

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5091306号
(P5091306)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int. Cl.			F I		
CO2F	1/62	(2006.01)	CO2F	1/62	Z
GO3F	7/42	(2006.01)	GO3F	7/42	
HO5K	3/06	(2006.01)	HO5K	3/06	M
CO2F	1/02	(2006.01)	CO2F	1/62	C
HO5K	3/26	(2006.01)	CO2F	1/02	Z

請求項の数 24 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-502536 (P2010-502536)	(73) 特許権者	509282446
(86) (22) 出願日	平成20年4月11日(2008.4.11)		ヤラ スオミ オサケ ユキチュア
(65) 公表番号	特表2010-524657 (P2010-524657A)		フィンランド共和国、エフイー-0018
(43) 公表日	平成22年7月22日(2010.7.22)		0 ヘルシンキ、メクヘリニンカツ 1ア
(86) 国際出願番号	PCT/FI2008/050178		-
(87) 国際公開番号	W02008/125728	(74) 代理人	100098464
(87) 国際公開日	平成20年10月23日(2008.10.23)		弁理士 河村 洸
審査請求日	平成22年1月14日(2010.1.14)	(74) 代理人	100149630
(31) 優先権主張番号	20070288		弁理士 藤森 洋介
(32) 優先日	平成19年4月13日(2007.4.13)	(74) 代理人	100154449
(33) 優先権主張国	フィンランド(FI)		弁理士 谷 征史
		(72) 発明者	ベックマン、アンデルス
			フィンランド共和国、エフイー-0277
			0 エスポー、ミッケレンチエ 15 デ
			- 8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離液の処理および再生使用のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スズまたはスズ混合物のための使用済み剥離液を、溶解または懸濁された金属化合物の沈殿により処理するための方法であって、

75～100 での剥離液の加熱と、シュウ酸塩生成試薬の前記剥離液への添加とによって前記沈殿の効率が改善され、加熱が、シュウ酸塩生成試薬の添加前に行われることを特徴とする方法。

【請求項2】

使用済み剥離液が、85～90 の温度で0.5～3時間加熱される請求項1記載の方法。

【請求項3】

シュウ酸塩処理が、20～60 の温度を有する溶液中にて行われる請求項1または2の方法。

【請求項4】

1または複数のシュウ酸塩生成試薬が剥離液に添加され、該試薬が、シュウ酸、シュウ酸塩または剥離液の条件下でシュウ酸塩を発生するように反応する有機化合物からなる群より選ばれる請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

添加されたシュウ酸塩生成試薬の量が、剥離液の全重量に基づいてシュウ酸塩として3～8重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

固体シュウ酸および溶液状のシュウ酸が、剥離液に添加される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属化合物の沈殿物が、溶液から分離される請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

熱処理の効率が、60 ~ 100 % の濃度を有する硝酸を加熱前に添加することにより改善される請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

硝酸が、剥離液の全重量に基づき、100 % 硝酸として算定された 3 ~ 7 重量 % の濃度に添加される請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記金属化合物の沈殿物が、硝酸の添加後に溶液から分離される請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記金属化合物の沈殿物が、加熱中に溶液から分離される請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属化合物の沈殿物が、加熱後に溶液から分離される請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属化合物の沈殿物が、シュウ酸塩の添加中に溶液から分離される請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記金属化合物の沈殿物が、シュウ酸塩の添加後に溶液から分離される請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

再生されたスズまたはスズ混合物の剥離液の製造方法であって、該溶液が少なくとも 1 つの無機酸、第二鉄イオン、少なくとも 1 つの有機酸および少なくとも 1 つの有機添加剤を含み、前記再生が、請求項 1 記載の処理とともに次の工程、

(a) 剥離液を、75 ~ 100 にて 0.5 ~ 3 時間加熱する工程、

(b) シュウ酸塩発生試薬を添加する工程、

(c) 沈殿物質を分離および除去する工程および

(d) 所望のスズ剥離能力を回復するために、酸または添加剤の 1 つ以上を添加する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 16】

60 ~ 100 % の濃度を有する硝酸が、工程 (a) の前に、剥離液の全重量に基づいて 100 % 硝酸として算出した 3 ~ 7 重量 % の濃度に添加される請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

工程 (b) での温度が 30 ~ 60 である請求項 15 または 16 記載の方法。

【請求項 18】

工程 (a) での上昇温度が 85 ~ 90 である請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

工程 (c) において得た固体の回収を含む請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記工程 (a)、(b)、(c) および (d) が、その順序で連続して行われる請求項 15 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

10

20

30

40

50

沈殿物質の除去が、工程（a）および／または工程（b）のあいだ同時に行われる請求項 15 または 20 記載の方法。

【請求項 22】

沈殿物質の除去が工程（a）の後に行われる請求項 15、20 または 21 記載の方法。

【請求項 23】

請求項 1～22 のいずれか 1 項に記載の方法により得られた再生された剥離液の、プリント基板製造用の剥離液としての使用。

【請求項 24】

前記再生された剥離液が、新しい溶液と組み合わせられて使用される請求項 23 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶解または懸濁された金属化合物を沈殿させることにより、スズまたはスズ混合物のための使用済み剥離液を処理する方法に関する。より詳細には、本発明は、エレクトロニクス産業において、溶液から、一方では再生使用のための化学物質を回収し、他方では銅、スズ、鉛および／または鉄などの金属を回収するための、スズおよびスズ／鉛の剥離により生じた廃水流の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

他の物質とともに重金属を含有する廃水は、プリント基板（PCB）の生産工場において側流として生じる。このような廃棄物は、最も貴重で最も容易に分離可能と考えられる成分を回収するために、通常は他の場所に輸送されて処理される。しかしながら、廃棄物スラリーのすべての化合物が再生使用されているわけではない。

【0003】

米国およびヨーロッパにおいて、最もよく普及している PCB の外面処理の方法はパターンコーティングである。このプリント基板の従来の生産方法において、エッチングレジスト層として機能するスズまたはスズ／鉛層は、銅層への電気コーティングによって製造される。エッチングにより非回路領域が除去された後、次工程にて硝酸ベースのストリッパ溶液、つまり剥離液が、電氣的に被覆されたスズまたはスズ／鉛層を除去して銅回路を露出させるために使用される。

【0004】

硝酸または硝酸第二鉄は、前述の剥離液での主要な剥離成分として、または硝酸ベースの新しいエッチング液として頻繁に使用される。代表的な組成物は（重量／重量パーセントとして）、10～40％の硝酸と、1～10％の第二鉄イオン Fe^{3+} と、1～2％未満の変色防止剤と、1～3％未満の懸濁剤とを含む。剥離中の遊離硝酸またはスズの濃度が、それぞれ 3.6～4.2 N 未満あるいは 50～100 g/l を超えると、スズまたはスズ／鉛の剥離モジュールでの工程の条件に応じて、排出溶液を新しい剥離液に交換すべきである。

【0005】

懸濁剤および変色防止剤は、剥離液の特性を保持するための添加剤である。剥離反応中、プリント基板上の元素スズ（elemental tin）は酸化し、スズ酸化物またはスズ水酸化物を生じる Sn^{4+} イオンを発生する。したがって、廃流中でスズは主として SnO_2 として存在する。ほとんどのスズ（IV）塩は水に対して不溶であり、硝酸にも不溶である。剥離中、溶液中の金属負荷は増加し、さらに金属化合物は溶液からスラリーを形成するように沈殿する傾向がある。スプレーでの使用において、スラリーはスプレーノズルの目詰まりを生じ得る。これは懸濁剤の使用により回避される。該懸濁剤により、酸化スズ（IV）は溶解された状態を保ち、微細分離した酸化スズ（IV）懸濁液が剥離液中に生成される。前述の懸濁剤は、通常、有機酸または無機酸である。剥離液は、一定の金属負荷に達すると不安定になり得る。このような発熱状態下において、多量の有毒な NO_x ガスが放出さ

10

20

30

40

50

れ、剥離液は過剰に発泡する。このような望ましくない状態は生産工場においては危険性があり、生産設備を損傷し得る。この問題を回避するために、新しい溶液において変色防止剤が使用され、これは硫黄を含有しない有機窒素化合物である。この有機添加剤は硝酸安定剤として作用するのみでなく、金属酸化物および塩と相互作用および/または錯体を生じると考えられている。

【0006】

スズがプリント基板の所望の部分から除去されると、使用済み剥離液は、約5～30%（重量/重量）の硝酸と、1～10%（重量/重量）の鉄イオン Fe^{3+} または Fe^{2+} と、少量の、すなわち1～2%（重量/重量）未満の変色防止剤と、および1～2.5%未満の懸濁剤と、2～20g/lの銅イオン Cu^{2+} と、約10～200g/lの Sn^{4+} イオンと、および場合によっては約0～5g/lの Pb^{4+} イオンとを含有する。また不完全酸化の場合には、少量の Sn^{2+} または Pb^{2+} イオンと、さらに少量の他の成分を含有し得る。

10

【0007】

スズまたはスズ/鉛のための使用済みの剥離液の処理

プリント基板が処理されると、剥離液は酸性で、通常は種々の酸と、部分的に溶解および部分的に懸濁した金属化合物と、さらに添加剤およびその誘導体とを含む。使用済みの剥離液の従来処理方法は中和であり、たとえば遊離酸の中和のために水酸化ナトリウムの添加により実施される。pH値が8～13の範囲に調節されると、ほとんどの金属カチオンが金属酸化物または金属水酸化物の沈殿物に変換される。その後、金属スズ、鉄、銅または鉛の回収のためにこれらはさらに処理される。その後、得られたる過液は蒸発して硝酸ナトリウムの結晶が生成される。金属は十分に回収され得るが、溶液の再循環の可能性は失われる。この方法では、多量の水酸化ナトリウムの使用が必要であり、さらに得られた硝酸ナトリウムの結晶には商品価値がない。

20

【0008】

「使用済みスズ-鉛剥離液の処理方法」と題された米国特許出願公開第2003/0200828号明細書には代替的方法が開示されており、銅の電解除去後に、加熱によって使用済みの剥離液のスズ(IV)および鉛(II)成分を沈殿させる。本参照文献によると、温度は溶液から酸化窒素が放出されるときに値未満にとどまる。沈殿物は除去されて塩基または強酸中に溶解され、次に金属が電解還元される。この方法は複雑で、いくつかの工程と複数のユニットでの作業を含む。さらに、種々の段階にて化学物質を添加する必要があるためコストが増加し、収益性が低下する。

30

【0009】

特開平11-21681号公報は、剥離液からのメタスズ酸および銅の沈殿方法を開示している。これは、使用済み剥離液を50～70℃に加熱し、3～8時間沈殿することにより、液体からメタスズ酸を分離する。沈殿物は、デカンテーション、ろ過または遠心分離により除去される。文献中には、電気分解によって銅も除去される場合、溶液を再生使用する可能性も記載されている。再生使用のための溶液の再生については記載されていない。

「スズ-鉛剥離廃液の処理方法」と題された台湾特許第553906号明細書の要約書には、使用済み剥離液のスズおよび酸化鉛成分がまず酸化され、沈殿除去されてアルカリまたは強酸中に溶解されたのち、電解還元されることが教示されている。この方法は複雑で、多くの工程といくつかのユニット処理工程を必要とする。また、種々の工程においてさらなる化学物質が導入されなければならない。

40

欧州特許出願公開第0429044号明細書は、二価イオン状の金属を他の溶解物質に加えて回収するための溶液処理方法を開示する。本方法は、溶液のpHを0.1～8に調整することから始まる。金属回収のために充分量のシュウ酸が添加され、溶液は20～100℃の温度に加熱される。最終工程は、生じたシュウ酸塩金属沈殿物を分離し、これを分解温度を超える温度に加熱する。

GylieneおよびSalkauskasによる文献には、硫酸、硝酸、塩酸またはリン酸を含有する酸性溶液からCu(II)、Ni(II)およびCo(II)を除去することが報告されている

50

。該方法は、金属を含む溶液にシュウ酸を添加し、その後室温にて強塩基を添加してpHを5～6の範囲内に調整することを含む。沈殿物は、ろ過を可能にするための沈降に最長で5日間かかる。この目的は銅および錯化剤EDTAを回収することである。しかしながら酸は中和される。

特開平1-312086号公報の要約書は、廃液からスズを除去する方法を開示し、該方法は、50～70度の加熱によりメタスズ酸を沈殿し、該沈殿物を除去する。残留溶液から銅および鉛が除去される。

【0010】

従来技術を代表するこれらのすべての方法においては金属の回収が主要目的である。これらの方法において、金属の回収は、通常、別処理工程においてその各々のユニット操作により実施される。溶液が回収された場合、その再生は、金属の沈殿および精製とは別工程において、スズ除去のための新規な剥離法の直前に実施される。

10

【0011】

試薬を可能な限り完全に再循環し、環境的に容認され、簡単で効率のよい方法において金属酸化物を回収し、また特に剥離性能と液層での剥離液の能力を維持するために、使用済みスズおよびスズ/鉛の剥離液を処理する代替的方法に対する必要性がある。

【発明の概要】

【0012】

本発明の目的は、再生使用価値のある化学物質を回収するための、スズを剥離する溶液の処理方法を提供することである。反応性酸の水溶液は再生使用のために特に望ましい成分であり、該溶液は、新しい溶液において必要で、および/または非毒性の他の薬剤を含む。本発明によれば、剥離液は、熱処理と、シュウ酸塩を生成する試薬の添加とを含む方法によって処理され、該方法は既知の方法の代替的方法を提供し、既知の方法に関して一定の利点を有する。また驚くべきことに、金属誘導体の除去効率が改善され、これと同時に、剥離液の再生に必要な試薬を、使用済み剥離液から過剰なスズおよび他の金属イオンを除去する前に添加することで必要な再生試薬量を減らせることが見出された。残存する液相は少なくとも硝酸を含み、またシュウ酸および鉄誘導体を含み得るが、わずかな量の銅、スズまたは鉛誘導体を含むため、液体はそのような再生使用、あるいはさらなる処理後の再生使用に適している。

20

【0013】

高温下およびシュウ酸が存在する条件下において、廃流懸濁液は清澄化される。本方法によって剥離状態にある残存溶解成分は分離され、固相および液相を生じる。混合物が冷却されると、該2つの相は、デカンテーション、ろ過、遠心分離または任意の従来技術によって容易に分離され得る。固相の金属含有量は高い。

30

【0014】

また本発明は、本発明の処理後において、得られた溶液はスズまたはスズ/鉛の剥離処理のために再循環可能であるため、代替的方法に比べてかなり少量の新しい試薬を添加するだけでよいという利点を供する。

【0015】

また本発明の利点は、プリント基板の製造中に生じた重金属を含む廃棄物の量を減らすことで環境的負荷が低減されることである。

40

【0016】

[発明の詳細な説明]

本発明は、スズまたはスズ合金の剥離のために使用される使用済み溶液の処理方法を説明するものである。銅イオン、スズイオン、および場合によっては鉛イオンを溶液から除去することが望ましい。第二鉄イオン、ベンゾトリアゾールおよび可能な限り高い剥離能力を有するものとして実際には酸が溶液中に残留し得る。本目的は、溶解または懸濁された金属化合物を剥離液から沈殿させることにより、再生使用のために剥離液の剥離能力を回復することである。驚くべきことに、剥離液の加熱とシュウ酸塩生成試薬の添加をともなう手法により沈殿効率を改善することで、優れた結果を獲得し得ることが見出された。

50

【 0 0 1 7 】

溶液の剥離能力とは、プリント基板表面からスズを剥離するための溶液の能力を意味する。溶液中で使用される硝酸は剥離能力に多大に影響する。また剥離能力は他の無機酸および有機酸によっても影響される。剥離能力は、金属元素の酸化に対する酸の消費および溶液中の金属イオンによって低下し、さらに、溶液中の金属イオンが、たとえば封鎖によって剥離能力に結合する場合に減少する。反対に、該能力は、金属イオンが放出されて溶液から除去される場合に解放される。

【 0 0 1 8 】

本発明によると、スズの沈殿効率は、75～100の温度での熱処理によって増大する。たとえば特開平11-21681号公報の英訳文などの文献において、50～70 10
での加熱が剥離液の処理方法において使用されており、窒素酸化物の放出の増加と無制御な放出を理由として、70を超える温度は意図的に、かつ慎重に回避されている。該文献において、このことは、回避すべき望ましくない現象として通常考えられている。

【 0 0 1 9 】

しかしながら当業者の多くの意見とは反対に、本発明において、窒素酸化物が放出されるこのような高温での迅速な沈殿反応が特に効率的であることが見出された。このような条件下において本発明の方法は制御可能であり、得られる利点は前述の欠点よりも重要である。窒素酸化物の放出は、特にガスが欠点と考えられていない大規模の試験において、ガスは放出されるがその多くの量が溶液中に溶解される平衡反応である。ガス化合物は、
従来のガス剥離構成によって反応炉から回収され得る。 20

【 0 0 2 0 】

シュウ酸塩状態での銅の沈殿は、従来技術において既知である。シュウ酸銅は、水および硝酸を含む剥離液媒体への溶解性が低い。しかしながら、沈殿したシュウ酸銅は軽量で小さな結晶からなり、溶液から効率的に分離するように剥離液の濃度と大きく相違しない濃度を有する。シュウ酸はまずスズと反応して銅の沈殿のための化学物質を多く消費するため、シュウ酸をスズに直接的に添加して銅を除去することは実用的でない。したがって、シュウ酸塩のみの添加による銅の沈殿は、剥離液の処理方法として実用的な方法ではない。

【 0 0 2 1 】

本発明によると、加熱はシュウ酸生成試薬の添加前に行われる。これに関連して、加熱により、スズ化合物の状態で使用済み剥離液中に存在するスズが沈殿する。したがって、シュウ酸塩を生成する添加試薬（シュウ酸、シュウ酸の可溶性塩など）が高い割合で銅と反応し、溶解性の低いシュウ酸銅を生じ得る。シュウ酸銅状態での銅の沈殿は本発明の方法において示された。すなわち、シュウ酸塩が最初に添加された場合でも、この場合の結果もまた所望の方向、すなわち金属が溶液から沈殿するが、スズがシュウ酸塩と反応してこれを消費する。一定量のシュウ酸塩試薬の加熱後の添加により、事前の熱処理のない同一量の試薬の場合に比べてさらに多くの銅が溶液から除去される。 30

【 0 0 2 2 】

本発明の方法の実施の形態において、熱処理前に少なくとも60%の硝酸を使用済み剥離液に添加する場合に特に有効であることが示された。剥離液の量に対して添加される硝酸の量は、硝酸を100%として算定する百分率で決定される。よって当業者には明確であるように、たとえば3重量%の硝酸で、たとえば60%の硝酸溶液の状態を剥離液量に対して添加すべきである場合、前述の60%の硝酸溶液が剥離液の量に基づき5重量%の量で添加される。最初に硝酸が添加され、一定時間溶液を加熱する方法は前述の国際公開第2007042611号パンフレットに開示されている。この方法において、剥離中に放出された金属化合物は、複合体で保持されるか、および/または硝酸の安定剤として使用される有機アミンによって液相中に懸濁されることが見出された。金属化合物の沈殿と沈殿物としてのその堆積の効率は、誘導体への変換をもたらすようにこの特定の添加剤とその平衡性とに影響を与えることにより改善され得る。しかしながら当業者にとって驚くべきことに、溶液の平衡性は、溶液中にすでに存在する、ここでは硝酸である試薬を比較 40
50

的少量添加することにより妨げられ、金属複合体の沈殿をもたらす。

【0023】

有機添加剤は、好ましくはベンゾトリアゾールである有機アミンを含む。水溶液中において、該有機アミンは、通常はハライドで特に塩化物である塩状態である。国際公開第2007042611号パンフレットによる方法において、有機添加剤の変換が特に望ましく、これによって、溶液中において、平衡性はスズ化合物が分散からの沈殿および堆積が加速する方向に移動する。該方法において、添加剤は沈殿によって除去され、その添加は剥離液の再生のために必要である。これとは反対に、本発明による添加剤は溶液中に残留してその特性を保持し、よってその少量の添加のみが再生のために必要である。

【0024】

一定量の硝酸が、スズの沈殿において所望の効果をj得るために必要である。3~7重量%の範囲内において、硝酸の添加とスズの沈殿との間に相関関係が見られる。硝酸の添加の影響は、より大きな結晶が形成されて溶液からの堆積が改善されるときに見られる。沈殿効率は、100%の酸および剥離液の全重量に基づいて8重量%を超える100%酸の硝酸の添加によって改善されることはないが、剥離液の揮発と窒素酸化物の生成とが加速される。このため、沈殿効率を改善するためには、3~7重量%で100%の酸と算定される量の硝酸、または使用済みの剥離液の全重量に対して同一量の希釈硝酸(>60%)により硝酸を添加すべきである。硝酸の添加量については、国際公開第2007042611号パンフレットに記載されている。

【0025】

実施の形態によると、シュウ酸塩は20~60の温度を有する溶液に添加される。加熱によるシュウ酸の脱カルボキシル化反応は、ベータ-に加算の一般的な反応であり、有機化学の基本テキスト(たとえば、Organic Chemistry, Fessenden & Fessenden, Brooks/Cole Publishing Company, 1990年、アメリカ)に記載されている。シュウ酸の分解により、熱処理の温度でのシュウ酸塩試薬の溶液への添加は効率的ではない。スズ剥離液の状態において、85への加熱のあいだ、シュウ酸および硝酸は部分的に分解してNO_xガスおよびCO₂を生じる。金属(たとえばMn²⁺など)は、シュウ酸塩の安定性を悪化させることにより影響する。加熱後に溶液を60以下に冷ましておくか、または冷却することが好ましいことが試験的に見出された。小さな温度降下のみを要するため、40~60の範囲の温度が好ましいが、反応は高温でより迅速に進行する。

【0026】

好ましくは、シュウ酸は固体状で使用済み剥離液に添加されるか、あるいはすでに所定濃度に溶解されている。迅速な反応の開始は、溶解したシュウ酸塩添加剤によって得られる利点である。またシュウ酸は、剥離能力すなわち酸性度にも寄与する。シュウ酸塩の添加は、「シュウ酸塩処理」ともいう。本発明の実施の形態において、銅をシュウ酸塩の状態に沈殿させることが目的である。したがって、対応効果はいくらかの溶解性のシュウ酸塩を添加することにより得られる。使用済みの剥離液の状態下において、別の有機化合物が反応してシュウ酸またはシュウ酸塩を生じ得ることも知られている。このような化合物の一つに糖があり、より詳細にはショ糖である。このようにシュウ酸塩の活性は、剥離液にシュウ酸塩を生じる1つ以上の試薬を添加することによって得られ、該試薬は、固体または溶解シュウ酸、溶解性のシュウ酸塩、または剥離液の状態下で反応してシュウ酸塩を生じる有機化合物からなる群より選択される。

【0027】

ここで、「シュウ酸塩発生試薬」「シュウ酸塩放出試薬」および「シュウ酸塩生成試薬」という用語はシュウ酸、容易に溶解するシュウ酸塩、ならびにスズを剥離する溶液の状態下で分解する有機化合物または反応によりシュウ酸もしくはシュウ酸塩を生じる有機化合物のことをいう。これらの化合物は、たとえば単糖類またはショ糖などの二糖類を含む。

【0028】

沈殿効率に対する本発明のシュウ酸塩の添加量の効果は定量的に検討された。実施の形

10

20

30

40

50

態において、最良の結果は、シュウ酸塩生成試薬の相対量が剥離液の全重量に基づきシュウ酸塩として3～8重量%であった試験条件下において得られた。シュウ酸塩の添加については、銅濃度に加えて、反応を開始させるために必要な過飽和の程度と、シュウ酸塩を消費する溶液中の他のイオンとを考慮すべきである。つまり、一定の観測閾値未満での試薬の添加では、金属、特に銅の沈殿の所望の効果は達成されなかった。しかしながら、この閾値を超える場合には、シュウ酸塩の添加量と銅の沈殿量との間に直線状の依存性が観察された。

【0029】

適当なシュウ酸塩の量の選択と最良の沈殿結果とは、過飽和および温度によって決定される前述の閾値に依存し、該温度はこれ自体最適条件を有する。この閾値は、発生した沈殿物の色が緑色になるまで、一定量の試料にシュウ酸塩を添加することで、各々の使用済み剥離液に対して試験的に決定可能である。この量を超えるシュウ酸塩の添加、つまりこの量に加えての必要量は、溶液中の銅の量により決定され、既知の銅含有量に基づいて算定可能である。

【0030】

スズの剥離において再生使用のために溶液がリサイクルされる場合において、剥離液の処理中にシュウ酸塩がすでに銅と反応した場合、過剰なシュウ酸塩は悪影響となり得る。このため、最良のシュウ酸塩の量は、スズの剥離のための使用済み溶液中の二価金属の量に依存する。基本的に、シュウ酸塩の量は溶液中の銅の量に依存する。実際には、スズを剥離するための溶液中において、シュウ酸塩の量は溶液中の銅の分析量の6倍、あるいはこれより多い8倍または16倍の量で存在すべきであることが見出された。この量は、銅以外のシュウ酸塩を消費する金属イオンを考慮することにより説明できる。この場合において、算定されたシュウ酸塩の分子量は、溶液中に存在する金属イオンの量の2倍であるべきである。溶液に多量の金属イオンが存在する場合、すなわち高い割合で「剥離能力が結合」されている場合、多くのシュウ酸塩の添加を要する。しかしながら、処理される使用済み溶液中に比較的少量の懸濁金属が存在する場合は、未調整のシュウ酸塩の添加であっても溶液中に過剰なシュウ酸塩が残存することがあり、スズを剥離する後続の工程を妨げ得る。したがって、当業者は処理に必要なシュウ酸塩の量を調整可能であることを理解すべきである。過剰なシュウ酸塩は、たとえば加熱またはマンガンの使用によるさらなる剥離の前に溶液から除去することもできる。しかしながら、大規模な試験において、シュウ酸塩またはシュウ酸銅の除去は必要でないことが見出された。再循環された剥離液が再生使用される際、新しい剥離液と混合されて沈殿物が溶解される。

【0031】

シュウ酸は、硝酸と同様にまたはこれより効率的にベンゾトリアゾールをスズ粒子上に移動できる。スズの除去は、硝酸とシュウ酸塩とを別々に添加することに比べて、これらの試薬を組み合わせることで添加することにより改善される。

【0032】

前述の硝酸とシュウ酸塩との添加反応によって生じる沈殿物は、好ましくは溶液から分離および除去される。代替的に、たとえば再生使用のためにある溶液を、回分式または連続的に除去するために装置を反応炉の表面近傍に配置することができ、スラリーは装置底部に残留し、定期的に除去される。前述の金属化合物の沈殿物は、剥離のために溶液を再生使用する前に、好ましくは、硝酸またはシュウ酸塩の添加中または添加後に少なくとも1度溶液から分離される。

【0033】

実施の形態によると、金属化合物の沈殿物は硝酸の添加後に溶液から分離される。スズのいくつかの化合物は、通常、この段階で沈殿する。銅化合物はこのような条件下では沈殿せず、大部分は溶液中に残留する。

【0034】

金属化合物の沈殿物は、特定の技術構成を用いて加熱中にも溶液から分離可能である。このような連続的な動作構成の利点は、反応平衡性が溶液中に遊離反応能力を残すように

10

20

30

40

50

作用するため、さらなる沈殿反応を可能にする。同時に、沈殿粒子の結晶の大きさは、小さな粒子に比べて容易に沈殿するより大きな粒子のより迅速な除去により左右され、溶液中でより長時間大きくなることができる。連続的実施の形態において、平均滞留時間は回分式の結晶化と同一である。

【 0 0 3 5 】

前述の手法の代替法として、または前述の手法に加えて、金属化合物の沈殿物は、加熱後に溶液から分離可能である。加熱後において反応は可能な限り完全なものであり、生じた沈殿物は一度に可能な限り完全に除去できる。また加熱が完了するという事実はこの方法の利点と考えられ、溶液が冷まされるかまたは冷却される場合に、場合によっては分離が技術的により簡素化される。さらに、冷却溶液の溶解度は低いため、沈殿物の収率は、通常、より高温の溶液よりもよい。

10

【 0 0 3 6 】

実施の形態によると、金属化合物の沈殿物は、シュウ酸塩の添加中に溶液から分離される。シュウ酸塩が添加されると、先の工程で生じた沈殿物が該溶液から除去され、その後、主としてシュウ酸銅である二価金属のシュウ酸塩がこの工程において回収され得るが、スズが反応してシュウ酸塩を消費する。先の工程で生じた沈殿物のなかには、依然として反応炉に存在するものがある。代替的に、金属化合物の沈殿物は、シュウ酸塩の添加後に初めて溶液から分離可能であり、またあるいは選択的に添加中および添加後に分離可能である。

【 0 0 3 7 】

20

特に好ましい実施の形態の方法によると、溶液は、一定時間にわたり約 85 ~ 90 に加熱される。この段階において重酸化スズ粒子は沈殿し、反応炉に残留したままである。溶液の温度が 60 以下になると、たとえば固体シュウ酸状態のシュウ酸塩が添加される。この添加は、シュウ酸銅状態での銅の沈殿と、また少量のスズ化合物の沈殿とをもたらす。加熱中に生じた沈殿物および硝酸塩生成試薬の添加分は、単一の分離工程において一度に除去される。シュウ酸銅のみからなる沈殿物と比べて、混合沈殿物は、より迅速に分離して底部に堆積する。

【 0 0 3 8 】

いずれの理論に拘束されることを望むのではなく、銅が溶液から除去されると、変化した溶解状態は、さらなる量のスズの酸化および沈殿に寄与する。比較的軽量で堆積していないシュウ酸銅沈殿物もまた、より濃密で重い沈殿したスズ化合物および溶液中に多少存在する沈殿中のスズ化合物の表面に付着し、これとともに堆積すると考えられる。この利点は、特にスズである金属のより多くが、別々に実施された処理に比べて、加熱とシュウ酸塩との組み合わせられた作用により溶液から除去可能であるということである。

30

【 0 0 3 9 】

代替的に、また単一の固体 / 液体分離からなる本実施の形態は、スズ沈殿の効率を改善するために、> 60 ~ 100 % の濃度を有する硝酸を加熱前に添加することにより実施可能であり、後に前述の手法が続く。

【 0 0 4 0 】

本発明の方法によって得た沈殿物から、異なる金属を精製および再生使用するための回収は、技術的に可能で実現可能な方法で実施できる。異なる成分の内容物に関して、回収された固体は再生使用にきわめて適していることが分析により明らかになった。

40

【 0 0 4 1 】

明細書中で用いられる「再生」という用語は、所望の酸性規定度と、スズの剥離液の使用によるプリント基板の製造において効率的な剥離作用を達成する役割を果たす、たとえば第二鉄イオン、懸濁剤および有機アミンなどの処理において必須の他の化学物質の所望の濃度とへの処理後に得た水溶液の補完物のことを示す。

【 0 0 4 2 】

これに関連して、「スズの剥離液」および「剥離液」は、硝酸、また場合により他の有機酸または無機酸、酸化鉄および鉄、銅、スズおよび / または鉛の塩ならびに硝酸の有機

50

安定剤を含有する試薬混合物を示す。種々の組成物が文献から既知であるが、通常、特定の処理および製造工場に応じた硝酸の変形物を有する硝酸ベースの剥離液について記載するものである。一般的に、「溶液」という用語は、スズまたはスズ/鉛を剥離するための使用済み溶液および新しい溶液を示すが、剥離後は SnO_2 が液相中に分散されて一種のスラリーが得られる。この表現は従来技術において幅広く使用されており、また本件に関連して使用される。

【0043】

無機酸は廃液中に存在する無機酸を示す。スズまたはスズ/鉛を剥離するための使用済み溶液の場合は、酸は主として硝酸であり、他は金属酸化物の沈殿を防ぎ、金属酸化物を大部分において液相に保持するための懸濁剤である。一般的な懸濁剤は、塩酸、硝酸、硫酸、フルオロホウ酸、ホウ酸または塩素酸などの無機酸を含む。

10

【0044】

カワナベ特許(米国特許第4374744号明細書)は、有機酸もまた懸濁剤として使用できることを開示する。これらは、シュウ酸、酢酸、プロピオン酸、グルコン酸、酒石酸またはギ酸を含む。これに関連して、これらの酸および以下の記載の硝酸の安定剤は、有機添加化合物という用語の範囲に及ぶものである。

【0045】

したがって、本発明の方法の用途の重要な利点は、新しい溶液を生産するために使用され得るこのような化学物質のみが処理工程において添加されることである。本発明の方法の実質的な変更点としては、シュウ酸塩を生成する試薬が有機酸のうちの一つであり、この使用はカワナベ特許に記載されている。前述のとおり、シュウ酸が使用された場合は、剥離液に残留する過剰分は有害となり得るため、添加量が重要事項となる。この問題は、特許請求の範囲内で操作する場合には制御される。該方法の別の任意の変更点として、加熱前に60~100%の硝酸を添加することである。硝酸は、剥離液の主要成分であり、記載量で存在する場合は剥離を妨害しない。

20

【0046】

本発明の処理において、剥離液の再生使用に有用な試薬のみが添加されることは、再生使用の確実な利点となる。スズまたはスズ混合物の剥離のための、少なくとも1つの無機酸、少なくとも1つの有機酸および少なくとも1つの有機添加剤を含む再生溶液の組成物は、所望のとおりにきわめて容易に調製可能である。ほとんどの酸および添加剤として使用されるベンゾトリアゾールをリサイクルできることは、経済的に重要である。プリント基板の製造工程において剥離液は通常希釈されるため、第二鉄イオンの添加を必要とする。溶液の再生使用のために、再生は、加熱とシュウ酸塩生成試薬の添加とを含み、完全な再生は次の工程を含む。

30

(a) 剥離液を75~100 にて0.5~3時間加熱する工程、

(b) シュウ酸塩発生試薬を添加する工程、

(c) 沈殿物を分離および除去する工程および

(d) 所望のスズ剥離能力を回復するために、記載の酸または添加剤の1つ以上を添加する工程。

【0047】

好ましい実施の形態によると、前述の工程(a)、(b)、(c)および(d)は示された順序にて連続して実施される。

40

【0048】

該方法において、60~100%の硝酸が、加熱、つまり工程(a)の前に剥離液の全重量に基づき100%硝酸として算出した3~7重量%の量にて前述の記載のとおりに添加され得る。工程(a)において、特に好ましい温度範囲は85~90 である。

【0049】

しかしながら、工程(b)においては、温度は30~60 の範囲内にすべきである。最良の結果は40~60 の範囲において得られる。

【0050】

50

工程(c)において、再生使用に適した特性を有する固体物が得られる。銅化合物および/またはスズ化合物は最も価値がある。選択的に、固体物のなかには工程(a)および/または工程(b)において同時に除去可能なものがある。また、工程(a)の後に沈殿物を除去することも可能である。

【0051】

また前述の方法を用いることにより、回収された沈殿物に加えて、再生された剥離液を貴重な産物として得ることができる。この特性は、プリント基板の製造において剥離液としての再生使用に適している。再生された剥離液と新しい溶液とがともに使用される場合に最良の結果が得られる。多量のリサイクルされた再生溶液と、少量の割合の新しい剥離液とを添加することが特に好ましい。前述の溶液の割合は、好ましくは、それぞれ80：20である。より高い割合のリサイクルされた剥離液が求められており、おそらく可能である。もちろん、新しい剥離液に比べて少ないリサイクル剥離液を使用することもできる。新しい溶液と1：1の混合割合の再生剥離液の使用が一例としてあげられる。本発明の再生された溶液の特性は、所望の目的に対してきわめて適するものであった。溶液は透明であり、さらに装置は損傷されず、スズは迅速に剥離され、また溶液によりクリアで光沢のある面が作られた。

10

【0052】

リサイクルのために、各々の再生において特定の工程のみを実施することも可能であり、すなわち、本発明のすべての工程はリサイクルの流れの一部として実施可能である。

【0053】

本発明の目的および利点を、以下の非限定的実施例によってより詳細に説明する。

20

【発明を実施するための形態】

【0054】

実施例

試験1、比較例

沈殿によりすでにSnが分離されたスズ剥離用溶液に対して、シュウ酸を20の温度にて固体状(表1)または12.5%の溶液(表2)として添加した。溶液の透明性および溶液中の沈殿が観察された。シュウ酸塩の固体が添加された一連の試験において、清澄液の銅含有量は10日間分析された。

【0055】

30

【表 1】

表 1

固体状で添加されたシュウ酸

No.	シュウ酸塩 /Cu (mol/mol)	Sn- 除去溶液,g	シュウ酸, g	10 d 上澄銅, %	5 分	0.5 時間	1 時間	2 時間	10 d
1A	0.5	80	0.2	0.35	透明	透明	透明	透明	緑色の溶液、 淡色沈殿物
2A	1	80	0.4	0.35	透明	透明	透明	混濁、 底に 沈殿物	緑色の溶液、 淡色沈殿物
3A	2	80	0.8	0.35	透明	わずかに 混濁	混濁、 底に 沈殿物 はなし	混濁、 底に 沈殿物	緑色の溶液、 淡色沈殿物
4A	4	60	1.2	0.35	透明	混濁	混濁、 底に 沈殿物	混濁、 底に 沈殿物	薄緑色の溶液、 淡色沈殿物
5A	8	60	2.4	0.13	透明	脱色、 わずかに 混濁	混濁、 底に 沈殿物 はなし	混濁、 底に 沈殿物	茶色の溶液、 淡色沈殿物 の上に 緑色沈殿物
6A	16	50	4	0.022	混濁	多くの 沈殿物	混濁、 透明化、 色の相異	混濁、 底に 沈殿物	茶色の溶液、 緑色沈殿物

10

20

30

【 0 0 5 6 】

【表 2】

表 2
溶液状で添加されたシュウ酸

No.	シュウ酸塩 /Cu (mol/mol)	Sn- 除去溶液, g	12,5% シュウ酸, g	沈殿開始 までの時間	0.5 時間	1,5 時間	3 時間	5 時間
1	0.5	80	1.6	沈殿なし	変化なし	透明	透明	透明
2	1	80	3.2	2 時間	変化なし	わずかに 混濁	混濁、 少量の 淡色沈殿物	混濁、底に 淡色沈殿物
3	2	80	6.4	1 時間	変化なし	No.4~6の 半分量が 堆積	混濁、No.2 より多くの 淡色沈殿物	混濁、底に 淡色沈殿物
4	4	60	9.6	10 分	わずかな 堆積	沈殿物の 堆積	混濁、No.3 より多くの 淡色沈殿物	混濁、底に 淡色沈殿物
5	8	60	19.2	直ちに開始	半分清澄	沈殿物の 堆積	混濁、No.4 より多くの 淡色沈殿物	混濁、底に 淡色沈殿物
6	16	50	32	直ちに開始	半分清澄	沈殿物の 堆積	混濁、No.4 と同様の 緑色沈殿物	わずかに 混濁、底に 緑色沈殿物

【 0 0 5 7 】

沈殿は、固体のシュウ酸に比べて事前溶解したシュウ酸においてわずかに短い時間で開始した。10日後、固体シュウ酸が使用された一連の試験に対して、清澄液から銅の含有量が分析された。反応において銅を除去するために過剰なシュウ酸が必要であった。

【 0 0 5 8 】

試験 2

(A) 使用済みスズ剥離液は 85 で 1 時間加熱された。(B) 8 重量%の(62%の濃度を有する)HNO₃が使用済みスズ剥離液に添加され、続いて 85 にて 1 時間加熱された。(C) 4 重量%のシュウ酸が使用済みスズ剥離液に添加され、続いて 85 にて 1 時間加熱された。(D) Sn 除去溶液を対照区とした。4 重量%シュウ酸は 40 にて上記溶液 A, B および D に添加され、20 分間攪拌された。沈殿物および上澄み、つまり分離溶液の量とその割合が溶液から測定された(表 3)。また銅およびスズの含有量も分析された(表 4)。表 5 および 6 は、一定の観察時間における沈殿中の観察について要約

したものである。

【 0 0 5 9 】

沈殿物は、試験用遠心分離装置を使用して（20分間 / 13000rpm）、溶液A、BおよびCから分離された。

【 0 0 6 0 】

【表3】

表 3
上澄液、容量%

時間(時間)	A	B	C	D	採取された 上澄試料
1	12.5	2.6	0		
1.75	27.5	5.1	0		
2	32.5	10.3	12.5		
2.5	37.5	12.8		3	
3	45	12.8	25		
3.5	50	17.9	55		
4.5				8	
22				39	
25				42	試料D
28				42	
2d				67	
3d				72	試料 A, B, C

10

20

【 0 0 6 1 】

【表4】

表 4
金属含有量の分析

	A	B	C	D
溶液				
Cu %	0.21	0.21	0.20	0.30
Sn沈殿%	0.56	0.6	0.63	0.51
重量%	14.4	13.8	1.7	

30

【 0 0 6 2 】

【表 5】

表 5
沈殿の目視観察

時間	A 400 ml	B 390 ml	C 400 ml	D 360 ml
0	直ちに浄化開始		脱色	
1	50 mlの清澄液	10 mlの清澄液	混濁 (開始当初約1時間は透明)	
1.75	110 mlの清澄液	20 mlの清澄液	混濁	
2	130 mlの清澄液	40 mlの清澄液	約50 mlの清澄液	
2.5	150 mlの清澄液 + 底に約90 mlの白色層	50 mlの清澄液	透明, AおよびBほど 透明でない	10mlの清澄液, AおよびBよりも 透明でない
3	180 mlの清澄液 + 底に約100 mlの白色層	50 mlの清澄液	約100ml, より透明 + 底に薄白沈殿層	
3.5	200 mlの清澄液 + 底に約110 mlの白色層	70 mlの清澄液	約220ml, より透明 + 底に薄い緑色様の沈殿物	
4.5				30mlの清澄液, AおよびBよりも 透明でない
	290 mlの完全な清澄液	290 mlの清澄液 (Aはより光輝)	320mlの清澄液 (Bよりも混濁)	
24	110 mlの沈殿物	100mlの沈殿物	80mlの沈殿物	

10

20

30

【 0 0 6 3 】

ここにおいて、40 の温度を有する溶液はシュウ酸塩処理された。試料Dは対照であり、シュウ酸の添加後に85 にて溶液は加熱された。試験は、熱処理の温度でのシュウ酸塩試薬の溶液への添加が、シュウ酸の分解のために効率的でないことを示した。前述の熱処理後、溶液を60 以下の温度に冷ましておくか、または冷却することが好ましいことが試験的に見出された。相対的に少しの温度降下のみを要するため、40 ~ 60 の範囲内の温度が好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

試験 3、比較例

室温にて沈殿したスズを含む2つの使用済みのスズの剥離液に一連のシュウ酸の添加が行われて(表6および7)15分間攪拌され、60 にて24時間熱保管庫に置かれた。第1の溶液(デカンテーションされたろ過液C)においてスズスラリーはまだ存在するが、第2の溶液(分離重液D)においてスズは除去される。沈降は1.5時間観察され、最終的に溶液の色および沈殿物を測定した(表8)。銅含有量が清澄液から分析された(表6および7)。

【 0 0 6 5 】

【表 6】

表 6

デカンテーションされたろ過液へのシュウ酸の逐次添加

デカンテーション ろ過物	シュウ酸塩 /Cu (mol/mol)	Sn- 除去溶液, g	Cu, g	シュウ酸, g	上澄液, Cu, %
D	6	100	0.35	3	0.33
E	8	100	0.35	4	0.26
F	10	100	0.35	5	0.17
G	12	100	0.36	6	0.11

10

【 0 0 6 6 】

【表 7】

表 7

分離溶液へのシュウ酸の逐次添加

分離重液D	シュウ酸塩 /Cu (mol/mol)	Sn- 除去溶液, g	Cu, g	シュウ酸, g	上澄液, Cu, %
H	6	100	0.35	3	0.27
I	8	100	0.35	4	0.22
J	10	100	0.35	5	0.16
K	12	100	0.36	6	0.12

20

銅の分析は、きわめてよく清澄化された清澄上澄液を使用して行われた。

【 0 0 6 7 】

30

【表 8】

表 8

沈殿中の容量比の目視観察

	開始時の 清澄液、 容量%	開始時の 溶液色	開始時の 沈殿物の色	1.5時間 清澄液、 容量%	18時間 沈殿物、 容量%	18時間 色、 溶液	18時間 色、 沈殿物
D	23	緑		40	32	緑	淡色
E	23	緑		38	32	緑	緑様
F	23	緑		36	32	茶	緑様
G	23	茶		36	32	茶	緑
H		緑	淡色		11	緑	緑
I		緑	淡色		11	緑	緑様
J		緑	緑		11	緑	緑
K		茶	緑		11	茶	緑

10

【0068】

スズ沈殿物がまだ存在する場合（表6）には、低投与の銅の沈殿は清澄液（表7）の場合に比べて効率的でなかった。より多くのシュウ酸投与に対して相異は見られなかった。銅の沈殿は、緑色の沈殿物によって見ることができ（表8）、茶色は溶液の精製が成功したことを示す。

20

【0069】

試験4

新しい開始溶液は、すでに沈着したわずかな量の沈殿物のみを含み、その精製は長期間の保管後であってもできなかった。溶液は、0.38%のCu、1.6%のFe、4.2%のSn、0.91%のC、5.5%のNおよび0.89%のClを含有していた。

【0070】

加熱（85℃、1時間）のみされ、シュウ酸を添加せずに室温にて保管されたこの開始溶液において、沈殿層は底に沈降したが、上澄液は完全に透明ではなかった。

30

【0071】

2つの平行試験において、スズの除去と銅の除去とに対する事前加熱の効果が、シュウ酸の添加の使用により比較された。試験M1において、使用済みスズ剥離液は85℃にて1時間加熱され、シュウ酸が6%の量で43℃にて添加されて、剥離液は室温にて放置された。試験M2において、使用済みスズ剥離液は、室温にてシュウ酸が直接的に6%の量で添加された。分離は、沈殿物の清澄液に対する容量比による測定で観察された（表9）。さらに、金属含有量が試料から分析され、SnおよびCuが分析された（表10）。

【0072】

【表 9】

表 9

試料M1およびM2の相分離

時間(時間)	M1, 容量%	M2, 容量%
0.5	25	0
1	54	0
1.5	69	0
2	71	0
20	73	54

10

【0073】

M1はよく沈降し、茶色の溶液と緑色の沈殿物を生じた。M2の沈降はより遅く、薄茶色の混濁液と、下部の淡色層および上部の緑色層の沈殿物を得た。表面から分離された溶液の分析を表10に要約する。

【0074】

【表10】

表 10

金属含有量の分析

結果	Cu %	Sn %
M1	0.10	1.1
M2	0.11	1.8

20

【0075】

加熱はシュウ酸塩処理前に実施されるという結論に達した。加熱は、使用済み剥離液中に存在するスズを沈殿し、スズ化合物をもたらす。したがって、より多くの割合のシュウ酸が銅と反応してシュウ酸銅を生じ得る。また試験から、スズ粒子の沈降によってシュウ酸銅沈殿物も精製されたことが示された。

30

【0076】

試験 5

試験5において、シュウ酸の添加の有無による、異なるシュウ酸の量が連続的に比較された。溶液は85にて2時間加熱された。試料は、シュウ酸の添加後、約60にて1時間水槽にて攪拌された、沈殿物と清澄液との容積および相対量が試料から測定され、反応が目視評価された(表11)。沈殿後、沈殿物は遠心分離により分離され、重量が測定されて試料は乾燥された。重量測定結果および算出結果を表12に要約する。異なる相間での金属の区分化は、試料、沈殿物および溶液の金属含有量を分析することによって測定された。結果を表13に示す。

【0077】

40

【表 1 1】

表 11

容量%および目視観察における試料の分離

試験	HNO ₃	シュウ酸, %	20 時間 清澄液, 容量%	20 時間 沈降スラリー, 容量%	溶液	沈殿物
G	0%	0	75	25	緑	淡色
H	0%	3	70	30	緑様	わずかに 緑様
I	0%	6	72	28	茶	緑様
L	5%	0	72	28	緑	淡色
M	5%	3	75	25	緑様	わずかに 緑様
N	5%	6	71	29	茶	緑様

10

【 0 0 7 8 】

20

【表 1 2】

表 12

遠心分離(4500rpm、10分間)による重量測定結果および算出結果

試験	100% HNO ₃	シュウ酸, 重量%	湿沈殿物, 重量%	沈殿物の 水分含有量, 重量%	分離溶液, 重量%
G	0%	0	10.5	45.6	89.5
H	0%	3	17.0	48.2	83.0
I	0%	6	16.0	46.3	84.0
L	5%	0	10.6	47.1	89.4
M	5%	3	15.3	49.1	84.7
N	5%	6	14.6	47.0	85.4

30

【 0 0 7 9 】

【表 1 3】

表 13

試料G, HおよびIでの異なる相間での金属の区分化

	Sn %	Cu %	Fe %
G 沈殿物	32.6	0.23	2.5
G 溶液	2.1	0.44	1.3
H 沈殿物	29.2	0.33	2.5
H 溶液	0.44	0.39	1.2
I 沈殿物	28.7	1.9	2.4
I 溶液	0.72	0.13	1.2
開始溶液	5.3	0.42	1.5

10

【0080】

試験 6

試験 6 においては、シュウ酸の添加が試験 5 での添加よりも多かった。その他は同一条件であった。沈降は試験 5 よりも緊密に観察された。結果を表 1 4 および 1 5 に示す。

【0081】

20

【表 1 4】

表 14

遠心分離(450rpm、10分間)による反応条件および結果

試験	反応温度, °C	反応時間, 時間	HNO ₃ , 重量%	シュウ酸, %	湿沈殿物, 重量%	沈殿物の 水分含有量, 重量%	分離溶液, 重量%
0 試験 1	85	2	0	0	10.9	46.3	89.1
O	85	2	0	6	16.3	47.2	83.7
P	85	2	0	7	15.6	46.3	84.4
Q	85	2	0	8	14.8	46.6	85.2
0 試験 2	85	2	5	0	10.5	47.3	89.5
R	85	2	5	6	14.5	48.0	85.5
S	85	2	5	7	14.0	47.9	86.0
T	85	2	5	8	13.3	47.7	86.7

30

40

【0082】

【表 15】

表 15

上澄液の精製

精製時間, 時間	0.5	1	1.5	1.6	2	2.5	2.9	3.0	3.3	20
0 試験 1, 容量%	15	30	45		54	62	65			76
O, 容量%	18	32	46		56	63	67			68
P, 容量%	18	30	42		52	59	62			67
Q, 容量%	16	27	36		45	51	57			70
0 試験 2, 容量%	19	33		46	56	63		65	67	74
R, 容量%	14	27		40	47	55		60	64	71
S, 容量%	14	25		37	45	52		56	60	75
T, 容量%	13	24		33	39	47		52	55	72

10

20

【0083】

表 14 および 15 は、0.4 重量%の Cu 含有量において、6 重量%のシュウ酸の添加により最大の沈殿物の形成と最速の分離とがもたらされたことを示す。

【0084】

試験 7

小規模試験により、2.5%のシュウ酸塩が添加された新しいスズ剥離液がスズを剥離したことを示した。試験において、スズ剥離液は高い剥離率であり、処理後の銅表面は清浄で輝いていた。シュウ酸を添加しない試料と比較すると、シュウ酸による唯一の相異は溶液の脱色であった。

30

【0085】

試験 8 a

大規模生産試験

大規模生産試験がガラスライニングにより反応炉において実施され、400リットルの容量でバッチとして250リットルを有し、85℃にて、反応時間は2時間であった。硝酸は試験の開始時に添加された。その後、試験3および4において、シュウ酸塩は60℃にて1時間反応した。試料の組成は次のとおりである。

1. 原スズ剥離液
2. 原スズ剥離液 + 全重量に基づき、8重量%の量にて61%の濃度を有するHNO₃
3. 使用済み原スズ剥離液 + 6%のシュウ酸塩
4. 使用済み原スズ剥離液 + 8%量での61%のHNO₃ + 6%のシュウ酸塩

40

【0086】

【表 16】

表 16

パイロット試験における分離された固相および液相の重量配分

	バッチ 1	バッチ 2	バッチ 3	バッチ 4	
リサイクルされたスズ剥離液, 重量%	92	88	85	84	
Sn, %, 全量に基づく	25	22	16	13	
Cu, %, 全量に基づく	98	95	13	20	10
沈殿物, 重量%	8	12	15	16	
Sn, %, 全量に基づく	75	78	84	87	
Cu, %, 全量に基づく	2	5	87	80	

【0087】

スズの分離後にバッチ 1, 2 からの溶液は容器 1 にプールされ、またスズおよび銅の分離後にはバッチ 3, 4 からの溶液が容器 2 にプールされた。表 17 に、その組成とリサイクルされた原スズ剥離液との組成とが比較されている。

【0088】

【表 17】

表 17

プール後の容器 1 および容器 2 の組成

	リサイクル スズ剥離液	精製スズ剥離液, 容器 1	精製スズ剥離液, 容器 2	
NO ₃ -N, %	5.4	6.2	6.0	30
ベンゾトリアゾール, %	1.34	1.35	1.33	
Fe, %	1.53	1.28	1.08	
Cl, %	0.87	0.65	0.67	
Sn, %	5.36	1.28	0.77	
Cu, %	0.43	0.43	0.08	
Total C, %	0.91	0.92	1.86	

【0089】

炭素分析によると、容器 2 にプールされた溶液中には約 3.4% のシュウ酸塩が残留していた。

遠心分離された沈殿物からまず水分, C, N および Cl 含有量が分析され (表 18)、その後、試料乾燥後に、Sn, Fe, Cu, Cl, Pb, Mg および S が X 線蛍光分析により分析された (表 19)。

【0090】

【表 18】

表 18
湿沈殿物の分析

沈殿物試料	H ₂ O, %	全C, %	NO ₃ -N, %	Cl, %
1/2006	32.0	0.48	3.1	2.3
2/2006	31.7	0.47	3.5	2.3
3/2006	34.5	2.5	2.9	1.2
4/2006	33.6	2.3	3.3	1.3

10

【0091】

【表 19】

表 19
乾燥試料のXRF分析

	2/2006	3/2006	4/2006
Sn, %	68.87	63.78	63.82
Fe, %	4.88	5.51	5.16
Cu, %	0.33	4.83	5.00
Pb, %	0.12	0.31	0.32
Mg, %	0	0.24	0.25
S, %	0.069	0.011	0.012

20

【0092】

結果は、シュウ酸は銅を保持するのみでなく、Pb²⁺およびMg²⁺などの他の二価金属を保持することを示している。さらに、硫酸塩および塩化物などの陰イオンの量がシュウ酸により減少したことを見ることができる。

【0093】

試験 8 b

プリント基板生産工場におけるリサイクルされたスズ剥離液の生産規模適用実験

試験 9 a の容器 1, 2 からの溶液に、1 : 1 の割合で化学物質と新しいスズ剥離液とが補完され、続いて、水での希釈により通常の値に濃度（約 1.2 kg / l）および酸性規定度（約 6 N）が調節された。

【0094】

容器 1 からのリサイクルおよび補完されたスズ剥離液は、2873 枚のプリント基板パネルからスズを剥離することにより試験された。処理されたプリント基板の品質は試験全体においてより優れたものであり、したがって、リサイクルされた溶液はスズの剥離に適することが見出された。

【0095】

容器 2 からのリサイクルおよび補完されたスズ剥離液を使用して 4653 枚のパネルを剥離することにより試験は継続された。この溶液によっても品質問題はなく、よってリサイクルされた溶液はスズの剥離に適することが見出された。

【0096】

試験 8 c

2 度使用されたスズ剥離液の再生

試験 9 b において、容器 1 の剥離後の溶液から試料が採取された。シュウ酸を有さないこの溶液はすでに一度再生されており、スズ剥離処理工程を 2 度通過している。

【0097】

試料 (A) の一部に硝酸が添加されて 8 重量% (HNO₃ 6.2 重量%) の濃度にされ、

50

85にて2時間加熱された後に50に冷却され、15分間の混合中に6重量%の濃度になるようシュウ酸が添加された。試料(B)の他の部分には、硝酸が添加されて8重量%(HNO₃6.2重量%)の濃度にされ、85にて2時間加熱されたのみである。

【0098】

スズ剥離液が2度使用された試験において(STS、11/2006)、硝酸の添加と加熱により再生され、分離された清澄液は分析された(RL、11/2006)。分析は、2度使用された剥離液からスズが除去可能であることを示した。

【0099】

【表20】

表 20

	全C, %	NO ₃ ⁻ N, %	Cl, %	Cu, %	Fe, %	Sn, %	BTZ, %
STS, 11/2006	0.89	5.3	0.81	0.50	1.5	5.5	1.38
RL, 11/2006	0.87	6.2	0.62	0.49	1.2	1.4	1.14

10

【0100】

反応後、両方の試料は500mlのフラスコ内で50にて沈降試験が行われた。

【0101】

【表21】

表 21

2度リサイクルされたスズ剥離液での沈降

沈降時間, 時間	A, 透明層, 容量%	B, 透明層, 容量%
0	0	0
0.8	2.3	10.6
1.8	4.7	27.1
2.8	5.9	41.2
3.8	7.1	54.1
24	40.0	62.4
51	72.9	74.1

20

30

【0102】

試料Bの溶液は清澄であるが、試料Aにおいてはシュウ酸反応が進行中で溶液が少し混合されたため、わずかに混濁している。試験の終了時に温度が室温にまで下げられると、試料A中の溶液も清澄になり始める。

40

【0103】

試験9

異なる使用済みスズ剥離液の再生

溶液中の銅の堆積が大幅に高い場合においては、若干異なる処理工程後にスズ剥離液のリサイクルが行われる。

【0104】

まず、5%濃度への硝酸の添加の結果が82にて比較された。その後、わずかに高い温度(85)およびより長い滞留時間(3時間)での結果が、それぞれ5%および6%の濃度への硝酸の添加に対して比較された。すべての試験において、硝酸は硝酸6.2%(約8および10重量%)として添加された。CID試験において、他の試験と比べてより

50

多くのNO_xガスが発生し、このガスの発生により溶液中の固体の再混合が生じた。反応条件は表22に示される。

【0105】

【表22】

表 22

試験条件

	温度, °C	HNO ₃ , %	時間, 時間
CIA	82	0	2
CIB	82	5	2
CIC	85	5	3
CID	85	6	3

10

【0106】

使用済みのスズ剥離液が開始溶液として使用され、清澄な反応溶液が分析された。結果は、適当な条件下(たとえばC1C)においては、銅含有量が高くてもスズがよく除去されていることを示す。

【0107】

【表23】

表 23

異なる反応溶液での分析相対量

	全 C, %	NO ₃ -N, %	Cl, %	Cu, %	Fe, %	Sn, %
C10, 使用済スズ剥離液	0.91	5.5	0.89	2.1	1.6	4.8
C1A-RL, 反応溶液	0.91	5.7	0.81	2.2	1.6	2.6
C1B-RL, 反応溶液	0.83	6.3	0.72	2.0	1.6	2.0
C1C-RL, 反応溶液	0.89	6.4	0.69	2.0	1.3	0.94
C1D-RL, 反応溶液	0.87	6.5	0.68	1.9	1.3	0.93

20

30

【0108】

沈降は、反応混合物を50にて22時間放置することにより観察された。発生および沈降したスズのスラリーの容量%における相対量(それぞれ容量でC1A14.7%, C1B15.4%, C1C20.6%, C1D25.2%)は、溶液から除去されたスズの量と相関関係にあった。スラリーの最良の初期設定割合(C1A0.7~0.8cm/h、C1B1~1.1cm/h、C1C1.1~1.3cm/h、C1D1.1~1.3cm/h)は、試験C1CおよびC1Dにおいて見出された。驚くべきことに、低温においては、硝酸の添加により沈降が改善する。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/26 D

(72)発明者 ヨキネン、ユハ
ノルウェー国、エヌオー - 0 2 6 3 オスロ、フログネルヴェイエン 3 0 イー

審査官 富永 正史

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 2 1 6 8 1 (J P , A)
特開昭 5 1 - 1 2 5 6 0 5 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 4 2 7 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 0 5 3 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F 1/58- 1/64
C02F 1/02
C23F 1/00- 4/04
G03F 7/42
H05K 3/06
H05K 3/26