電子機器・部品における資源リサイクルと環境

木 村 純*

* 日本電気株式会社 資源環境技術研究所

Development of Recycling Technology of Wastes for Electronic Products and Components

Jun Kimura*

* Resources & Environment Protection Research Laboratories, NEC Corporation

One is a material recycling technology for thermosetting plastics composites such as printed wired boards (PWBs) and molding resins for IC packages, which are the main industrial plastics wastes for electronic components and used to be difficult to recycle.

The other is a novel technology for the treatment of fluorine waste water in order to reduce sludge volume. This technology utilizes the dependence of the solubility and fluorine adsorption characteristics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel on pH, and $\text{Al}(\text{OH})_3$ is used repeatedly as fluorine adsorber.

Key word : recycling technology for thermosetting plastics, recycly of printed wired board (PWB), treatment of fluorine waste water

1. ま え が き

近年、電子機器の生産に伴う廃棄物が社会問題化しつつある。現在では、これらの大部分は埋め立て処分されているため今後、安全な処分方法が大きな課題となりつつあるが、むしろ発生現場での廃棄物の根本的な削減が急務であると考え。本稿では、このような問題意識より当社で開発した環境技術の例として、プリント基板(PWB)と半導体モールド樹脂のリサイクル技術と、フッ素の高度処理と汚泥を大幅に削減する技術について紹介する。

電子機器の多くには部品を実装したプリント基板が使用されているが、粉碎が困難なガラス繊維で強化されているものが主体であり、更に熱硬化性樹脂が使用されているため加熱しても再溶融せず、また難燃剤が添加されているため燃焼もさせにくい。このためプリント基板の再資源化はハウジングに使用されている熱可塑性樹脂に比較して、困難とされてきた。反面、銅パターンや金ワイヤーなどの有価金属が使用されているため、効率の良いリサイクル技術の開発が期待されている。

一方で、フッ素は古くから金属精錬や窯業などの工業

的に有用な物質として利用されてきた。また特に近年は化学工業や電子産業で大量に使用されるようになっており、年間に生産されているフッ素は20~30万トンに達すると見積もられている。微量のフッ素は虫歯の予防に効果のあることが認められているが、飲料水中のフッ素濃度が1 mg/lを越えると歯に影響が現れ始め、生活環境を損なう恐れのある物質として規制対象になっている。フッ素は、水質汚濁防止法によってその排出基準が15 mg/l以下に定められており、また地方自治体によっては更に厳しい上乗せ基準が設けられている¹⁾。

2. プリント基板のリサイクル技術

2.1 プリント基板リサイクル技術の現状

プリント基板は処理性が困難な反面種々の有価物を含むため、資源回収の観点から興味深い対象であり、様々なリサイクルの試みがなされてきた。以下に、代表的なものを紹介する。

物理的な分離・回収の例としては、粉碎・分級・磁気分離・静電分離の工程を組み合わせ、プリント基板から有価物を分離する研究がなされている²⁾。この場合は金属成分を回収することが主目的であり、部品を実装した基板をそのまま粉碎して、粉碎粒度別に各種金属の存在率が調査されている。

* 〒216 川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (4-1-1, Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki, Kanagawa, 216 Japan)

図1 プリント基板（PWB）のリサイクルプロセス

これに対して、樹脂分を熱分解または燃焼させて、残留物から金属を回収する試みがある。部品実装基板を熱分解した際の熱分解挙動と、残留物中の各種金属の存在形態が調査されており³⁾、また基板中の樹脂成分を還元雰囲気中で熱分解して炭化させた後、ふるい分けして銅を回収する方法も報告されている⁴⁾。

また、化学的方法と物理的方法を組み合わせた例としては、基板表面を酸でエッチングして表面の回路の銅を回収した後、残留した基板を粉碎して各種のプラスチックの充填材に利用する研究がある⁵⁾。

2.2 PWB 成形残の再資源化技術

我々は、コストや環境負荷への配慮から、物理的な分離・回収方法が実用的にはもっとも適していると考え、プリント基板製造時に発生する成形残（枠材）を対象として、粉碎、分離によるこれからの銅とガラス繊維・樹脂粉の用途開発を行ってきた。

対象は現在の主流である5～6層の基板の成形工程で発生する枠材であり、ガラス繊維が約70 wt%，硬化したエポキシ樹脂が約30 wt%，これに回路の銅が数 wt%含有されたものである。

我々は、これを微粉碎した後、銅リッチ粉とガラス繊維・樹脂粉に分離することを検討した。粉碎方法に関して、様々な粉碎機構を有する粉碎器をテストした結果、1段で微粉碎化すると、粉碎器への負荷が大きすぎるため故障が起こりやすくなり、更に粉碎機の摩耗も著しいことが判明した。これに対して、図1に示すように、粗粉碎と微粉碎を組み合わせた多段階の粉碎工程で、しかも各工程で最適な粉碎機構を選択すると、粉碎機の摩耗も少なく効率的に微粉碎が出来ることが分かった⁶⁾。また、銅の分離回収に対しては、プリント基板に最適な粉碎粒径の範囲があることを発見した。すなわち平均粒径で100～300 μm の範囲で粉碎すると、銅はガラス繊維

図2 プリント基板微粉碎物

や熱硬化性樹脂に比較して大きな球状に凝集して粉碎される傾向のあることが分かった。図2に粉碎物のSEM写真を、図3に構成成分別の粒度分布を示す⁷⁾。プリント基板の成形残をこの範囲で粉碎して比重分離すると、銅を回収率90%以上で銅リッチ粉として回収することが出来る。さらに比重分離に静電分離を組み合わせると、回収した銅リッチ粉中の銅の含有率は80%以上にすることが出来る。このように高い含有率で銅を含有する粉体は、銅の精錬メーカーへの売却が十分可能である。

回収したガラス繊維・樹脂粉の用途として、各種樹脂製品の充填材としての特性を調査した。まずペイントや接着剤に使用されているエポキシ樹脂組成物の充填材とした場合の強度、熱膨張率、及び粘度を測定し、従来の充填材である炭酸カルシウムやタルクと比較した（表

図3 PWB 粉砕物（同左）の構成成分の粒度分布

1)。その結果、強度や耐熱膨張性は従来の充填材より優れていることが判明した。また粘度は炭酸カルシウム添加時より高く、タルク並となっているが、特に塗工材用途では液ダレ防止などの塗工性改良に役立つと考えられる⁶⁾。その他、ポリマーモルタル、ゴム、アスファルトなどへの利用を検討しているが、いずれも添加量に留意すれば、従来の充填材並もしくはそれ以上の特性を示すことが確認されている。実用化に際しては、ユーザー側のリサイクル品に対する理解とコストが最大の課題であるが、タルクなどの中級の充填材に近い価格で取引されれば採算が合うため、このような用途を中心に開発を進める予定である。

2.3 実装基板の再資源化技術

実装基板において有価物は遍在している。すなわち、実装基板には銅、ガラス繊維が実装部品には金、鉄、シリカなどが含有されている。このため、実装基板全体を一括して粉砕するよりも、むしろ基板本体と部品類に分離してから、それぞれ再資源化の方が効率的であると

図4 実装基板の再資源化フロー

考え、これを検討した。図4に、実装基板の再資源化フローを示す。まず実装基板から部品類を解体・回収する。部品が解体された基板には、上述したPWB成形残の再資源化技術を応用する。なお、回収した部品類は金などの有価物金属を含有するため現状では売却が可能である。

実装基板からの部品の効率的な解体方法を検討している。実装基板を赤外線（IR）リフロー装置を用いて、はんだの熔融温度以上で所定時間加熱した後、高さ1mの位置から基板を自由落下させることにより基板に衝撃力を加え、更に、ステンレス製板で基板表面を掃引することにより剪断力を加えた。その結果、表面実装部品（SMD）だけでなく、スルーホール部品（THD）に関しても、基板から容易に解体できることが判明した。更に、大部分のはんだが、この部品解体時に回収できることが分かった。なお、この方法では特に最近のSMD中心の表面実装基板には有効であるが、ねじ止め部品やクリンチ部品の多い旧型の基板については更に検討を要する。以上の知見を基に、現在、部品解体装置を試作中で

表1 回収ガラス繊維、樹脂粉を充填したエポキシ樹脂組成物の特性

充填材種類	平均粒径 [μm]	樹脂系+充填材	硬化物			
		粘度 [Pa・s]	引張り強さ [kgf/cm ²]	曲げ強さ [kgf/cm ²]	衝撃強さ [kgf・cm/cm ²]	線膨張係数* [×10 ⁻⁵ /°C]
重質炭酸カルシウム	9.2	7.2	336	610	2.37	—
	2.6	25.8	477	661	2.45	14
タルク	11	69.2	280	577	2.50	9.5
ガラス繊維・樹脂粉	55	73.0	505	812	2.95	—
	44	75.2	622	888	3.04	—
	20	66.2	628	878	3.15	—
	13	63.2	589	965	3.60	5.0

注) *昇温条件：室温→200℃

表2 モールド樹脂リサイクル品の諸物性
(低応力モールド樹脂 B の硬化体を汎用モールド樹脂 A にリサイクル)

物 性		汎用モールド樹脂 A	リサイクル品* B の硬化体を25%添加
成形性	フロー (cm)	6.9	6.1
	硬度 (H ⁺ コール)	7.4	6.2
	バリ (mm)	0.6	2.3
耐湿性	P.C.T 200H	0/10	0/10
	不良率 520H	1/10	0/10
熱衝撃性	150°C 100サイクル	3/10	0/10
	～-60°C 150サイクル	5/10	0/10
	不良率 200サイクル	8/10	0/10

*樹脂の低粘度化、球状シリカの一部使用、B の硬化体の熱処理実施

ある。

部品が解体された実装基板を PWB 成形残と同様の方法で粉碎・分離した。その結果、銅と、ガラス繊維・樹脂粉とに分離でき、これまでに開発した PWB 成形残の再資源化技術が、実装基板に対しても応用可能であることが分かった。銅は、銅を 82 wt% 含有した銅リッチ粉として 90 wt% の回収率を達成した。今後は、ガラス繊維・樹脂粉から更に銅及びはんだを除去することを検討する。なお、はんだに関しては部品解体時にその大部分が回収できるので、基板の粉碎前に除去することも考えている。

2.4 モールド樹脂の再資源化

IC パッケージに使用されているモールド樹脂の硬化体廃棄物を微粉碎し、再利用することを検討している。ここで対象としたモールド樹脂は、汎用 IC の封止に使用されている汎用タイプの樹脂（汎用モールド樹脂）と、LSI の封止に使用されている低応力タイプの樹脂（低応力モールド樹脂）である。汎用モールド樹脂は、エポキシ樹脂、硬化剤のフェノール樹脂、充填材のシリカ（70 wt%）、添加剤（難燃剤、顔料など）からなる組成物であり、低応力モールド樹脂は、上記組成に低応力剤のシリコン樹脂を 2 wt% 程度添加したものである。

まず、モールド樹脂の硬化体粉碎物を元のモールド樹脂にリサイクルすることを検討した。汎用モールド樹脂の硬化体粉碎物を元の汎用モールド樹脂に添加すると、成形時の流動性や IC パッケージの耐湿信頼性、耐熱衝撃性が低下した。これに対して、低応力モールド樹脂の硬化体粉碎物を汎用モールド樹脂に添加すると、リサイクル品の耐湿信頼性や耐熱信頼性は元の汎用モールド樹脂よりも向上することが判明した。更に、低粘度のエポキシ樹脂と球状シリカのリサイクル品への添加、及び、低応力モールド樹脂硬化体の加熱処理によって流動性を大幅に改善でき、リサイクル率 25% を達成することが出来た^{8), 9)}。以上から、モールド樹脂の硬化体粉碎物を

表3 モールド樹脂硬化体粉碎物の化粧材としての利用

物性	単位	ブランク アクリル樹脂 水酸化アルミ 65wt%	硬化体粉碎物 <1mm 10wt%	→ 20wt%	→ <5mm 10wt%
曲げ強度	kgf/mm ²	5.5	4.5	4.3	3.6
衝撃強度	kgf・cm/cm	1.5	1.6	1.7	1.6
引張り強度	kgf/mm ²	2.7	2.9	2.9	2.3
伸び	%	0.7	0.8	0.8	0.7
熱変形温度	℃	94	93	93	93
表面硬度	H	6	7	8	7

元のモールド樹脂にリサイクルすることが技術的に可能であることが示されたが、実用化に際しては品質保証や回収ルートの確保などの課題が残されている。

次に、モールド樹脂の硬化体粉碎物をアクリル樹脂系建材（アクリル樹脂 35 wt%，アルミナ 65 wt%）に添加して化粧剤として再利用することを試みた⁸⁾。モールド樹脂はカーボンブラックで黒色に着色されているため、この粉碎物を添加すると御影石調の外観が得られた。更に、この粉碎物はアクリル樹脂との接着性が良いため、加工時にも粉碎物が脱離しにくく、加工安定性も良好であった。表2に機械的強度、耐熱性を表面硬度を表3に示す。機械的強度は、今回のテスト範囲では、通常の建材としては良好な範囲内にあった。また、熱変形温度の低下はなく、耐熱性への影響は観察されなかった。更に、成形体の表面強度が向上するため、傷が付きにくくなるという、予想以上の結果も得られた。これはモールド樹脂の硬化体粉碎物中の硬いシリカに起因するものと考えられる。以上の結果より、モールド樹脂の廃棄物は、建材の化粧材として利用できることが分かった。

その他、モールド樹脂の硬化体粉碎物を樹脂系構造材の充填材として利用することを検討したが、成形体の機械的強度などの特性は、構造材として十分利用可能であることが示された。

2.5 今後の展開

我々は、PWB 成形残の再資源化に関して、粉碎・分離回収・再利用技術を開発した。一般にリサイクルを実用化する際の最大の障害はコストである。今回のケースでは回収したガラス繊維・樹脂粉が、タルクなどの中級の充填材に近い価格で取引できれば採算性のあることも示され、今後はこのような用途を優先して開発を進めていく予定である。

実装基板の再資源化に関しては、熱+外力を用いれば部品類が基板から容易に解体でき、部品が解体された基板に対しては、成形残の再資源化技術が応用できることが分かった。なお、実装基板の場合、解体した部品が有

価売却できること、及び、成形残に比べて基板中の銅の含有率が20～30 wt%とかなり高いことを考慮すると、成形残よりも採算性は高いと考えられる。今後は、部品解体技術の確立、銅及びはんだの除去・回収効率の向上を進めていく予定である。

モールド樹脂に関しては、粉碎物の再利用技術に関して、種々のアプローチを展開中である。以上の結果から、電子部品用プラスチックにおける熱硬化性樹脂複合材料に関して、物理的な粉碎・分離回収・再利用技術によるマテリアル・リサイクルが実用化の領域に入りつつある段階であると考えている。

3. フッ素の高度処理技術の開発

3.1 各種フッ素廃水処理技術とその特徴

3.1.1 カルシウム処理法

フッ素排水の基本的な処理技術として、カルシウム処理法が古くから今日に至るまで広く用いられている。これはフッ素排水に消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) あるいは塩化カルシウム (CaCl_2) などのカルシウム塩を添加し、排水中のフッ素を

の反応式に従って生成する難溶性のフッ化カルシウムとして固定化する技術で、フッ素濃度の高い排水対しては極めて有効な処理方法である。なお、ここで生成するフッ化カルシウムは非常に細かい粒子液中に分散しやすく、固液分離のためには通常ポリ塩化アルミニウム (PAC) や硫酸アルミニウム (硫酸バンド) などの凝集剤を必要とする。

現在、フッ素濃度 100 mg/l 以上の排水の処理にはほとんどこの方法が何らかの形で使用されている。しかしながらこの方法は、フッ化カルシウムの溶解度から達成できる処理濃度は理想的な条件でも 8 mg/l が限界であるが、共存物質などの影響もあり、現実にはフッ素濃度を 20～30 mg/l まで処理するのが限界であろう。

3.1.2 フッ素の高度処理

フッ素の高度処理としてはアルミ系などの凝集剤を使用する方法と、フッ素吸着性樹脂を使用する方法があるが、後者では厳密な樹脂の管理が必要でコスト的にも負担が大である。ここではより一般的で今回我々が開発した方法との関連で凝集剤を使用した方法に関して紹介する。

フッ素濃度が数十 mg/l のやや低濃度の排水を数 mg/l 以下の低濃度まで処理するのに現在最も一般的に行われているのはアルミニウム塩による凝集沈殿法であり、フッ素含有排水に PAC や硫酸バンドなどの可溶性アルミニウム塩からなる凝集剤を添加し、

図5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解度の pH 依存性

図6 $\text{Al}(\text{OH})_3$ によるフッ素処理の pH 依存性

図7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ によるフッ素処理特性

の反応式に従って生成する、ゲル状の水酸化アルミニウムの凝集沈殿に排水中のフッ素が吸着することを利用して共沈させることにより、排水中のフッ素を十分低濃度まで処理する。図5, 6に示すように水酸化アルミニウムは酸性側ではアルミイオンとして、アルカリ側ではアルミン酸イオンとして溶解するため、処理は中性あるいはわずかに酸性側で行うのが適当である。

図7に硫酸バンドによる中和によって生成した水酸化アルミニウムによるフッ素排水の処理特性の例を示す。この技術では、凝集剤の添加量が多いほど処理液中の

フッ素濃度は低くなるが、これに並行して凝集沈殿汚泥の発生量も増大し、その処分が問題となる。

なお、アルミニウム塩による凝集沈殿法と同様の効果はマグネシウム塩や鉄塩においても認められる。これらの金属塩はアルカリ性で水酸化物の沈殿を生成するので、処理水中の pH は高くなり硬度も上昇する。マグネシウム塩の場合、pH10 以上のアルカリ下で

の式に従って生成する水酸化マグネシウムにフッ素が吸着し共沈するもので、原水中にマグネシウムを含有する石炭火力排煙脱硫排水などに適する。

また、吸着を利用するのではなく化学的な処理法としてフッ素排水にリン酸塩およびカルシウム塩を添加し、アルカリ下で

の反応式に従って生成する難溶性のフッ素リン灰石として、排水中のフッ素を固定する方法もある。ここで生成するフッ素化リン灰石はフッ素化フッ化カルシウムの場合と同様に非常に細かい粒子で、固液分離のためには適当な凝集剤を必要とする。フッ素化リン灰石の溶解度はフッ素として 0.1 mg/l 程度であり、排水中のフッ素濃度を十分低濃度まで処理可能である¹⁾。しかしながらこの方法では、処理液中にリン酸イオンが多量に含まれるため、実際に採用されるのは原水中にリン酸が多量に含有されている場合に限られる。

なお、これら凝集沈殿法の問題点は、処理に伴い膨大な汚泥の発生が不可避なことである。例えば、アルミニウム塩による凝集沈殿法の場合、実際の高濃度処理に要するアルミニウムの量は処理するフッ素の数十倍から数百倍に達し、最終的に生成する凝集沈殿汚泥、すなわちフッ素を吸着したゲル状の水酸化アルミニウムは脱水性が悪く多量の水分を含むためさらに体積・重量を増加させる。

上述したようにアルミニウム塩による凝集沈殿法は、高度処理技術としてもっとも広く普及している技術であるが、埋立処分場の不足や、これに関連した廃棄コストの高騰に対しては、有効とは言えない。

3.2 アルミニウムの循環再利用による新処理技術

最近、我々は汚泥発生量の低減に著しい効果のある処理技術として、ゲル状の水酸化アルミニウムをフッ素吸着剤として繰り返し使用する技術を開発した¹⁰⁾。この技術は図 5、6 にも示した水酸化アルミニウムの溶解度及びフッ素吸着性の pH 依存性を積極的に利用するものである。このプロセスを図 8 に示す。まず中性でフッ素を吸着させた水酸化アルミニウムのスラリーに pH 8~9 で Ca^{2+} を添加すると、やや吸着性の低下したフッ素はフッ化カルシウムを生成し脱着することが出来る。続い

図 8 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 循環使用によるフッ素処理システム

図 9 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 循環システムによるフッ素処理特性

て pH をさらに上げ 11 以上とすると、水酸化アルミニウムはアルミン酸イオンとして完全に溶解し、フッ化カルシウムのみを濾過分離することが出来る。一方、アルミン酸イオンを含有する濾液は pH 7 に調整することにより水酸化アルミニウムが再生し、これをフッ素吸着剤として系外に排出することなく何度でも使用することが出来る。

図 9 にこのシステムによるフッ素系排水の処理特性を示す。水酸化アルミニウムの使用量は、1 回目の処理で Al イオンとして 400 mg/l となるように添加し、あとは新規に追加することなく繰り返し使用している。この図より水酸化アルミニウムは 10 回以上使用してもフッ素の吸着能力に劣化は見られず、処理液濃度 2~3 mg/l で安定しているのが分かる。処理に伴って発生する汚泥は従来の凝集沈殿法と比較して約 1/30 に低減できる。

このシステムはフッ素処理メカニズム自体は基本的に従来の凝集沈殿法と同じであり、水酸化アルミニウム再生設備を付加すれば、従来の実績ある設備をそのまま、同様の条件で運転することが可能であり幅広い応用が期待される。

3.3 今後の展望

以上、従来の方法との比較で我々の開発したフッ素排水処理技術の特徴について述べてきた。現在フッ素は工業的に様々な分野で利用されており、排水中のフッ素濃度やフッ素以外の共存物質の組成も工場によって大きく異なる。今回開発した方法の普及に関し、更に種々の条

件を詰めていく予定である。

4. ま と め

今後も、ここで紹介した再資源化、汚泥削減技術の詰めと水平展開を実施していく予定である。また、これから得られた知見を元に、再資源化や汚泥削減などの動きと製品設計や薬品使用量の削減などの源流志向の考え方を融合させたりサイクル設計技術に向けて総合的な開発を推進する意向である。

(1995年7月17日受理)

参 考 文 献

- 1) 勝浦英樹, 藤井正博, 井上 卓: PPM, **24** [10] 64 (1992).
- 2) 加藤 茂, 六川暢了, 坂本 宏: 資源, **4** [1] 583 (1992).
- 3) 六川暢了, 田中幹也, 坂本 宏: 資源と環境, **1** [3] 209 (1992).
- 4) 特願平 2-88275 号公報
- 5) L. K. Rosett, Ken Rosett: Plastics Compounding, November/December, p.47(1983).
- 6) 横山貞彦, 位地正年, 高尾善卿, 三海幸子, 松浦伸之: 第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p.165 (1994).
- 7) 位地正年, 横山貞彦, 中原良文: NEC 技報, **46** [9] 55 (1993).
- 8) S. Yokoyama, M. Iji: 1995 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment. p.132 (1995).
- 9) 位地正年: 環境科学会 1993 年会講演要旨集, p. 128 (1993).
- 10) 豊田 新: NEC 技報, **46** [9] 23 (1993).