

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年9月4日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105489 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 21/14 (2006.01) B01J 41/04 (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01) C02F 1/42 (2006.01)
B01D 61/48 (2006.01) C02F 1/469 (2006.01)
B01J 39/04 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053474

(22) 国際出願日: 2008年2月28日 (28.02.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-050559 2007年2月28日 (28.02.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中馬 高明 (CHUMAN, Takaaki) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 小野田 成一 (ONOTA, Seiichi) [JP/JP]; 〒1608383 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

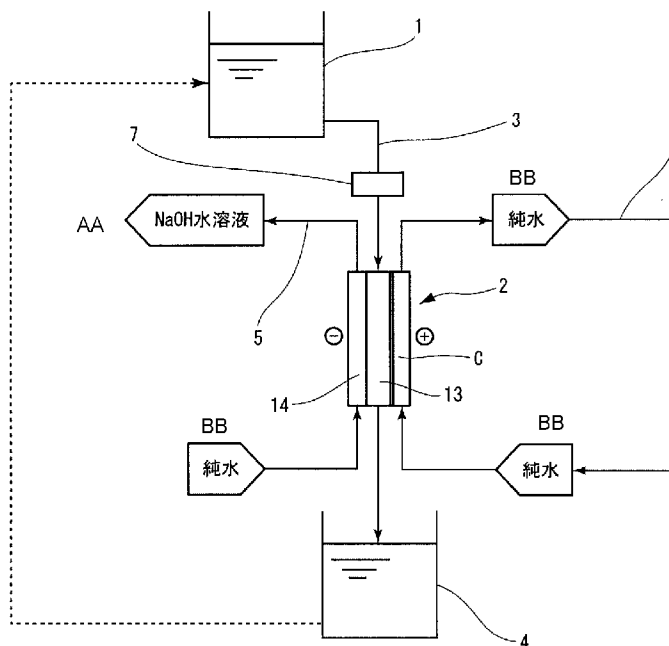
(74) 代理人: 早川 裕司, 外 (HAYAKAWA, Yuzi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目9番5号氷川アネックス2号館501 アーケイディア特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR REMOVAL OF CATION FROM PLATING SOLUTION ADDITIVE, AND METHOD FOR TREATMENT OF PLATING SOLUTION ADDITIVE

(54) 発明の名称: めっき液添加剤のカチオン除去装置、及びめっき液添加剤の処理方法

[図1]



AA AQUEOUS NaOH SOLUTION BB PURE WATER

(57) Abstract: Disclosed is an apparatus for removing a cation from a plating solution additive comprising an aqueous solution containing an organic or inorganic acid salt, which can remove an undesirable cationic component such as sodium and potassium from the plating solution additive. In the apparatus, an aqueous RCOONa solution tank (1) is connected to a desalting chamber (13) in an electrodialysis unit (2) via a flow path (3). The desalting chamber (13) is connected to an aqueous RCOOH solution tank (4). A condensation chamber (14) in the electrodialysis unit (2) is connected to a sodium ion collection mechanism (5). When an aqueous RCOONa solution is supplied into the desalting chamber (13) in the electrodialysis unit (2), sodium is selectively removed through a cation exchange membrane, and an aqueous RCOOH solution is obtained as a processed solution because RCOO⁻ cannot pass through a bipolar membrane. The processed solution can be used as a plating solution additive for a plating bath.

(57) 要約: 本発明は、有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤からナトリウムやカリウム等の不要なカチオン成分を除去可能なめっき液添加剤からカチオンを除去する装置を提供することを目的とし、かかるカチオン除去装置は、RCOONa水溶液貯槽1が流路3により電気透析装置2の脱塩室13に連通しており、さらに脱塩室13からRCOOH水溶液貯槽4に連通しており、電気透析装置2の濃縮室14には、ナトリウムイオン回収機構5が連通しており、電気透析装置2の脱塩室13にRCOONa水溶液を供給することで、カチオン交換膜によりナトリ

[続葉有]

WO 2008/105489 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

めっき液添加剤のカチオン除去装置、及びめっき液添加剤の処理方法 技術分野

[0001] 本発明は、めっき液添加剤からカチオンを選択的に除去する装置に関する。また、本発明はめっき液添加剤からカチオンを選択的に除去する処理方法に関する。

背景技術

[0002] 硫酸銅めっき浴は、硫酸銅及び硫酸を基本的な原材料とし、そこに還元剤、錯化剤、緩衝剤、光沢剤、平滑剤等の種々の添加剤を加えることにより装飾めっきやプリント配線板の配線形成を行っている。また、これら添加剤の他に塩化物イオンも必要である。これらをそれぞれ適量添加することで所望とする光沢性、平滑性、物性を備えためっき被膜を形成することができる。

[0003] 上記添加剤の代表的なものとしては、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド2ナトリウム等のスルホン酸ナトリウム基($-\text{SO}_3\text{Na}$)を有するスルホン酸塩や、還元剤として次亜リン酸ナトリウム及び水素化ホウ素ナトリウム、錯化剤としてクエン酸塩、酒石酸塩及び乳酸塩、pH調整剤として酢酸塩、プロピオン酸塩、アンモニウム塩等、種々の強電解質の塩類がめっき浴には添加される。

[0004] これらめっき浴の添加剤は、その形状安定性や運搬のしやすさからナトリウムやカリウムの塩化合物を用いられる場合が多いが、これらの添加剤における有効成分は対イオンである酸であるため、ナトリウムやカリウムは必要ではない。このため、対イオンのアニオンは有効成分として消費される一方、ナトリウムイオンやカリウムイオン等のカチオンは次第に蓄積されることになる。このようにめっき浴中に不要なカチオンが蓄積されると、めっき浴のバランスが崩れ、めっきのふくれ、はがれ等の外観不良が生じる。このため、他の薬剤の添加等による運転管理手法でめっき浴を制御できなくなると、排水として廃棄している。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、このめっき浴排水は、前述したカチオンだけでなく、酸、塩基等を多

量に含んでいるので、排水としては環境負荷が非常に大きく、その環境負荷の低減が望まれている。そこで、めっき液添加剤からナトリウムやカリウム等の不要なカチオン成分をあらかじめ除去し、めっき浴に蓄積されるカチオンを少なくすることが種々検討されている。

[0006] 例えば、めっき液添加剤水溶液をカチオン交換樹脂で処理することにより、カチオンを選択的に除去することが考えられるが、カチオン交換樹脂は、そのイオン交換容量によって除去できるカチオンの量が決まっており、所定量のカチオンを除去すると破過してしまう。そのため、ある程度カチオンを吸着したらカチオン交換樹脂カラムを交換して樹脂を再生する必要があるが、めっき液添加剤水溶液はカチオン濃度が非常に高いので、短期間にカチオン交換樹脂カラムの交換が必要となり、非常に手間とコストがかかるという問題点がある。

[0007] また、電気透析機を用いることで、薬品を使わずに樹脂を再生し、しかも連続的にカチオンを除去しためっき液添加剤水溶液を得ることが考えられる。しかしながら、めっき液添加剤は強電解質であるので、これを電気透析機で除去するためには印加する電流密度を上げる必要があり、そうすると水素イオンも移動してしまうため、本来移動させたいカチオンの移動が妨げられ、カチオン濃度を一定以下にすることができないという問題点がある。

[0008] さらに、電極(陽極及び陰極)の間に複数のアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に配列して脱塩室と濃縮室とを交互に形成した電気脱イオン装置を用いることが考えられる。しかしながら、この手法ではアニオンとカチオンとの両方をそれぞれのイオン交換膜を透過させることで分離する必要があるが、分子量が200を超えるような対イオンである酸は透過しにくく、必要な酸やアルカリを得ることができない問題がある。

[0009] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤からナトリウムやカリウム等のカチオン成分を選択的にかつ効率よく除去することの可能なめっき液添加剤からカチオンを除去する装置を提供することを目的とする。また、本発明は有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤からナトリウムやカリウム等の不要なカチオン成分を選択的に、かつ

効率良く除去する処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するために、第1に本発明は、陰極と陽極との間にカチオン交換膜とバイポーラ膜とで区画された脱塩室と濃縮室とを有する電気透析装置と、前記電気透析装置の脱塩室に連通した有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤流路と、前記電気透析装置の濃縮室に連通したカチオン回収機構とを備えることを特徴とするめっき液添加剤のカチオン除去装置を提供する(発明1)。
- [0011] ここで、本明細書における有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤とは、錯化剤、還元剤、物性改善剤(光沢性、展性、延性、硬度等を改善するもの)等のめっき液添加剤のうち有機酸又は無機酸とナトリウム、カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との塩により構成されるものの水溶液である。具体的には、錯化剤としては、エチレンジアミン四酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩等が挙げられる。また、還元剤としては、次亜リン酸塩等が挙げられる。物性改善剤としては、ナフタリン酸塩、亜鉛酸塩等が挙げられる。
- [0012] また、バイポーラ膜とは、カチオン交換膜とアニオン交換膜とが貼り合わさった構造を有する複合膜の一種である。このバイポーラ膜は、水の電気分解に用いる隔膜として、又は酸とアルカリとの中和生成物である塩の水溶液から酸とアルカリとを再生する際の分離膜等として従来から広く使用されている公知のイオン交換膜であり、種々の製造方法が提案されている。
- [0013] 本発明においては、このようなバイポーラ膜を電気透析装置の陰極側にカチオン交換膜面が、陽極側にアニオン交換膜面が位置するように濃縮室内に設置する。このようなバイポーラ膜内では、理論水電解電圧(0.83V)以上の電圧を印加することによって、水解離が発生するので電流が流れる。
- [0014] 上記発明(発明1)によれば、電気透析装置の脱塩室に有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤を供給することにより、有機酸塩又は無機酸塩を構成するナトリウムイオンやカリウムイオン等のカチオンがカチオン交換膜から排出されることで除去される。また、対イオンであるスルホン酸イオンやクエン酸イオン等の有機酸又は無機酸のイオン(アニオン)はバイポーラ膜の脱塩室側がカチオン交換膜

であるので透過せず、そのまま残存することになる。このようにして、有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤からカチオンを選択的に除去することができる。しかも、バイポーラ膜内では水の解離が起こるため脱塩室内には水素イオンが補充され、イオンバランスも保たれることになる。一方、濃縮室には、脱塩室からのカチオンと、バイポーラ膜内での水解離により生じた水酸イオンとにより水酸化物の水溶液が排出されることになる。このとき、カチオン成分が電極表面の膜面等に析出するおそれがあるときには、濃縮室に酸を流す等してpHを調整することで、これを防止する。

[0015] 上記発明(発明1)においては、前記電気透析装置の脱塩室にカチオン交換体が充填されているのが好ましい(発明2)。かかる発明(発明2)によれば、電気透析装置に印加される電圧が低くて済み、しかも脱塩室内のカチオンの濃度分極が抑制されるので、カチオンをさらに効率的に除去することができる。

[0016] このように脱塩室にイオン交換体が充填された電気透析装置は、電気脱イオン装置と呼ばれているが、本明細書中において電気透析装置は、電気脱イオン装置をも含む概念として定義することとする。なお、上記発明(発明1, 2)においては、前記電気透析装置の濃縮室には、イオン交換体が充填されていてもよい(発明3)。

[0017] また、上記発明(発明1～3)においては、前記めっき液添加剤流路の前記電気透析装置より上流側に保護フィルタが設けられていることが好ましい(発明4)。

[0018] 有機酸塩又は無機酸塩は、pHによっては酸性塩として析出してしまうことがあるが、上記発明(発明4)によれば、運転条件を変動しても電気透析装置に固形分が混入されるのを防止することができる。

[0019] 上記発明(発明1～4)においては、前記めっき液添加剤流路の前記電気透析装置より下流側にさらにイオン交換器を設けることができる(発明5)。かかる発明(発明5)によれば、電気透析装置でのカチオンの脱塩率が低く添加剤処理液中に残存するカチオンが多い場合に、カチオン樹脂等によるイオン交換器を設置してポリッシングを行うことで、カチオンの脱塩率を向上させることができる。

[0020] 第2に本発明は、陰極と陽極との間にカチオン交換膜とバイポーラ膜とで区画された脱塩室と濃縮室とを有する電気透析装置を用い、前記脱塩室に有機酸塩又は無

機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤を流通させることによりカチオンを選択的に除去した処理液を得ることを特徴とするめっき液添加剤の処理方法を提供する(発明6)。

[0021] 上記発明(発明6)によれば、電気透析装置の脱塩室に有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤を流通させることにより、有機酸塩又は無機酸塩を構成するカチオンがカチオン交換膜から排出されることで、当該カチオンを除去することができる。

[0022] 上記発明(発明6)においては、前記電気透析装置の電圧及び電流を制御することにより前記電気透析装置で処理した処理液のpHを管理して、有機酸とカチオンとの比率を制御することが好ましい(発明7)。

[0023] このように電気透析装置で処理した処理液のpHにより処理液の有機酸とカチオンとの比率を制御することができるので、所望の組成のめっき液添加剤としての処理液を得ることができる。

発明の効果

[0024] 本発明のめっき液添加剤の処理方法によれば、有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤から該有機酸塩又は無機酸塩を構成するカチオンを選択的に除去し、この処理後の添加剤をめっき浴に添加することで、めっき浴中に当該添加剤に起因するカチオンが溜まるのを抑制することができ、めっき浴の交換頻度を減少させることができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るめっき液添加剤のカチオン除去装置を示す概略系統図である。

[図2]図2は、前記めっき液添加剤のカチオン除去装置の電気透析装置を示す概略図である。

[図3]図3は、前記電気透析装置におけるイオンの流れを示す概略図である。

[図4]図4は、本発明の他の実施形態に係るめっき液添加剤のカチオン除去装置の電気透析装置におけるイオンの流れを示す概略図である。

[図5]図5は、実施例1及び比較例1における処理液のナトリウムイオン濃度の変化を

示すグラフである。

符号の説明

- [0026] 2…電気透析装置
3…流路(めっき液添加剤流路)
5…ナトリウムイオン回収機構
7…保護フィルタ
11…バイポーラ膜
11A…カチオン交換膜層
11B…アニオン交換膜層
12…カチオン交換膜
13…脱塩室
14…濃縮室
15…カチオン交換樹脂(カチオン交換体)
16…混合樹脂(アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合樹脂, イオン交換体)

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 以下、本発明の一実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係るめっき液添加剤のカチオン除去装置を示す概略系統図である。

- [0028] 本実施形態に係るカチオン除去装置は、めっき液添加剤として有機酸であるクエン酸ナトリウム水溶液からNaを除去するナトリウム除去装置である。なお、本明細書中及び図中においては、便宜上、クエン酸ナトリウムを「RCOONa」と、クエン酸を「RCOOH」と、クエン酸イオンを「RCOO⁻」と表すことがある。

- [0029] 本実施形態に係るクエン酸ナトリウム水溶液のナトリウム除去装置は、クエン酸ナトリウム(RCOONa)水溶液貯槽1と、電気透析装置2と、クエン酸(RCOOH)水溶液貯槽4とを備えてなる。

- [0030] RCOONa水溶液貯槽1は、図示しない送液ポンプと保護フィルタ7を有するめっき液添加剤流路たる流路3により電気透析装置2の脱塩室13に連通しており、この流

路3はさらに脱塩室13からクエン酸(RCOOH)水溶液貯槽4に連通している。

[0031] また、電気透析装置2の濃縮室14には、図示しない送液ポンプを備えた流路としてのカチオン回収機構たるナトリウム(Na)イオン回収機構5が連通している。なお、電気透析装置2の陽極室Cには、循環流路6が連通していて、水解離により生じた水酸イオンが酸化されて酸素ガスが発生する。

[0032] 上述したようなナトリウム除去装置において、電気透析装置2は、図2及び図3に示すように電極(陽極, 陰極)の間に、バイポーラ膜11とカチオン交換膜12とを、バイポーラ膜11が両端となるように交互に配列して脱塩室13と濃縮室14とを交互に形成してなる。バイポーラ膜11は、陰極側すなわち脱塩室13に面するようにしてカチオン交換膜層11A側が位置しており、陽極側すなわち濃縮室13に面するようにしてアニオン交換膜層11B側が位置している。なお、電気透析装置2の両端には、陽極とバイポーラ膜11とで区画された陽極室(図示せず)と、陰極とバイポーラ膜11とで区画された陽極室(図示せず)とが形成されている。

[0033] ここで、本発明において用いるバイポーラ膜11及びカチオン交換膜12としては、従来公知のものを適宜使用することができ、それぞれ塩の分離、水解離に有効な膜を選択すればよい。バイポーラ膜11としては、カチオン交換膜層11Aとアニオン交換膜層11Bとを有し、水解離することができるものであればよい。また、カチオン交換膜12としてはカチオンを透過可能なもので、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)のような酸性を示す官能基を含むものであれば従来のいかなる膜でもよい。

[0034] 脱塩室13及び濃縮室14には、メッシュスパーサーを挿入するか、イオン交換体を充填する。イオン交換体を充填した方が、より電圧が低くなり、また濃度分極が緩和されるので好ましい。このイオン交換体は、従来公知のものでよく、イオン交換樹脂やイオン交換繊維、又は任意の基材に放射線、電子線グラフト重合した後にイオン交換基を導入することにより製造したイオン交換体でよい。その中では、安価なコストで入手可能なイオン交換樹脂が好ましい。

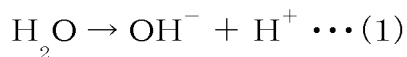
[0035] 具体的には、脱塩室13にはカチオン交換体としてのカチオン交換樹脂15が充填されているのが好ましい。これにより電気透析装置2の電圧が低くて済み、しかも脱塩室13中のナトリウム(カチオン)の濃度分極が抑制されるので、ナトリウムイオンをさら

に効率的に除去することができる。また、濃縮室14には、イオン交換体としてのアニオン交換樹脂が単独で充填されているのが好ましいが、本実施形態のようにアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合樹脂16が充填されていてもよい。

[0036] このような構成につき、その作用について説明する。RCOONa水溶液貯槽1から流路3を経由して電気透析装置2の脱塩室13にRCOONa水溶液を通水する。

[0037] このとき電気透析装置2には、所定の直流電圧を印加し電流を流しているので、脱塩室13内ではナトリウムイオンが陰極側に移動し、カチオン交換膜12を通過して濃縮室14に排出される。

[0038] また、バイポーラ膜11内では下記式(1)の水解離が生じるが、脱塩室13ではバイポーラ膜11はカチオン交換膜層11A側が面しているので、水素イオンが脱塩室13内に供給される。



[0039] 対イオンであるクエン酸イオン(RCOO⁻)は陽極側へ移動するが、バイポーラ膜11の脱塩室13側がカチオン交換膜層11Aであり、通過することができないため、脱塩室13内に残存する。そして、この結果得られるクエン酸(RCOOH)水溶液が処理液としてクエン酸(RCOOH)水溶液貯槽4に貯留される。

[0040] このとき、図示しないナトリウムイオンセンサ等により処理液のナトリウムイオン濃度を測定し、脱塩室13で除去しきれなかったナトリウムイオンを計測する。そして、例えば、図1中に破線で示すようにRCOOH水溶液貯槽4からRCOONa水溶液貯槽1への流路を設けておくことで、残留ナトリウムイオン濃度が高い場合には、RCOOH水溶液貯槽4からRCOONa水溶液貯槽1に処理液を環流して、所望とするナトリウムイオン濃度の処理液が得られるまで循環させればよい。

[0041] また、流路3の脱塩室13の出口側にカチオン交換樹脂等のカチオン除去機能を備えたイオン交換器を設けて、処理水のポリッシングを行うことで、ナトリウムイオンの除去率を向上させてもよい。

[0042] 一方、濃縮室14には、ナトリウムイオン回収機構5により図示しない純水貯槽に貯留された純水を通水する。この濃縮室14には脱塩室13から排出されたナトリウムイオンが流入してくる。

- [0043] また、バイポーラ膜11内では上記式(1)の水解離が生じ、濃縮室14には、バイポーラ膜11のアニオン交換膜層11B側が面しているので、水酸イオンが濃縮室14内に供給される。この結果、濃縮室14からは水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液が排出される。
- [0044] なお、図示しない陽極室は、陽極とバイポーラ膜11とで区画されており、陽極室には、アニオン交換膜層11Bが面しているので、水酸化物イオン(OH^-)のみが陽極室内に供給されるが、この水酸化物イオンは、陽極で酸化されて酸素ガス(O_2)として外部環境に排出される。
- [0045] 一方、図示しない陰極室は、陰極とバイポーラ膜11とで区画されており、陰極室側がカチオン交換膜層11Aであるので、水素イオン(H^+)のみが供給されるが、この水素イオンは、陰極で還元されて水素ガス(H_2)として外部環境に排出される。
- [0046] 上述したようなクエン酸ナトリウム水溶液からのナトリウムイオンの選択的除去方法においては、電気透析装置2において印加する電圧及び電流を制御することにより、処理液のpHを管理して、処理液としてのクエン酸(RCOOH)水溶液におけるクエン酸とナトリウムとの比率を制御することが好ましい。電気透析装置2で処理した処理液を図示しないpHセンサのデータに基づき制御することで、所望の組成のめっき液添加剤を得ることができる。
- [0047] さらに、本実施形態のように電気透析装置2の上流側に保護フィルタ7を設けるのが好ましい。これにより、電気透析装置2の誤動作や運転条件の変動、又は処理対象となるめっき液添加剤の変更等によりpH等が急激に変動し、有機酸塩又は無機酸塩が酸性塩として析出したとしても、電気透析装置2にこれらの析出物が混入しないようになっている。この保護フィルタ7孔径は、 $0.45\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であるのが好ましく、特に $0.2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。
- [0048] 上述したような本実施形態のカチオン除去装置によれば、クエン酸ナトリウム水溶液からナトリウムイオンだけを選択的に除去した処理液を調製し、これをめっき液添加剤としてめっき浴に添加することができるので、めっき浴に当該添加剤に起因したカチオンが溜まるのを抑制することができ、めっき浴の交換頻度を減少させることができる。

[0049] 以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

[0050] 例えば、上記実施形態においては、めっき液添加剤としてクエン酸ナトリウムの場合について説明してきたが、有機酸又は無機酸の塩であれば、同様に塩に由来するカチオンを除去できることはいうまでもなく、スルホン酸ナトリウム基($-\text{SO}_3\text{Na}$)を有するナトリウム塩や、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、酒石酸ナトリウム、又はこれらの酸基のカリウム塩等を水溶液として同様に処理することができる。

[0051] また、電気透析装置2としては、図2及び図3に示すような構成のものに限らず、図4に示すように一対のバイポーラ膜11間にアニオン交換膜12Aとカチオン交換膜12Bとを配置して3室を1ユニットとする構成とし、中央を脱塩室13、陽極側をアニオン濃縮室14A、陰極側をカチオン濃縮室14Bとした構成としてもよい。この場合には脱塩室13からは純水が、アニオン濃縮室14Aからはクエン酸(RCOOH)水溶液が、カチオン濃縮室14Bからは水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液が排出されるので、アニオン濃縮室14Aの排出水を処理液として利用すればよい。

実施例

[0052] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記の各実施例に何ら限定されるものではない。

[0053] [実施例1]

[1]電気透析装置

電気透析装置2のイオン交換膜及びイオン交換体として以下のものを用いた。

- (1)カチオン交換膜12;ネオセプタ(登録商標)CMB(アストム社製)
- (2)バイポーラ膜11;ネオセプタ(登録商標)BP-1E(アストム社製)
- (3)脱塩室13に充填したカチオン交換樹脂;SK1B(三菱化学社製)
- (4)濃縮室14に充填したカチオン交換樹脂;SK1B(三菱化学社製)

[0054] 実施例1で使用した電気透析機2の仕様は以下の通りである。

- (1)脱塩室の室数:1室

(2) ナトリウムイオンの透過できるカチオン交換膜12の総膜面積: 1.7 dm^2

(3) 脱塩室: 100mLのカチオン交換樹脂を充填

[0055] [2] 試験条件及び結果

図1及び図2に示す装置において、クエン酸ナトリウム(RCOONa)水溶液の代わりにスルホン酸ナトリウム水溶液(濃度 5 g/L)を用い、電気透析機2の脱塩室13の入り口側ナトリウムイオン濃度600ppm、印加する電流密度 0.71 A/dm^2 、LV(線速度) 16 m/h の条件で、8Lのスルホン酸ナトリウム水溶液を3時間循環させたときのナトリウムイオン濃度の変化を測定した。

結果を図5に示す。

[0056] [比較例1]

[1] 電気透析装置

比較例1の電気透析機の仕様は以下の通りである。

(1) 市販の電気透析機(アストム社製, 商品名: アシライザー, 実施例1と同じカチオン交換膜とアニオン交換膜を交互に配置して濃縮室、脱塩室、濃縮室のユニットを複数形成したもの)

(2) 脱塩室の室数: 10室

(3) ナトリウムイオンの透過できるカチオン交換膜12の総膜面積: 14.6 dm^2

(4) 脱塩室: イオン交換樹脂を充填せず

[0057] [2] 試験条件及び結果

上記電気透析機を用いて、実施例1と同様の条件で8Lのスルホン酸ナトリウム水溶液(濃度 5 g/L)を3時間循環させたときのナトリウムイオン濃度の変化を測定した。

結果を図5にあわせて示す。

[0058] 図5から明らかなように、実施例1のめっき液添加剤のカチオン除去装置では、約30分と短時間でNa濃度を20ppm以下にすることができたのに対し、従来の電気透析機を用いた比較例1では、3時間処理した後であってもNa濃度を180ppm程度までしか低減できなかった。

[0059] また、実施例1では100mLのカチオン交換樹脂を用いているが、このカチオン交換樹脂の理論Na除去量は 2 meq/mL なので、理論上 4.6 g のナトリウムイオンしか

除去できない。一方、実施例1では8Lの溶液においてナトリウム濃度が600ppmから20ppmにまで低減しており、計算上約4.8gのナトリウムを除去したことになる。これらのことから本実施例のめっき液添加剤のカチオン除去装置では、脱塩室13に充填したカチオン交換樹脂のイオン吸着量を超えて、カチオンの除去が可能であることがわかる。

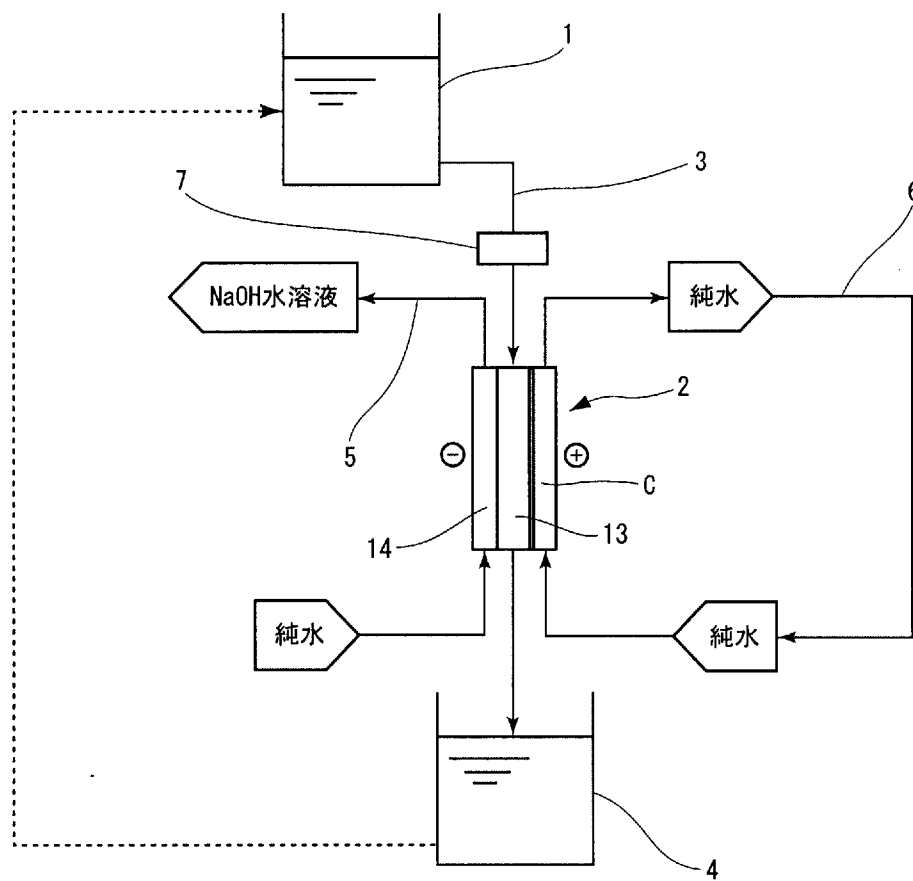
産業上の利用可能性

[0060] 本発明のめっき液添加剤のカチオン除去装置及びめっき液添加剤の処理方法は、例えば、プラズマディスプレイ用の銅箔製造ラインで使用する銅／コバルトめっき液等のめっき浴の添加剤の処理に好適である。

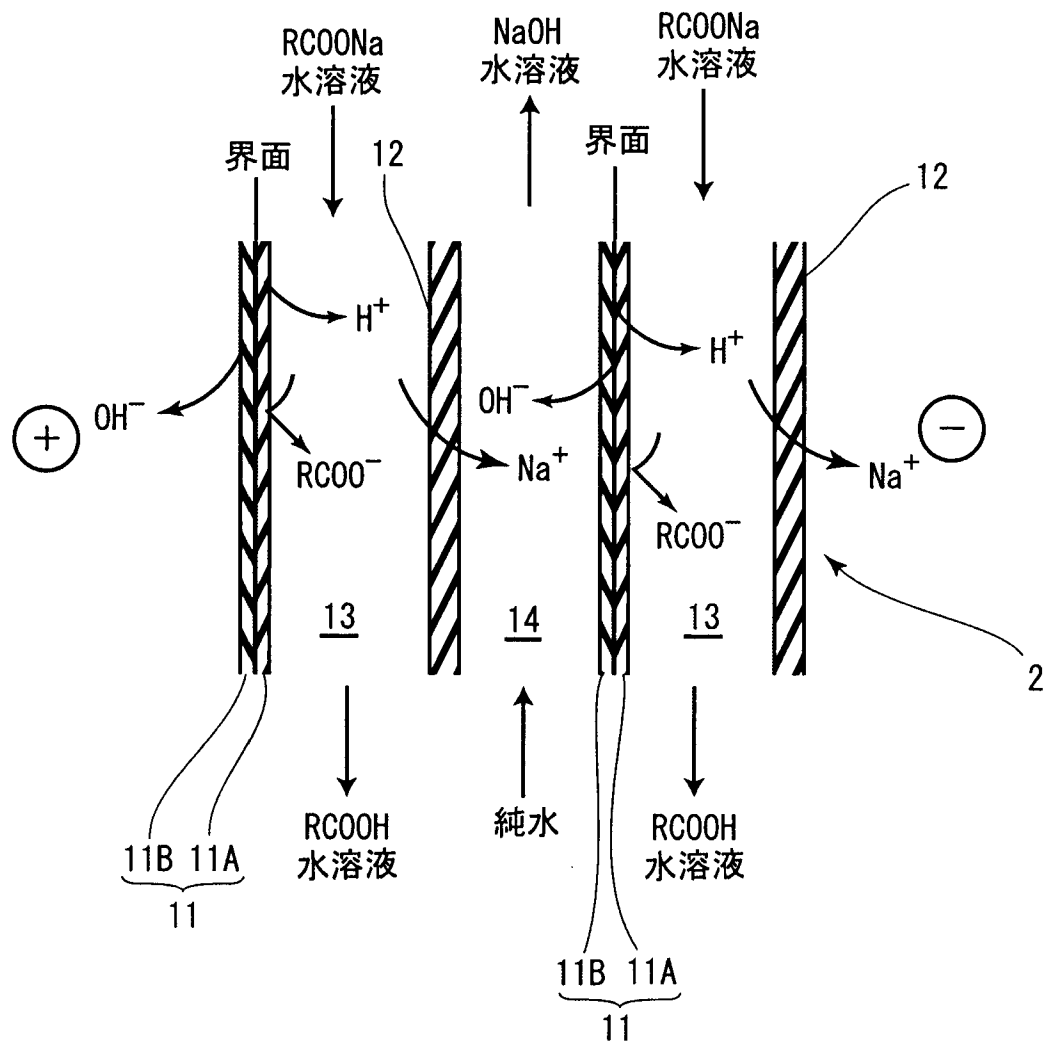
請求の範囲

- [1] 陰極と陽極との間にカチオン交換膜とバイポーラ膜とで区画された脱塩室と濃縮室とを有する電気透析装置と、
前記電気透析装置の脱塩室に連通した有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤流路と、
前記電気透析装置の濃縮室に連通したカチオン回収機構と
を備えることを特徴とする有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤のカチオン除去装置。
- [2] 前記電気透析装置の脱塩室にカチオン交換体が充填されていることを特徴とする請求項1に記載のめっき液添加剤のカチオン除去装置。
- [3] 前記電気透析装置の濃縮室にイオン交換体が充填されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のめっき液添加剤のカチオン除去装置。
- [4] 前記めっき液添加剤流路の前記電気透析装置より上流側に保護フィルタを設けたことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のめっき液添加剤のカチオン除去装置。
- [5] 前記めっき液添加剤流路の前記電気透析装置より下流側にさらにイオン交換器を設けたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のめっき液添加剤のカチオン除去装置。
- [6] 有機酸塩又は無機酸塩の水溶液からなるめっき液添加剤からカチオンを選択的に除去する方法であって、
陰極と陽極の間にカチオン交換膜とバイポーラ膜とで区画された脱塩室と濃縮室とを有する電気透析装置を用い、前記脱塩室に前記めっき液添加剤を流通させることによりカチオンを除去した処理液を得ることを特徴とするめっき液添加剤の処理方法。
- [7] 前記電気透析装置の電圧及び電流を制御することにより前記電気透析装置で処理した処理液のpHを管理して、有機酸とカチオンとの比率を制御することを特徴とする請求項6に記載のめっき液添加剤の処理方法。

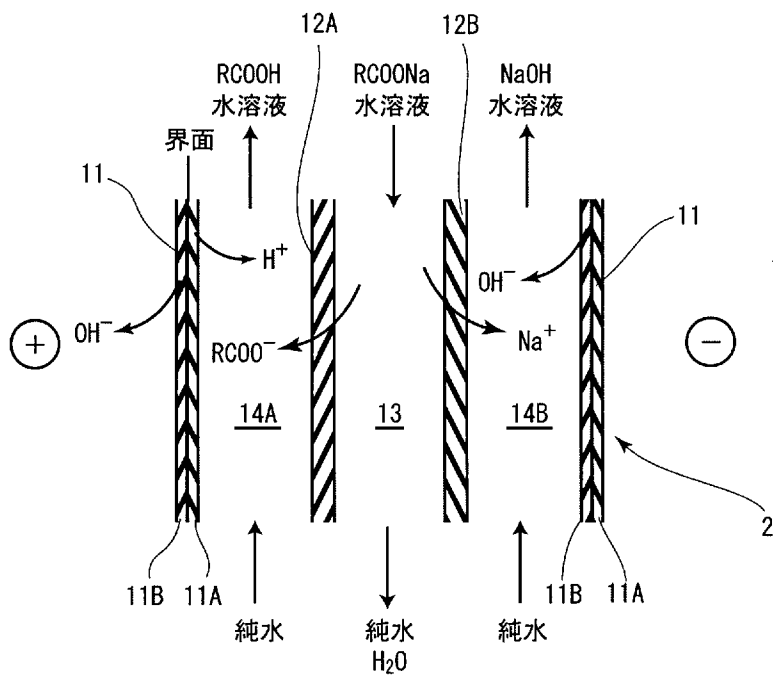
[図1]



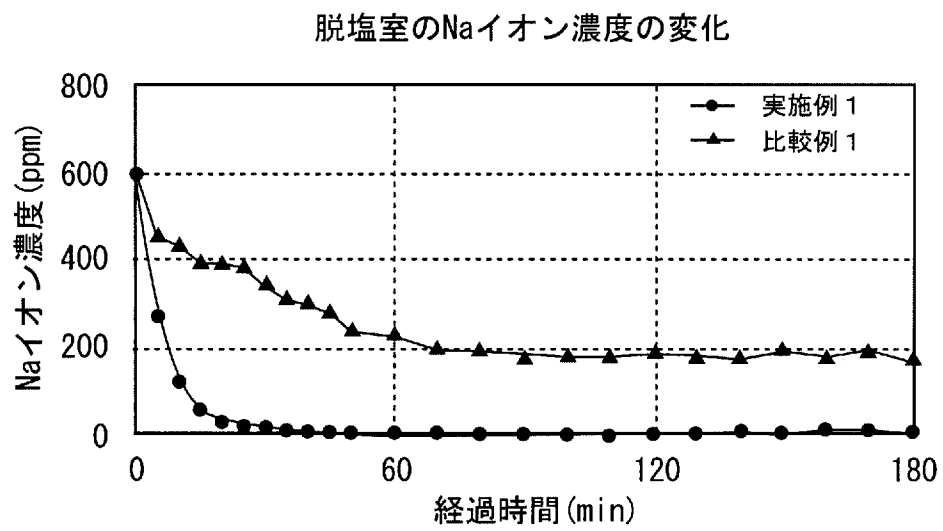
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D21/14(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, B01D61/48(2006.01)i, B01J39/04(2006.01)i, B01J41/04(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D13/00-21/22, C25D1/00-3/66, B01D61/44, B01D61/48, B01J39/04, B01J41/04, C02F1/42, C02F1/469

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	JP 2005-200714 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 28 July, 2005 (28.07.05), Claims; Par. Nos. [0009] to [0018] & US 2005/0155514 A1 & EP 1555335 A2	1, 4-7 <u>2, 3</u>
Y	JP 10-036310 A (Tokuyama Corp.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; Par. Nos. [0006] to [0017], [0033] (Family: none)	1, 4-7
Y	JP 07-216571 A (BASF AG.), 15 August, 1995 (15.08.95), Par. Nos. [0009] to [0028] & EP 658371 A1 & DE 4342668 A	1, 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 March, 2008 (26.03.08)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2008 (08.04.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-202984 A (F. Hoffmann-La Roche AG.), 05 August, 1997 (05.08.97), Par. Nos. [0001] to [0027] & US 5702579 A & EP 779286 A1	1, 4-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D21/14(2006.01)i, B01D61/44(2006.01)i, B01D61/48(2006.01)i, B01J39/04(2006.01)i,
B01J41/04(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/469(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D13/00-21/22, C25D1/00-3/66, B01D61/44, B01D61/48, B01J39/04, B01J41/04, C02F1/42, C02F1/469

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y <u>A</u>	JP 2005-200714 A (旭電化工業株式会社) 2005. 07. 28, 特許請求の範囲、段落【0009】 - 【0018】 & US 2005/0155514 A1 & EP 1555335 A2	1, 4-7 <u>2, 3</u>
Y	JP 10-036310 A (株式会社トクヤマ) 1998. 02. 10, 特許請求の範囲、段落【0006】 - 【0017】、段落【0033】 (ファミリーなし)	1, 4-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 5 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 07-216571 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1995.08.15, 段落【0009】－【0028】 & EP 658371 A1 & DE 4342668 A	1, 4-7
Y	JP 09-202984 A (エフ・ホフマンーラ ロシユ アーゲー) 1997.08.05, 段落【0001】－【0027】 & US 5702579 A & EP 779286 A1	1, 4-7