エッチング液の再生および廃液処理

Recovering and After-treatment of the Used Echant

塩化第二銅系エッチング液の再生方法, 並びに銅エッチング用の塩化第二鉄・塩化第二銅・過硫酸系の各液, 半導体 (Si) エッチング用のフッ酸混液, 樹脂エッチング用の重クロム酸系混液の各廃液および廃ガス処理方法を述べる。

川 田 淳一郎*

Junichiro Kawada

1. ま え が き

工業材料は, その基幹工業の名称を接頭語として, 「何々」工業材料と呼称している。もちろん, その基幹工業の種類によって, 一般的には機械, 造船, 車輛のような重工業ほど使用材料の種類が比較的少なく, その使用量が多く, 軽工業になるにしたがい使用材料の種類が多く, 単位当りの使用量が少ないのが特徴といえよう。そして合成工業をのぞいたいずれの工業材料について, 殆んどの場合なんらかの表面処理を行なっているのが普通である。

素材の酸洗い, アルカリ洗いなどすべて広義のエッチングであるが, 本稿では, 特にエッチング技術を使用して特定の目的のために素材の表面をマクロ的にエッチング変形加工する場合に副生する廃液をとりあげた。しかし, 筆者が電子工業に籍を置いたためどうしてもその関連となってしまうのであるが, 素材が同じなら素材の形状が異なるだけで, 処理液, 廃液は大同小異である。その意味から参

考としていただければ。

また, エッチングは従来より化学的方法, 電気化学的方法が主なものであったが, 最近では物理的なドライ方式エッチングが実用化されている。特に, 電子工業では半導体部品, その他の電子部品のエッチングに電子ビーム, イオンビームおよびガスエッチングなどが実用化されている。本稿では, なんらかの処理対策を行なう必要のある化学方式の場合のエッチング対策を取り上げることにした。

2. エッチング液の再生

各種工業材料について, 合目的なエッチング処理を行なうわけであるが, その素材をエッチングしやすいような化学薬品が使用され, 特有な化学反応を応用するものである。

ところが化学反応は, 素材の表面状態, その加工歴, その組成, 温度, 作ってからの経時時間, 使用しはじめてからの経時変化などによって相当幅の広い変化を伴うのである。従って製品を一定の仕様, 一定の作業で

* 富士通(株)川崎工場, 固体部品開発部長, 工博
〒211 神奈川県川崎市中原区上小田中1015
☎044 (777) 1111

* Fujitsu Limited
1015, Kami-odanaka, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211

一定の管理範囲内に入れるために、エッチング液の再生使用は一般にはあまり行なわれていない。しかし省資源という意味から、再生利用できるエッチング液として塩化第二銅系エッチング液を取上げてみよう¹⁾。

塩化第二銅系エッチング液は、銅材のエッチング液として使用されるものである。このエッチング液は塩化第二銅 CuCl_2 のほかに HCl , NaCl および NH_4Cl などを含む 1~3 モル (135~405g/l) のいろいろな濃度のものである。銅エッチング液として用いられている。 CuCl_2 は FeCl_3 と異なり、容易に再生することができる。

まず、エッチング反応は次の(1)式のように行なわれる。

溶解しにくい Cu_2Cl_2 を溶解させるために、 HCl , NaCl および NH_4Cl を過剰に加えている。スプレー式エッチングでは空気中の酸素により、次の(2)式のように酸化され塩化第二銅が再生される。

H_2O_2 , Cl_2 で再生する場合に、 CuCl_2 を含む減力したエッチング液を貯槽に導入し、 H_2O および Cl_2 を別々のパイプより必要量を少量ずつ貯槽に導入し、(3)式の反応によって再生し HCl , NH_4Cl の適量調整をした後に賦活エッチング液として再使用する。

3. 各種エッチング廃液、廃ガスの処理

3-1 プリント配線板工場の廃液、廃ガス処理

(1) プリント配線板エッチング処理薬品

スルホールプリント配線板について、その製作工程とエッチング使用薬品を図1に示

す。

(2) エッチング廃液と廃ガス処理の実際

(イ) 水洗水と更新液の処置

廃液を他の廃液と混合させないで別系統として貯留槽へ排出する。この場合、注意することは、エッチングに使用した濃度の高い廃液(更新液)と、水洗廃水とを別系統で各貯槽に導入し貯留することである。

(ロ) パターンエッチング廃液の処理

プリント配線板のパターンエッチングでは、塩化第二鉄エッチング液、塩化第二銅エッチング液、過硫酸エッチング液などがある。いずれもエッチング液特性として、一長一短があるので実際に使用する場合、管理をシビアに行なうが、比較的取扱いが容易なため塩化第二鉄液が一般的に使用されている。本稿では、これら3種の廃液処理について述べることにする。

塩化第二鉄系および塩化第二銅系の場合では塩酸添加液として使用されており、アルカリで中性領域にもっていくことにより加水分解し、(4)式のように水酸化物として沈殿する。

この場合、沈殿を十分生成させるためには、

使用アルカリとして、 NaOH より消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用したほうが、フロックが重

(注) 使用薬品 (1)重クロム酸カリ、硫酸
(2)塩化第二鉄(又は塩化第二銅、過硫酸アンモニウムなど)

図1 プリント配線板の製造工程フローチャートと廃出薬品

く、沈降しやすいという利点があるが、後者の場合ではスラッジが多いという欠点がある。中和沈殿槽で沈降させた沈殿物をスラッジポンプで真空脱水ドラム、又はフィルタープレスに導入し、脱水してスラッジとし、一定量毎に所定の埋没場所に埋没するか煉瓦材料などとす。

過硫酸エッチング廃液では、液中にアンモニウムイオンが存在すると単なる中和法では銅イオンを分離除去できない場合がある²⁾。これはアンモニアと銅がアルカリ液中で、銅アンミン錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ を形成するからである。しかし銅アンミン錯イオンは、アンモニアが存在すればこれに当量の銅がすべて錯イオンとなるわけではなく、実際には相当過剰のアンモニアがないと錯イオンを形成しにくく、次の(5)式のような関係にある。

表1 pHと NH_3 、 NH_4^+ の生成割合

pH	NH_4^+	NH_3
7	100	0.57
8	100	5.7
8	100	5.7
10	100	570
11	100	5700

図2 pHと残存銅との関係

ここで注意すべきことは銅と錯体を作るアンモニアは NH_3 であり、 NH_4^+ ではないことである。 NH_3 と NH_4^+ は pH 条件によってその存在率が異なるので、アンモニアを含む廃水中の銅除去の場合には pH 値も留意事項の一つである。

アンモニアの電離定数は、次の(6)式によって示される。

$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{\text{NH}_3} = K \quad (6)$$

$$(K = 1.75 \times 10^{-5}, 18^\circ\text{C})$$

(6)式による pH 変化と NH_3 、 NH_4^+ の存在割合を表1に示す。また pH と残存銅との関係を示すと図2のようになるこの場合、pH:8前後で処理するとよい。

(4) エッチング廃ガス処理

エッチング工程では、反応ガスと共にエッチング液のミストを発生する。これらの廃ガスをエッチングプロセスの装置より捕集し、ダクトで集合し排出ガスの処理装置へ導入する。廃ガス処理は、一般には約5%のNaOH水溶液によるシャワー又は工業用水シャワーを使用する。この場合、中和液シャワーの段数とシャワー塔中のつめ物である塩ビ中空管又は多孔性質のサイズと量を最適状態に設定する必要がある。更にシャワー塔の上部で外

- ① 水酸化ナトリウム溶液貯槽(40%)
- ② 稀硫酸槽(精密中和用)
- ③ 廃ガス吸着用アルカリ溶液(NaOH 5%)

図3 廃ガス処理装置フロースキーム

気へ放出する直前にシャワーミスト除去器を取付けることも忘れてはならない。図3にガス処理塔のプロシート例を示す³⁾。

3-2 半導体工場の廃液，廃ガス処理

(1) 半導体エッチング処理薬品

半導体エッチングでは，化学エッチングと物理エッチングにわけられる。物理エッチングはさらにガスエッチング，イオンエッチングおよび電子式の電子ビームエッチング，スパッタリングなどがある。ここでは，化学エッチングについて述べることにする。

化学エッチングは化学薬品を使用し，それらの薬品と半導体材料との化学反応を応用するもので，大きく分類すると次のようになる。

化学エッチング	アルカリ性エッチング	$\begin{cases} \text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOH 系} \\ \text{KMnO}_4\text{-NaOH 系} \end{cases}$
	酸性エッチング	$\begin{cases} \text{HNO}_3\text{-HF 系} \\ \text{H}_2\text{O}_2\text{-HF 系} \end{cases}$

更に，これらのエッチング液はその使用目的によって種々の混合薬品として使用される。半導体材料としての種類は多種類におよぶが，現在最も多く使用されているのはシリコンであり，シリコンのエッチング処理液例を表2に示す⁴⁾。その他，半導体材料としてはゲルマニウム，ヒ素，アンチモン，セレン

などがある。

(2) エッチング廃液，廃ガス処理の実際

(i) フッ酸系混酸の廃液処理

フッ酸混酸系の代表的エッチング液であるCP-4の場合についてみると，Siが HNO_3 に酸化され SiO_2 となり， SiO_2 HF 酸に溶解する。すなわち(7)，(8)式のように考えられる。

この場合，酢酸は反応を安定化するための作用をするものである。

フッ酸系混酸廃液には可及的ヒ素，アンチモン，セレンその他の混入をさける。シリコン，又はゲルマニウムをエッチングした廃液と，水洗水を別系統の配管で別貯槽に導入し，一次処理槽に導入する際に水洗水と更新液とを20：1～30：1のレートで混合し，反応槽に注入する。このように被処理液の濃度変動を可及的少なくすることによって化学反応の安定化を実現することができ，公害成分の十分な除去および二次処理における精密中和も安定してできるようになる。

フッ素イオンを固定するために石灰乳を反応槽に注入し，難溶性のフッ化カルシウムと

表2 シリコン用代表的エッチング液

No.	名 称	エッチング液（容積比）							特 徴
		HNO ₃	HF	CH ₃ COOH	H ₂ O	I ₂	Br	その他	
1	51エッチ	5	1	—	—	—	—	—	光沢滑面
2	通研 311	3	1	1	—	—	—	—	光沢滑面
3	C P 4	5	3	3	—	—	0.06	—	光沢面
4	ヨードエッチB	4	1	4	—	0.5g/ 500cc	—	—	光沢滑面
5	ダッシュエッチ	3	1	12	—	—	—	—	エッチビット測定
6	ステインエッチ	0.5	100	—	—	—	—	—	P N接合測定用
7	シルバーグリコールエッチ	* A液 HNO ₃ ：HF：AgNO ₃ =40：1：1							結晶表面観察
		** B液 H ₂ O：プロピレングリコール=20：20							

(注) * AgNO₃を1mgとり、100ccの水に溶解したものを使用

** 使用直前にA液とB液を混合して使用、フタをするとビンの内圧が高くなり危険

して(9), (10), (11)式のように, 沈降分離するのが一般的である。

フッ化カルシウムの溶解度は16ppm(F^{-} として約8ppm)であり, 溶解度積 $K=4.9 \times 10^{-11}$ よりカルシウムを約10%多く加えれば8ppm以下にもなるはずであるが, 実際には10~20ppm程度のフッ素が残存してしまう。これは(9)式の反応速度, 若しくは反応生成したフッ化カルシウムの粒子が微細で沈降しやすい大きさに成長する時間が長いからである。

従って, この点からも先に述べたように反応槽への最適反応条件で廃液を導入する必要がある。更に完全を期するために, 活性アルミナや活性第三リン酸カルシウムに吸着分離するか, 溶存する F^{-} をイオン交換樹脂で完

全に除去する方法などがとられる。図4に, フッ酸系エッチング廃液の処理装置のプロチャートを示す。図5に CaF_2 生成に必要な $Ca(OH)_2$ の量と F^{-} の減少の関係を, 図6に CaF_2 沈殿に必要な pH 値との関係をグラフに示す。化学反応を十分進ませた後に凝集剤を添加しつつ沈殿槽に導入する。 CaF_2 のフロックを可及的大きく成長させるよう, 沈殿槽の滞留時間を十分にとる必要がある。上澄水をオーバーフローさせ, 硫酸で精密中和したのち, 工業用水に再利用, 又は放流する。

(d) エッチング廃ガスの処理

エッチング工程における排出ガスは, 先のプリント配線板と同じく, 反応の際, 発生する反応ガスとガスバブルと共に発生する混酸ミストである。この場合も排出ガス処理は先の図3のガス処理装置と同様でよい。但し, フッ酸ガス, ミストを含む排出ガス処理とプリント配線板のエッチング工程の排出ガス処理とを同一装置で処理するのをさけたほうが

図4 フッ酸系エッチング廃液処理のプロチャート

よい。このようにして、フッ酸を含む処理水は数パーセントのフッ酸含有状態になった時点を終点として、処理水をフッ酸系洗浄廃水槽へ導入し、廃水処理を行なう。

3-3 印刷活字のエッチング廃液の処理

シリンダー型の機械式印刷活字のエッチングでは、活字素材が鉄鋼であるため、活字エッチング液は、一般的には塩化第二鉄液が使用される。処理装置、方法はプリント配線板エッチングの場合と殆んど同様とみてよい。

3-4 プラスチックのエッチング廃液処理

一例として、高速プリンター用プラスチック活字の無電解銅めっきの前処理としてのエッチングが行なわれるが、これはめっき層の密着性を向上させるための表面粗化アンカー効果のために行なうもので、プラスチック上めっきの前処理と使用する重クロム酸系のエッチング液である。

従って廃液中には多量の6価クロムがあり、これを3価クロムに還元し、引続き水酸化物として沈殿処理するわけである。この場合、化学反応を一定に効率よく進めるため処理廃液の濃度を可及的最適濃度に一定とすることが重要である。従って6価クロムイオンの希薄な洗浄水と濃厚な更新液とを別々に貯留しておき、洗浄水と更新液を20:1~30:1の比で混合したものを第一次反応槽に送る

図5 CaF₂の生成に必要なCa(OH)₂の量

ようにする。このようにして、可及的に被処理水の濃度差を少なくすることによって、より完全な廃液処理をするように努力すべきである。含銅イオン重クロム酸は6価クロムイオンを生ずるため、重亜硫酸ナトリウムを使用して、(12式のように3価まで還元した後に中和槽に送入しなければならない。

(12式で処理された銅イオンと3価クロムイオンは引続き中和、水酸化物形成槽に導入され水酸化ナトリウム液を注入し、(13式のように水酸化物となり硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウムおよび高分子系凝集剤の添加によりフロックを形成させ沈殿除去される。

6価クロムイオンの還元において、フッ素イオンが妨害イオンとなるため、重クロム酸系廃液とフッ酸廃液との混入をさけ、6価クロムの完全処理をするよう心掛けねばならない。

処理液の組成上からどうしてもフッ酸混入のある場合は、フッ酸を水酸化カルシウム溶液でフッ化カルシウム沈殿としてフッ素イオンを分離した後に硫酸を加え、pH 3 以下に

図6 CaF₂沈殿にあたるpHの影響の例

調整して還元する必要がある。この場合ではORP（酸化，還元電位）計のガラス電極を腐食しないので連続的に酸化，還元電位を読み取り，自動的に還元剤の注入を行なうことができる。引続き3価クロムと銅イオンの沈殿除去が行なわれる。更に余剰アルカリを硫酸で精密中和して完全無害化した後に放流するか，再使用の系統に送水する。

3-5 メタルマスク類のエッチング

廃液処理

一般に使用されるメタルマスクおよび電子工業で使用されるICリードフレームは，まず素材的にステンレス，又はニッケルの薄板（厚さ50～100 μ m）を使用し，それをエッチングしてパターンマスク，又はICリードフレームを作る。ステンレス，又はニッケル薄板の場合では塩化第二鉄系エッチング液が使用できるので，エッチング廃液はプリント配線板の銅層のエッチング廃液と同様に処理することができる。

4. 水の再利用について

近年水不足が恒常化しており，これは年々大きな問題となってきた。エッチング液は，めっきの光沢剤のような有機物を含まない場合が殆んどである。エッチング反応の安定化のため有機酸，例えば酢酸，又はリン酸などを含む場合が多いが，これらは廃液処理

写真1 沈殿槽の一例

しやすく，一方において節水のため水の再利用を考えるとCODやBODについての考慮をせずにすむので，クローズド化しやすい。また廃液処理で特に注意すべきことは，せっかく金属水酸化物，又はカルシウム塩として沈殿物としても，沈殿槽からのオーバーフローとして沈殿物が流出してしまつては意味がない。

対策としては，沈殿槽の容量を十分にとり，しかもオーバーフロー水をさらにサンドフィルターを通してオーバーフローした微少フロックを完全にキャッチしてしまう必要がある。写真1と写真2にそれぞれ沈殿槽とサンドフィルターの外観を示す。

フィルターを通した処理水は工業用水として再利用するが，更にマイクロボラス形イオン交換樹脂を使用して完全クローズドシステムとすることができる。この場合では廃水の90～95%を回収し，再利用することができる。

5. スラッジおよび廃液の処分

5-1 スラッジの処分

廃液処理で問題になるものの一つに，沈殿物として固定したものを脱水処理して生じたスラッジがある。スラッジの処理としては，次のような方法がある。

写真2 オーバーフローした微少フロックをサンドフィルターで完全にキャッチしてしまう

- ① スラッジの取扱い専門業者に引き渡す。この際、相手業者を十分に選ばないと、かってに放棄され後で罰せられることがあるので注意する必要がある。
- ② スラッジを乾燥粉末状でもっていき、専門業者にレンガ又はセメント材料としてひとってもらふ。この場合には専門業者と事前打合せをしておく必要がある。
- ③ 自社内の特定個所にコンクリート打ちした貯留場を作り、保管貯留する。
- ④ セメントで固めて、所管役所の指導で埋没又は海中投棄処分する。

5-2 エッチング廃液の処分

塩化第二鉄系、塩化第二銅系エッチング廃液の場合に、ある取扱業者では新品納入の際に更新液をタンクずめとして引取るところがある。そういうところと提携すると手間がかからず非常に便利である。

6. ま と め

1～5章にわたってエッチング廃液の処理方法、その他についての諸例を述べてきた。廃液処理の場合に共通していえることは、

- ① 廃液濃度をなるべく一定にすること。
- ② 反応に最適な濃度で、しかも十分な反応が進むだけの時間をかける。
- ③ 反応槽を四角にせず、4隅にRをとる

こと。反応槽はあまり深くしないように。深さは反応槽の一边の長さの1.5倍以内が好ましい。

エッチング液は、エッチング技術の開発段階で可及的に後で廃液処理しやすいような組成のものであるよう考慮されたい。

また、エッチング液の販売業者も、集中処理したほうが使用者負担も少なくすむのであるから、販売と廃液処理の流通サイクルを事前に確立しておくことを希望する。

また、本稿で述べた方法よりもっと良い方法がある場合もあると思うが、そのような場合は、どんどん本誌事務局に資料を御送付いただければ幸甚であり、できれば時をあらためて続編とさせていただきたい。

文 献

- (1) 佐藤敏一編；金属のエッチング，p.160 (1975, 棋書店)
- (2) 金刺；電子材料，No. 9, p. 44(1973)
- (3) 川田；日本電子材料技術協会会報，VoL. 4, No. 3, p. 4 (1971)
- (4) 川田；金属化学，VoL. 7, No. 5, p.146 (1970)

プリント配線板工場廃液処理については、次の文献がわかりやすくまとめられている。
G. A. Lordi ; Merimack Valley Branch
A. E. S. 3 rd. Annual Printed Circuit
Workshop "74"

★ 刊行のお知らせ

「金属表面技術用語集 一英和・ローマ字付和英」

本協会では、表面技術に関する英和、ローマ字付和英用語集を刊行することになりました。明年10月には京都にて Interfinish 80 が開催されますが、ぜひ国際会議にもこの用語集を御活用下さい。
＜体裁＞B 6 判 200 ページ

タイプオフセット印刷

＜予価＞協会員 3,000 円（送料 300 円）
一 般 3,500 円（送料 300 円）

＜発行＞昭和54年12月予定

＜編集＞不定期刊行物委員会・金属表面技術用語編集委員会