

明 細 書

エッチング廃液の再利用方法

技術分野

本発明はアンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することによって、エッチング液の再利用を行う方法に関する。

背景技術

プリント配線基板の製造におけるエッチング液は、使用されるレジストの種類により、アルカリタイプと酸性タイプが選択的に使用されている。最近の厳しい経済環境の中、ランニングコストの安価な酸性タイプのエッチング液の比率が増加してきているのが現状である。

しかし、プリント配線基板の高密度化とともにパターンメッキ法によってプリント配線基板を製造するのが有利となり、また金属レジストを使用しなくては出来ないプリント配線基板もあり、すべてを酸性タイプのエッチング液に切り替えることはできないという事情もある。

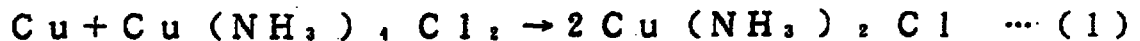
本発明は、アルカリエッチング液を抽出溶媒によって抽出再生することにより、酸性タイプのエッチング液よりも安価なランニングコストで操業できるようにするものである。

アンモニアアルカリ性のエッチング液は、プリント配線基板の製造工程において、主として必要回路（銅パターン）上にアンモニアアルカリに対して耐食性のある金属、例えばハンダメッキ皮膜、ニ

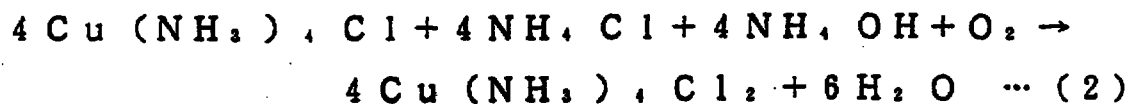
ッケルメッキ皮膜などを防食皮膜（エッチングレジスト）として不要個所の銅を腐食除去するのに使用される。

エッチング液はアンモニア錯体を形成した塩化第二銅（銅アンミンクロライド）とアンモニア水、塩化アンモニウムを主成分とする建浴液と、塩化アンモニウムとアンモニア水を主成分とする補充液からなり、その他ハンダの防食、錯化力の増強、エッチング精度の向上、エッチング速度の促進および安定などのための各種添加剤を加えている。

エッチングは（１）式のように二価の銅の酸化力を利用して行われる。

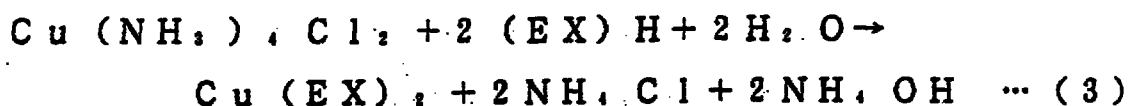


通常の補充液による再生システムでは（１）式のようにエッチングにより第一銅に還元された銅を（２）式のように第二銅に戻し、同時に希釈により銅濃度を下げて使用している。

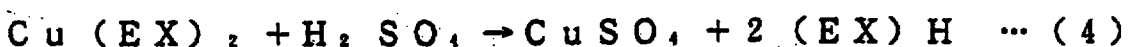


水に溶解、混和しない有機溶媒を利用した抽出による金属の回収方法は、従来、鉱山業ではごく一般的に行なわれている。エッチング液中の銅を回収する場合を考えると、（３）式のようなになる。

具体的な操作上は、エッチング廃液と抽出溶媒を良く混合することで達成される。



抽出溶媒からの銅の回収に関しては、硫酸水溶液と良く混合することで（４）式のように硫酸銅として回収でき、電気分解により（５）式のように容易に回収できる形となる。



$2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (電気分解) $\rightarrow$



米国特許 4, 083, 758 号明細書又は特開昭 62-53592 号公報には、アルカリ性エッチング液の廃液を抽出溶媒を用いて再生する技術が開示されている。

前者は銅イオンの抽出時に塩素イオンを同時に抽出してしまうことに鑑み、塩素イオン除去のためにこの洗浄除去工程を追加していることを特徴とし、後者はエッチング後の水洗水中に含有する銅の回収を目的として、そのための抽出工程を追加することを特徴としている。

前者は抽出溶媒を選定することにより塩素イオンの取り込み量を減らすことができるようになり、かつ逆抽出後の電気分解による回収に対する影響を無視できる程度となったので、塩素イオン除去工程は、特に必要ないと考えられる。

後者に関しては水洗水中の銅の回収自体には有利であるが、同じサイクル内を通すと大量の水酸化銅を発生し全体のバランスを大きく崩す原因となる。

具体的な問題としては、水洗水の抽出装置を含む配管経路の詰まりやエッチング液の水洗ポンプの破損等が挙げられる。

この問題を解決する方法としては、アンモニア水を相当量添加すればある程度解決できるが、水洗水の総量が多いためにアンモニア濃度を維持するのが困難なうえ、エッチング製造の周囲にアンモニア臭が強まり、作業性および健康上問題が生じることになる。

発明の開示

本発明は上述のような問題点を解決し、より安全に、より安定した溶媒抽出サイクルにより円滑なエッチング作業が行なえる、エッ

チング廃液の再利用方法を提供することを目的とする。

即ち、アルカリ性エッチング液の廃液を抽出再生するにあたり、長期間にわたって、エッチング工程で再度の使用に堪えるような薬液状態を維持することである。

逆抽出後の抽出溶媒中には、微量ではあるが抽出溶媒がアルカリエッチング液と長期にわたり接触を繰り返すことにより、生成されるケン化層等を経由して硫酸根が含有しており、この抽出溶媒をそのまま再使用することにより容易にアルカリエッチング液中にこの硫酸根が移動してしまう。問題は、この硫酸根がエッチング液中に持ち込まれると、直接にはエッチング速度が不安定になったり、長期的には温度が下がった場合にエッチング液中に結晶が析出したりする場合がある。また、硫酸根自体比重が重いので、比重で新液の補充タイミングを指示している通常のアルカリエッチング装置においては、混入した硫酸根により見掛け上の比重が上昇し、銅濃度が低下する事になり、これもエッチング速度の低下を招いたり、エッチング精度の低下の要因となる。

そこで本発明においては、逆抽出時に混入してくるこの硫酸根を、逆抽出後に抽出溶媒を洗浄することにより、硫酸根を除去した後再度アルカリエッチング液の抽出に使用し、長期にわたって安定してアルカリエッチング液を使用できるようにしたものである。

即ち、本発明によると、アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することにより、再生エッチング液として再利用する方法において、

(a) 廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後、銅を含んだ抽出溶液と銅濃度を下げた再生液とに分離し、該銅濃度を下げた再生液をエッチングの再利用に供する工程と、(b) 廃液より抽出した銅

を含んだ抽出溶媒を、銅濃度及び硫酸濃度をある一定の範囲に調製した硫酸－硫酸銅水溶液と攪拌混合した後分離して、抽出溶媒中の銅を該硫酸－硫酸銅水溶液に移行させる逆抽出工程と、(c) 逆抽出を行った後の抽出溶媒から硫酸を除去するべく、水、温水、又は希塩酸等の洗浄液を用いて該逆抽出後の抽出溶媒を洗浄する工程と、(d) 洗浄を終了した抽出溶媒を再度、エッチング廃液の抽出再生に利用する工程と、(e) 逆抽出により銅濃度の上昇した硫酸－硫酸銅水溶液を、電解を行って金属銅として回収する工程と、を含んでなることを特徴とするエッチング廃液の再利用方法が提供される。

従って、上述した本発明の最も重要な特徴は、逆抽出後の抽出溶媒を、水、温水、好ましくは希塩酸によって洗浄することである。ただし抽出溶媒は、種類によっては水系との親和性の問題、比重差の問題により分離が悪くなる場合があり、必要に応じてエッチング液に混入しても影響のないエッチング液中の組成物の水溶液を使用するなどにより洗浄は円滑に行なわれる。

本発明の一実施形態によると、抽出溶媒により再生されたエッチング液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させることを特徴とする。抽出溶媒により再生されたエッチング液は油吸着材、または油水分離膜を通過する際、持ち込み分の抽出溶媒が除去されるので、再生エッチング液を精度良く再使用することが出来る。

本発明の他の実施態様によると、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させた後に電解槽にて金属銅として回収されることを特徴とする。また、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために、油吸着材を設置した中間槽を經由して電解槽に循環され、該電解槽内で金属銅

として回収されることを特徴とする。これらの場合において、逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、油吸着材、または油水分離膜を通過する際、持ち込み分の抽出溶媒が除去されるので、電解による金属銅の回収を円滑に行うことが出来る。

更に、他の実施態様によると、エッチング廃液と抽出媒体を連続的に攪拌混合した後分離させる工程で、分離を確実にかつ短時間で終了させるために、混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることを特徴とする。混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることにより、細かな抽出溶媒の粒子どおしを衝突させ、分離作用を短時間に行なわせることが出来る。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明のシステム全体の構成を液の循環経路を基準として示す。

図 2 は抽出工程において使用されるミキサーセトラー (MS-1) を示す。

図 3 は逆抽出工程及び洗浄工程で使用されるミキサーセトラー (MS-2, MS-3) を示す。

図 4 及び図 5 は実施例の装置を示す。

図 6 は比較例の液循環経路を示す。

図 7 は稼働月数に伴うエッチング液の硫酸濃度の変化を示す。

図 8 は稼働月数に伴うエッチング速度 (エッチレート) の変化を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明す

る。

図 1 は本発明のシステム全体の構成を液の循環経路を基準として示したものである。各物質の流れは管理された中で連続的に行なわれる。

まず、エッチング工程より出た廃液と、銅を選択的かつ効率よく抽出できる抽出溶媒とを、ミキサー・セトラー (MS-1) に一定流量比を保ちながら添加し、ミキサー部分で攪拌混合後、セトラー部分で混合液を低速で移送する間に銅濃度を下げた再生エッチング液と、銅を含んだ抽出溶液に分離する。銅を選択的に抽出できる抽出溶媒としては、 β -ジケトン系、オキシム系等の溶媒試薬に例えば沸点 200℃程度のケロシンから成る希釈溶液とを含んだものを使用するのが好適である。

図 2 はここで使用するミキサーセトラー (MS-1) を写したものである。ミキサー部分 M において、攪拌混合された混合液はフィルタ 31 を通過して分離槽であるセトラー部分 S へ流入する。セトラー部分 S には出口に近づく程径の小さくなった多数の穴を有する隔壁 32 が所定間隔おきに複数配列されている。確認試験の結果、このような隔壁 32 を通過させることにより、分離している細かな抽出溶媒の粒子どうしが衝突して短時間に分離されることが確認された。このセトラー部分 S では分離により下側に銅濃度を下げたエッチング再生液の層が、上側に銅を含んだ抽出溶媒の層が出来、出口側でそれぞれ回収される。

銅の抽出を終了した再生エッチング液は、油吸着材を通過させることにより微量残留した抽出溶液を回収除去した後再びエッチング工程に戻し、エッチングに使用される。

他方銅を含んだ抽出後の溶媒は、MS-2 に移送される。抽出後の銅を含んだ抽出溶媒の MS-2 への移送量に対し、一定量の比率

の硫酸水溶液（硫酸・硫酸銅水溶液）をMS-2へ供給し、両者をミキサー部分で混合の後、ミキサーと連続するセトラ部分で低速で移送中に分離される。

硫酸中に硫酸銅の形で溶け込んだ銅は、硫酸-硫酸銅水溶液の形で油吸着材を通過させ抽出溶媒の持ち出し分を除去後、電解槽に移送され、電気分解により金属銅として有価物の形で回収される。金属銅の回収された希硫酸（濃度10～15%の硫酸銅として銅が残っている）は再度MS-2において使用される。

再生されたエッチング液と、逆抽出に使用した硫酸・硫酸銅水溶液はいずれも油吸着材を通過後にエッチングと電気分解の工程に移行しているが、エッチング液に抽出溶媒が多く混入するとエッチング速度の低下が起き、電気分解の電析槽に抽出溶媒が混入すると電極の不導体化が起これば電解が進まなくなる弊害が起これる。

これを事前に防ぐために活性炭を使用して抽出溶媒の混入を防ぐことも出来るが、活性炭は非常に高価なうえ吸着量が本目的にとっては低く、また吸着速度も遅いため、油吸着剤のほうが優れている。あるいは、油水分離膜を通過させてもよい。当然のことながら、予め油吸着材で混入した抽出溶媒を除去しておき、その後活性炭濾過を行なうことでより確実に、活性炭の負荷を減らしながら操業することも可能である。

ちなみに確認試験では、川崎三興化成（株）製の油吸着材オイロック100のみの使用にても良好な抽出溶媒の除去結果が得られた。

銅の除去された抽出溶媒は、MS-3に移送される。

このMS-3による抽出溶媒の洗浄工程がこのシステムを長期にわたって安定して作動させるうえで非常に重要な工程で、水、温水、望ましくは希塩酸、また必要に応じエッチャント組成物を所定量溶解した水溶液にて洗浄される。この工程により溶媒中に取り込まれ

た硫酸根はきれいに洗浄され元の抽出溶媒に完全に復元することができる。

また、この洗浄工程は抽出溶媒が平面または立体的な構造の表面を流れているところに水を噴霧することにより行なっても良く、設置面積を少なくすることができ、有利となる。

図 3 は逆抽出を行うミキサーセトラー (MS-2) とこのような水噴霧式の洗浄装置 (MS-3) を示したものである。MS-2 においては、上記のようにミキサー部分 M で抽出溶媒と希硫酸 (硫酸-硫酸銅水溶液) が攪拌混合され、MS-1 と同様、混合物はフィルタ 41 を通過して分離槽であるセトラー部分 S に流入する。セトラー部分 S は MS-1 と同様に出口に近づく程径の小くなった多数の穴を有する隔壁 42 が所定間隔おきに複数配列され、分離が促進される。セトラー部分 S では分離により下側に硫酸-硫酸銅水溶液の層が、上側に抽出溶媒の層が出来、出口 43 において溢流した抽出溶媒が MS-3 のミキサー部分である傾斜面 44 を通過する間に上方から洗浄水が噴霧され抽出溶媒と混合される。

MS-3 の分離槽であるセトラー部分にも前述と同様の出口側に近いほど径が小さくなった穴を有する隔壁 46 が複数配列されている。下層の洗浄水はポンプ 47 により汲み上げられ再度洗浄水として使用され、元の状態に復元された上層の抽出溶媒は、回収され、再び MS-1 での銅の抽出に使用される。

図 4 及び図 5 は本発明によるエッチング廃液の再利用方法を用いた装置の実施例を示す。1 は再生エッチング液貯槽であり、再生エッチング液は、一担、再生液中間タンク 14 に貯溜されて、エッチング槽 E に適用される。エッチング処理後の廃液は廃液中間タンク 15 (一部は建浴液保管タンク 16) を経てエッチング廃液貯槽 3 に貯溜される。

エッチング廃液は、一担、廃液中間槽 5 に貯溜され、エッチャント抽出再生槽 6 (MS-1) において前述のように混合・分離される。分離された再生エッチング液は再生エッチャント回収槽 7 に一担貯溜された後再生エッチング液貯槽 1 に戻される。

抽出溶媒は回収槽 8 に一担貯溜された後逆抽出槽 9 (MS-2) において、前述のように混合・分離が行なわれ、逆抽出された溶媒は回収槽 10 にて回収され、更に抽出溶媒洗浄槽 11 において洗浄が行なわれる。回収された洗浄水は循環槽 12 を経て再使用される。洗浄済の抽出溶媒は回収槽 13 に一担貯溜された後エッチャント抽出再生槽 6 (MS-1) において再利用される。

逆抽出槽 9 (MA-2) において分離された硫酸・硫酸銅水溶液は油吸着剤 19 を経て電析槽 20, 21 に送られ、整流器 24, 25 により電圧調整されて電解が行なわれ、金属銅が回収される。電析槽 20, 21 から戻された水溶液は電析槽中継タンク 18 を経て逆抽出槽 9 (MS-2) にて再使用される。

アンモニア水貯槽 2 にはアンモニア水を含むエッチング新液が貯溜されており、必要に応じアンモニア水中間タンク 17 を経てエッチング槽 E に補給され、あるいは新液調合槽 4 を経て再生エッチング液貯槽 1 に補給される。

これらの液の流れはすべてポンプ P により制御され、連続的かつ自動的に行なわれる。

本発明の確認試験として、図 4 及び図 5 に示す、実働中の抽出再生装置を用いて試験を行った。表 1 にその結果を示す。

表 1

抽出溶液洗浄工程の有無によるエッチングの連続稼動可能な期間

項 目	エッチング液交換に 至るまでの期間
洗浄工程なし	3 か月
抽出後の洗浄のみ実施（比較例）	3 か月
逆抽出後の洗浄のみ実施（実施例）	1 年経過後全く異常なし

この確認試験において、「洗浄工程なし」とは、図 1 の破線で示すように、MS-2 において逆抽出した抽出溶媒を MS-3 で洗浄せずに MS-1 にて再使用する場合である。また、「抽出後の洗浄のみ実施」とは、図 6 において比較例として示すように、MS-1 において抽出を行なった後、抽出溶媒を洗浄し、その後逆抽出を行う場合である。

洗浄工程のない場合、またエッチング液よりの銅の抽出後のみに洗浄した場合は、いずれも 3 か月と短い期間の内にエッチング速度の低下、精度の低下が起こり高価なエッチング液の全量交換に至っている。

そこで組成中で何が変化しているかを調査した結果、図 7 に示すように、逆抽出時の硫酸が抽出溶媒を經由してエッチング液に移送していることが分かった。

即ち、図 7 から分かる様に洗浄工程を使用しない場合は、使用日数と共に硫酸濃度が上昇しており、逆抽出に使用された硫酸のエッチング液への持込みが確認された。

また、再生エッチング液中に硫酸根が持ち込まれることにより、図 8 に示すように、使用日数と共にエッチング速度（エッチレイト）が低下してくる。

本発明の実施例のように、逆抽出後に洗浄工程を導入することでエッチング液に硫酸根が混入しないために、図 7 のように、硫酸濃度は上昇しておらず、また図 8 のように、エッチング速度（エッチレイト）が低下していないため、連続して安定したエッチングと溶媒抽出による再生を繰り返すことができるようになった。

なお、これらの確認試験において、エッチング液の持ち出し量を補充するために、エッチング新液を適宜補給した。

以上、添付図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の精神ないし範囲内において種々の形態、変形、修正等が可能であることに留意すべきである。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、逆抽出時に抽出溶媒に混入してくる硫酸根を、逆抽出後に洗浄することにより除去しているので、エッチング液への硫酸根の持ち込みがなく、従って長期にわたって安定してエッチング液を使用することが出来る。

請 求 の 範 囲

1. アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することにより、再生エッチング液として再利用する方法において、

(a) 廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後、銅を含んだ抽出溶液と銅濃度を下げた再生液とに分離し、該銅濃度を下げた再生液をエッチングの再利用に供する工程と、

(b) 廃液より抽出した銅を含んだ抽出溶媒を、銅濃度及び硫酸濃度をある一定の範囲に調製した硫酸－硫酸銅水溶液と攪拌混合した後分離して、抽出溶媒中の銅を該硫酸－硫酸銅水溶液に移行させる逆抽出工程と、

(c) 逆抽出を行った後の抽出溶媒から硫酸を除去するべく、水、温水、又は希塩酸等の洗浄液を用いて該逆抽出後の抽出溶媒を洗浄する工程と、

(d) 洗浄を終了した抽出溶媒を再度、エッチング廃液の抽出再生に利用する工程と、

(e) 逆抽出により銅濃度の上昇した硫酸－硫酸銅水溶液を、電解を行って金属銅として回収する工程と、

を含んでなることを特徴とするエッチング廃液の再利用方法。

2. 抽出溶媒により再生されたエッチング液は、抽出溶媒の該再生液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過させることを特徴とする請求項1に記載のエッチング廃液の再利用方法。

3. 逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該水溶液への持ち出し分を除去するために油吸着材、または油水分離膜を通過さ



せた後に電解槽にて金属銅として回収されることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング廃液の再利用方法。

4. 逆抽出した硫酸－硫酸銅水溶液は、抽出溶媒の該水溶液への持ち出し分を除去するために、油吸着材を設置した中間槽を經由して電解槽に循環され、該電解槽内で金属銅として回収されることを特徴とする請求項 3 に記載のエッチング廃液の再利用方法。

5. エッチング廃液と抽出溶媒を連続的に攪拌混合した後分離させる工程で、分離を確実にかつ短時間で終了させるために、該混合液を、分離槽の出口に近づくほど径の小さくなる穴の開いた複数の隔壁を通過させることを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング廃液の再利用方法。



Fig.1

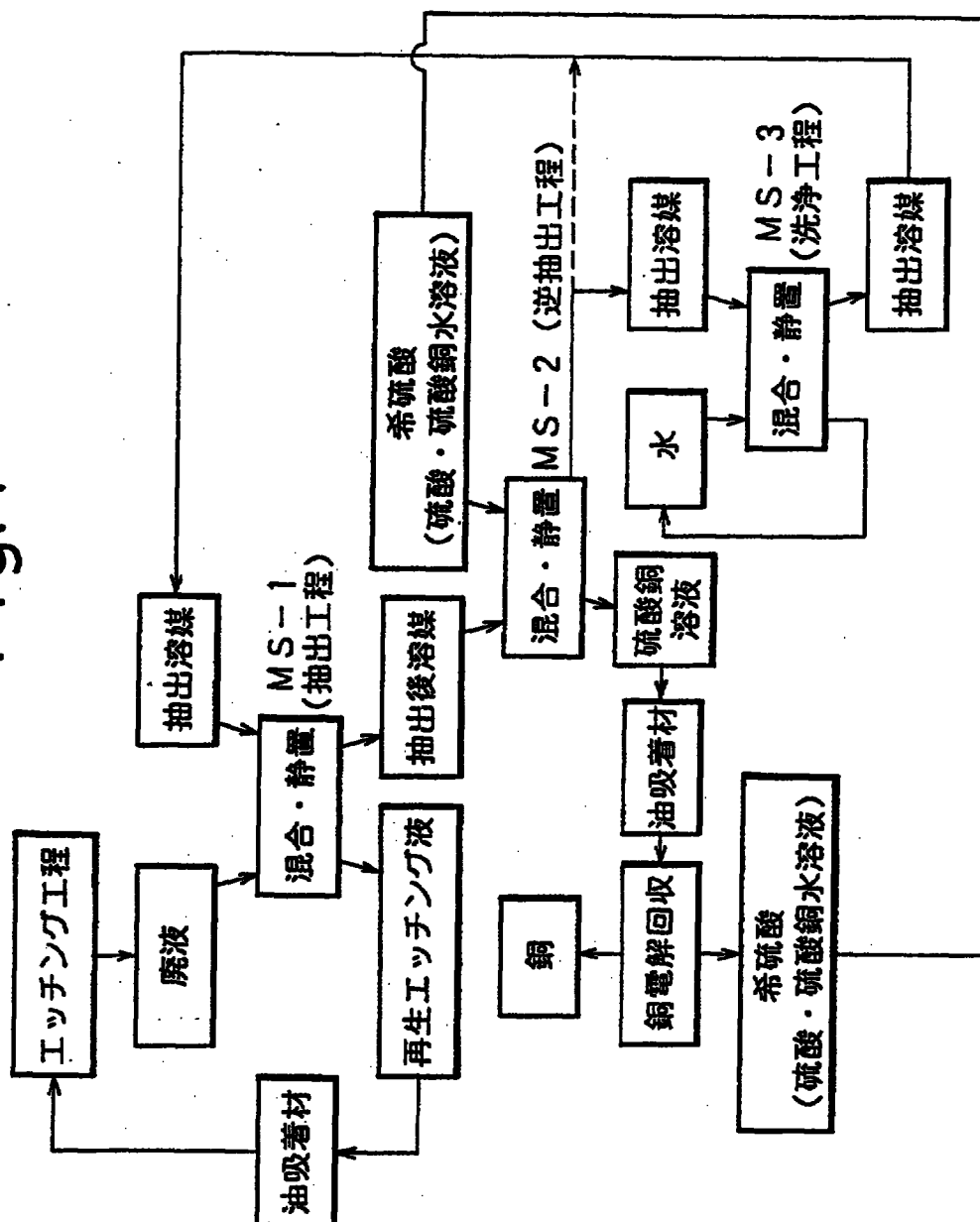


Fig.2

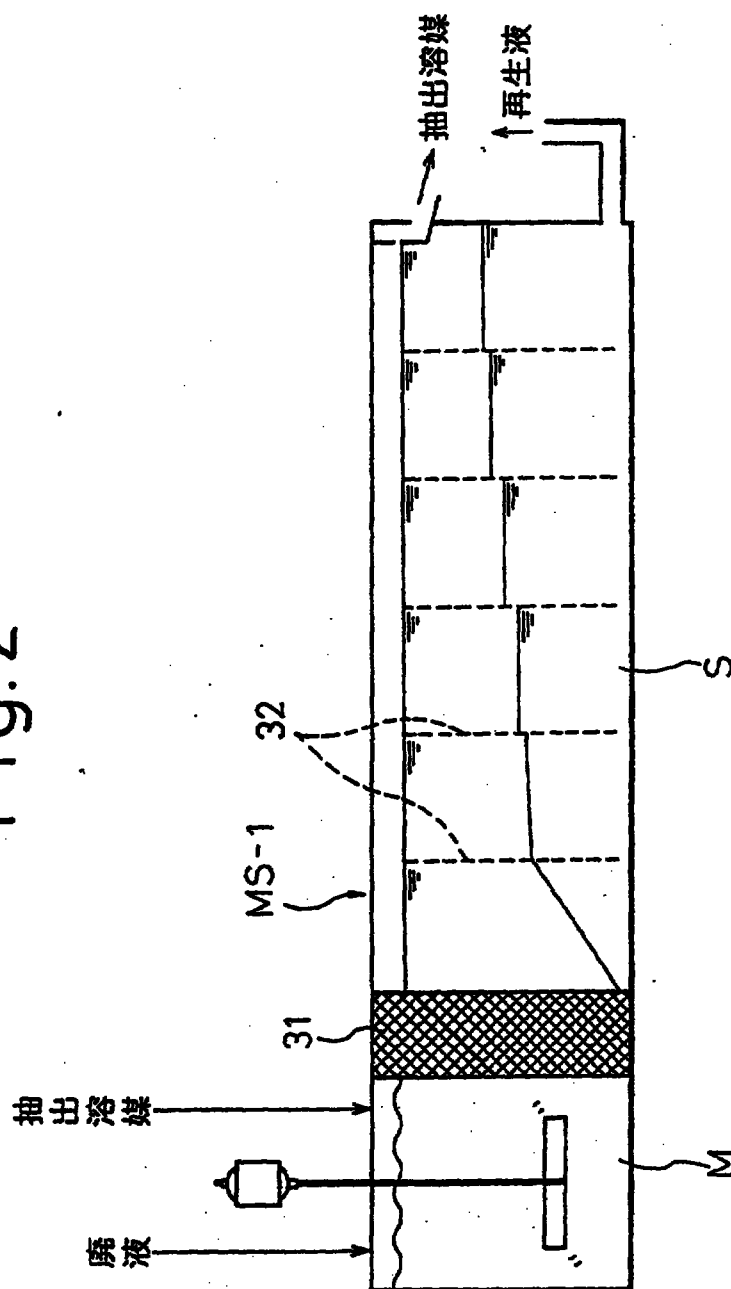


Fig. 3

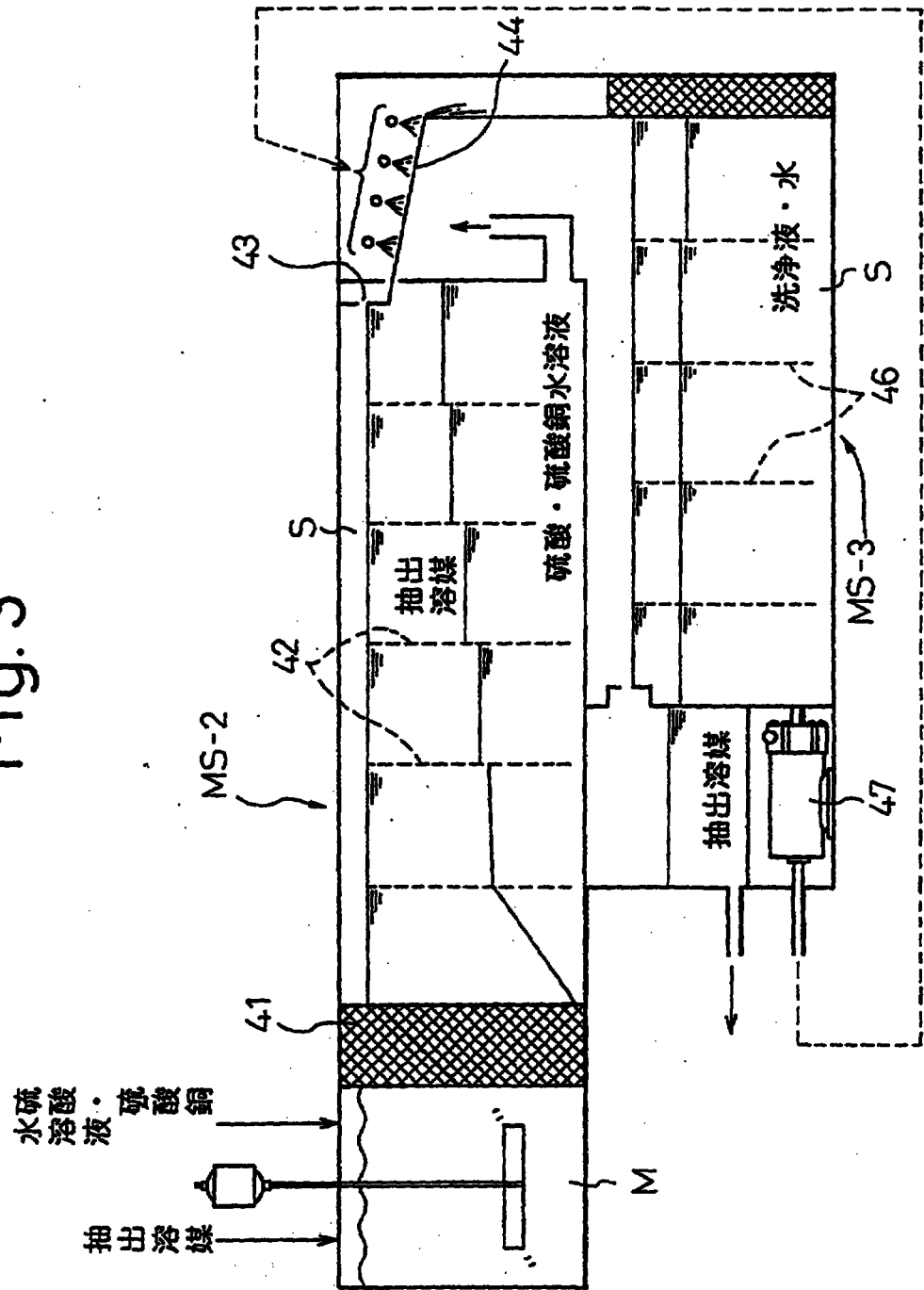


Fig. 4

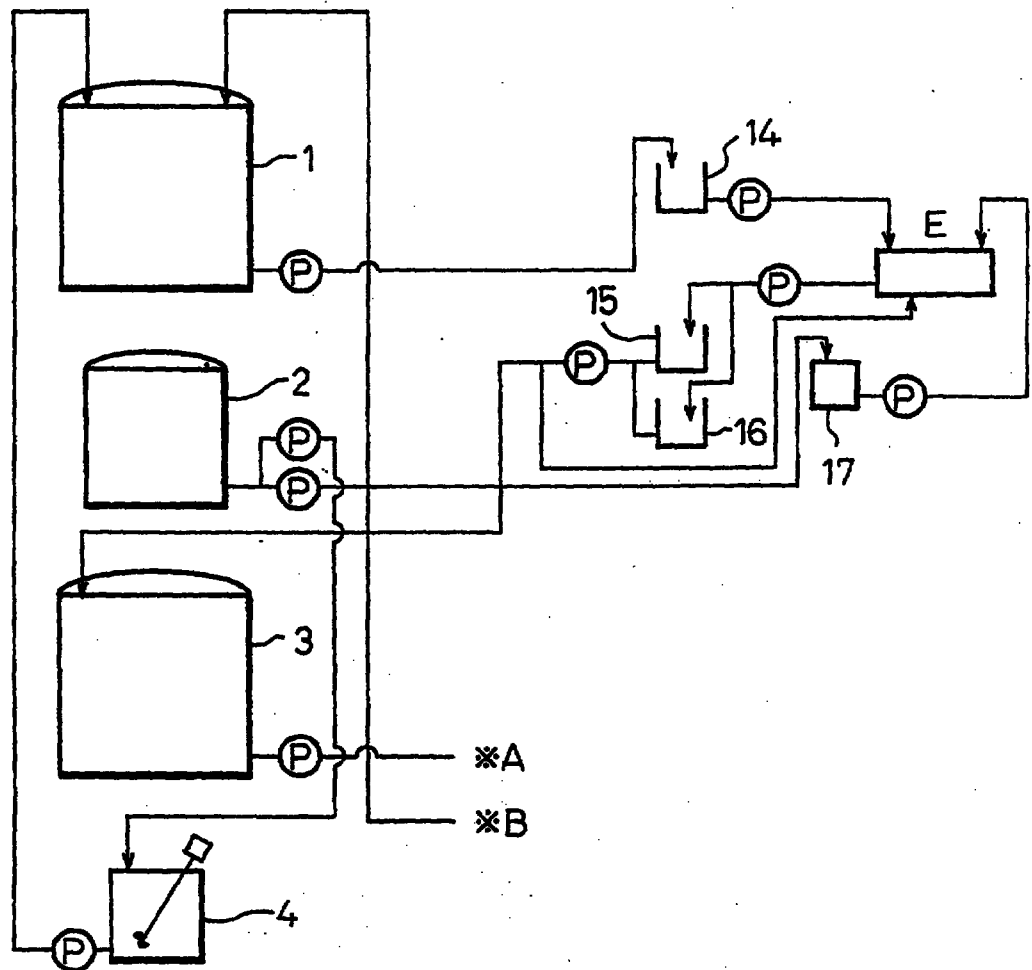


Fig. 5

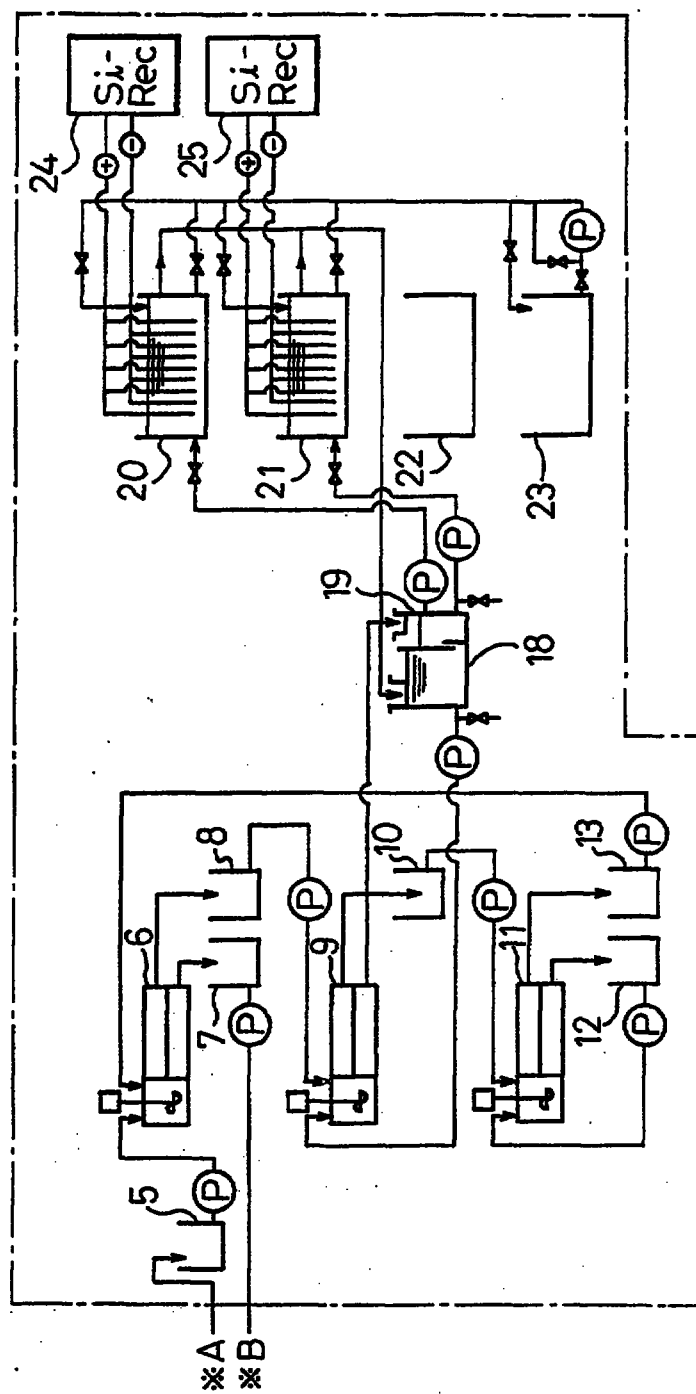


Fig.6

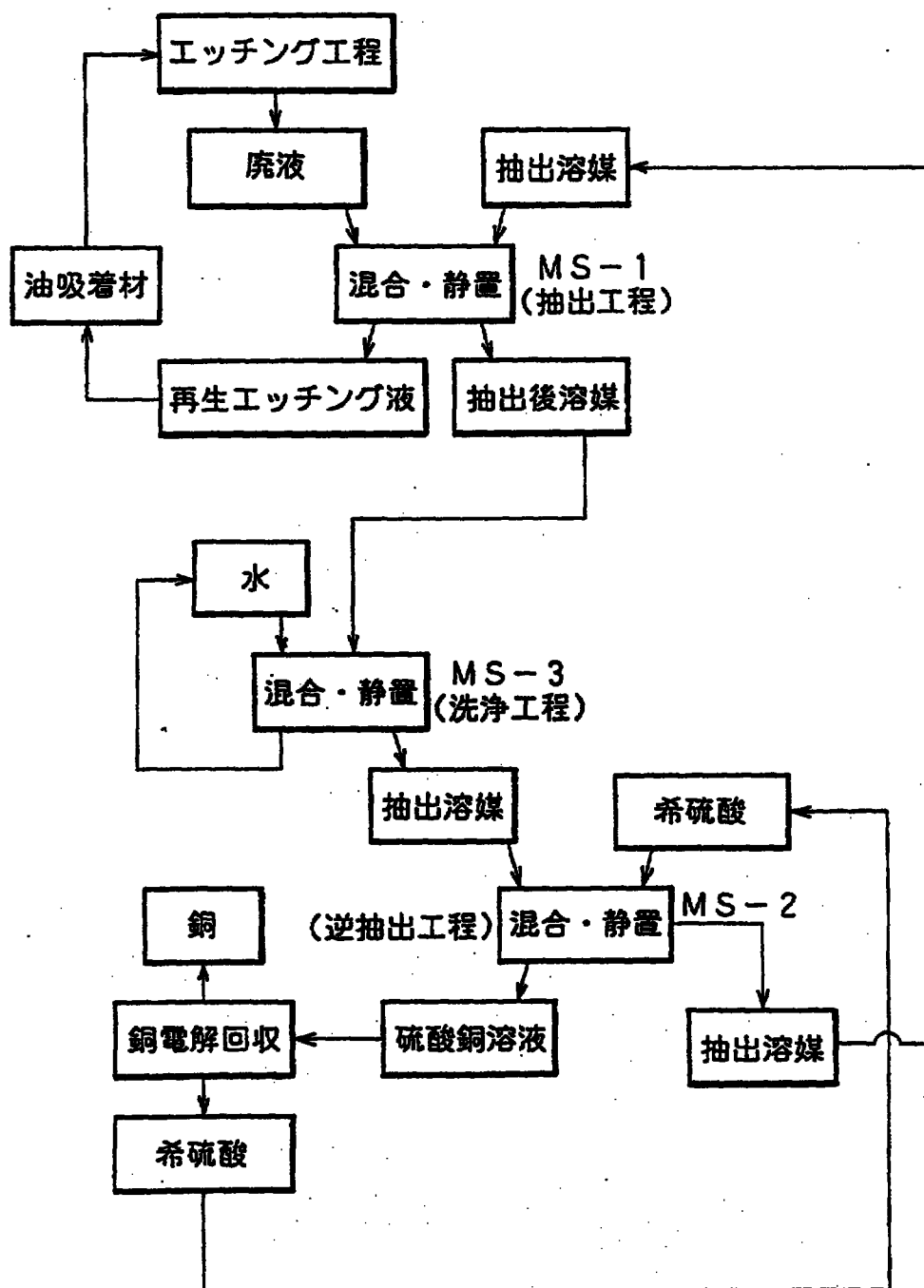


Fig.7

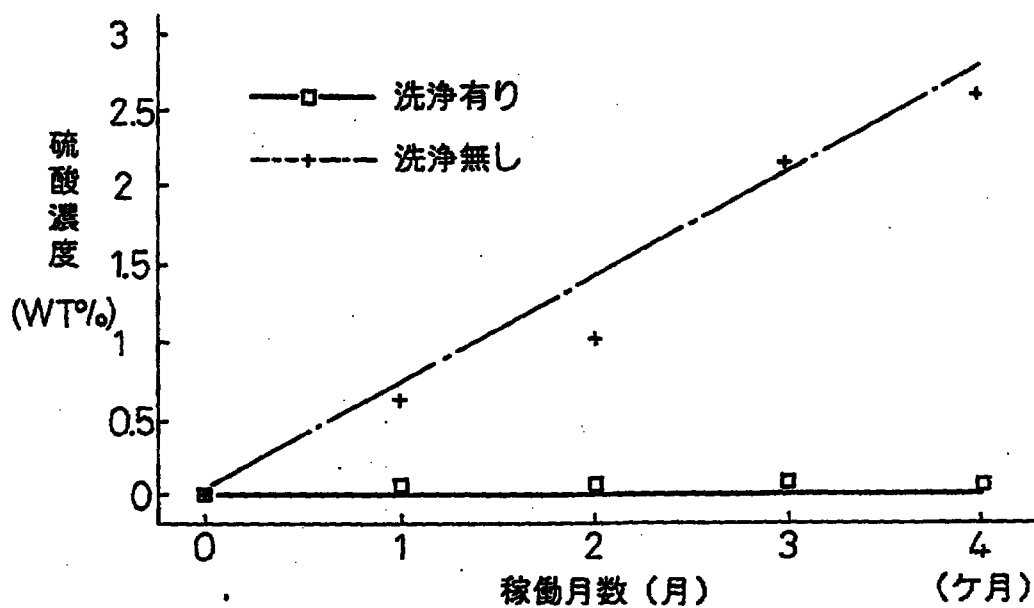
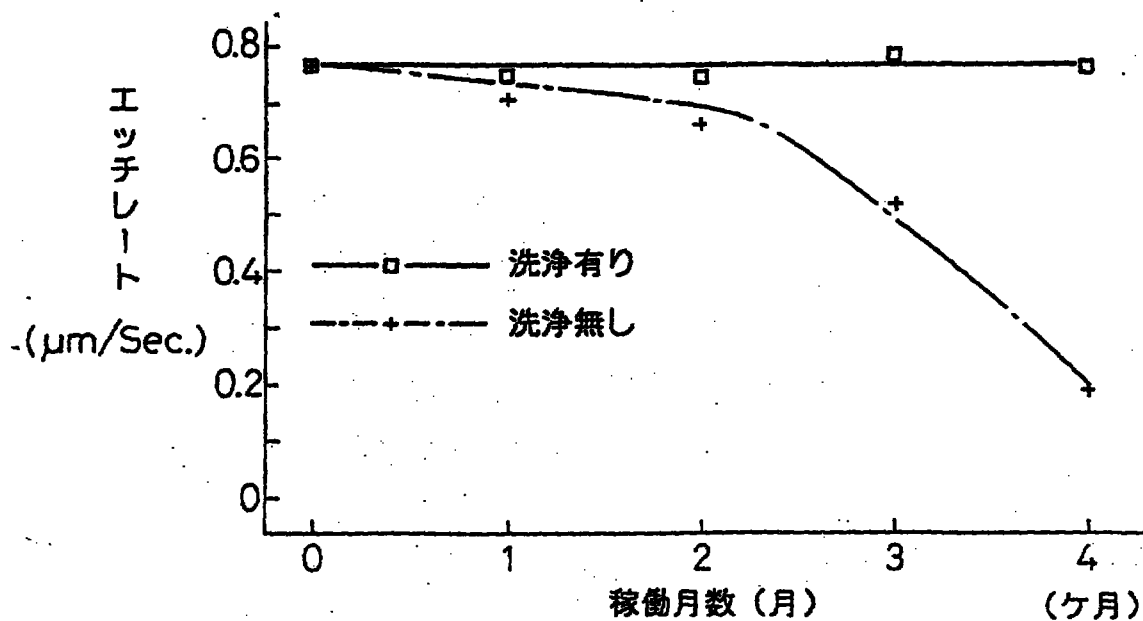


Fig.8



符号の説明

- 1 … 再生エッチング液貯槽
- 2 … アンモニア水貯槽
- 3 … エッチング廃液貯槽
- 4 … 新液調合槽
- 5 … 廃液中間槽
- 6 … エッチャント抽出再生槽
- 7 … 再生エッチャント回収槽
- 8 … 抽出溶媒回収槽
- 9 … 逆抽出槽
- 10 … 逆抽出溶媒回収槽
- 11 … 抽出溶媒洗浄槽
- 12 … 洗浄水回収循環槽
- 13 … 洗浄済抽出溶媒回収槽
- 14 … 再生液中間タンク
- 15 … 廃液中間タンク
- 16 … 建浴液保管タンク
- 17 … アンモニア水中間タンク
- 18 … 電析槽中継タンク
- 19 … 油吸着材
- 20 … 電析槽 (1)
- 21 … 電析槽 (2)
- 22 … 電極洗浄槽
- 23 … 電解液回収槽
- 24 … 整流器 (1)
- 25 … 整流器 (2)

DESCRIPTION

Method for Reusing Waste Etching Liquid

5 TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a method for reusing a waste liquid generated during an etching process, in which a copper article is etched while using an ammonical alkaline cupric chloride etchant, by
10 continuously and selectively extracting copper from the waste liquid by using an extraction solvent.

BACKGROUND ART

As the etching liquids which are used in the production process for printed circuit boards, an
15 alkaline type or an acid type is selectively used in accordance with the kinds of resists adopted in the process. Recently, due to the severe economic circumstances, the acid type etching liquid has been increasingly used due to its lower running cost.

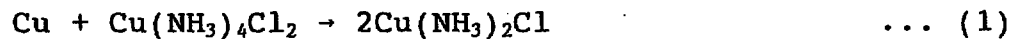
20 It is difficult, however, to completely replace the alkaline type by the acid type, because highly integrated circuit boards have recently been advantageously produced through a pattern plating method, and there are kinds of printed circuit boards which are impossible to produce
25 unless a metallic resist is used.

An object of the present invention is to carry out the etching operation while using the alkaline type etching liquid at a lower running cost compared with the acid type etching liquid, by reusing the alkaline etching
30 liquid which is refreshed by the extraction solvent.

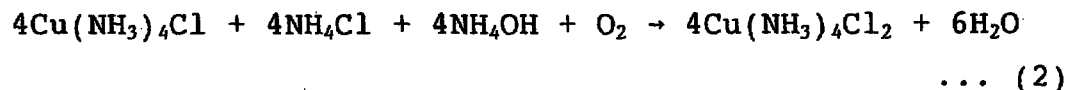
The ammoniac alkaline etching liquid used in the process for producing the printed circuit boards is mainly used for erosively removing useless copper other than necessary copper circuit patterns covered with an
35 anti-erosive metal against ammoniac alkali as an etching resist, such as a solder plating layer or a nickel plating layer.

The etching liquid consists of an operating-bath liquid mainly comprised of cupric chloride forming ammoniac complex, aqueous ammonia and ammonium chloride; a replenishing liquid mainly comprised of ammonium chloride and aqueous ammonia; and various additives for, for example, preventing the solder from erosion, improving the complexing ability, enhancing the etching accuracy, and accelerating and stabilizing the etching rate.

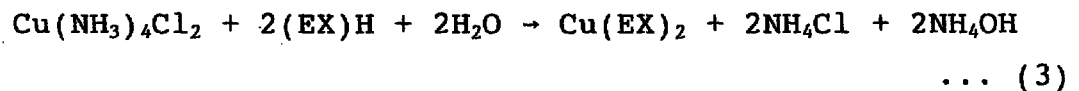
The etching operation is carried out by using the oxidizing ability of bivalent copper as represented by the following formula (1):



According to an ordinary regeneration system wherein the conventional replenishing liquid is used, copper (I) formed by the reduction during the etching process as represented by formula (1) is restored to original copper (II) as represented by the following formula (2), and then the etching liquid is diluted to have a lower copper content for the purpose of reuse.



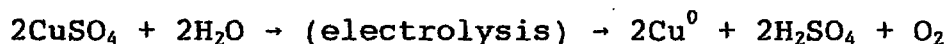
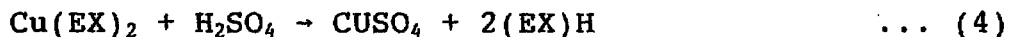
A method for collecting metal by extraction while using an organic solvent insoluble in water has been very popular in the mining industry. Copper in the etching liquid is collected in a way represented by the following formula (3);



wherein copper is favorably collected by sufficiently mixing the waste etching liquid with an extraction solvent.

As for the collection of copper from the extraction solvent, copper sulfate is obtained by sufficiently mixing the extraction solvent with the aqueous solution of sulfuric acid as represented by formula (4), from

which copper can easily be collected by electrolysis as represented by formula (5).



5

... (5)

The United States Patent No. 4,083,758 or Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai) No. 62-53592 discloses a method for regenerating a waste alkaline etching liquid by using an extraction solvent.

10

The former is characterized by the provision of a rinsing process for removing chloride ions extracted simultaneously with the extraction of copper ions, and the latter is characterized by the provision of an extraction process for collecting copper contained in rinsing water used after the etching.

15

However, the rinsing process for removing chloride ions provided in the former has recently been unnecessary because it is possible, by the selection of a proper extraction solvent, to reduce an intake amount of chloride ions to such an extent as to have a negligible influence upon the collection of copper by electrolysis after back extraction.

20

While the latter process is advantageous in the collection of copper in the rinsing water, it has a drawback in that a large amount of copper hydroxide may be generated when the rinsing water passes through the same cycle, which is a cause of the disturbance of a total balance in the system.

25

More concretely, there may be a choking of a piping system, including an extraction device for rinsing water, or a breakage of a rinsing pump for an etching liquid.

30

Addition of a considerable amount of aqueous ammonia is one solution for such problems. However, it is difficult to maintain a proper concentration of ammonia because a total amount of rinsing water is large. In addition, an ammonia odor becomes intense around the

35

etching process to deteriorate the working environment as well as to exert a bad influence upon the operator's health.

DISCLOSURE OF THE INVENTION

5 An object of the present invention is to solve the above-mentioned problems of the prior art and to provide a method for reusing a waste etching liquid capable of smoothly carrying out an etching operation through a safe and stable solvent extraction cycle.

10 That is, the waste etching liquid of an alkaline type is regenerated by extraction so that it can be reused for a longer period in the etching process while maintaining a good performance.

15 A small number of sulfate groups, derived from a saponificated layer or the like formed by the repetition of contact of the extraction solvent with the alkaline etching liquid for a long period, are contained in the solvent separated through the back extraction and will easily migrate into the alkaline etching liquid after
20 reuse of the extraction solvent as it is. There may be problems if the sulfate groups enter the etching liquid in that, immediately, an etching rate becomes unstable, and, in the long run, crystals may separate out in the etching liquid if the temperature is lowered. Further,
25 since the sulfate group has a large specific weight, the apparent specific weight of the etching liquid increases thereby. Accordingly, in an ordinary alkaline type etching system in which the replenishment of fresh liquid is indicated in accordance with the variation of specific
30 weight, the concentration of copper is liable to decrease, which in turn results in the lowering of etching rate or the deterioration of etching accuracy.

35 To eliminate such drawbacks, according to the present invention, the sulfate groups mixed into the etching liquid during the back extraction are removed by rinsing the extraction solvent after the back extraction. And the extracted liquid is reused for the extraction of

the alkaline etching liquid so that the long term use of the alkaline etching liquid is possible in a stable manner.

That is, according to the present invention, a method is provided for reusing a waste liquid generated during an etching process wherein a copper article is etched while using an ammoniac alkaline cupric chloride etchant, by continuously and selectively extracting copper from the waste liquid by using an extraction solvent, characterized in that the method comprises:

(a) a process for continuously agitating and mixing the waste liquid and the extraction solvent and separating the mixture into an extraction solvent containing copper and a regenerated liquid having a reduced copper concentration, while reusing the regenerated liquid having the reduced copper concentration for the etching operation;

(b) a back extraction process for agitating and mixing the extraction solvent containing copper extracted from the waste liquid and an aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate prepared so that the concentrations of copper and sulfuric acid are maintained in a predetermined range, and separating the mixture so that copper in the extraction solvent migrates into the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate;

(c) a process for rinsing the extraction solvent which has been separated through the back extraction process, by using a rinsing liquid such as cold water, hot water or dilute hydrochloric acid, to remove sulfuric acid therefrom;

(d) a process for reusing the extraction solvent thus rinsed for the extraction and regeneration of the waste etching liquid; and

(e) a process for collecting metallic copper from the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate having an increased copper concentration due to the back extraction through the electrolysis thereof.

Accordingly, one of the most important features of the present invention resides in that the extraction solvent separated through the back extraction is rinsed by cold water, hot water or, preferably, dilute
5 hydrochloric acid. In this connection, some types of extraction solvent may have problems in the separation from the aqueous system caused by the affinity to the aqueous system or the difference in the specific weight therebetween. In such cases, an aqueous solution of a
10 composition contained in the etching liquid, which has no adverse effect even though mixed with the etching liquid, can be used as the rinsing liquid.

According to one aspect of the present invention, it is characterized in that the etching liquid regenerated
15 by the extraction solvent passes through an oil absorbent member or an oil/water separation membrane for removing an amount of extraction solvent taken therein. Since the taken-in extraction solvent is removed when the etching liquid regenerated by the extraction solvent passes
20 through the oil absorbent member or the oil/water separation membrane, it will be possible to properly reuse the regenerated etching liquid.

According to another aspect of the present invention, it is characterized in that after the aqueous
25 solution of sulfuric acid and copper sulfate separated through the back extraction has passed through the oil absorbent member or the oil/water separation membrane for the purpose of removing an amount of the extraction solvent taken in the aqueous solution, copper contained
30 therein is collected as metallic copper in an electrolysis bath. Also, the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate separated through the back extraction is circulated to the electrolysis bath via an intermediate bath provided with an oil absorbent
35 member for removing an amount of the extraction solvent taken in the generated liquid and copper contained therein is collected as metallic copper in an

electrolysis bath. In such cases, since an amount of the taken-in extraction solvent is removed from the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate separated through the back extraction during the passage through the oil absorbent member or the oil/water separation membrane, the collection of metallic copper can be smoothly carried out by electrolysis.

According to still other aspects, it is characterized in that, in the process for separating the mixture of waste etching liquid and extraction medium into the original components after the both have been continuously agitated and mixed, the mixture passes through a plurality of partitions with apertures, having diameters which become smaller closer to an exit of a separation bath, for the purpose of reliably carrying out the separation within a short period. By passing the mixture through the plurality of partitions with the above mentioned apertures, it is possible to carry out the separation within a shorter period due to the collision of small particles of the extraction solvent.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 illustrates an overall construction of a system according to the present invention based on a liquid circulation path;

Fig. 2 illustrates a mixer-settler (MS-1) used in an extraction process;

Fig. 3 illustrates mixer-settlers (MS-2 and MS-3) used in a back extraction process and a rinsing process, respectively;

Figs. 4 and 5 illustrate a device according to one embodiment of the present invention;

Fig. 6 illustrates a circulation path of a comparative example;

Fig. 7 is a graph for illustrating the change of a concentration of sulfuric acid in the etching liquid relative to the operating months; and

Fig. 8 is a graph for illustrating the change of an

etching rate relative to the months of operation.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

The present invention will be described in more detail below with reference to the preferred embodiments
5 illustrated in the attached drawings.

Fig. 1 illustrates an overall construction of a system according to the present invention based on a liquid circulation path. The respective materials continuously flow under control.

10 Initially, a waste liquid discharged from an etching process and an extraction solvent capable of effectively and selectively extracting copper are fed to a mixer-settler MS-1 while maintaining a predetermined flow ratio therebetween, and agitated and mixed together in a
15 mixer section to form a mixture solution. While the mixture solution is transported at a low speed in a settler section, it is separated into a regenerated etching liquid having a reduced copper concentration and an extraction solution containing copper. A favorable
20 extraction solvent capable of selectively extracting copper is a solvent reagent, for example, of a β -di-ketone type or an oxime type added with a diluting solution consisting of kerosine having a boiling point of about 200°C.

25 Fig. 2 shows the mixer-settler MS-1 used therein. The mixture solution prepared in the mixer section M passes through a filter 31 to flow into the settler section S constituting a separation bath. A plurality of partitions 32 with apertures, having diameters which
30 become smaller closer to an exit, are arranged in the settler section S at a predetermined gap between every adjacent partitions. It has been confirmed from a test that dispersed particles of extraction solvent tend to collide to each other when passing through the
35 partitions 32, and are separated from the mixture solution within a shorter period. In the settler section S are formed a lower layer of a regenerated etching

liquid having a reduced copper concentration and an upper layer of an extraction solvent containing copper, which layers are collected, respectively, on the exit side.

5 The regenerated etching liquid from which copper has been extracted passes through an oil absorbent member to remove a very small amount of extraction solution left therein and is returned to the etching process to be reused therefor.

10 The extracted solvent containing copper is transferred to MS-2. An aqueous solution of sulfuric acid (aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate) of a predetermined ratio relative to a transferred amount of the extraction solvent containing copper is supplied to a mixer-settler MS-2. Both
15 components are mixed in a mixer section and separated from each other during the transportation at a lower speed in a settler section contiguous to the mixer section.

20 Copper dissolved in sulfuric acid as copper sulfate passes through the oil absorbent member as an aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate to remove a taken-in amount of the extraction solvent, then is transferred to an electrolysis bath and collected as a valuable substance in the shape of metallic copper
25 through the electrolysis. The diluted sulfuric acid after the collection of metallic copper (wherein copper is still left as copper sulfate at 10% to 15% concentration) is reused in the mixer-settler MS-2.

30 While both of the regenerated etching liquid and the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate used for the back extraction are transferred to the etching process and the electrolysis process after passing through the oil absorbent member, there may be a problem of the reduction of the etching rate if a large amount of
35 extraction solvent is mixed with the etching liquid, and of a disturbance of electrolysis due to the inferior conductivity of electrodes if the extracted solvent is

mixed in an electro-deposition tank for the electrolysis.

Of course, it is possible to preliminarily remove the extraction solvent from such a mixture by using active carbon. However, active carbon is very expensive and the absorbability thereof is too low to achieve the object of the present invention. Also, the absorption rate thereof is lower than that of the oil absorbent member. The oil/water separation membrane may be used for this purpose. Needless to say, it may be possible to preliminarily remove the mixed extraction solvent by the oil absorbent member and then filtrate the regenerated etching liquid through the active carbon so that the load on the active carbon is mitigated.

According to the confirmation test, a favorable removal of the extraction solvent was obtainable solely by the use of an oil absorbent member "Oillock 100" (phonetic) available from Kawasaki Sanko Kasei K.K.

The extraction solvent from which copper has been removed is transferred to a mixer-settler MS-3.

A process for rinsing the extraction solvent according to MS-3 is very important for operating this system in a stable manner for a long period, wherein the extraction solvent is rinsed with cold water, hot water or preferably an aqueous solution containing a diluted hydrochloric acid or a predetermined amount of a component contained in the etchant. It is possible by this process to completely rinse sulfate groups taken in the solvent whereby the extraction solvent is restored to the original state.

This rinsing process may be carried out by spraying water to the extraction solvent flowing along a flat surface or a surface of a three-dimensional structure, which minimizes the space necessary for the installation.

Fig. 3 illustrates a combination of a mixer-settler MS-2 for carrying out the back extraction and a rinsing device MS-3 of such a spray type. In the mixer-settler MS-2, as described before, the extraction solvent and the

diluted sulfuric acid (aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate) are agitated and mixed together in a mixer section M to form a mixture which flows through a filter 41 into a settler section S used as a separation tank in a similar manner as in the mixer-settler MS-1. The settler section S has a plurality of partitions 42, arranged at a predetermined pitch, with apertures having diameters which become smaller closer to an exit in the same manner as described with reference to MS-1, for the purpose of facilitating the separation. In the settler section S, a lower layer of the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate and an upper layer of the extraction solvent are formed due to the separation, and the extraction solvent overflowing the exit 43 runs down along a slanted surface 44 constituting a mixer section of MS-3 while being mixed with a rinsing water sprayed from above.

A settler section of MS-3 also has a plurality of partitions 46 with apertures having diameters which become smaller closer to an exit in the same manner as described before. The rinsing water in the lower layer is pumped up by a pump 47 and reused as a rinsing water, and the extraction solvent in the upper layer restored to the original state is collected and reused for the extraction of copper in the mixer-settler MS-1.

Figs. 4 and 5 illustrate an embodiment of an apparatus for carrying out the method for reusing the waste etching liquid according to the present invention. The regenerated etching liquid in a regenerated etching liquid tank 1 is stored in a regenerated liquid intermediate tank 14 and supplied to an etching bath E. After the etching operation, a waste liquid is stored in a waste etching liquid storage tank 3 via a waste etching liquid intermediate tank 15 (a part of the liquid is stored in the storage tank 3 via an operating-bath liquid reserve tank 16).

The waste etching liquid is stored in a waste liquid

intermediate tank 5 and then mixed and separated in an etchant extraction/regeneration tank 6 (MS-1) as described before. A regenerated etching liquid thus separated is stored in a regenerated etchant collecting tank 7 and then returned to the regenerated etching storage tank 7.

An extraction solvent is stored in a collecting tank 8 and then mixed and separated in a back extraction tank 9 (MS-2) as described before. The back-extracted solvent is collected in a collecting tank 10 and rinsed in an extraction solvent rinsing tank 11. Collected rinsing water is reused via a circulating tank 12. The extraction solvent thus rinsed is reused in the etchant extraction/regeneration tank 6 (MS-1).

An aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate separated in the back extraction bath 9 (MS-2) is transported via an oil absorbent member 19 to electro-deposition tanks 20, 21 in which it is subjected to an electrolysis operation while a voltage is rectified by rectifiers 24 and 25. Thus, metallic copper is collected. The aqueous solution returned from the electro-deposition tanks 20, 21 is reused in the back extraction tank 9 (MS-2) via a relay tank 18 for the electro-deposition tanks.

In an aqueous ammonia storage tank 2 is stored a fresh etching liquid containing aqueous ammonia which is added, if required, to the etching tank E via an aqueous ammonia intermediate tank 17, or to the regenerated etching liquid storage tank 1 via a fresh liquid preparation tank 4.

These liquid flows are all controlled by pumps P in a continuous and automatic manner.

Tests for confirming the effect of the present invention were carried out while using the actually operating extraction/regeneration apparatus shown in Figs. 4 and 5. Results thereof are described in Table 1 below:

Table 1

Continuous Operating Period for Etching with or
without Rinse after Extraction

5

Conditions	Maximum period for etching liquid to be renewed
Without rinse	3 months
With rinse only after extraction (Comparative Example)	3 months
With rinse only after back extraction (Example)	There was no trouble at all even after one year.

10

15

In these confirmation tests, "without rinse" means that the extraction solvent back-extracted in MS-2 is reused in MS-1 without being rinsed in MS-3, as shown by dotted lines in Fig. 1. "With rinse only after extraction" means that the extraction solvent is rinsed after being extracted in MS-1 and then back-extracted, as shown in Fig. 6 as a comparative example.

20

When the rinsing process is eliminated or carried out only after the extraction of copper from the etching liquid, the etching rate is lowered and the etching accuracy becomes worse within a shorter period of three months, which necessitates the replacement of a whole amount of expensive etching liquid with a fresh one.

25

According to the investigation into which compositions deteriorate in the etching liquid, it was found, as shown in Fig. 7, that sulfuric acid used in the back extraction process migrates into the etching liquid via the extraction solvent.

30

That is, as is apparent from Fig. 7, when the rinsing process is not used, the sulfuric acid concentration rises as the time of operation increases, which indicates that the sulfuric acid used in the back-extraction process is taken into the etching liquid.

35

Also, as sulfate groups are taken into the regenerated etching liquid, the etching rate is lowered

as the time of operation increases as shown in Fig. 8.

On the contrary, according to the embodiment of the present invention in which the rinsing process is incorporated in the system after the back extraction process, the sulfuric acid concentration does not rise as shown in Fig. 7 and the etching rate is not lowered as shown in Fig. 8, because the sulfate groups are not mixed into the etching liquid. Therefore, it is possible to continuously carry out the etching operation in a stable manner and repeat the regeneration of the etching liquid by the extraction of solvent.

In such confirmation tests, a fresh etching liquid was properly replenished to compensate for a taken-out amount of etching liquid.

While the present invention was described in detail above with reference to the preferred embodiments illustrated in the attached drawings, it is noted that the present invention should not be limited to the above embodiments but includes various modifications and changes without departing from a spirit or scope of the present invention.

CAPABILITY OF EXPLOITATION IN INDUSTRY

As described above, according to the present invention, since the sulfate groups mixed into the extraction solvent during the back extraction process are removed by rinsing the same after the back extraction, no sulfate groups are taken into the etching liquid. Therefore, it is possible to use the etching liquid for a long period in a stable manner.

CLAIMS

1. A method for reusing a waste liquid generated during an etching process wherein a copper article is etched while using an ammoniac alkaline cupric chloride etchant, by continuously and selectively extracting copper from the waste liquid by using an extraction solvent, characterized in that the method comprises:
- (a) a process for continuously agitating and mixing the waste liquid and the extraction solvent and separating the mixture into an extraction solvent containing copper and a regenerated liquid having a reduced copper concentration, while reusing the regenerated liquid having the lower copper concentration for the etching operation;
- (b) a back extraction process for agitating and mixing the extraction solvent containing copper extracted from the waste liquid and an aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate prepared so that the concentrations of copper and sulfuric acid are maintained in a predetermined range, and separating the mixture so that copper in the extraction solvent migrates into the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate;
- (c) a process for rinsing the extraction solvent which has been separated through the back extraction process, by using a rinsing liquid such as cold water, hot water or dilute hydrochloric acid to remove sulfuric acid therefrom;
- (d) a process for reusing the extraction solvent thus rinsed for the extraction and regeneration of the waste etching liquid; and
- (e) a process for collecting metallic copper from the aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate, having an increased copper concentration due to back extraction, through the electrolysis thereof.
2. A method for reusing a waste liquid as defined by claim 1, characterized in that the etching liquid regenerated by the extraction solvent passes through an



oil absorbent member or an oil/water separation membrane for removing an amount of extraction solvent taken therein.

5 3. A method for reusing a waste liquid as defined
by claim 1, characterized in that after the aqueous
solution of sulfuric acid and copper sulfate separated
through the back extraction has passed through the oil
absorbent member or the oil/water separation membrane for
the purpose of removing an amount of the extraction
10 solvent taken in the regenerated liquid, copper contained
therein is collected as metallic copper in an
electrolysis bath.

 4. A method for reusing a waste etching liquid as
defined by claim 3, characterized in that the aqueous
15 solution of sulfuric acid and copper sulfate separated
through the back extraction is circulated to the
electrolysis bath via an intermediate bath provided with
an oil absorbent member for removing an amount of the
extraction solvent taken in the aqueous solution, and
20 copper contained therein is collected as metallic copper
in the electrolysis bath.

 5. A method for reusing a waste etching liquid as
defined by claim 1, characterized in that, in the process
for separating the mixture of waste etching liquid and
25 extraction medium into the original components after the
both have been continuously agitated and mixed, the
mixture passes through a plurality of partitions with
apertures, having diameters which become smaller closer
to an exit of a separation bath, for the purpose of
30 reliably carrying out the separation within a short
period.



ABSTRACT

In a method for reusing a waste liquid generated during an etching process wherein a copper article is etched while using an ammoniac alkaline cupric chloride etchant, by continuously and selectively extracting copper from the waste liquid by using an extraction solvent, the lowering of the etching rate due to a large amount of extraction solvent mixed into the regenerated etching liquid can be prevented. The waste etching liquid is regenerated by agitating and mixing the waste liquid and the extraction solvent together and then separating the mixture into the original components. The regenerated etching liquid having a reduced copper concentration is reused for the etching operation, while the extraction solvent containing copper is subjected to the back extraction so that copper therein is transferred to an aqueous solution of sulfuric acid and copper sulfate. Thereafter, the extraction solvent is rinsed while using a rinsing liquid such as cold water, hot water or dilute hydrochloric acid to remove sulfuric acid from the extraction solvent.

Fig.1

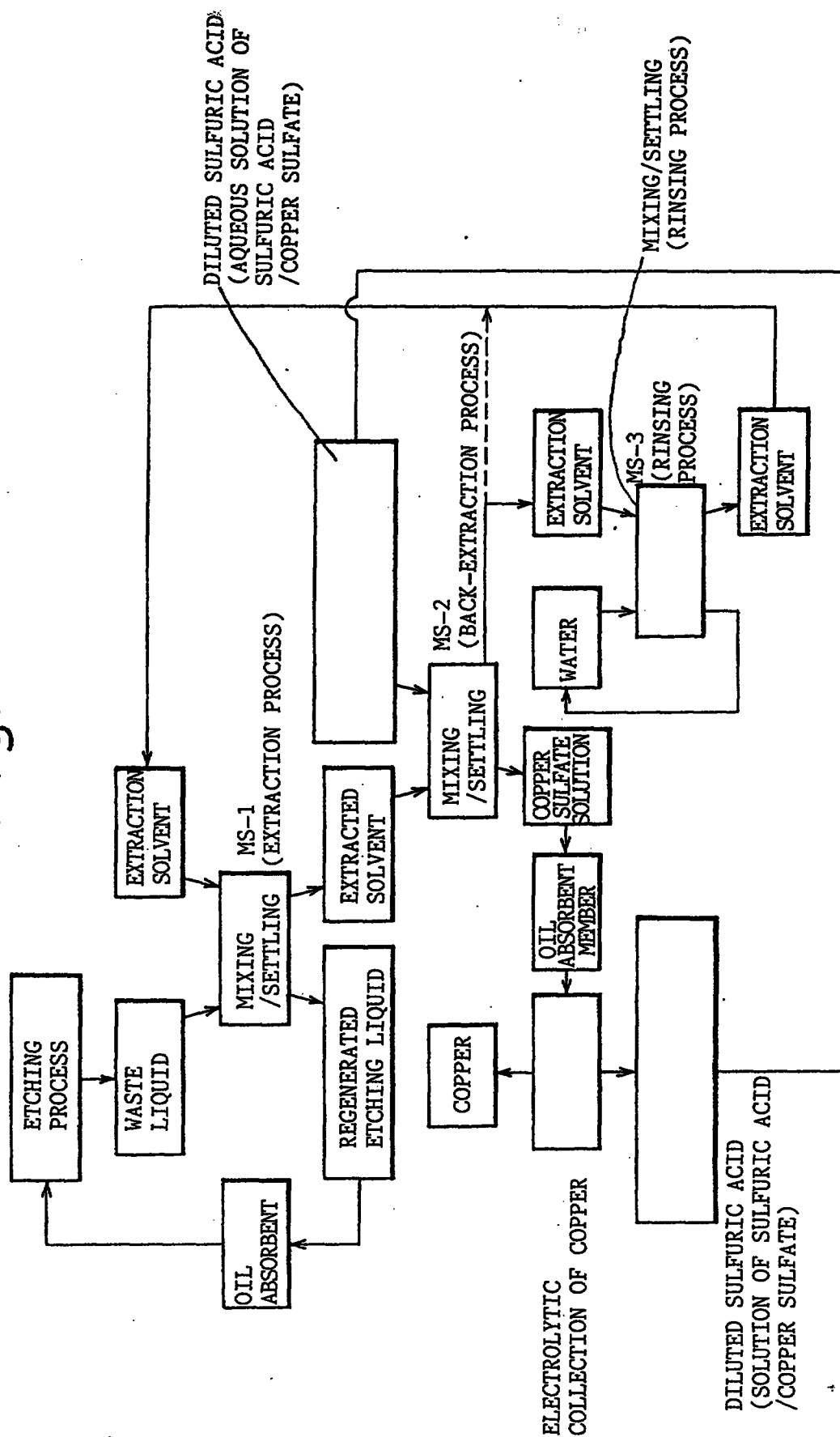


Fig.2

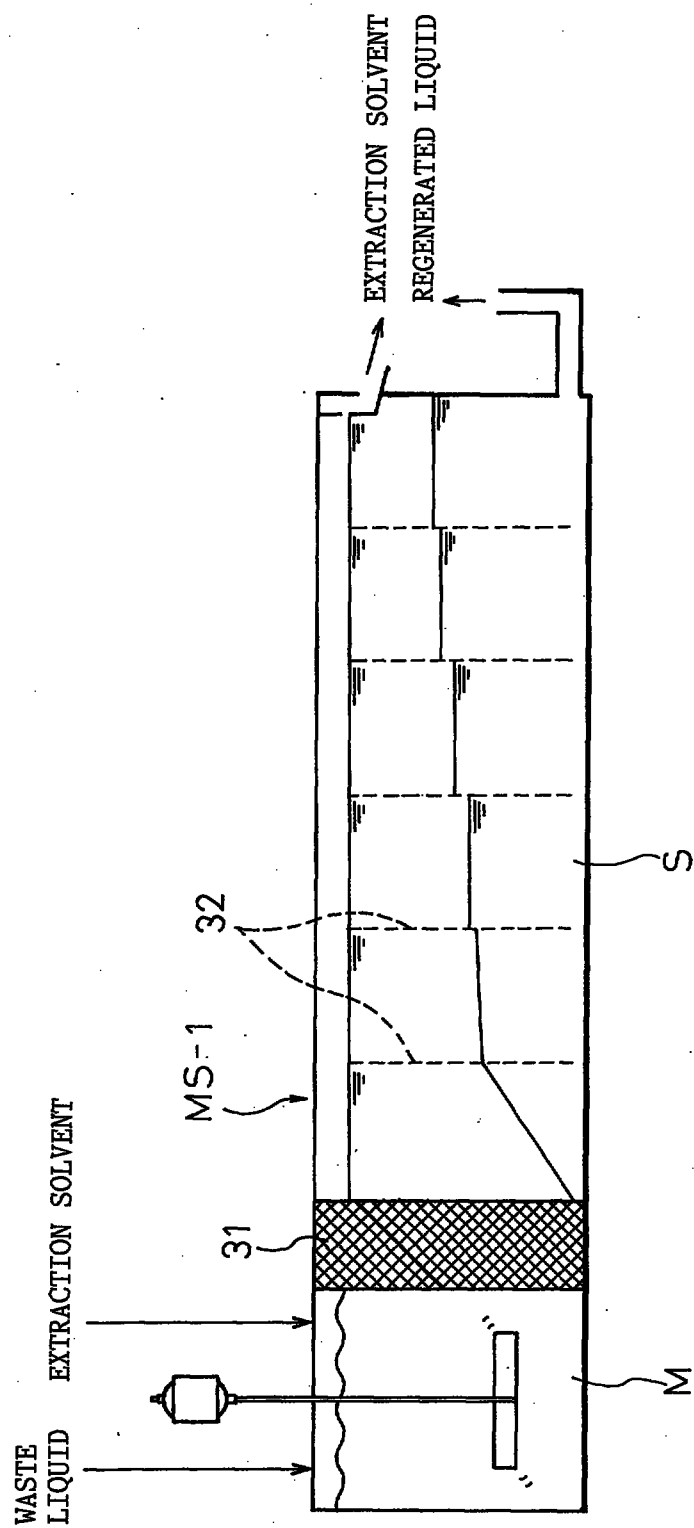


Fig. 3

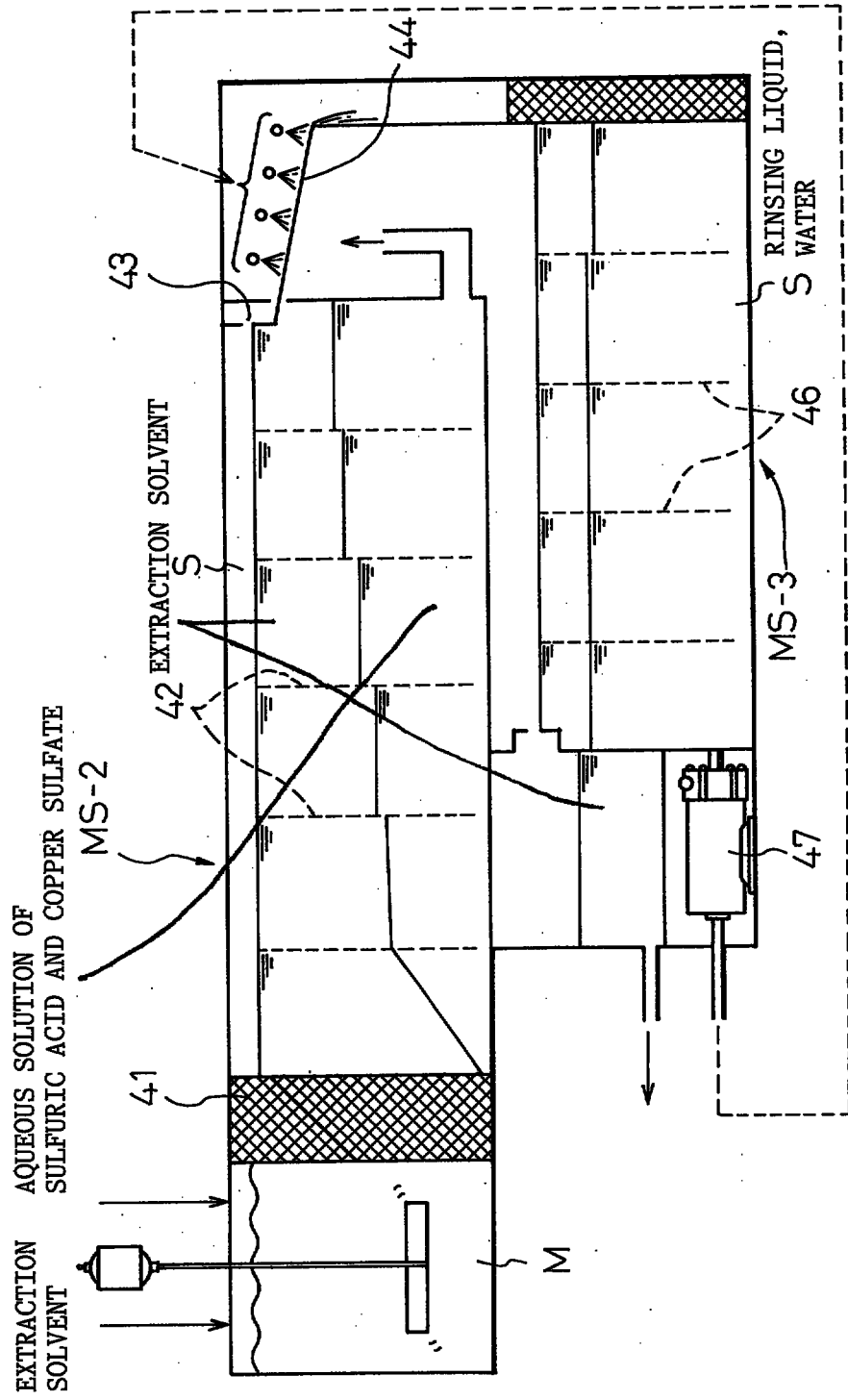


Fig. 4

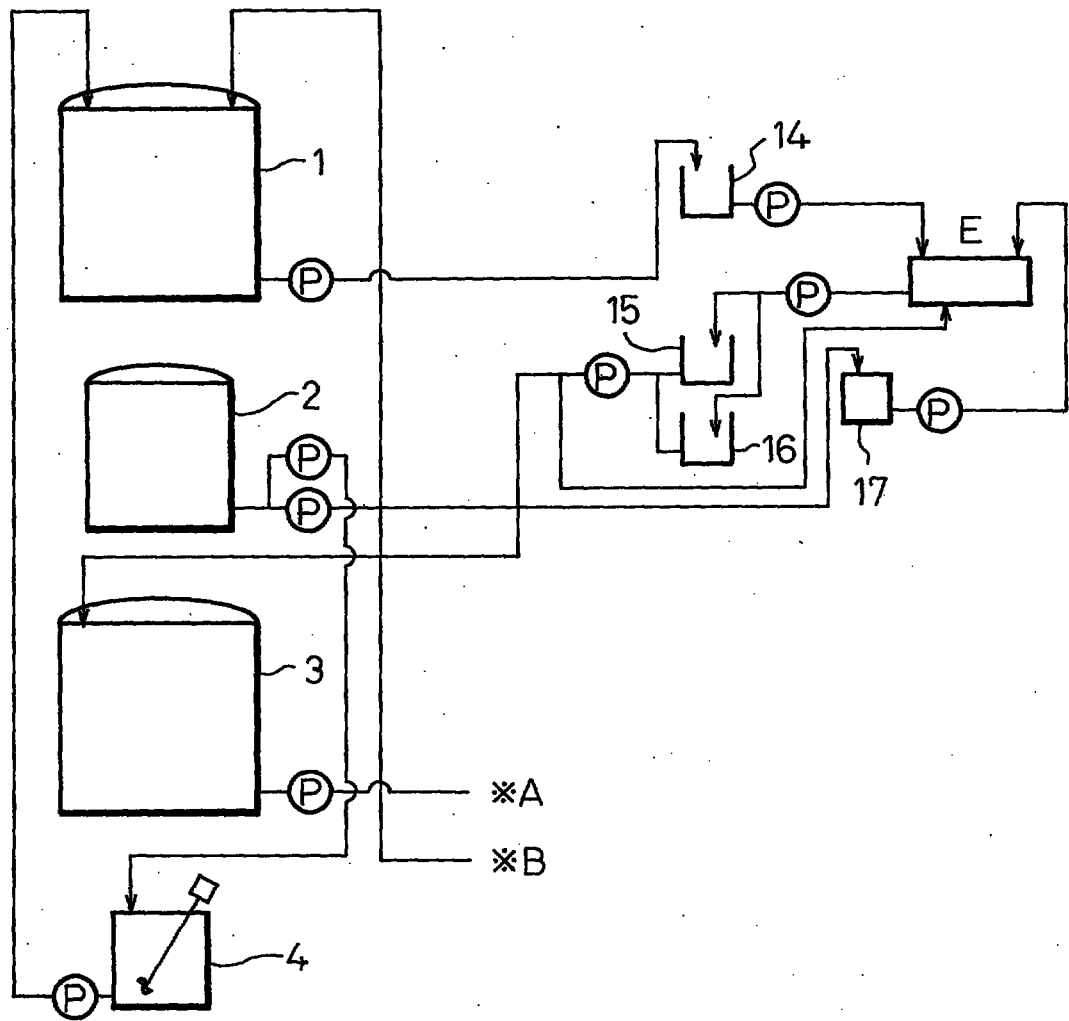


Fig. 5

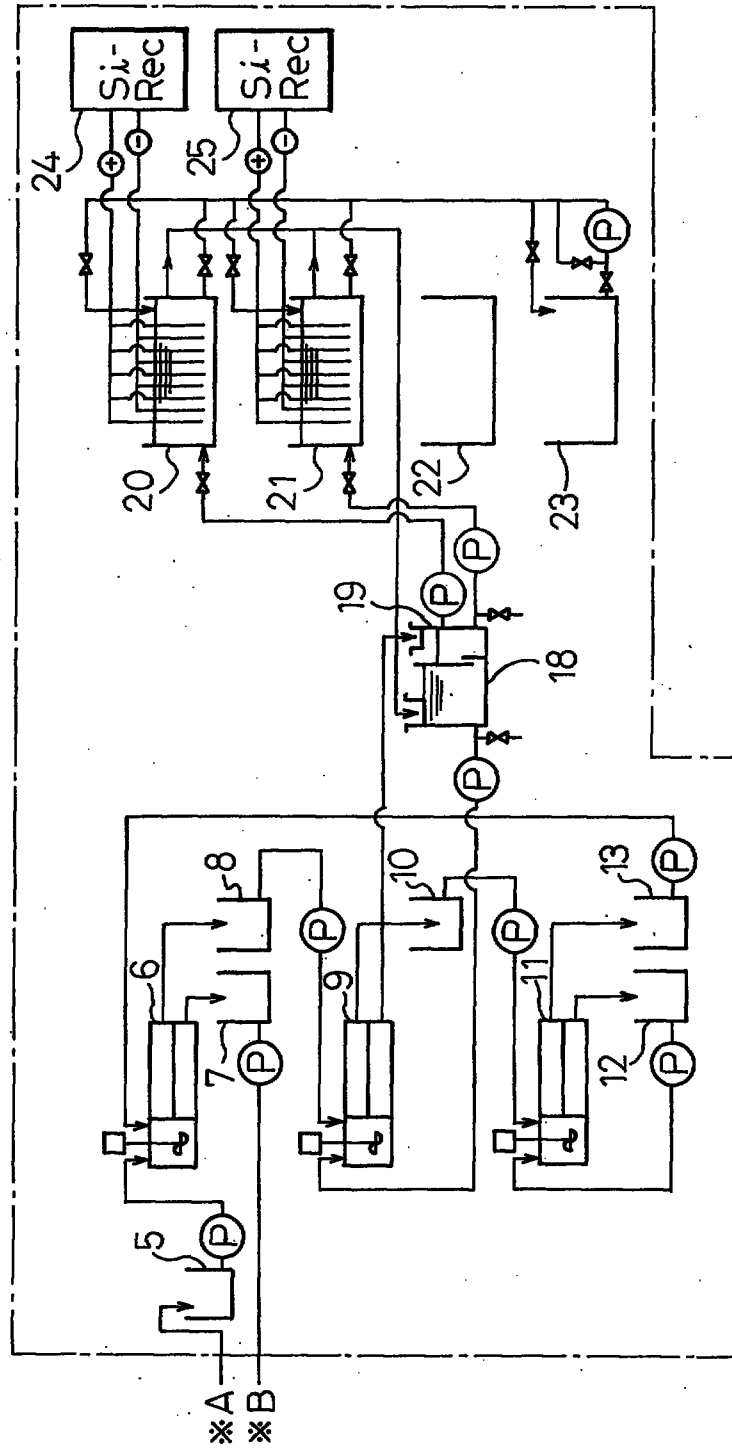


Fig.6

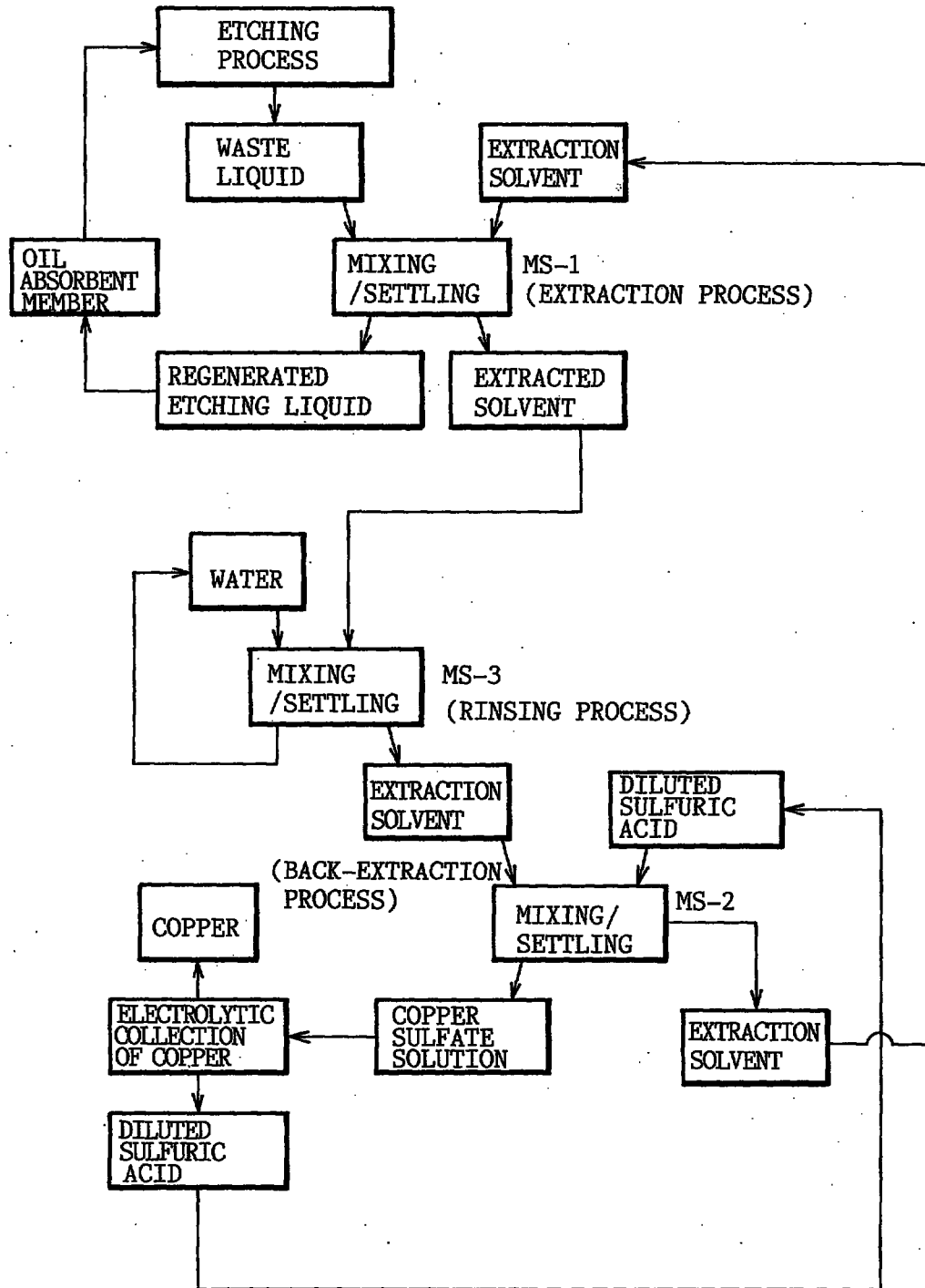


Fig.7

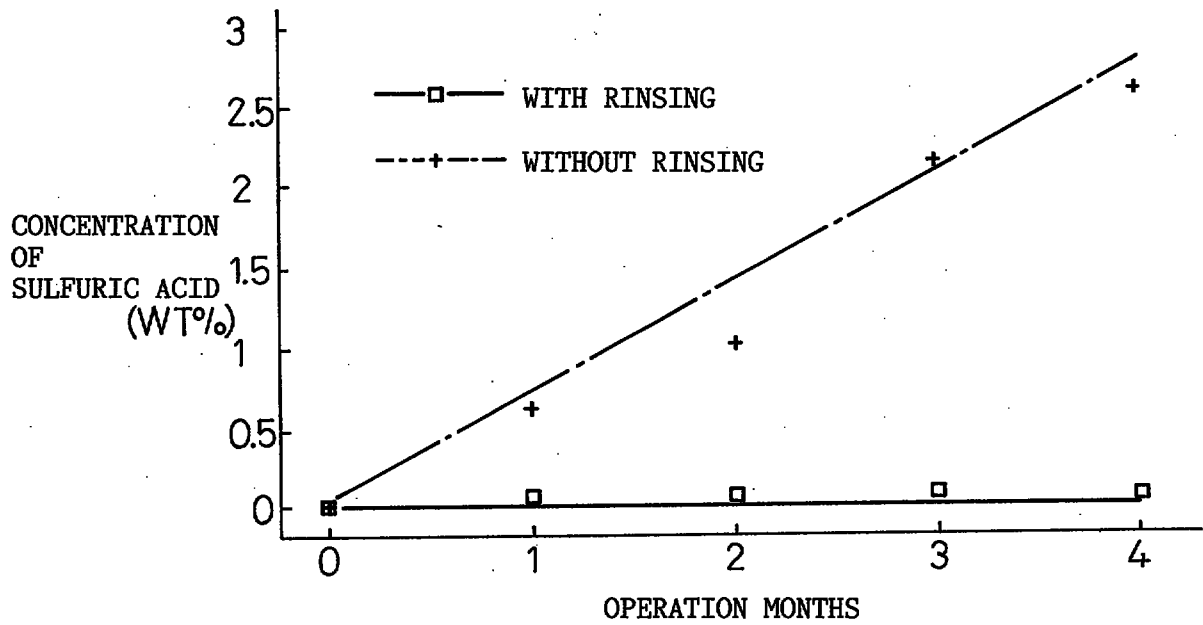
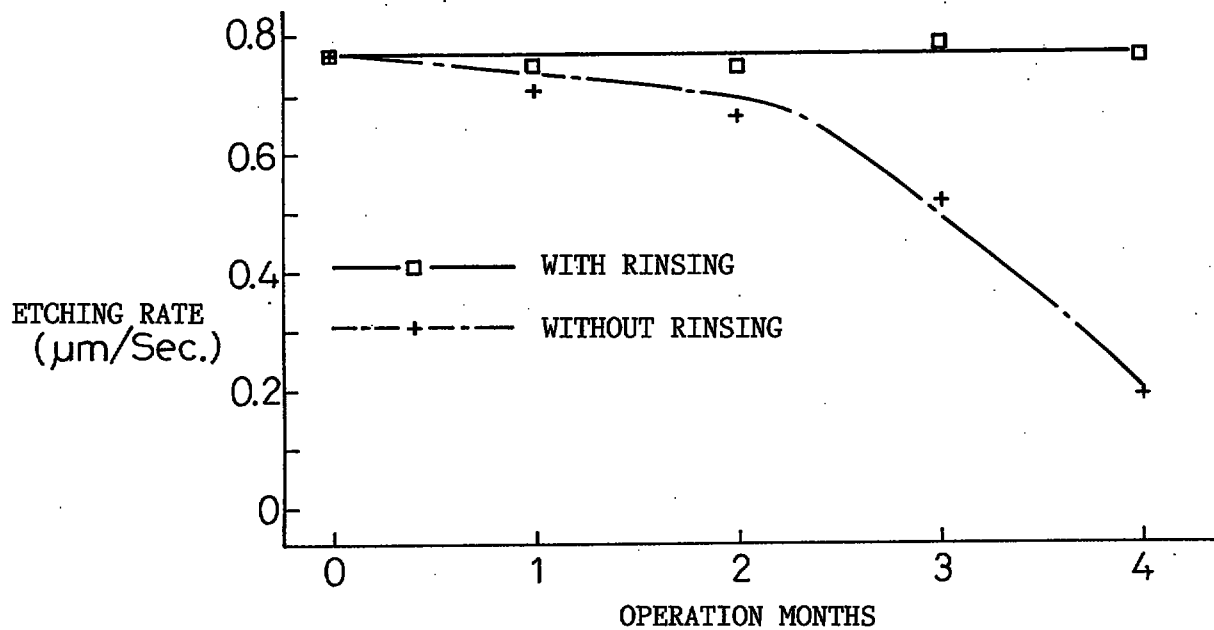


Fig.8



EXPLANATION OF REFERENCE NUMERALS

- 1 ... regenerated etching liquid storage tank
- 2 ... aqueous ammonia storage tank
- 3 ... waste etching liquid storage tank
- 4 ... fresh liquid storage tank
- 5 ... waste liquid intermediate tank
- 6 ... etchant extraction/regeneration tank
- 7 ... regenerated etchant collecting tank
- 8 ... extract solvent collecting tank
- 9 ... back extraction tank
- 10 ... back extraction solvent collecting tank
- 11 ... extraction solvent rinsing tank
- 12 ... rinsing water collecting tank
- 13 ... rinsed extraction solvent collecting tank
- 14 ... regenerated liquid intermediate tank
- 15 ... waste liquid intermediate tank
- 16 ... operating bath liquid reserve tank
- 17 ... aqueous ammonia intermediate tank
- 18 ... relay tank for electro-deposition tank
- 19 ... oil absorbent member
- 20 ... electro-deposition tank (1)
- 21 ... electro-deposition tank (2)
- 22 ... electrode rinsing tank
- 23 ... electrolytic solution collecting tank
- 24 ... rectifier (1)
- 25 ... rectifier (2)

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

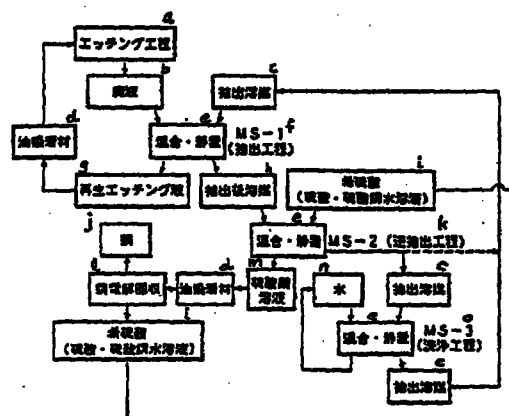


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C23F 1/46, B01D 11/04	A1	(11) 国際公開番号 WO96/35827 (43) 国際公開日 1996年11月14日(14.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01673 (22) 国際出願日 1995年8月23日(23.08.95) (30) 優先権データ 特願平7/114830 1995年5月12日(12.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 アイン(AIN CO., LTD.)(JP/JP) 〒391-02 長野県茅野市豊平374-2 Nagano, (JP) アイテック株式会社(AITECH CORPORATION)(JP/JP) 〒124 東京都葛飾区新小岩1-56-14 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 細田秀司(HOSODA, Shyuji)(JP/JP) 小野 薫(ONO, Kaoru)(JP/JP) 糟谷 豊(KASUYA, Yutaka)(JP/JP) 長尾 稔(NAGAO, Minoru)(JP/JP) 〒391-02 長野県茅野市豊平374-2 株式会社 アイン内 Nagano, (JP)		(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, SG, US, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHOD OF RECYCLING WASTE ETCHING SOLUTION

(54) 発明の名称 エッチング廃液の再利用方法



- a ... Etching step
- b ... Waste soln.
- c ... Extractant
- d ... Oil adsorbent
- e ... Mixing and leaving to stand
- f ... Extraction step
- g ... Regenerated etching soln.
- h ... Extractant after extraction
- i ... Dilute sulfuric acid (aq. sulfuric acid-copper sulfate soln.)
- j ... Copper
- k ... Back extraction step
- l ... Copper electrolysis and recovery
- m ... Copper sulfate soln.
- n ... Water
- o ... Cleaning step

(57) Abstract

A method of recycling a waste etching solution formed in the etching of a copper article with an ammonia-alkaline cupric chloride etchant, which comprises continuously treating the waste solution with an extractant capable of selectively extracting copper while preventing the etching velocity from being lowered as a result of the contamination of the regenerated etching solution with a large amount of the extractant. The method comprises the steps of mixing the waste solution with the extractant under agitation to effect extraction, separating the regenerated etching solution having a lowered copper concentration for recycling, subjecting the copper-containing extractant to back extraction to cause the copper contained in the extractant to migrate into an aqueous sulfuric acid-copper sulfate solution, and cleaning the extractant after the back extraction with a cleaning fluid such as water, warm water or dilute hydrochloric acid to remove sulfuric acid from the extractant.

(57) 要約

アンモニアアルカリ性の塩化第二銅エッチャントを使用して銅物体のエッチングを行い、その際に生ずる廃液を、選択的に銅を抽出する抽出溶媒を使用して連続的に抽出することにより、再利用する方法において、再生エッチング液へ多くの抽出溶媒が混入して、エッチング速度の低下をきたすのを防止する。廃液と抽出媒体を攪拌混合した後抽出分離し、銅濃度を下げた再生液をエッチングに再利用すると共に、銅を含んだ抽出溶媒を逆抽出により、抽出溶媒中の銅を硫酸-硫酸銅水溶液に移行させ、その後抽出溶媒から硫酸を除去するべく、水、温水、又は希塩酸等の洗浄液を用いて該逆抽出後の抽出溶媒を洗浄する工程を含む。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を固定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	ES	スペイン	KR	韓国	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	RU	ロシア連邦
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GU	ギニア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BJ	ベナン	HN	ホンデュラス	MD	モルドバ共和国	SS	ス威士ランド
BM	バハマ	IE	アイルランド	MG	マダガスカル	TD	チャド
BN	ブラジル	IL	イスラエル	MK	マケドニア共和国	TG	トーゴ
BO	ボリビア	IN	インド	ML	マリ	TH	タイ
BR	ブラジル	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
BS	バハマ	JP	日本	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BT	ブータン	KE	ケニア	MW	モザンビーク	TR	トルコ
BV	ブービヤ	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
BZ	ベリーズ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CA	カナダ	KZ	カザフスタン	NL	オランダ	US	米国
CC	ココス（キリング）			NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CD	コンゴ民主共和国			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CF	コンゴ共和国						
CG	コンゴ民主共和国						
CH	スイス						
CI	コート・ジボワール						
CN	中国						
CU	キューバ						
CZ	チェコ共和国						