

환원-산화법을 이용한 리드프레임 에칭폐액의 정제과정 설계

이승범 · 전길승 · 정래윤* · 홍인권†

단국대학교 화학공학과, *서안켄텍 중앙기술연구소
(2015년 8월 11일 접수, 2015년 8월 25일 심사, 2016년 1월 9일 채택)

Design of Pretreatment Process of Lead Frame Etching Wastes Using Reduction-Oxidation Method

Seung Bum Lee, Gil Song Jeon, Rae Yoon Jung*, and In Kwon Hong†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea

*R&D Center, SeoAn ChemTech Co., Ltd. 11409, Korea

(Received August 11, 2015; Revised August 25, 2015; Accepted January 9, 2016)

초 록

리드프레임에 구리합금소재를 사용할 경우 구리이외의 고농도의 철, 니켈, 아연 등이 포함되며 여기서 발생하는 에칭 폐액은 지정폐기물로 지정되어 있다. 따라서 본 연구에서는 전기도금용 산화구리(II)를 제조하기 위해 고농도 중금속을 함유한 리드프레임 에칭폐액의 맞춤형 정제과정을 설계하였다. 리드프레임 에칭폐액의 경우 중금속 함유량이 높아 이온교환수지법 단독으로는 중금속을 제거하는데 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 물에 대한 용해도차를 이용한 환원-산화법을 연계하여 염화구리(I)을 제조한 후 산화제인 과황산나트륨을 이용하여 염화구리(II)로 재회수하는 방법을 사용하였다. 최적 환원제로는 하이드라진을 선택하였고, 최적 첨가량은 구리 1.0 mol당 1.4 mol이다. 환원-산화법과 이온교환수지법을 연결하여 중금속을 제거할 경우 3회 반복 시 Fe^{3+} (4.3 ppm), Ni^{2+} (2.4 ppm), Zn^{2+} (0.78 ppm)로 전기도금용 산화구리(II) 제조용 원료로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

Abstract

When copper alloy is used in etching process for the production of lead frame, the high concentration of heavy metals, such as iron, nickel and zinc may be included in the etching waste. Those etching waste is classified as a specified one. Therefore a customized design was designed for the purification process of the lead frame etching waste liquid containing high concentrations of heavy metals for the production of an electroplating copper(II) oxide. Since the lead frame etching waste solution contains highly concentrated heavy metal species, an ion exchange method is difficult to remove all heavy metals. In this study, a copper(I) chloride was manufactured by using water solubility difference related to the reduction-oxidation method followed by the reunion of copper(II) chloride using sodium sulfate as an oxidant. The hydrazine was chosen as a reducing agent. The optimum added amount was 1.4 mol per 1.0 mol of copper. In the case of removal of heavy metals by using the combination of reduction-oxidation and ion exchange resin methods, 4.3 ppm of Fe^{3+} , 2.4 ppm of Ni^{2+} and 0.78 ppm of Zn^{2+} can be reused as raw materials for electroplating copper(II) oxide when repeated three times.

Keywords: lead frame, etching wastes, reduction-oxidation method, ion exchange, hydrazine

1. 서 론

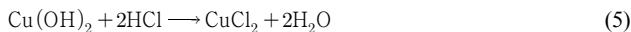
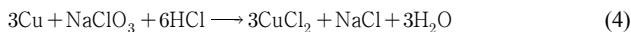
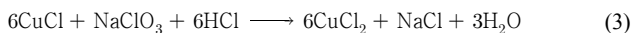
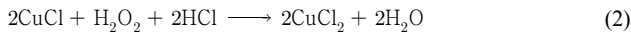
반도체나 인쇄회로기판(printed circuit board, PCB) 등과 같이 어떠한 패턴에 의해 필요한 소자를 배치할 때 필요 없는 부분을 부식시켜 제거하는 에칭기술이 많이 이용되고 있다. 주로 에칭과정에 사용되는 재료로는 구리, 철, stainless 등이 있으며, 이들 제조공정에서 발생하는 각종 에칭폐액의 발생량도 급격히 증가하고 있다[1]. 이 중 구리합

유 에칭폐액은 순수 동판을 염산과 에칭제인 과산화수소나 염소산나트륨으로 용해시킨 염화구리 에칭폐액과 합금된 동판을 암모니아수로 용해시킨 알칼리 에칭폐액으로 구분한다[2-4]. 국내 PCB 생산업계에서 배출되는 염화구리(copper chloride, $CuCl_2$) 에칭폐액의 발생량은 약 5만톤/년이며, 알칼리 에칭폐액은 암모니아의 폐수처리 등의 환경적인 문제로 인해 최근 그 사용량이 감소되고 있다. 과산화수소와 염소산나트륨을 이용한 염화구리 에칭과정은 다음 식 (1)과 (2)의 경우 과산화수소를 이용하여 구리를 에칭반응과정을 나타낸 것이며 식 (3)~식 (5)의 경우 염소산나트륨을 이용하여 구리를 에칭반응과정을 나타낸 것이다[5-6].

† Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3544 e-mail: khong@dankook.ac.kr

Table 1. Composition of CuCl₂ Etching Waste Solution

	Cu (wt%)	HCl (wt%)	Be (-)	Heavy Metal (ppm)				
				Ca ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
H ₂ O ₂ type	10.8	9.5	30	17.3	7.3	4.2	65.5	N.D.
NaClO ₃ type	12.6	1.7	38	18.2	6.7	4.2	86.7	N.D.
Lead frame	13.8	1.5	40	22.3	2,450.0	297.3	174.3	N.D.



과산화수소는 염산을 첨가제로 이용하여 염소가스를 배출시켜 안정된 부식과정을 진행할 수 있다는 장점이 있으며, 염소산나트륨형은 염화나트륨 및 기타 염류와 혼합되어 사용되고 자체분해가 적어 염소가스 발생이 적고 에칭속도가 빠르다는 장점이 있다[7]. PCB 에칭폐액의 조성비율은 각 배출업체에 따라 다르기 때문에 사전에 성분과 함유량을 파악해야 한다. 과산화수소형의 경우 구리함유량이 9.0~11.0 wt%, 염산이 6.0~11.0 wt%, 염소산나트륨형의 경우에는 구리함유량이 12.0~15.0 wt%, 염산이 0.5~2.0 wt% 함유되어 있다. 또한 구리함유 에칭폐액으로는 반도체 리드프레임(lead frame) 에칭폐액이 있다. 리드프레임이란 보통 구리로 만들어 구조물로서, 반도체의 내부와 외부회로를 연결해 주는 전기도선의 역할과 반도체를 지지해주는 버팀대 역할을 하는 핵심부품이다. 리드프레임 생산방식은 화학반응을 이용하여 금속을 부식하여 제품을 생산하는 에칭방식과 금형의 틀에 찍어내어 제품을 생산하는 stamping 방식이 있다. 최근 정보통신 제품의 효율증대 및 경량화, 소형화 추세로 인하여 전기·전자회로의 전류 및 전압이 지속적으로 상승하게 되면서 도전성 소재가 더 가혹한 환경에 노출되고 높은 강도와 전도도를 가지면서 열적 안정성이 우수한 구리합금소재의 리드프레임 개발이 활발히 진행되고 있다. 리드프레임에 구리합금소재를 사용할 경우 구리 이외의 철, 니켈, 아연 등이 포함되며 이를 에칭하기 위해서는 에칭제로 염소산나트륨이 사용된다[8]. 여기서 발생하는 에칭폐액은 지정폐기물로 지정되어 있으며, 그 발생량은 연간 7,000톤 이상이다. 따라서 본 연구에서는 구리함유 에칭폐액의 성상에 따라 맞춤형 전처리과정을 설계하고자 하였다. 전처리과정으로는 이온교환수지법과 환원-산화법을 이용하였고, 전처리과정 후 생성된 염화구리(II)의 이용가능성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 구리함유 에칭폐액의 성상

본 연구에서는 구리함유 에칭폐액으로 PCB 에칭폐액은 삼성전기(주)에서 배출되는 과산화수소형 및 염소산나트륨형 에칭폐액과 해성



Figure 1. Picture of ion exchange method apparatus.

DST(주)에서 배출되는 리드프레임 에칭폐액을 사용하였다. 각 에칭폐액의 조성분석은 Table 1과 같다. 과산화수소형 및 염소산나트륨형 에칭폐액의 경우 구리함유량은 각각 10.8, 12.6 wt%이었고, Zn²⁺이 각각 65.5, 86.7 ppm이 함유되어 있다. 또한 리드프레임인 구리합금을 사용하는 경우 발생하는 에칭폐액은 구리함유량이 13.8 wt%, 염산 1~2 wt%이고, Fe³⁺가 2,450.0 ppm, Ni²⁺가 297.3 ppm, Zn²⁺가 174.3 ppm으로 고농도의 중금속이 함유되어 있다.

2.2. 이온교환법에 의한 구리함유 에칭폐액의 전처리 과정

PCB 에칭폐액과 리드프레임 에칭폐액 내 중금속을 제거하기 위해 이온교환수지법을 이용하였다. 본 연구에서 사용된 이온교환수지는 quaternary amine를 관능기로 갖는 킬레이트 수지로 특히 Fe³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ 등에 강한 친화력을 갖고 있다. 실험장치는 Figure 1과 같이 내경 50 mm, 길이 800 mm인 이온교환수지컬럼에 이온교환수지를 1000 g 충전한 후 에칭폐액을 0.05~0.15 L/min 통과시켜 실험한 후 ICP (inductively coupled plasma, Thermo Scientific 6300 Duo)를 이용하여 중금속을 분석하였다.

2.3. 환원-산화법에 의한 구리함유 에칭폐액의 전처리 과정

환원-산화법은 염화구리(I)과 염화구리(II)의 물에 대한 용해도차를 이용하는 방법으로 염화구리(I)의 경우 물에 대한 용해도가 0 °C에서 1.52 wt%이고, 염화구리(II)는 70.7 wt%이다[9]. 따라서 환원반응 후 염화구리(I)는 고체상태로 침전되고 염화구리(II)는 용액으로 존재하게 된다. 침전된 염화구리(I)는 산화반응을 거쳐 다시 염화구리(II)로 전환된다. 리드프레임 에칭폐액에 함유된 염화구리(II)에 환원제로 하이드라진(hydrazine, N₂H₄H₂O), 아황산나트륨(sodium sulfite, Na₂SO₃),

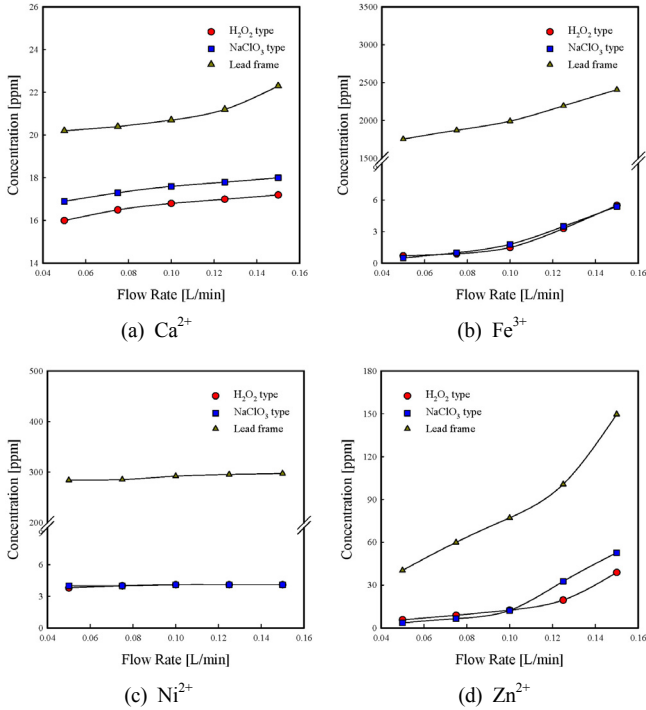
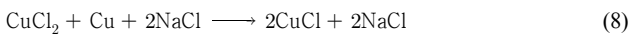


Figure 2. Variation of heavy metal concentration with flow rate in ion exchange method.

금속구리(metal Cu) 등을 이용하여 염화구리(I)을 제조하였다[10-15].



리드프레임 에칭폐액 중의 염화구리의 구리 1.0 mol을 기준으로 하이드라진과 아황산나트륨의 경우에는 0.95~1.6 mol, 금속 구리의 경우에는 0.8~1.2 mol을 사용하여 환원반응을 진행하였다. 환원반응 후 침전된 염화구리(I)는 진공여과시켜 105 °C에서 2 h 건조시킨 후 구리함유량과 중금속을 분석하였다. 중금속 이온분석은 ICP를 이용하였고, 구리이온분석은 자동전위차 적정장치(potentiometric titrino, Metrohm 848)를 이용하였다[16-17]. 제조된 염화구리(I)를 여과한 후 구리 당량비로 염산으로 반응시킨 다음 산화제인 과황산나트륨을 사용하여 염화구리(II)로 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환수지법에 의한 중금속 제거특성

중금속을 제거하기 위한 이온교환수지법은 특정이온과의 이온교환반응을 이용해 물질의 분리회수에 응용된 방법으로 난분리성 금속원소들의 분리나 또는 불순물 제거 등에 많이 응용되고 있는 방법이다. Figure 2는 이온교환수지법을 이용하여 구리함유 에칭폐액 중 중금속

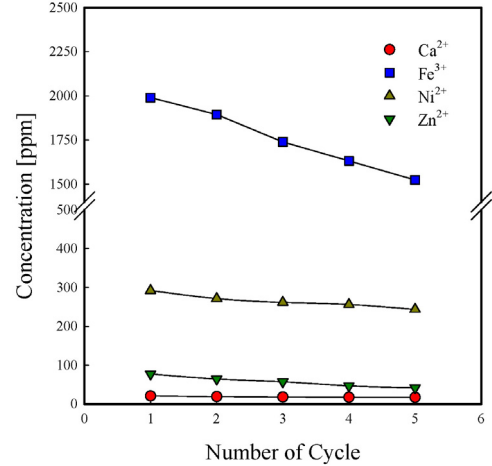


Figure 3. Variation of heavy metal concentration with number of cycle in ion exchange method.

의 제거특성을 나타낸 그림이다. 과산화수소계와 염소산나트륨계 에칭폐액의 경우 유속변화에 관계없이 Ca²⁺과 Ni²⁺의 경우 제거율의 변화가 거의 없었으며, Fe³⁺과 Zn²⁺의 경우에는 에칭폐액의 유속이 0.10 L/min 이하에서 80% 이상의 중금속 제거율을 나타내었다. 에칭폐액을 이용하여 전기도금용 산화구리를 제조할 경우 정제과정 후 중금속의 농도는 Fe²⁺는 50 ppm 이하, Ni²⁺는 30 ppm 이하, Zn²⁺는 100 ppm 이하로 제거되어야 한다. 이온교환수지법을 수행한 결과 과산화수소계와 염소산나트륨계 에칭폐액의 경우에는 유속변화에 관계없이 Fe²⁺는 5.5 ppm 이하, Ni²⁺는 4.1 ppm 이하, Zn²⁺는 52.7 ppm 이하로 측정되어 이온교환수지법만으로 전기도금용 산화구리(II)의 제조조건을 만족하였다. 그러나 리드프레임 에칭폐액의 경우에는 최적 유속 0.1 L/min에서 Fe²⁺는 1,990 ppm, Ni²⁺는 292.1 ppm, Zn²⁺는 77.1 ppm으로 측정되어 이온교환수지법으로만은 중금속 제거하는데 한계가 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 이온교환수지법을 반복 수행함으로써 리드프레임 에칭폐액의 중금속 제거특성을 확인해 보았다.

이온교환수지를 이용한 리드프레임 에칭폐액 중 중금속 제거를 위해 유속을 0.10 L/min으로 하여 반복횟수에 따른 각 중금속의 제거특성을 평가하였다. Figure 3은 반복횟수에 따른 리드프레임 에칭폐액 중 중금속의 농도변화를 나타낸 그림이다. 반복횟수에 따른 Ca²⁺과 Ni²⁺의 경우 제거율의 변화는 거의 없었고 Fe³⁺와 Zn²⁺의 경우 횟수가 증가할수록 제거가 높지만 중금속이 낮게 필요하는 원료로는 사용하는데 한계가 있음을 확인할 수 있었다. 반복횟수가 5회인 경우 Fe²⁺는 1,523.7 ppm, Ni²⁺는 243.5 ppm, Zn²⁺는 41.5 ppm으로 전기도금용 산화구리를 제조할 경우의 농도범위인 Fe²⁺는 50 ppm 이하, Ni²⁺는 30 ppm 이하, Zn²⁺는 100 ppm 이하를 만족시키지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 리드프레임 에칭폐액의 경우 이온교환수지법으로는 전기도금용 산화구리(II)를 제조하기 위해 필요한 중금속 제거가 어려울 수 있었다.

3.2. 환원-산화법에 의한 중금속 제거특성

본 연구에서는 리드프레임 에칭폐액의 구리이온 회수율을 높이고 고농도의 중금속을 제거가 용이한 환원-산화법을 도입하여 구리회수율 및 중금속 제거특성을 평가하였다. 환원-산화법은 염화구리(I)과 염화구리(II)의 물에 대한 용해도차를 이용하는 방법으로 환원반응 후 염화구리(I)는 고체상태로 침전되고 염화구리(II)는 용액으로 존재하

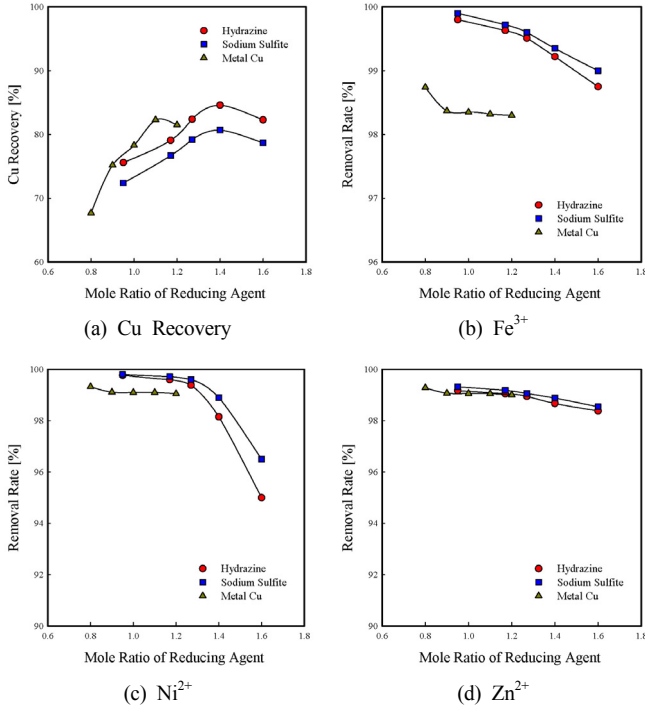


Figure 4. Removal rate of heavy metal with mole ratio of reducing agent in reduction-oxidation method.

게 된다. 침전된 산화구리(I)는 산화반응을 거쳐 다시 산화구리(II)로 전환된다. 환원법의 환원제로는 하이드라진, 아황산나트륨, 금속 구리 등을 사용하였고, 리드프레임 에칭폐액 중의 염화구리의 구리 1.0 mol을 기준으로 하이드라진과 아황산나트륨의 경우에는 0.95~1.6 mol, 금속 구리의 경우에는 0.8~1.2 mol의 환원제를 사용하였다. Figure 4는 환원제 사용량에 따른 리드프레임 에칭폐액 전처리과정에서의 구리회수율과 Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺의 제거율을 나타낸 그림이다. 환원제의 사용량이 증가함에 따라 구리회수율은 증가하다 감소하는 경향을 나타내었다. 하이드라진과 아황산나트륨의 경우 구리 1.0 mol당 1.4 mol의 환원제를 사용할 경우 각각 84.6, 80.7%로 높은 구리회수율을 나타내었다. 또한 금속 구리를 환원제로 사용할 경우 금속 구리 1.1 mol을 사용할 경우 82.3%의 구리회수율을 나타내었다. 리드프레임 에칭폐액에 함유된 중금속인 Fe³⁺, Ni²⁺의 제거율은 하이드라진과 아황산나트륨을 환원제로 사용할 경우 환원제의 사용량이 증가함에 따라 감소하였고, Zn²⁺의 경우에는 일정한 제거율을 나타내었다. 반면 금속 구리를 환원제로 사용할 경우 환원제의 사용량 변화에 따른 중금속 제거율은 큰 변화를 나타내지 않았다. 환원제의 종류에 따른 중금속 제거율은 아황산나트륨을 사용할 경우 가장 우수하였는데, 이는 수용액 상에서 아황산나트륨의 경우 중금속의 용해가 용이하기 때문으로 사료된다. 구리회수율과 중금속제거율을 동시에 고려할 경우 본 연구에서는 최적 환원제로 하이드라진을 선택하였고, 최적 첨가량은 구리 1 mol당 1.4 mol로 설정하였다. 그러나 이 조건에서의 중금속 제거율이 Fe³⁺ (99.2%, 19.6 ppm), Ni²⁺ (98.2%, 5.35 ppm), Zn²⁺ (98.7%, 2.27 ppm)이므로 전기도금용 고순도 산화구리(II)의 제조공정에 적용하기 위해 전처리과정으로 환원-산화법과 이온교환법을 연결하여 그 특성을 평가하였다.

구리 1 mol 당 환원제인 하이드라진 1.4 mol을 첨가하여 환원-산화법을 수행한 후 이온교환수지법을 연결하여 중금속을 제거하였다. 이

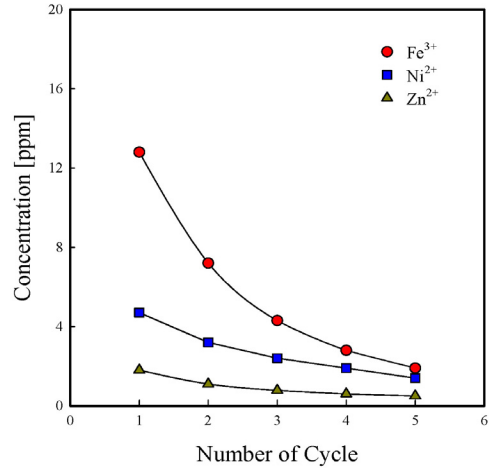


Figure 5. Variation of heavy metal concentration with number of cycle in reduction-oxidation method.

온교환수지법은 유속을 0.10 L/min로 고정한 후 반복횟수에 따른 각 중금속의 제거특성을 평가하여 Figure 5에 나타내었다. 반복횟수에 따른 Ca²⁺와 Ni²⁺의 경우 이온교환수지에 의해 반복횟수가 증가할수록 제거가 어려움을 앞선 연구에서 확인할 수 있었으며 역시 반복횟수에 상관없이 약간의 감소시킬 수 있었지만 본 연구에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있었다. 환원-산화법과 이온교환수지법을 연결하여 중금속을 제거할 경우 3회 반복 시 Fe³⁺ (4.3 ppm), Ni²⁺ (2.4 ppm), Zn²⁺ (0.78 ppm)로 전기도금용 산화구리(II) 제조용 원료로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기도금용 산화구리(II)를 제조하기 위해 리드프레임 에칭폐액의 맞춤형 정제과정을 설계하였다. 리드프레임 에칭폐액의 경우 중금속 함유량이 높아 이온교환수지법 단독으로는 중금속을 제거하는데 한계가 있었다. 따라서 본 연구에서는 물에 대한 용해도 차를 이용한 환원-산화법을 연계하여 염화구리(I)을 제조한 후 산화제인 과황산나트륨을 이용하여 염화구리(II)로 재회수하는 방법을 사용하였다. 최적 환원제로는 하이드라진을 선택하였고, 최적 첨가량은 구리 1.0 mol당 1.4 mol이다. 환원-산화법과 이온교환수지법을 연결하여 중금속을 제거할 경우 3회 반복 시 Fe³⁺ (4.3 ppm), Ni²⁺ (2.4 ppm), Zn²⁺ (0.78 ppm)로 전기도금용 산화구리(II) 제조용 원료로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2014년도 산학연협력 기술개발사업(No. C0233028)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. Y. J. Sim and E. Y. Kim, Present condition on the recycling and management for waste acids, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 300-303 (2010).
2. M. Toyonage, Etching technology for printed wiring boards and

- regeneration of etching solution, *Jpn. Pract. Surf. Technol.*, **29**(12), 561-570 (1982).
3. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., 468-477, Chapman & Hall, New York (1990).
 4. H. Lee, E. Ahn, C. Park, and Y. Tak, Regeneration of waste ferric chloride etchant using HCl and H₂O₂, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 67-71 (2013).
 5. D. M. Allen, *The Principle and Practices of Photochemical Machining and Photoetching*, Adam Hilger Publication, New York (1986).
 6. O. Cakir, Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant, *J. Mater. Process. Technol.*, **175**, 63-68 (2006).
 7. W. C. Bosshart, *Printed Circuit Boards - Design and Technology*, McGraw-Hill, New York (1983).
 8. H. C. Jeong, G. M. Choi, and D. J. Kim, The prediction of etching characteristics using spray characteristics in etching process of lead-frame, *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **30**(4), 381-388 (2006).
 9. R. H. Perry and D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York (1996).
 10. H. W. Richardson, *Handbook of Copper Compounds and Applications*, Marcel-Dekker, New York (1997).
 11. J. H. Yoon, H. W. Kwon, Y. T. Yu, R. G. Kim, and G. S. Kim, Synthesis of uniform Cu particles from copper chloride solution, *Korean J. Mater. Res.*, **15**(4), 263-270 (2005).
 12. Y. D. Kim, K. C. Song, and J. H. Song, Preparation of copper fine particles from waste copper by chemical reduction method, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 560-565 (2007).
 13. Y. T. Yu and Y. Y. Choi, Synthesis of uniform Cu particles by hydrazine reduction from copper sulfate solution, *Korean J. Mater. Res.*, **13**(8), 524-530 (2003).
 14. N. I. Park, W. S. Park, S. B. Lee, S. M. Lee, and D. W. Chung, Comparative studies on three kinds of reductants applicable for the reduction of graphene oxide, *Appl. Chem. Eng.*, **26**(1), 99-103 (2015).
 15. N. H. Jang, S. K. Park, H. M. Shim, and H. T. Kim, Comparison of pretreatment method for the enhancement of CO₂ mineralized sequestration using by serpentine, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(1), 24-28 (2010).
 16. J. B. Lee, D. W. Kim, and C. Y. Lee, Deactivation of SCR catalysts applied in power plants, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(1), 104-110 (2010).
 17. B. J. Kim, M. K. Seo, K. E. Choi, and S. J. Park, Electrochemical behaviors of Pt-Ru catalysts on the surface treated mesoporous carbon supports for direct methanol fuel cells, *Appl. Chem. Eng.*, **22**(2), 167-172 (2011).