がアルカリエッチング液と長期にわたり接触を繰り返すことにより、生成されるケン化層等を経由して硫酸根が含有しており、この抽出溶媒をそのまま再使用することにより容易にアルカリエッチング液中にこの硫酸根が移動してしまう。問題は、この硫酸根がエッチング液中に持ち込まれると、直接にはエッチング速度が不安定になったり、長期的には温度が下がった場合にエッチング液中に結晶が析出したりする場合がある。また、硫酸根自体比重が重いので、比重で新液の補充タイミングを指示している通常のアルカリエッチング装置においては、混入した硫酸根により見掛け上の比重が上昇し、銅濃度が低下する事になり、これもエッチング速度の低下を招いたり、エッチング精度の低下の要因となる。

そこで本発明においては、逆抽出時に混入してくるこの硫酸根を、逆抽出後に抽出溶媒を洗浄することにより、硫酸根を除去した後再度アルカリエッチング液の抽出に使用し、長期にわたって安定してアルカリエッチング液を使用できるようにしたものである。

即ち、本発明によると、アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することにより、再生エッチング液として再利用する方法において、

(a) 廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後、銅を含んだ抽出溶液と銅濃度を下げた再生液とに分離し、該銅濃度を下げた再生液をエッチングの再利用に供する工程と、(b) 廃液より抽出した銅

を含んだ抽出溶媒を、銅濃度及び硫酸濃度をある一定の範囲に調製した硫酸－硫酸銅水溶液と攪拌混合した後分離して、抽出溶媒中の銅を該硫酸－硫酸銅水溶液に移行させる逆抽出工程と、(c) 逆抽出を行った後の抽出溶媒から硫酸を除去するべく、水、温水、又は希塩酸等の洗浄液を用いて該逆抽出後の抽出溶媒を洗浄する工程と、(d) 洗浄を終了した抽出溶媒を再度、エッチング廃液の抽出再生に利用する工程と、(e) 逆抽出により銅濃度の上昇した硫酸－硫酸銅水溶液を、電解を行って金属銅として回収する工程と、を含んでなることを特徴とするエッチング廃液の再利用方法が提供される。

従って、上述した本発明の最も重要な特徴は、逆抽出後の抽出溶媒を、水、温水、好ましくは希塩酸によって洗浄することである。ただし抽出溶媒は、種類によっては水系との親和性の問題、比重差の問題により分離が悪くなる場合があり、必要に応じてエッチング液に混入しても影響のないエッチング液中の組成物の水溶液を使用するなどにより洗浄は円滑に行なわれる。

本発明の一実施形態によると、抽出溶媒により再生されたエッチング液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させることを特徴とする。抽出溶媒により再生されたエッチング液は油吸着材、または油水分離膜を通過する際、持ち込み分の抽出溶媒が除去されるので、再生エッチング液を精度良く再使用することが出来る。

本発明の他の実施態様によると、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させた後に電解槽にて金属銅として回収されることを特徴とする。また、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために、油吸着材を設置した中間槽を経由して電解槽に循環され、該電解槽内で金属銅

として回収されることを特徴とする。これらの場合において、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、油吸着材、または油水分離膜を通過する際、持ち込み分の抽出溶媒が除去されるので、電解による金属銅の回収を円滑に行うことが出来る。

更に、他の実施態様によると、エッチング廃液と抽出媒体を連続的に攪拌混合した後分離させる工程で、分離を確実にかつ短時間で終了させるために、混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることを特徴とする。混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることにより、細かな抽出溶媒の粒子どおしを衝突させ、分離作用を短時間に行なわせることが出来る。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明のシステム全体の構成を液の循環経路を基準として示す。

図 2 は抽出工程において使用されるミキサーセトラー (MS-1) を示す。

図 3 は逆抽出工程及び洗浄工程で使用されるミキサーセトラー (MS-2, MS-3) を示す。

図 4 及び図 5 は実施例の装置を示す。

図 6 は比較例の液循環経路を示す。

図 7 は稼働月数に伴うエッチング液の硫酸濃度の変化を示す。

図 8 は稼働月数に伴うエッチング速度 (エッチレート) の変化を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明す

る。

図 1 は本発明のシステム全体の構成を液の循環経路を基準として示したものである。各物質の流れは管理された中で連続的に行なわれる。

まず、エッチング工程より出た廃液と、銅を選択的かつ効率よく抽出できる抽出溶媒とを、ミキサー・セトラー (MS-1) に一定流量比を保ちながら添加し、ミキサー部分で攪拌混合後、セトラー部分で混合液を低速で移送する間に銅濃度を下げた再生エッチング液と、銅を含んだ抽出溶液に分離する。銅を選択的に抽出できる抽出溶媒としては、 β -ジケトン系、オキシム系等の溶媒試薬に例えば沸点 200℃程度のケロシンから成る希釈溶液とを含んだものを使用するのが好適である。

図 2 はここで使用するミキサーセトラー (MS-1) を写したものである。ミキサー部分 M において、攪拌混合された混合液はフィルタ 31 を通過して分離槽であるセトラー部分 S へ流入する。セトラー部分 S には出口に近づく程径の小さくなった多数の穴を有する隔壁 32 が所定間隔おきに複数配列されている。確認試験の結果、このような隔壁 32 を通過させることにより、分離している細かな抽出溶媒の粒子どうしが衝突して短時間に分離されることが確認された。このセトラー部分 S では分離により下側に銅濃度を下げたエッチング再生液の層が、上側に銅を含んだ抽出溶媒の層が出来、出口側でそれぞれ回収される。

銅の抽出を終了した再生エッチング液は、油吸着材を通過させることにより微量残留した抽出溶液を回収除去した後再びエッチング工程に戻し、エッチングに使用される。

他方銅を含んだ抽出後の溶媒は、MS-2 に移送される。抽出後の銅を含んだ抽出溶媒の MS-2 への移送量に対し、一定量の比率

の硫酸水溶液（硫酸・硫酸銅水溶液）をMS-2へ供給し、両者をミキサー部分で混合の後、ミキサーと連続するセトラ部分で低速で移送中に分離される。

硫酸中に硫酸銅の形で溶け込んだ銅は、硫酸-硫酸銅水溶液の形で油吸着材を通過させ抽出溶媒の持ち出し分を除去後、電解槽に移送され、電気分解により金属銅として有価物の形で回収される。金属銅の回収された希硫酸（濃度10～15%の硫酸銅として銅が残っている）は再度MS-2において使用される。

再生されたエッチング液と、逆抽出に使用した硫酸・硫酸銅水溶液はいずれも油吸着材を通過後にエッチングと電気分解の工程に移行しているが、エッチング液に抽出溶媒が多く混入するとエッチング速度の低下が起き、電気分解の電析槽に抽出溶媒が混入すると電極の不導体化が起これば電解が進まなくなる弊害が起これる。

これを事前に防ぐために活性炭を使用して抽出溶媒の混入を防ぐことも出来るが、活性炭は非常に高価なうえ吸着量が本目的にとっては低く、また吸着速度も遅いため、油吸着剤のほうが優れている。あるいは、油水分離膜を通過させてもよい。当然のことながら、予め油吸着材で混入した抽出溶媒を除去しておき、その後活性炭濾過を行なうことでより確実に、活性炭の負荷を減らしながら操業することも可能である。

ちなみに確認試験では、川崎三興化成（株）製の油吸着材オイロック100のみの使用にても良好な抽出溶媒の除去結果が得られた。

銅の除去された抽出溶媒は、MS-3に移送される。

このMS-3による抽出溶媒の洗浄工程がこのシステムを長期にわたって安定して作動させるうえで非常に重要な工程で、水、温水、望ましくは希塩酸、また必要に応じてエッチャント組成物を所定量溶解した水溶液にて洗浄される。この工程により溶媒中に取り込まれ

た硫酸根はきれいに洗浄され元の抽出溶媒に完全に復元することができる。

また、この洗浄工程は抽出溶媒が平面または立体的な構造の表面を流れているところに水を噴霧することにより行なっても良く、設置面積を少なくすることができ、有利となる。

図 3 は逆抽出を行うミキサーセトラー (MS-2) とこのような水噴霧式の洗浄装置 (MS-3) を示したものである。MS-2 においては、上記のようにミキサー部分 M で抽出溶媒と希硫酸 (硫酸-硫酸銅水溶液) が攪拌混合され、MS-1 と同様、混合物はフィルタ 41 を通過して分離槽であるセトラー部分 S に流入する。セトラー部分 S は MS-1 と同様に出口に近づく程径の小さくなった多数の穴を有する隔壁 42 が所定間隔おきに複数配列され、分離が促進される。セトラー部分 S では分離により下側に硫酸-硫酸銅水溶液の層が、上側に抽出溶媒の層が出来、出口 43 において溢流した抽出溶媒が MS-3 のミキサー部分である傾斜面 44 を通過する間に上方から洗浄水が噴霧され抽出溶媒と混合される。

MS-3 の分離槽であるセトラー部分にも前述と同様の出口側に近いほど径が小さくなった穴を有する隔壁 46 が複数配列されている。下層の洗浄水はポンプ 47 により汲み上げられ再度洗浄水として使用され、元の状態に復元された上層の抽出溶媒は、回収され、再び MS-1 での銅の抽出に使用される。

図 4 及び図 5 は本発明によるエッチング廃液の再利用方法を用いた装置の実施例を示す。1 は再生エッチング液貯槽であり、再生エッチング液は、一担、再生液中間タンク 14 に貯溜されて、エッチング槽 E に適用される。エッチング処理後の廃液は廃液中間タンク 15 (一部は建浴液保管タンク 16) を経てエッチング廃液貯槽 3 に貯溜される。

エッチング廃液は、一担、廃液中間槽 5 に貯溜され、エッチャント抽出再生槽 6 (MS-1) において前述のように混合・分離される。分離された再生エッチング液は再生エッチャント回収槽 7 に一担貯溜された後再生エッチング液貯槽 1 に戻される。

抽出溶媒は回収槽 8 に一担貯溜された後逆抽出槽 9 (MS-2) において、前述のように混合・分離が行なわれ、逆抽出された溶媒は回収槽 10 にて回収され、更に抽出溶媒洗浄槽 11 において洗浄が行なわれる。回収された洗浄水は循環槽 12 を経て再使用される。洗浄済の抽出溶媒は回収槽 13 に一担貯溜された後エッチャント抽出再生槽 6 (MS-1) において再利用される。

逆抽出槽 9 (MA-2) において分離された硫酸・硫酸銅水溶液は油吸着剤 19 を経て電析槽 20, 21 に送られ、整流器 24, 25 により電圧調整されて電解が行なわれ、金属銅が回収される。電析槽 20, 21 から戻された水溶液は電析槽中継タンク 18 を経て逆抽出槽 9 (MS-2) にて再使用される。

アンモニア水貯槽 2 にはアンモニア水を含むエッチング新液が貯溜されており、必要に応じアンモニア水中間タンク 17 を経てエッチング槽 E に補給され、あるいは新液調合槽 4 を経て再生エッチング液貯槽 1 に補給される。

これらの液の流れはすべてポンプ P により制御され、連続的かつ自動的に行なわれる。

本発明の確認試験として、図 4 及び図 5 に示す、実働中の抽出再生装置を用いて試験を行った。表 1 にその結果を示す。

表 1

抽出溶液洗浄工程の有無によるエッチングの連続稼動可能な期間

項 目	エッチング液交換に 至るまでの期間
洗浄工程なし	3 か月
抽出後の洗浄のみ実施（比較例）	3 か月
逆抽出後の洗浄のみ実施（実施例）	1 年経過後全く異常なし

この確認試験において、「洗浄工程なし」とは、図 1 の破線で示すように、MS-2 において逆抽出した抽出溶媒を MS-3 で洗浄せずに MS-1 にて再使用する場合である。また、「抽出後の洗浄のみ実施」とは、図 6 において比較例として示すように、MS-1 において抽出を行なった後、抽出溶媒を洗浄し、その後逆抽出を行う場合である。

洗浄工程のない場合、またエッチング液よりの銅の抽出後のみに洗浄した場合では、いずれも 3 か月と短い期間の内にエッチング速度の低下、精度の低下が起こり高価なエッチング液の全量交換に至っている。

そこで組成中で何が変化しているかを調査した結果、図 7 に示すように、逆抽出時の硫酸が抽出溶媒を経由してエッチング液に移送していることが分かった。

即ち、図 7 から分かる様に洗浄工程を使用しない場合は、使用日数と共に硫酸濃度が上昇しており、逆抽出に使用された硫酸のエッチング液への持込みが確認された。

また、再生エッチング液中に硫酸根が持ち込まれることにより、図 8 に示すように、使用日数と共にエッチング速度（エッチレイト）が低下してくる。

本発明の実施例のように、逆抽出後に洗浄工程を導入することでエッチング液に硫酸根が混入しないために、図7のように、硫酸濃度は上昇しておらず、また図8のように、エッチング速度（エッチレイト）が低下していないため、連続して安定したエッチングと溶媒抽出による再生を繰り返すことができるようになった。

なお、これらの確認試験において、エッチング液の持ち出し量を補充するために、エッチング新液を適宜補給した。

以上、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の精神ないし範囲内において種々の形態、変形、修正等が可能であることに留意すべきである。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、逆抽出時に抽出溶媒に混入してくる硫酸根を、逆抽出後に洗浄することにより除去しているので、エッチング液への硫酸根の持ち込みがなく、従って長期にわたって安定してエッチング液を使用することが出来る。

請 求 の 範 囲

1. アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することにより、再生エッチング液として再利用する方法において、

(a) 廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後、銅を含んだ抽出溶液と銅濃度を下げた再生液とに分離し、該銅濃度を下げた再生液をエッチングの再利用に供する工程と、

(b) 廃液より抽出した銅を含んだ抽出溶媒を、銅濃度及び硫酸濃度をある一定の範囲に調製した硫酸－硫酸銅水溶液と攪拌混合した後分離して、抽出溶媒中の銅を該硫酸－硫酸銅水溶液に移行させる逆抽出工程と、

(c) 逆抽出を行った後の抽出溶媒から硫酸を除去するべく、水、温水、又は希塩酸等の洗浄液を用いて該逆抽出後の抽出溶媒を洗浄する工程と、

(d) 洗浄を終了した抽出溶媒を再度、エッチング廃液の抽出再生に利用する工程と、

(e) 逆抽出により銅濃度の上昇した硫酸－硫酸銅水溶液を、電解を行って金属銅として回収する工程と、

を含んでなることを特徴とするエッチング廃液の再利用方法。

2. 抽出溶媒により再生されたエッチング液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させることを特徴とする請求項1に記載のエッチング廃液の再利用方法。

3. 逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該水溶液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過さ



せた後に電解槽にて金属銅として回収されることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング廃液の再利用方法。

4. 逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該水溶液への持ち出し分を除去するために、油吸着材を設置した中間槽を經由して電解槽に循環され、該電解槽内で金属銅として回収されることを特徴とする請求項 3 に記載のエッチング廃液の再利用方法。

5. エッチング廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後分離させる工程で、分離を確実にかつ短時間で終了させるために、該混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング廃液の再利用方法。

