

## PCB 産業에서 排出되는 산성 염화동 廢液으로부터 粒子形像이 制御된 산화동 回收에 관한 研究

\*金令姬 · 柳道馨 · 金壽龍 · 魚勇善\*

環境 資源팀, 窯業(세라믹)技術院, \*材料研究部, 韓國科學技術研究院

### A Study on the Recovery of Shape-controlled Copper Oxide from the Waste etchant of PCB Industry

\*Younghee Ko Kim\*, Do Hyung Riu, Soo Ryong Kim and Young Sun Uh

Environmental Resource Lab. Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,  
Material Science and Technology Division, Korea Institute of Science and Technology

#### 요 약

구리를 포함하는 산성 염화동 폐액으로부터 입자형상이 제어된 고순도의 산화동을 중화법을 사용하여 제조하였다. PCB(Printed Circuit Board) 제조 산업은 구리 소재를 이용한 전자 부품 가공 산업으로서 제조 공정인 부식 과정에서 다량의 구리가 함유된 에칭 폐액이 발생한다. 환경과 경제적인 측면에서 폐액으로부터 구리성분을 재회수하는 기술의 개발은 매우 중요하다. 본 연구에서는 폐액으로부터 산화동을 회수하는 공정 중 반응 온도를 조절하여 생성물의 입자 크기와 형상을 제어하였다. 40°C 미만에서 회수한 산화동은 입자모양이 침상이었으며 40°C 이상에서 회수한 산화동은 판상을 보여 주었다. 생성물의 물리적 특성을 SEM, XRD, TGA 그리고 원자 흡수 분광기를 사용하여 분석하였다

**주제어:** 산화동, 구리를 포함하는 폐액, PCB 산업, 중화법, 가성소다

#### ABSTRACT

Shape-controlled copper oxides have been recovered from copper-containing waste etchant by neutralization with alkali hydroxide. Large amount of copper-containing waste etchant is generated from Printed Circuit Board industry. In an environmental and economic point of view, retrieve of the valuable natural resource from the waste is important. In recycling process of copper oxide from the waste etchant, reaction temperature controls shapes and sizes of the products. Copper oxide recovered below reaction temperature 40°C was of a needle shape, while copper oxide comes in a platy shape above 40°C. Physical properties of samples have been characterized using SEM, XRD, TGA and Atomic absorption spectroscopy.

**Key words:** Copper oxide, Copper-containing waste etchant, PCB industry, Neutralization, Sodium hydroxide

#### 1. 서 론

PCB(Printed Circuit Board) 제조 산업은 구리 소재를 이용한 전자 부품 가공 산업으로서 제조 공정인 부식 과정에서 다량의 구리가 함유된 에칭 폐액이 발생한다.<sup>1)</sup> 이러한 에칭 폐액에는 산성 폐액(염화동 폐액)과 염기성 폐

액(알파인동 폐액)이 있는데 각각 구리농도가 10~15 wt% 정도 함유되어 있다. 따라서 PCB 산업에서 배출되는 폐액으로부터 구리성분을 재회수하는 기술의 개발은 자원 재활용과 환경 보존 차원에서 매우 중요하다. 최근 들어 세계적으로 PCB 산업에서 배출되는 폐액으로부터 구리성분을 재 회수하려는 시도가 이루어 지고 있다.<sup>2-3)</sup> 예를 들어 산성 염화동 폐액(CuCl<sub>2</sub>, HCl 그리고 H<sub>2</sub>O)에 역시 PCB 산업에서 배출되는 염기성 염화동 폐액(조성:

\* 2001년 3월 16일 접수, 2001년 7월 14일 수리

\* E-mail: yhkocim@kicet.re.kr

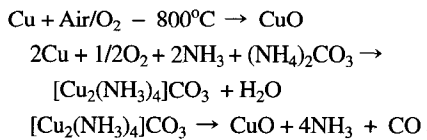
Cu(NH<sub>3</sub>)Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 그리고 NH<sub>4</sub>OH)을 정량적으로 첨가하여 침전을 얻은 후 소성하여 산화동을 얻는 방법이 알려져 있으나 염기성 염화동 폐액 자체가 미량의 중금속을 함유하고 있기 때문에 이 방법으로 회수된 산화동은 중금속 불순물이 미량 함유되어 있어 고부가가치의 고순도 시약급 및 반도체용으로 사용하기 위해서는 불순물 정제 공정이 필수적이다.<sup>3)</sup> 이 외에도 폐액으로부터 주로 구리 도금용으로 사용하는 시안화구리, 황산동등의 회수 방법이 연구되고 있다.

본 연구에서는 가성소다로 산성 염화동 폐액을 중화하여 입자형상의 제어가 가능한 산화동을 회수하는 방법을 연구하였다.

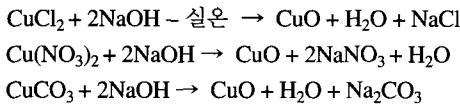
산화동(CuO)은 1) 전자 산업에서 주로 자성체 원료(예. ferrites)에 첨가하는 첨가제로써 Ferrites의 소성온도를 낮추는 sintering aid 2) 유기 반응의 산화 환원 촉매 3) 황산동, 질산동, 탄산동, 구리 분말등의 제조를 위한 출발 물질 그리고 4) 살균제, 동물의 사료 첨가제등으로 사용되며 이 외에도 용도가 매우 다양하다.<sup>4,6)</sup>

일반적으로 산화동을 제조하는 종래의 방법은 다음의 산화법과 중화법이 알려져 있다.<sup>4)</sup>

산화법:



중화법:



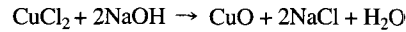
세라믹을 실제 산업적으로 응용함에 있어서 입자의 크기 및 형상의 조절은 매우 중요하다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 PCB 산업에서 발생하는 폐액으로부터 산화동을 회수하는 공정 중 반응 온도를 조절하여 생성물의 입자의 크기와 형상을 제어하였다. 생성물의 물리적 특성을 SEM, XRD, TGA 그리고 원자 흡수 분광기를 사용하여 분석하였다

## 2. 실험

국내 PCB(printed circuit boards) 산업에서 대량 배출되는 산성 염화동 폐액으로부터 부가가치가 높은 산

화동(CuO)은 산성 염화동 폐액에 정량의 가성소다를 첨가하는 방법에 의하여 얻어졌으며 반응 온도와 pH를 변화하여 최종 생성물인 산화동의 입자형상을 제어하였다.



### 2.1. 산성 염화동 폐액의 물리화학적 성질

실험에 사용한 산성 염화동 폐액의 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸바와 같이 산성 염화동 폐액은 HCl이 다량 함유된 강 산성 용액으로 10~15%의 구리 성분을 함유하고 있는 진한 녹색의 액체이며 CuCl<sub>2</sub>, HCl 그리고 H<sub>2</sub>O이외에 다른 금속 원소를 거의 포함하지 않는 Cu<sup>2+</sup>의 좋은 공급원으로 사용이 가능하다. 본 실험에서는 이 산성 염화동 폐액을 원료로 하여 용액 속에 함유되어 있는 구리 성분을 산화동으로 회수하는 실험을 하였다.

### 2.2. 반응공정의 block diagram

위 산성 염화동 폐액을 원료로 하여 용액 속에 함유

Table 1. Physical properties of acid etching solution from PCB industry

Properties	Acid etching solution
Chemical	CuCl <sub>2</sub> + HCl + H <sub>2</sub> O
Specific Gravity (25°C)	1.21 1.22
Cu Content (wt%)	10 15
Color	Green
pH	<1

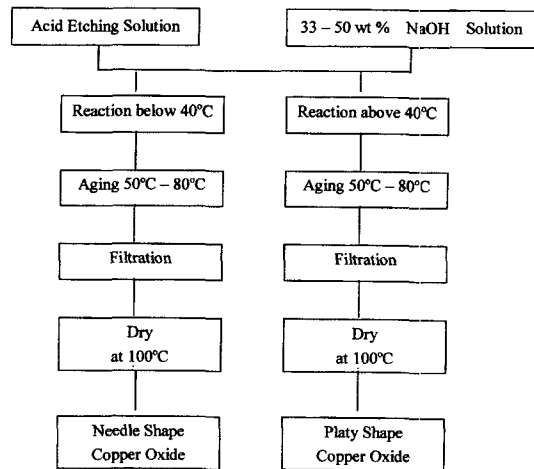


Fig. 1. Block diagram of copper oxide synthesis.

되어 있는 구리 성분을 산화동으로 회수하는 제조 공정을 간단 block diagram으로 나타내면 Fig. 1 과 같다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1. 온도변화

1) 산성 汚化동 폐액에 정량의 가성소다를 첨가하는 동안의 반응 온도를 30°C에서 60°C로 변화시켜 가면서 최종 산화동의 품질을 분석하였다.

2) 산성 汚化동 폐액에 정량의 가성소다를 첨가한 후 속성 온도를 50°C에서 80°C로 변화시켜 가면서 최종 산화동의 품질을 분석하였다.

3) 산화동 전구체를 숙성한 후 열처리 온도를 300°C에서 500°C로 변화시켜 가면서 최종 산화동의 품질을 분석하였다.

#### 2.3.2. pH 변화

산성 汚化동 폐액에 정량의 가성소다를 첨가한 후 최종 pH를 10.5에서 14이상으로 변화시켜 가면서 최종 산화동의 품질을 분석하였다.

### 2.4. 산화동의 특성 규명방법

본 연구에서 사용한 시료의 X-선 회절은 Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation을 사용하여 Rigaku D/Max-IIA diffractometer를 가지고 측정하였고, 스캔 속도는 4°/min으로 하였다.

반응 조건에 따른 입자 형상과 크기를 알아보고자 HITACHI, S-4100인 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)으로 시료를 관찰하였으며 전체적인 입자의 크기 분포를 Particle size analyzer(Beckman Coulter, Model LS 230)로 측정하였다.

TGA(Thermogravimetric Analyzer)는 시료에 포함된 물 또는 염소 분자의 양을 결정하기 위하여 측정하였으며 10°C/min의 승온속도로 Cahn TG System 121 열 분석기를 사용하였다.

시료의 원소분석은 Cu 그리고 Cl는 습식분석 방법을 사용하였고 Zn, Pb, Cd, Na 그리고 Fe등의 원소는 Jarrell-Ash Poliscan 61E Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectrometer와 Perkin-Elmer 5000 AA Spectrophotometer를 가지고 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 반응 온도의 영향

PCB 산업에서 배출되는 산성 汚化동 폐액의 조성은



(a)



(b)

Fig. 2. Scanning electron microscopy analysis of copper oxides. (a): Reaction temp.: 60°C (b) Reaction temp.: 30°C, Sample was dried at 100°C.

조성;  $\text{CuCl}_2$ : 19-25.5 wt%,  $\text{HCl}$ : 7~10 wt%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 64.5~74 wt%로 이루어져 다량의 염산을 포함하고 있다. 온도를 조절함이 없이 산성 汚化동 폐액에 가성소다 용액을 첨가하는 경우 산-염기 중화반응에 의하여 과량의 열이 발생하게 되어 반응기의 온도가 60°C까지 올라가게 된다. 반응 초기에 생성된 수산화동은 60°C 미만에서 탈수가 일어나 반응 중 산화동으로 전환되며 이러한 방법으로 만들어진 산화동은 얇은 판상을 보여 주었다 (Fig. 2a).

반면 산성 汚化동 폐액에 온도를 40°C 미만으로 유지 시키면서 pH가 12 이상이 될 때까지 가성소다를 첨가하면 파란색의 수산화동( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) 슬러리가 생성되고 이 슬러리를 1~2시간 숙성 후 50~100°C에서 1~3 시간 동안 가열하면 탈수 반응이 일어나 검은색의 산화동 침전이 생성 되었다. 반응과정 중의 시료를 SEM을 통하

여 관찰 해본 결과 반응 온도 40°C 미만에서 제조된 Cu(OH)<sub>2</sub>는 무정형을 이었으며 숙성온도를 60°C로 올린 후 1시간이 지난 후의 시료에서는 무정형의 Cu(OH)<sub>2</sub>로부터 침상 모양의 산화동 입자가 자라남을 관찰 할 수 있었으며 3시간이 지난 후에는 완전히 침상 모양의 산화동으로 변화되어 있음을 관찰하였다 (Fig. 2b).

3.2. 숙성 온도의 영향

산성 염화동 폐액에 정량의 가성소다 용액을 첨가하여 중화시키면 반응 온도(30°C~60°C)에 따라 수산화동 (Cu(OH)<sub>2</sub>), 산화동(CuO) 또는 이들의 혼합물이 얻어진다. 최종 물질의 결정성을 높여 여과가 용이하게 하기 위하여 반응 초기에 형성된 슬러리는 50°C~80°C사이에서 2시간 동안 숙성 되어졌다. 숙성 온도에 따른 입자

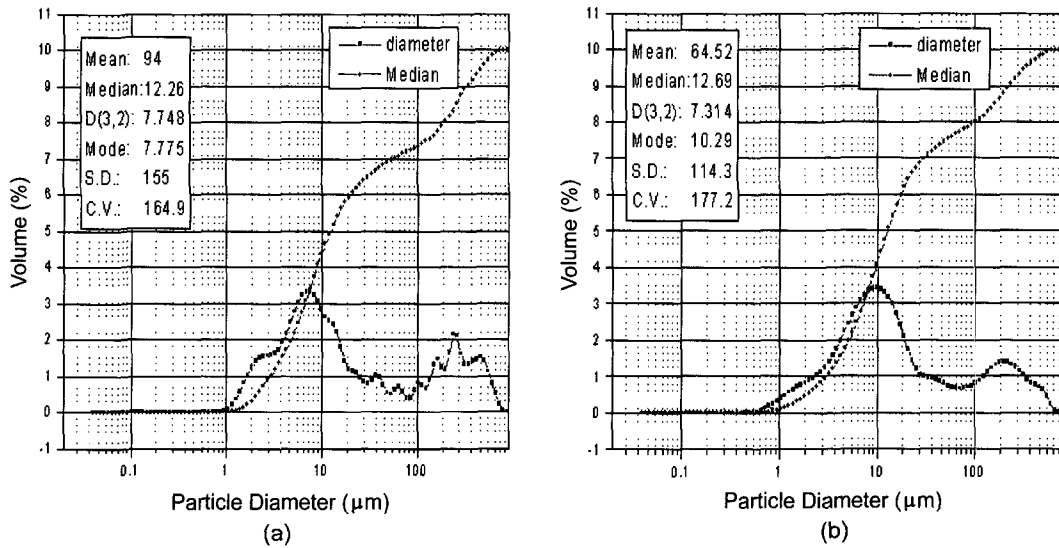


Fig. 3. Particle size distribution of copper oxides. (a): Aging temp.: 50°C (b) Aging temp.: 80°C

Table 2. Chemical analysis data of recovered copper oxides

Sample No.	Reaction Temp. (°C)	Aging Temp. (°C)	Calcination Temp. (°C)	Chemical Analysis Data				
				Cu <sup>++</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cl	Na (ppm)	Purity as CuO
M 22	30	80	300	78.3	2.3	Tr	Tr	98.0
			400	78.6	2.3		Tr	98.4
			500	78.1	2.2	Tr	Tr	97.7
M 20	40	80	300	78.7		Tr	Tr	98.5
			400	79.1	0.7	Tr	Tr	99.0
			500	80.2	0.6	Tr	Tr	100.0
M 23	50	80	300	78.8	1.3	Tr	Tr	98.7
			400	78.7	1.5	Tr	Tr	98.5
			500	79.4	1.2	Tr	Tr	99.4
M 19	60	60	300	78.9		Tr	Tr	98.7
			400	79.4	1.7	Tr	Tr	99.4
			500	80.5	1.3	Tr	Tr	100.7

크기의 변화는 입도 분석기에 의하여 측정 되었다. Fig. 3 에 나타낸 시료는 반응 온도 30°C, pH>14에서 제조된 침상모양의 시료이며 숙성 후 입자크기의 변화를 보면 50°C에서 숙성되어진 시료는 10 μ의 평균입도를 가지며 80°C에서 숙성되어진 시료 역시 10 μ정도의 평균입도를 보여 숙성온도와 입자크기는 무관 한 것을 알 수 있었다. 또한 반응 온도 60°C, pH>14 에서 제조된 판상모양의 산화동 시료에서도 역시 숙성 온도에 따른 입자 크기의 변화는 관찰 할 수 없었다. 그렇지라도 침상모양의 시료의 여과성이 판상모양의 시료보다 월등히 우수 하였다.

### 3.3. 소결온도의 영향

100°C에서 건조한 시료를 결정성이 좋은 시료로 만들기 위하여 300°C, 400°C, 그리고 500°C에서 1시간 동안 공기중에서 열처리 하였다. Table 2 에 각 온도에서 열처리된 최종 품질의 분석 데이터를 나타내었다. 대

부분의 시료가 400°C 이상에서 높은 순도를 나타내었으나 고온에서 열처리 된 시료는 미량의  $Cu_2O$  불순물을 함유하였다. 이 같은 현상은 열처리하는 동안 용기의 바닥에 있는 시료는 공기에 접할 기회가 없어 산소의 부족으로 높은 온도에서 산화동이 일부 환원되어 아산화동으로 전환되기 때문이다. 미량의 아산화동의 생성은 원소분석(Table 2)등으로 확인하였다. 아산화동  $Cu^+$  원소분석은 습식법을 사용하여 다음과 같이 하였다. HCl과  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  혼합용액에 시료를 가온 용해하고  $MnSO_4$  용액(Reinhardt solution)를 지시약으로 사용하여 0.1M  $KMnO_4$ 로 적정하여 시료에 함유되어 있는  $Cu^+$ 의 양을 정량 하였다.

각각의 온도에서 열처리 되어진 시료들을 주사 현미경으로 관찰한 결과 입자들의 모양이 각 온도에 따라 다음을 알 수 있었다(Fig. 4). Fig. 4의 시료들은 반응 온도 30°C를 유지하면서 산성 알칼리 폐액에 가성소다 용액을 첨가하는 방법으로 만들어 졌다. 100°C에서 건

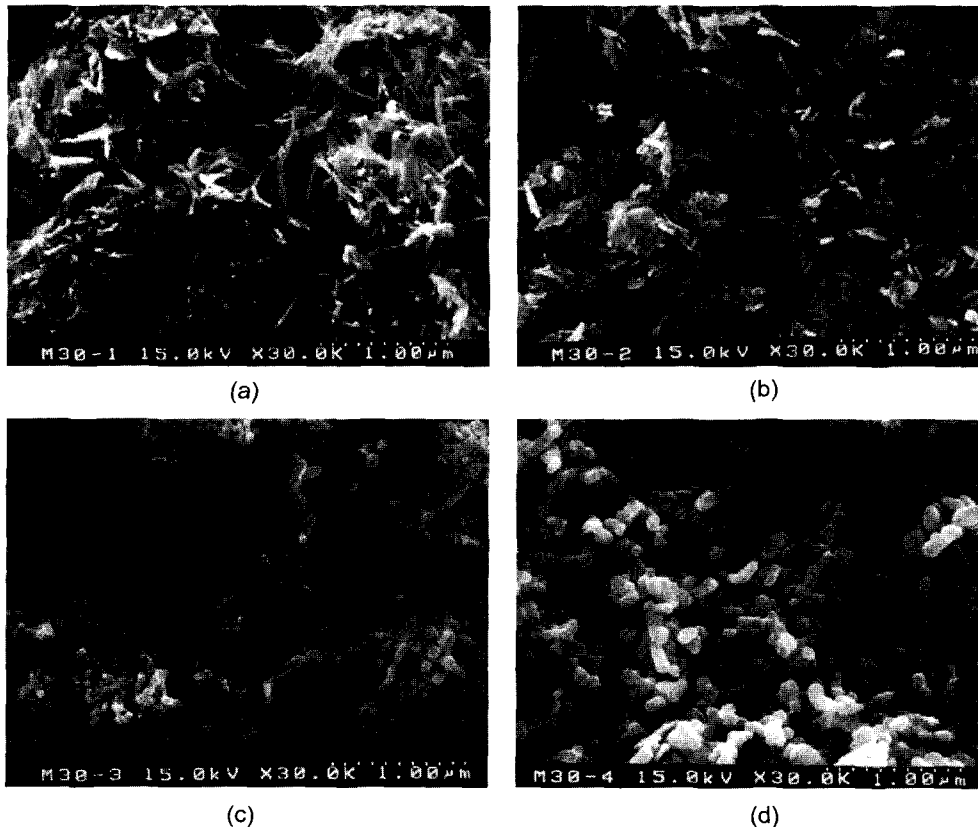


Fig. 4. Scanning electron microscopy analysis of copper oxides calcined at different. Temperatures (a) 100°C (b) 300°C (c) 400°C and (d) 500 °C

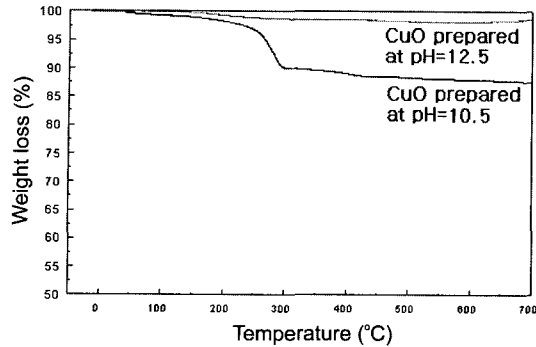


Fig. 5. Thermal Gravimetric Analysis Data of copper oxides.

조한 시료는 얇고 긴 침상 모양으로 입자 크기 분포가 매우 불균일 하나 400°C, 그리고 500°C에서 1시간 동안 공기중에서 열처리 되어진 시료는 구형에 가까운 입자 모양을 가지며 입자 크기 분포가 매우 균일 하게 됨을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 고온에서 하소하는 도중 입자 표면에서 재결정화가 이루어져 입자 크기가 균일하고 안정하게 되기 때문이다.

### 3.4. pH 변화에 의한 영향

산성염화동폐액에 온도를 30°C로 유지 시키면서 가성소다를 첨가시 반응의 종말 pH를 10.5에서 12로 변화 시키기면서 회수한 산화동을 분석 하였다. 80°C에서 숙성, 필터한 후 100°C에서 말린 시료를 열질량 분석법 (Thermal Gravimetric Analysis)으로 분석하여 본 결과(Fig. 5) pH=10.5에서 만든 시료는 300°C 부근에서 10%정도의 무게감소가 나타나는데 이것은 불순물로 존재하는 염소가 300°C 부근에서 승화되기 때문이다. 반면에 pH=12 이상에서 만든 시료는 300°C 부근에서 질량감소가 관찰되지 않았다. 열질량 분석 실험 결과 최종반응 pH가 12 이상이 되어야 출발물질 Cl 이온이 OH 이온으로 모두 치환 되어지는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 사실은 X선 회절 분석에 의해서도 관찰 되어 졌는데 pH가 12이상에서 만든 시료는 순수한 산화동 피이크만을 보여주나 pH=10.5에서 만든 시료는 산화동 피이크이외에도 염기성 염화동(Copper Oxychloride)의 피이크가 불순물로 관찰 되어졌다(Fig. 6).

0.5~1% 과량으로 가성소다를 첨가하여 반응 용액의 pH를 14이상으로 제조한 시료의 경우 500°C 이상에서 하소 한 후의 원소 분석 결과는 99.8% 이상의 순도를 보여 주었으며 최종품질에 염소 불순물이 존재하지 않았다. 위의 결과로 미루어 NaOH 양은 이론적인 양보

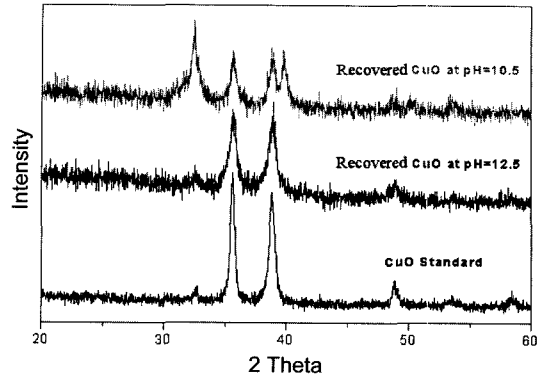


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of copper oxides prepared at different conditions.

다 0.5%정도 과량 사용하는 것이 최종품질의 순도를 높이는데 바람직하다.

## 4. 결 론

PCB 산업에서 발생하는 산성 염화동 폐액으로부터 산화동을 회수하는 공정 중 반응 온도를 조절하여 생성물의 입자의 크기와 형상을 제어하였다. 반응 온도 40°C 미만에서 회수한 산화동은 침상이었으며 40°C 이상에서 회수한 산화동은 판상을 보여 주었다. 성분 분석 결과 회수한 산화동의 순도는 98% 이상 이었다. (Table 2) 본 연구에서 개발한 산화동 회수 공정은 염화동폐액에 정량의 중화제를 첨가하여 얻어지므로 이 공정은 NaCl이외의 다른 부산물이 생성되지 않는 환경 친화성 반응이다.

## 참고문헌

1. G. R. Allardyce, A. J. Davies, D. J. Wayness and A. Singh : "Process for Multiplayer Printed Circuit Board Manufacture", US Patent 5, 106, 454 (1992).
2. B. Greenberg : "Method and Apparatus for Recovering Copper and Regenerating Ammonical Etchant from Spent Ammonical Etchant", US Patent 5, 188, 703 (1993).
3. K. S. Doh, N. Y. Kim, and D. K. Kim : "A Study on the Recycling of Cupric Oxide by Using Copper-Containing Wastewater", J. Korea Solid Wastes Engineering Society, 14(7), 667-672 (1997).
4. H. W. Richardson : "Hand Book of Copper Compounds and Applications", Marcel Dekker Inc. New York, U.S.A

(1997).  
 5. L. Liu, T. J. Zhang, K. Cui, and Y. D. Dong : "Reduction of Copper Oxide with Graphite by Mechanical Alloying", J. Mater. Res, 14 (10), 4062-4069 (1999).  
 6. J. Durisin, M. Orolinova, K. Durisinova, and V. Katana : "Mechanochemical Method of Nanocrystalline Powder

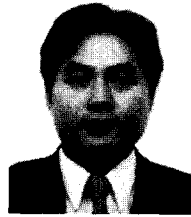
Copper Preparation", J. of Mater. Sci. Letters, 13, 688-689 (1994).

7. S. Kazuji, O. Yoshihiro, N. Yuzuru and M. Masahiro : "Production of plate like copper powder", JP 11, 350, 009 (1998).



金 令 姬

- 고려대학교 화학과(학사, 석사)
- Polytechnic University of New York (박사)
- 현재 요업기술원 세라믹·건재부 선임연구원



柳 道 馨

- 서울대학교 무기재료공학과(학사, 석사)
- 서울대학교 무기재료공학과(박사)
- 현재 요업기술원 나노세라믹센터 선임연구원



金 壽 龍

- 한양대학교 요업공학과(학사)
- 서울대학교 무기재료공학과(석사, 박사)
- 현재 요업기술원 세라믹·건재부 책임연구원



魚 勇 善

- 서울대학교 화학과(학사, 석사)
- 한국과학원(박사)
- 한국과학기술연구원 기계연구부 책임연구원

### 《EARTH 2001 사진 CD 구입안내》

당 학회에서는 지난 10월 23일~25일 경주 Hilton Hotel에서 개최한 "제6차 동아시아 자원리사이클링 국제심포지움" 행사의 모든 사진을 1장의 CD로 만들어 보관하고 있습니다. 필요하신분들은 학회로 연락을 주시면 구입(비용-제작 실비+우편료)할 수 있사오니 참고하시기 바랍니다.