

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年7月16日 (16.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/087908 A1

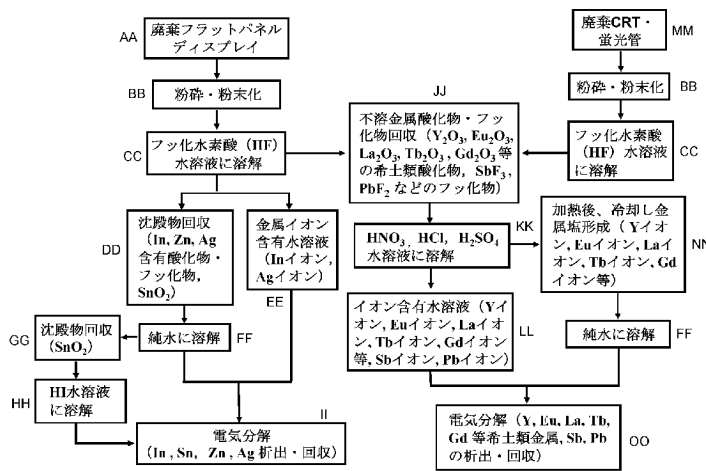
- (51) 国際特許分類:
B09B 3/00 (2006.01) **C22B 15/00** (2006.01)
C22B 1/00 (2006.01) **C22B 19/30** (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01) **C22B 58/00** (2006.01)
C22B 3/46 (2006.01) **C25C 7/06** (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/073572
- (22) 国際出願日: 2008年12月25日 (25.12.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2008-003661 2008年1月10日 (10.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人 芝浦工業大学 (SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本間 哲哉 (HOMMA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 学校法人芝浦工業大学内 Tokyo (JP). 生沢 誠幸 (UBUSAWA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 学校法人芝浦工業大学内 Tokyo (JP). 古山 知幸 (FURUYAMA,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF RECYCLING USEFUL METAL

(54) 発明の名称: 有用金属のリサイクル方法

[図2]



- AA ABANDONED FLAT PANEL DISPLAY
- BB CRUSHING/POWDERING
- CC DISSOLVE IN AQUEOUS HYDROFLUORIC ACID (HF) SOLUTION
- DD RECOVER SEDIMENT (OXIDES AND FLUORIDES CONTAINING In, Zn, AND Ag, AND SnO₂)
- EE AQUEOUS SOLUTION CONTAINING METAL IONS (In ION AND Ag ION)
- FF DISSOLVE IN PURE WATER
- GG RECOVER SEDIMENT (SnO₂)
- HH DISSOLVE IN AQUEOUS HI SOLUTION
- II ELECTROLYSIS (DEPOSIT/RECOVER In, Sn, Zn, AND Ag)
- JJ RECOVER INSOLUBLE METAL OXIDES AND FLUORIDES (RARE-EARTH ELEMENT OXIDES INCLUDING Y₂O₃, Eu₂O₃, La₂O₃, Tb₂O₃, Gd₂O₃, etc. AND FLUORIDES INCLUDING SbF₃, PbF₂, etc.)
- KK DISSOLVE IN AQUEOUS SOLUTION OF HNO₃, HCl, OR H₂SO₄
- LL AQUEOUS SOLUTION CONTAINING IONS (Y ION, Eu ION, La ION, Tb ION, Gd ION, etc., Sb ION, AND Pb ION)
- MM ABANDONED CRT/FLUORESCENT TUBE
- NN HEAT AND THEN COOL TO FORM METAL SALTS (Y ION, Eu ION, La ION, Tb ION, Gd ION, etc.)
- OO ELECTROLYSIS (DEPOSITION/RECOVERY OF RARE-ERATH METALS INCLUDING Y, Eu, La, Tb, Gd, etc. AND Sb, Pb)

(57) Abstract: A method of recycling useful metals is provided. The method enables useful metals including indium, zinc, yttrium, europium, lanthanum, terbium, gadolinium, antimony, lead, copper, tin, and silver to be recovered from wastes, such as abandoned flat panel displays, and recycled economically with small energy consumption. The method of recycling useful metals includes: a step in which wastes comprising various flat panel displays, e.g., liquid-crystal panels, are crushed/powdered; a step in which the resultant particles are dissolved in an aqueous hydrofluoric acid solution; and a step in which various metal oxides and various metal fluorides which remain undissolved are filtered off and the aqueous hydrofluoric acid solution containing various metal ions is electrolyzed to deposit and recover metals for transparent-electrode oxides, such as indium and zinc, and other useful metals.

(57) 要約: 【課題】 廃棄フラットパネルディスプレイ等の廃棄物からインジウム、亜鉛、

イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム、アンチモン、鉛、銅、スズ、銀等の有用金属を経済的、かつ低エネルギーで回収・リサイ

[続葉有]

WO 2009/087908 A1



Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 学校法人芝浦工業大学内 Tokyo (JP). 森角 明弘 (MORIKAKU, Akihiro) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 学校法人芝浦工業大学内 Tokyo (JP). 田中 薫平 (TANAKA, Kumpei) [JP/JP]; 〒1358548 東京都江東区豊洲 3-7-5 学校法人芝浦工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 工藤 一郎 (KUDO, Ichiro); 〒1000006 東京都千代田区有楽町 1 丁目 7 番 1 号有楽町電気ビル南館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,

KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

クルすることが可能な、有用金属のリサイクル方法を提供する。【解決手段】 液晶パネル等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄物を粉砕、粉末化せしめる工程と、フッ化水素酸水溶液に溶解せしめる工程と、不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物をろ過した後、各種金属イオンを含有するフッ化水素酸水溶液を電気分解してインジウム、亜鉛等の透明電極酸化物用の金属、その他の有用金属を析出、回収せしめる工程等を有する有用金属のリサイクル方法を提供する。

明 細 書

有用金属のリサイクル方法

技術分野

[0001] 本発明は、廃棄フラットパネルディスプレイ、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管、廃棄集積回路、廃棄プリント基板等の廃棄物からの有用金属のリサイクル方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、画像等の表示装置としてブラウン管から液晶パネルやプラズマディスプレイパネルへの移行が進み、また、日本国内でのブラウン管製造は実施されていない。そのため、廃棄ブラウン管が増加している。また、蛍光管については、照明機器の省エネルギーのためのリニューアルや、今後は発光ダイオードへの移行などで、廃棄蛍光管が増加すると推定できる。併せて、電子機器に用いる集積回路やプリント基板などの廃棄物も増加している。これらの廃棄物には、酸化インジウム(In_2O_3)と酸化スズ(SnO_2)の化合物からなる透明電極(ITO:Indium Tin Oxide)にインジウムなどの高価な希少金属が用いられている。また、紫外光や電子線のエネルギーを可視光に変換する蛍光材料には希土類金属の酸化物が多用されている。

[0003] さらに、ブラウン管や蛍光管には鉛(Pb)やアンチモン(Sb)が含まれており、プラズマディスプレイパネルの電磁波遮蔽用のメッシュには多量の銀(Ag)が用いられている。さらにまた、従来の半田には、鉛(Pb)や亜鉛(Zn)が含まれており、近年の鉛を含まない半田(鉛フリー半田)には、銀(Ag)、スズ(Sn)、銅(Cu)等が含まれている。

[0004] 近年、これらの希少金属をはじめとする有用金属は投機目的や、資源産出国の輸出制限などで、入手が困難となっており、政府備蓄の必要性が高まっている。したがって、これらの希少金属の回収リサイクルの重要性が高まっている。また、中国をはじめとする発展途上国での金属類の需要の増加により、鉄、銅などの有用金属の価格が高騰している。特に、フラットパネルディスプレイの需要増加に伴って、インジウム(In)の需要増加が必至であり、可採埋蔵量を6,000トンと多めに見積もっても2019年に枯渇するという計算結果がある。酸化亜鉛など、ITO代替材料の研究開発が進ん

ではいるが、早急にリサイクルによるIn資源の延命化を図る必要がある。インジウム代替金属として亜鉛(Zn)を酸化亜鉛(ZnO)として透明電極材料の成分の一つとして用いる検討も行われている。さらに、鉛(Pb)は鉛蓄電池(二次電池)の電極に多用され、アンチモン(Sb)は、アルミ合金添加物、軸受合金、半導体用添加物などに多用されている。

[0005] 従来のインジウム、イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム等の希少金属や、鉛、アンチモン、亜鉛、銀、銅等の有用金属のリサイクルについて、先行特許文献を参照して以下に述べる。

特許文献1:特開2005-334838号公報

[0006] この特許文献1に記載の発明は、液晶表示パネルやプラズマディスプレイ等のフラットパネルディスプレイの廃棄品から電極材料としてパネル表面に付着した有価金属であるIn(インジウム)及びAg(銀)を回収し、再使用する有価金属のリサイクルシステムに関するものである。

[0007] この特許文献1では、図1に示すように、粉砕又は解体された廃棄フラットパネルディスプレイをHCl溶液に浸漬し、溶液を濾過して、Inを含む溶液と、Agを含む残渣とに分離して、Inを抽出し、In含有溶液を濃縮して、所定のIn濃度になるように溶液を調製し、この溶液を基板にスプレー塗布することにより、透明皮膜を基板上に形成している。また、抽出したIn含有溶液を電解することにより、Inを回収している。

[0008] Agの回収については、Ag含有残渣を、 HNO_3 又は加熱 H_2SO_4 溶液に浸漬して溶解・濾過して、Agを含む溶液を得、Ag含有溶液にKCl又はNaClを添加して、AgClを溶液として回収し、このAgCl溶液を燃焼して、Agとして回収している。また、Agを含む残渣を、 HNO_3 又は加熱 H_2SO_4 溶液に浸漬して溶解・濾過して形成したAg含有溶液を電解してAgを回収している。さらに、Ag含有残渣を、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液に浸漬して溶解・濾過して形成したAg含有溶液を電気分解や、静置して、 Ag_2S として回収している。

[0009] 特許文献1では、さらに、粉砕又は解体された廃棄フラットパネルディスプレイを HNO_3 溶液に浸漬・濾過して、In及びAgを含む溶液と、残渣とに分離して、In及びAgを抽出し、KCl又はNaClを添加して、In含有溶液を得ている。また、同時にAgCl沈

殿物を回収している。抽出したIn含有溶液を濃縮して、所定のIn濃度になるように溶液を調製し、基板にスプレー塗布して透明皮膜を基板上に形成している。さらに、抽出したIn含有溶液を電解してInを回収している。回収したAgClは燃焼して、Agとして回収している。

特許文献2:特開2001-296508号公報

[0010] この特許文献2に記載の発明は、殆ど廃棄物を出さない理想的なリサイクルが可能で、簡便かつ処理能力が大きい経済的な廃液晶パネルの処理方法に関するものである。

[0011] この特許文献2では、液晶パネルのガラス基板を蛍光X線を用いてガラスの種類別に選別し、液晶パネルに含まれる有機物を燃焼させて除去し、上記ガラス基板上に形成されている膜を機械的に金属粉として除去・回収している。また、膜除去工程の前工程として、ガラス基板を破碎しており、ガラス片を、ガラス材料として再使用している。

特許文献3:特開2001-305502号公報

[0012] この特許文献3に記載の発明は、殆ど廃棄物を出さない理想的なリサイクルが可能で、経済的な廃液晶パネルの処理方法に関するものである。

[0013] この特許文献3では、偏光板を有する状態で液晶パネルを切断して液晶を回収している。また、液晶パネルから偏光板を除去した後、該液晶パネルを切断して液晶を回収している。このとき、液晶を封入しているシール材を切断することなく液晶パネルのガラス基板を切断している。液晶は、溶剤を用いて溶解・回収する方法や、液晶を掻き取って回収する方法が開示されている。

[0014] 切断されたガラス基板上に形成されている膜の回収は、機械的に剥離する方法や、切断されたガラス基板を濃硫酸に浸漬する方法を用いている。

[0015] さらに、ガラスの種類を選別には、蛍光X線を用いており、選別されたガラス基板を破碎している。

特許文献4:特開2001-305501号公報

[0016] この特許文献4に記載の発明は、殆ど廃棄物を出さない理想的なリサイクルが可能で、経済的な廃液晶パネルの処理方法に関する。

[0017] この特許文献4では、液晶パネルから偏光板を剥離し、液晶パネルのガラス基板を切断した後、液晶を回収し、切断されたガラス基板をガラスの種類別に選別している。上記ガラス基板上に形成されている薄膜については、機械的に除去・回収している。また、パネル切断工程では、液晶を封入しているシール材を切断することなくガラス基板を切断している。さらに、偏光板剥離後に、パネル切断工程を行う方法も開示されている。液晶回収には、溶剤を用いる方法や、液晶を掻き取る方法を用いている。ガラスの種類別の選別には蛍光X線を用い、薄膜除去工程の前工程として、ガラスの種類別に選別されたガラス基板を破碎する方法を用いている。ガラス基板上の薄膜を機械的に剥離して回収し、薄膜からは、インジウムやクロム等の金属を回収している。

特許文献5:特開2001-337305号公報

[0018] この特許文献5に記載の発明は、ガラス基板並びに液晶等を回収して再使用し、殆ど廃棄物を出さない理想的なリサイクルが可能で、経済的な廃液晶パネルの処理方法に関するものである。

[0019] この特許文献5では、液晶パネルから偏光板を剥離し、液晶パネルのガラス基板を切断した後、切断されたガラス基板の面取りを行い、切断されたガラス基板をガラスの種類別に選別し、切断されたガラス基板上に形成されている薄膜を除去、回収している。また、偏光板剥離を行った後、パネル切断工程を行う方法も開示されている。さらに、パネル切断工程では、液晶を封入しているシール材を切断することなくガラス基板を切断する方法も用いている。ガラス基板の選別には蛍光X線を用いており、薄膜除去には、薄膜をエッチング及び／又は研磨して除去し、切断されたガラス基板に含まれる有機物を除去する方法も開示されている。残留有機物除去には、ガラス基板を濃硫酸又は強アルカリ溶液に浸漬する方法が開示されている。液晶回収には、パネル切断後に、液晶を回収する方法も開示されており、液晶を溶解する溶剤を用いる方法や、液晶を掻き取る方法を用いている。さらに、薄膜からはインジウムやクロム等の金属を回収することができるとしている。

特許文献6:特開2008-103217号公報

[0020] この特許文献6に記載の発明は、ITO代替材料で透明電極を構成し、低コストで環

境にやさしいプラズマディスプレイパネルに関するものである。

- [0021] この特許文献6に記載の発明は、プラズマディスプレイパネルの表示電極を構成する透明電極を、酸化亜鉛を主体とする材料で構成し、かつ透明電極を覆うように形成された誘電体層の成分の一つに酸化亜鉛を用いることが開示されている。

特許文献7:特開平9-5514号公報

- [0022] この特許文献7に記載の発明は、液晶駆動用透明電極にクラックや剥離が生じにくい液晶ディスプレイ用カラーフィルタに関するものである。

- [0023] この特許文献7に記載の発明は、液晶ディスプレイの液晶駆動用透明電極の主要なカチオン元素として、亜鉛元素およびインジウム元素を含有する非晶質酸化物からなり、亜鉛元素とインジウム元素の原子比 $Zn/(Zn+In)$ が0.1以上0.2未満にすることが開示されている。

特許文献8:特開2000-335915号公報

- [0024] この特許文献8に記載の発明は、低消費エネルギーで、金属、金属酸化物などの不純物を含まないガラス材料を低コストで回収する方法とそのシステムに関するものである。

- [0025] この特許文献8は、本発明の発明者の一人による発明であり、酸化シリコンを主成分とし、金属及び/又は金属酸化物を不純物として含む廃棄ガラス材料を、フッ化水素酸水溶液、飽和状態にないケイフッ化水素酸水溶液又はこれらの混合物等のフッ素イオンを含む溶液に溶解し、飽和状態、過飽和状態を経て、ガラス材料が溶解した溶液に過飽和添加剤を添加して酸化シリコンを析出せしめている。また、得られた酸化シリコンを、不活性ガス、還元性ガス、水蒸気、不活性ガスと還元性ガスとの混合ガス、不活性ガスと水蒸気との混合ガスから選択される何れかの雰囲気中で熱処理する方法が開示されている。さらに、廃棄ガラスからのガラス材料の回収システムが開示されている。

特許文献9:特開2001-274116号公報

- [0026] この特許文献9に記載の発明は、特別な還元剤を必要とせず、高純度の銅薄膜を形成するための銅メッキ溶液に関するものである。また、該銅メッキ溶液を用いた銅多層配線構造体の形成方法に関するものである。

[0027] この特許文献9は、本発明の発明者の一人による発明であり、酸化銅や水酸化銅等の銅イオン源を、フッ化水素酸及び／又はケイフッ化水素酸に溶解形成した水溶液からなる銅メッキ溶液を用いて、半導体集積回路基板上又は、多層プリント配線基板上に、銅多層配線構造体を形成する方法が開示されている。

特許文献10:特開2004-323931号公報

[0028] この特許文献10に掲載の発明は、銅種層形成が不要で、直接Ta₂N₅バリア膜上に銅メッキ膜を形成するための銅メッキ溶液と、酸性硫酸銅メッキ溶液を用いる電解銅メッキ法における前処理溶液に関するものである。また、これらのメッキ溶液、前処理溶液を用いて銅多層配線構造体を形成する方法に関するものである。

[0029] この特許文献10は、本発明の発明者の一人が含まれる発明であり、銅メッキ溶液、及び、銅メッキ前処理溶液は、銅イオンを含むフッ化水素酸、及び／又はケイフッ化水素酸を主成分とし、添加物としてチタン化合物、多価アルコールのうちの少なくとも一つが添加されている。また、無電解メッキ法及び／又は電解メッキ法により、各種基板上もしくはTa₂N₅膜やTiN膜からなるバリア金属膜上に、予め銅シード層を形成させること無く直接銅メッキ膜を形成する方法が開示されている。また、前記銅メッキ前処理溶液を用いて無電解銅メッキ前処理、及び／又は、電解銅メッキ前処理を行う方法が開示されている。

特許文献11:特開2000-17464号公報

[0030] この特許文献11に記載の発明は、エッチングタンクで生じた塩化銅エッチング廃液を回収・再生反応させた後、再びメッキ作業に供給使用し、原料コストを節減できると共に環境保全の公害問題を低減できるエッチング廃液のリサイクル方法とその装置に関するものである。

[0031] この特許文献11では、エッチングタンク内で生じる塩化銅エッチング廃液を回収し、水酸化ナトリウムと反応させ水酸化銅を生じさせ、80℃以上の温度で熱分解して固体酸化銅を造る。次に、この固体酸化銅を脱水・乾燥した後、硫酸により溶解して銅イオン含有電解液を形成し、これをメッキタンク内に輸送してチタン金属電極を用いて電気メッキを行なうというエッチング廃液のリサイクル方法が開示されている。

[0032] また、この特許文献11では、塩化銅エッチング廃液回収ユニット、水酸化ナトリウム

の供給ユニット、塩化銅エッチング廃液と水酸化ナトリウムとの反応ユニット、脱水ユニット、乾燥した酸化銅の格納空間、解離ユニット、電解液入口及び電気メッキ残液出口、電気メッキユニット、などで構成するエッチング廃液のリサイクル装置について開示している。

特許文献12:特開2003-293048号公報

[0033] この特許文献12に記載の発明は、銅メッキ膜とニッケルメッキ膜とが混在する樹脂メッキ廃材から、銅成分を分離除去することなく大量にかつ安価に銅とニッケルとをリサイクルする方法に関するものである。

[0034] この特許文献12では、樹脂基材表面に形成された銅メッキ膜と、ニッケルメッキ膜とを有する樹脂メッキ廃材のメッキ膜成分の存在割合を高める金属成分富化混合物形成工程と、その後に該混合物を加熱溶解して銅とニッケルとを含む合金を得る金属成分回収工程とを有する樹脂メッキ廃材の金属成分回収方法を開示している。金属成分富化混合物形成工程は、前記樹脂基材成分を減量する方法、前記金属成分を増量する方法、あるいは、前記樹脂基材成分を減量しかつ前記金属成分を増量する方法、のいずれかを用いる方法が開示されている。この特許文献12では、金属成分回収工程では、Cu-Ni合金、Al-Cu-Ni-Cr合金、などの合金が得られている。

特許文献13:特開2000-348698号公報

[0035] この特許文献13に記載の発明は、組立て時の工数を低減し、リサイクル時の分別回収性に優れた密閉形鉛蓄電池とその製造方法に関するものである。

[0036] この特許文献13に記載の発明は、ボルト鋳造体表面にシランカップリング剤水溶液を塗布・乾燥し、このボルト鋳造体を樹脂材料に挿入成形して蓋を作製し、密閉形鉛蓄電池を製造するという方法を開示している。

特許文献14:特開平9-157767号公報

[0037] この特許文献14に記載の発明は、鉛が付着している試料から、鉛を分離して試料の廃棄・リサイクル処理を容易にする鉛分離方法に関するものである。

[0038] この特許文献14に記載の発明は、塩酸、酢酸等の酸と、メタノール、エタノール、エチレングリコール等の溶媒と、ヨウ素を溶解して調製した鉛分離液を用いて、鉛半田の鉛を分離して、部品を非破壊で分離・回収する方法を開示している。

非特許文献1:奈良賢、佐々木秀光、山口大輔、菅原美智瑠、西村優、本間哲哉、高橋英郎、第65回応用物理学会学術講演会 講演予稿集、「廃棄シリカ系ガラス材料からの金属元素分離性能の評価」、講演番号 3p-E-8、p. 354、2004年9月3日

- [0039] この非特許文献1は、本発明の発明者の一人が含まれる学会発表であり、サイクリックボルタンメトリー法により金属元素ごとの分離の可能性を調べた結果を開示している。酸化鉛(PbO)、酸化鉄(III)(Fe_2O_3)を個別にフッ化水素酸(HF)水溶液に溶解し、電極に白金(Pt)を用い、サイクリックボルタンメトリー法を用いて電流-電圧特性を調べた結果を開示している。廃棄シリカ系ガラスをHF水溶液に溶かしケイフッ化水素酸を調製する場合、Pb及びFeはそれぞれ PbF_2 と Fe_2O_3 として分離できる可能性が高いとしている。

非特許文献2:佐々木秀光、山口大輔、西村優、奈良賢、本間哲哉、第52回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集、「廃棄シリカ系ガラス材料からの金属元素分離性能の評価 (2)」、講演番号30a-YA-2、p. 498、2005年3月30日

- [0040] この非特許文献2は、本発明の発明者の一人が含まれる学会発表であり、CRTガラスと同組成のガラス粉末をフッ化水素酸(HF)水溶液に溶解させた水溶液を用いてフッ素添加酸化シリコン(SiOF)薄膜を形成し、特性評価を行なった結果が開示されている。シリカ(SiO_2)、酸化鉛(PbO)、酸化バリウム(BaO)、酸化ストロンチウム(SrO)等をCRTガラスと同組成に調製し、HF水溶液に溶解させ、ケイフッ化水素酸(H_2SiF_6)水溶液を調製し、過飽和添加剤Alを添加し、シリコン基板を浸漬させ、 SiOF 薄膜を堆積させている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0041] しかしながら、特許文献1では、銀が用いられているプラズマディスプレイパネルに限られており、他のディスプレイパネルなどとの混合や、プリント基板に用いられる鉛フリー半田などからの銀(Ag)のリサイクルについては、開示されていない。また、ITOの溶解や加工に一般に用いられているHClと HNO_3 を主成分とする王水を用いずに、HClが用いられている。酸化インジウム(In_2O_3)などの金属酸化物はHClへの溶

解速度が遅いという問題がある。また、配線等に用いる他の金属が溶解してしまうという問題もある。

[0042] また、特許文献2～5では、ガラス基板のリサイクルに主眼を置いており、インジウム等の金属の分離・回収方法が具体的に開示されていない。

[0043] さらに、特許文献6、7では、酸化亜鉛の用途が開示されているが、亜鉛をリサイクルする方法は開示されていない。

[0044] 特許文献8では、シリカガラスと金属酸化物や金属フッ化物とを分離して、シリカガラスをリサイクルする方法が開示されているが、金属酸化物や金属フッ化物から金属をリサイクルする方法は開示されていない。

[0045] 特許文献9では、酸化銅や水酸化銅をフッ化水素酸水溶液やケイフッ化水素酸水溶液に溶解しているが、金属銅はこれらの水溶液には不溶であるという問題がある。

[0046] 特許文献10では、特許文献9と同様に、酸化銅や水酸化銅をフッ化水素酸水溶液やケイフッ化水素酸水溶液に溶解しているが、金属銅はこれらの水溶液には不溶であるという問題がある。

[0047] 特許文献11では、塩化銅めっき用のめっき液のリサイクルと、再度、銅めっきを施す方法に関するもので、本出願の発明の目的、方法とは全く異なるものである。

[0048] 特許文献12では、Cu-Ni合金、Al-Cu-Ni-Cr合金、などの合金が得られるが、Cu単体での回収が難しいという問題がある。

[0049] 特許文献13では、リサイクル時の分別回収性に優れた密閉形鉛蓄電池とその製造方法を提供するものであり、特許文献14では、鉛を分離して試料の廃棄・リサイクル処理を容易にする鉛分離方法を提供するものである。いずれも鉛そのもののリサイクルについては開示されていない。

[0050] 非特許文献1及び非特許文献2では、有用金属元素の分離・回収については可能性を示唆しているに過ぎず、具体的には全く開示されていない。

[0051] 以上の従来技術の課題に加えて、複数種のフラットパネルディスプレイや、ブラウン管、廃棄蛍光管ガラス、廃棄太陽電池パネル、廃棄集積回路、廃棄プリント基板、あるいは、車載用銅配線ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線等の廃棄品の同時処理ができないという問題があった。

[0052] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、廃棄フラットパネルディスプレイ、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管、廃棄集積回路、廃棄プリント基板等の廃棄物、あるいは、車載用銅配線ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線等の廃棄物うちの1種類、又は、複数種から同時にインジウム、亜鉛等の透明電極酸化物用の金属、イットリウム、ユーロピウム、テルビウム、ガドリニウム等の蛍光材料酸化物用の希土類金属、鉛、アンチモン、銀、スズ、電極用銅等の有用金属を経済的、かつ低エネルギーで回収・リサイクルすることが可能な、有用金属のリサイクル方法を提供することにある。

発明の効果

[0053] 本発明の有用金属のリサイクル方法は、廃棄フラットパネルディスプレイ、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管、廃棄集積回路、廃棄プリント基板、廃棄太陽電池パネル、あるいは、車載用銅配線ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線、その他銅配線等の廃棄品のうちの1種類、又は、複数種を分別することなく同時に粉砕・粉末化して、HFを主成分とする水溶液に同時に、かつ室温程度の温度で溶解せしめることが可能となる。このとき、プラスチック等の有機物や、紙ラベル等はHF水溶液に不溶のものが多く、これらの分別も不要であるという利点も有している。また、HF水溶液に不溶の物質を分離して、リサイクル目的の金属種に応じて溶解する水溶液を、室温程度の温度で調製することが可能となる。従って、低エネルギー、かつ経済的な有用金属のリサイクルが可能となるという効果がある。

[0054] また、参照電極としてAg/AgClを用いたときのIn、Sn、Zn、Eu、Tb、Gd、Sb、Pb、Agの酸化還元電位は、それぞれ-0.534V、-0.336V、-0.959V、-2.186V、-2.496V、-2.486V、0.014V、-0.322V、0.603Vと異なることから、電気分解時の電圧を制御することにより、金属別に分離・回収が可能となる。さらに、電気分解によってこれらの有用金属の合金として析出させた後、硝酸、塩酸等の酸性溶液に再度溶解した後、再び電気分解して金属別に分離・回収することや、高純度化が可能となるという効果を有している。YとLaの酸化還元電位が、いずれも-2.566Vであるため、YとLaを電気分解時の電位差を利用して同時に分離することは困難であるが、実施形態3で述べたように、電気分解に用いる溶液の調製方法を変える

ことにより、分離可能である。

- [0055] さらにまた、参照電極としてAg/AgClを用いたときのCuの酸化還元電位は、 Cu^+/Cu 、 Cu^{2+}/Cu で、それぞれ、0.325V、0.141Vであり、Agの酸化還元電位(0.603V)よりも小さいこと、また、上記の他の金属の酸化還元電位よりも大きいことから、電気分解により、CuとAg等他の金属との分離・回収も可能である。
- [0056] InやAgのリサイクルについては、従来のHClを用いないため、酸化インジウム(In_2O_3)等の溶解速度が向上するという効果がある。また、HF水溶液を用いるため、配線等に用いる銅等の金属が溶解し難く、主に、 SiO_2 や In_2O_3 等の金属酸化物を溶解しやすく、室温程度の温度での溶液調製が容易になり、低エネルギー、かつ、経済的にIn等の希少金属、Ag等の貴金属、あるいは、工業的に多用されるZn、Sn等の金属のリサイクルが可能となるという効果がある。
- [0057] Y、Eu、La、Tb等の希土類金属については、これらの酸化物が上述のHF水溶液に不溶であるため、分離が容易となり、その後の HNO_3 水溶液などの酸性水溶液を用いた調製が室温程度の温度で可能となるという効果がある。
- [0058] さらにまた、HF水溶液に H_2O_2 を添加することにより、室温程度の温度で酸化銅(Cu_2O 、 CuO)や水酸化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)とCuを同時に溶解せしめることが可能となり、室温程度の温度で電気分解することなく金属銅を回収することが可能となる。
- [0059] したがって、低エネルギー、かつ経済的に金属銅のリサイクルが可能となるという多大な効果がある。また、化学反応のみを利用しているため、高純度の金属銅としてリサイクルが可能という効果も合わせ持っている。さらに、鉛含有半田を用いたプリント基板等を同時に溶解した場合、金属銅の析出後に、電気分解により鉛を回収することも可能となる。
- [0060] さらにまた、鉛含有半田と同様に、鉛フリー半田を用いた廃棄銅配線プリント基板からのAg、Sn、Cu等の分離・回収が容易となるという効果もある。
- [0061] 本発明の銅のリサイクルでは電気分解による析出の必要は無いが、電気分解によって銅を析出、回収することも可能である。
- [0062] 本発明では、ガラス基板上等に形成した金属薄膜、金属酸化物薄膜から金属を分離・回収する方法としても適しており、本発明の実施形態で述べた金属に限るもので

はなく、それ以外の金属にも適用可能である。

[0063] 本発明の有用金属のリサイクル方法では、主にHF水溶液を用いているが、半導体工場での廃棄HF水溶液や、それをリサイクルしたHF水溶液を用いることが可能であり、室温程度の温度での溶液調製・析出が可能となるため、経済性や、二酸化炭素(CO₂)発生が少ない等、環境負荷低減での効果がある。

[0064] また、本発明の有用金属リサイクル方法は、従来技術の特許文献8(特開2000-335915号公報)で開示されているシリカ系ガラスのリサイクルを行った後に実施することも可能である。

[0065] 以上のことから、本発明は、金属リサイクルへの多大な効果をもたらすものである。

課題を解決するための手段

[0066] 上記の目的を達成するため、以下のような発明を提供する。

[0067] 第一発明では、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管ガラス、廃棄太陽電池パネルのいずれか一以上を同時に粉砕し、粉末化せしめる第一粉末化工程と、粉末化した材料をフッ化水素酸水溶液にて少なくともガラスがとけてなくなる程度まで溶解せしめる第一溶解工程と、前記溶液をろ過し、不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを取り除く第一ろ過工程と、各種金属イオンを含有するろ液を電気分解して各種第一有用金属を析出、回収せしめる第一有用金属回収工程と、を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0068] 第二発明では、第一発明を基本とし、さらに、第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物を純水に溶解せしめる第二溶解工程と、第二溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第二有用金属を析出、回収せしめる第二有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0069] 第三発明では、第一発明を基本とし、さらに、第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物を純水に溶解せしめる第二溶解工程と、第二溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第二ろ過工程と、第二ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物をヨウ化水素酸水溶液に溶解せしめる第三溶解

工程と、第三溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第三有用金属を析出、回収せしめる第三有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0070] 第四発明では、第一発明を基本とし、さらに、第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物を硝酸水溶液、及び／又は塩酸水溶液、及び／又は硫酸水溶液に溶解せしめる第四溶解工程と、第四溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第四有用金属を析出、回収せしめる第四有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0071] 第五発明では、第一発明を基本とし、さらに、第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる銅をフッ化水素酸と過酸化水素を含有する水溶液に溶解せしめる第五溶解工程と、シリコン基板、又はアルミニウム板、又はアルミニウム線等を前記水溶液に浸漬して金属薄膜を析出、回収せしめる第五有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0072] 第六発明では、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管ガラスのいずれか一以上を同時に粉砕し、粉末化せしめる第一粉末化工程と、粉末化した材料をフッ化水素酸水溶液にて少なくともガラスがとけてなくなる程度まで溶解せしめる第一溶解工程と、前記溶液をろ過し、不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを取り除く第一ろ過工程と、第一ろ過工程で取り除いた不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを含むろ物を硝酸水溶液、及び／又は塩酸水溶液、及び／又は硫酸水溶液に溶解せしめる第四溶解工程と、第四溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第四有用金属を析出、回収せしめる第四有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0073] 第七発明では、第四発明又は第六発明を基本とし、さらに、第四溶解工程で生成した水溶液を加熱した後、冷却して金属塩を析出させる析出工程と、前記金属塩を純水に溶解せしめる第六溶解工程と、第六溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第六有用金属を析出、回収せしめる第六有用金属回収工程を有することを

特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

- [0074] 第八発明では、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄集積回路、廃棄プリント基板、あるいは、車載用銅配線ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線、その他銅配線等の廃棄品のいずれか一以上を同時に粉砕する粉砕工程と、必要に応じて粉末化せしめる第二粉末化工程と、フッ化水素酸と過酸化水素を含有する水溶液に溶解せしめる第七溶解工程と、シリコン基板、又はアルミニウム板、又はアルミニウム線等を前記水溶液に浸漬して金属薄膜を析出、回収せしめる第七有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。
- [0075] 第九発明では、第五発明又は第八発明を基本とし、さらに、前記第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程の前、又は、後に、電気分解によりイオン化している金属を析出、回収せしめる第八有用金属回収工程を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。
- [0076] 第十発明では、第五発明又は第八発明を基本とし、さらに、前記第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程の前、又は、後に、第五溶解工程又は第七溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第三ろ過工程と、第三ろ過工程で得られた沈殿物を、硝酸水溶液等の酸水溶液に溶解する第八溶解工程と、第八溶解工程で生成した水溶液を電気分解し、イオン化している金属を析出、回収せしめる第九有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。
- [0077] 第十一発明では、第十発明を基本とし、さらに、第八溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第四ろ過工程と、第四ろ過工程で得られた沈殿物をヨウ化水素酸水溶液に溶解せしめる第九溶解工程と、第九溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第十有用金属を析出、回収せしめる第十有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。
- [0078] 第十二発明では、第一発明又は第二発明を基本とし、第一有用金属および第二有用金属が、インジウム、亜鉛、銀等であることを特徴とする有用金属のリサイクル方

法を提供する。

[0079] 第十三発明では、第三発明を基本とし、第三有用金属が、スズであることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0080] 第十四発明では、第四発明又は第六発明を基本とし、第四有用金属が、イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム等の希土類金属、アンチモン、鉛であることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0081] 第十五発明では、第七発明を基本とし、第六有用金属が、イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム等の希土類金属であることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0082] 第十六発明では、第五発明又は第八発明を基本とし、第五有用金属および第七有用金属が、銅であることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0083] 第十七発明では、第九発明を基本とし、第八有用金属が、亜鉛、銀、銅であることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0084] 第十八発明では、第十発明を基本とし、第九有用金属が、鉛、銀、銅であることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

[0085] 第十九発明では、第十一発明を基本とし、第十有用金属が、スズであることを特徴とする有用金属のリサイクル方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

[0086] 以下、本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの形態の場合のみに限定されるものではない。

[0087] なお、各実施形態の請求項の対応関係については以下の通りである。実施形態1、2は、主に、請求項1、2、3などに関する。実施形態3は、主に、請求項4、6、7などに関する。実施形態4は、主に、請求項4、6、10、11などに関する。実施形態5は、主に、請求項5、8などに関する。実施形態6は、主に、請求項2、9などに関する。

[0088] ここで、図2、及び図3に、本発明の有用金属のリサイクル方法の実施形態の工程フローチャートを示す。又、図25、及び図26に、請求項に従い表した本発明の有用金属のリサイクル方法の工程フローチャートを示す。

[0089] 以下に、図2、図3、図25(A)(B)、図26に従って本発明の実施の形態について説

明する。なお、図25(A)中「Bへ」の続きは、図25(B)中の「B」に繋がる。

実施形態1. 透明電極(ITO)からのインジウム、スズ回収(図2、25)

[0090] 本実施形態は、主に、請求項1、2、3などに関する。

<第一溶解工程の予備実験1(SiO₂を含有しない場合)>

[0091] 本実施形態では、透明電極(ITO)にはIn₂O₃と酸化スズ(SnO₂)を含有していることを考慮し、In₂O₃とSnO₂のフッ化水素酸(HF)水溶液に対する溶解度を調べた。

[0092] まず、半導体用フッ化水素酸(HF)に酸化インジウム(In₂O₃)粉末を溶解せしめたときの溶解度を調べた。濃度49重量%のHF水溶液に純水を加えてHF濃度を10重量%~49重量%の範囲で調製し、純度99.99%のIn₂O₃粉末を100gのHF水溶液に溶解し、温度24°Cのときの溶解度を調べた結果を図4に示す。In₂O₃膜の加工には、一般にHClとHNO₃を主成分とする王水が用いられているが、HF水溶液に可溶であることが判明した。また、図4から、HF濃度が10重量%で極大となり、それ以上ではIn₂O₃の溶解度が減少し、HF濃度が30重量%以上で飽和する傾向があった。すなわち、図4より、本実施形態のHF濃度としては、5重量%から15重量%程度であることが望ましい。さらに望ましくは、10重量%であることが望ましい。

[0093] 次に、SnO₂の溶解度については、純度98.0%のSnO₂粉末1.0gを濃度10重量%のHF水溶液100gに添加し、24時間攪拌したが、全く溶解せず、沈殿物を分離・乾燥後、重量を測定したところ、約1.0gであった。この結果から、SnO₂はHF水溶液に溶解しないことが判明した。

<第一有用金属回収工程の予備実験1(SiO₂を含有しない場合)>

[0094] In₂O₃の溶解度が大きい濃度10重量%のHF水溶液100gにIn₂O₃粉末3gを溶解した溶液を用いて、図5に示す装置構成で、直流印加電圧3.0V、平均電流25mA、液温24°Cで20時間の電気分解を行った。電極にはHF水溶液に溶解しない白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に白色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図6に示すX線回折チャートが得られた。回折角2θが、33.1度、36.55度、39.35度、54.55度、63.45度、69.2度に、それぞれ、結晶面方位(101)、(002)、(110)、(112)、(103)、(202)の回折ピークが得られ、得られた物質がインジウム(In)結晶であることが判明した。

[0095] 以上の予備実験において、 In_2O_3 がHF水溶液に可溶であり、 In_2O_3 を溶解したHF水溶液を電気分解することにより、Inの回収が可能であることが判明した。

<第一溶解工程の予備実験2(SiO_2 を含有する場合)>

[0096] 次に、本方法を実際の廃棄フラットパネルディスプレイに適用するために、模擬的に濃度49重量%の半導体用HF水溶液を純水で濃度10重量%に希釈したHF水溶液100gに、高純度シリカゲル粉末5.8gを溶解・飽和させた溶液を生成した。そして、前記溶液に、純度99.99%の In_2O_3 粉末1.0gを溶解し、溶液を調製した。このとき、ゲル状の沈殿物が生成されたので、フィルタでろ過した。

<第一有用金属回収工程の予備実験2(SiO_2 を含有する場合)>

[0097] 次に、前記ろ過後の水溶液を用いて、図5に示す装置構成で、平均直流印加電圧3.7V、平均電流21mA、液温24°Cで3.5時間の電気分解を行った。電極にはHF水溶液に溶解しない白金(Pt)板を用いた。その結果、上述したと同様に、 SiO_2 を溶解した場合でも、陰極側の白金電極に重量0.46gの白色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図7に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、32.90度、54.40度、56.55度、63.20度、90.05度に、それぞれ、結晶面方位(101)、(112)、(200)、(103)、(213)の回折ピークが得られ、得られた物質がインジウム(In)結晶であることが判明した。

<第二溶解工程及び第二有用金属回収工程の予備実験>

[0098] 次に、前記「第一溶解工程の予備実験2」で得られた「ゲル状の沈殿物」0.41gを、超音波を印加しながら純水100gに溶解し、前記と同様に、図5に示す装置構成で、平均直流印加電圧5.0V、平均電流1mA、液温24度で5時間の電気分解を行った。電極にはHF水溶液に溶解しない白金(Pt)板を用いた。

[0099] 上述したと同様に、陰極側の白金電極に重量0.01gの白色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図8に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、33.05度、36.45度に、それぞれ、結晶面方位(101)、(002)の回折ピークが得られ、得られた物質がインジウム(In)結晶であることが判明した。

<本実験>

[0100] 続いて、パーソナルコンピュータ用の液晶ディスプレイパネルの廃棄品の液晶パネ

ルを利用し、実際に本発明を適用した。

- [0101] まず、パーソナルコンピュータ用の14インチ液晶ディスプレイパネルの廃棄品の液晶パネルを分解し、液晶を回収した後、ガラス基板を中性洗剤で洗浄して液晶を完全に除去した。そして、このガラス基板を破碎後、ミキサーにより粉末化した(第一粉末化工程)。
- [0102] 次に、第一粉末化工程で得た前記粉末100gを、濃度49重量%の半導体用HF水溶液を純水で濃度10重量%に希釈したHF水溶液に溶解した(第一溶解工程)。そして、第一溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物とろ液に分離した(第一ろ過工程)。
- [0103] その後、第一ろ過工程で得たろ液50gを用いて、図5に示す装置構成で、平均直流印加電圧4.18V、平均電流21mA、液温24°Cで48時間の電気分解を行った。電極にはHF水溶液に溶解しない白金(Pt)板を用いた(第一有用金属回収工程)。前記電気分解により、上述した In_2O_3 と SiO_2 をHF水溶液に溶解した場合と同様に、陰極側の白金電極に重さ0.02gの白色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図9に示すX線回折チャートが得られた。図に示すように、回折角 2θ が、33.05度に、結晶面方位(101)の回折ピークが得られ、得られた物質がインジウム(In)結晶であることが判明した。
- [0104] 次に、第一ろ過工程で得られたろ物(ゲル状の沈殿物)を純水に溶解した(第二溶解工程)。そして、第二溶解工程で生成した水溶液を用いて、図5に示す装置構成で、白金(Pt)電極を用いて平均直流印加電圧5V、平均電流1mA、液温24°Cで5時間の電気分解を行った結果、上述したと同様に、インジウム(In)結晶が得られた。
- [0105] 以上の結果から、本方法を用いて廃棄液晶ディスプレイパネルのガラス基板からInの回収が可能であることが判明した。なお、本実施の形態では、液晶ディスプレイパネルのガラス基板を用いているが、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品や、太陽電池パネルにも同様に適用できるものである。
- [0106] また、上述したように、フラットパネルディスプレイ等の廃棄品を粉碎・微粉化したものや、太陽電池パネルの廃棄品をHF水溶液に溶解した際に、酸化スズ(SnO_2)が

HF水溶液に不溶であることから、沈殿するため、ろ過による分離・回収が可能である。この SnO_2 は、ヨウ化水素酸(HI)に可溶であることを利用して、 SnO_2 をHI水溶液に溶解した後、電気分解等の方法で金属スズとして回収が可能である(第三溶解工程、第三有用金属回収工程)。

実施形態2. 透明電極用酸化亜鉛からの亜鉛の回収

[0107] 本実施形態は、主に、請求項1、2、3などに関し、透明電極用のインジウムの代替金属として検討されている酸化亜鉛(ZnO)から亜鉛(Zn)を回収する方法を述べる。
<第一溶解工程の予備実験1(SiO_2 を含有しない場合)>

[0108] まず、HF水溶液への ZnO の溶解度を調べた。濃度49重量%の半導体用フッ化水素酸(HF)水溶液に純水を加えてHF濃度を調整し、温度 24°C のときの ZnO (純度:99%)粉末を100gのHF水溶液に溶解したときの溶解度を調べた結果を図10に示す。図10から、 ZnO はHF水溶液に可溶であることが判明し、HF濃度の増加につれて ZnO の溶解度が増加し、HF濃度が40重量%で最大となり、さらにHF濃度を増加すると、溶解度が減少する傾向があった。すなわち、図10より、本実施形態のHF濃度としては、30重量%から45重量%程度であることが望ましい。さらに望ましくは、40重量%であることが望ましい。

<第二溶解工程及び第二有用金属回収工程の予備実験1(SiO_2 を含有しない場合)>

[0109] 次に、濃度30重量%のHF水溶液100gに純度99.0%の ZnO 粉末9.5gを溶解し、沈殿物を得た。この沈殿物をフィルタでろ過して乾燥し5.86gの白色物を得た。この白色物1.6gを純水に溶解した後、図5に示す装置構成で、平均直流印加電圧3.6V、平均電流3.0mA、液温 24°C で1時間の電気分解を行った。陽極、陰極には、それぞれ白金(Pt)板、銅(Cu)板を用いた。なお、白金板、銅板ともに、HFに不溶である。陰極側の銅電極に灰色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図11に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、 36.45° 、 39.15° 、 43.40° 、 54.50° 、 70.25° 、 70.80° 、 82.25° 、 86.70° 、 90.10° に、それぞれ、結晶面方位(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)、(112)、(201)、(104)の回折ピークが得られ、得られた物質が亜鉛(Zn)結晶であることが判

明した。

[0110] なお、本実施形態の「第一溶解工程の予備実験1」で生成した水溶液を用いて、前記と同様に電気分解を行った場合においても(第一有用金属回収工程)、図11と同様のX線解析チャートが得られた。すなわち、亜鉛(Zn)結晶が得られた。

<第一溶解工程及び第二溶解工程及び第二有用金属回収工程の予備実験2(SiO_2 を含有する場合)>

[0111] さらに、本方法を実際の廃棄フラットパネルディスプレイに適用するため、実施形態1と同様に、模擬的に高純度シリカゲル(SiO_2)粉末を溶解して水溶液を調製した。濃度49重量%の半導体用HF水溶液100gに高純度シリカゲル(SiO_2)粉末6.0gを溶解・飽和させた後に、 SiO_2 とZnOの重量比が10:1となるように、純度99.0%のZnO粉末0.6gを溶解し、溶液を調製した。前記と同様に、ゲル状の沈殿物が生成された。この沈殿物をフィルタでろ過して乾燥して得た0.92gの白色物を純水に溶解した後、図5に示す装置構成で、平均直流印加電圧4.0V、平均電流0.9mA、液温24°Cで1.25時間の電気分解を行った。陽極、陰極には、それぞれ白金(Pt)板、銅(Cu)板を用いた。なお、白金板、銅板ともに、HFに不溶である。陰極側の銅電極に灰色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図12に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、36.20度、38.85度、43.15度、54.20度、70.00度、89.90度に、それぞれ、結晶面方位(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(104)の回折ピークが得られ、前記と同様に、得られた物質が亜鉛(Zn)結晶であることが判明した。

[0112] 以上の結果から、将来、発生すると予想されるZnO系透明電極を用いた廃棄液晶ディスプレイパネルのガラス基板から、Znの回収が可能であることが判明した。なお、本実施の形態では、液晶ディスプレイパネルのガラス基板を用いているが、有機エレクトロニクスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品や、太陽電池パネルにも同様に適用できるものである。

[0113] 以上で述べたように、HF水溶液は前記のような廃棄品に含まれるガラスを溶かす性質を有する。よって、廃棄品をHF水溶液で溶解する工程を、廃棄品に含まれるガラスが溶けてなくなるまで行うことで、ガラスに付着している有用金属などをもれなく溶

解することが可能となる。その結果、その後の電気分解(第一有用金属回収工程など)による有用金属の回収率が向上する。また、HF水溶液に溶解しない以下で説明する有用金属を、ガラスから完全に分離することが可能となり、以下で説明するその後の処理(第四有用金属回収工程など)により、効率的に有用金属を回収することが可能となる。

- [0114] その他、HF水溶液の溶解性により、前記のような廃棄品のいずれか一以上を粉碎、粉末化したものを、同時に溶解することが可能となる。その結果、工業的生産過程において、作業効率が格段に向上することが期待される。

実施形態3. 蛍光材料からのイットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム等の希土類金属の回収

- [0115] 本実施形態は、主に、請求項4、6、7などに関する。

<第一溶解工程及び第四溶解工程の予備実験>

- [0116] 本実施の形態では、まず、蛍光材料として多用されている酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化テルビウム(Tb_4O_7)の各種酸性水溶液への溶解度を調べた。

- [0117] 酸性水溶液として、濃度49%の半導体用HF水溶液、濃度10%の硝酸(HNO_3)水溶液、濃度10%の硫酸(H_2SO_4)水溶液、濃度10%の塩酸(HCl)水溶液を用い、それぞれの水溶液100gに、純度99.99%の Y_2O_3 粉末、純度99.9%の Eu_2O_3 粉末、純度98.0%の La_2O_3 粉末、純度99.95%の Tb_4O_7 粉末を温度24°Cで溶解したときの溶解度を表1に示す。

[表1]

	溶解度 (g)			
	Y_2O_3	Eu_2O_3	La_2O_3	Tb_4O_7
49%HF水溶液	0	0	0	0
10%塩酸水溶液	0.05	0.40	26.5	1.5
10%硝酸水溶液	7.4	20	10.5	11.8
10%硫酸水溶液	8	6	—	—

[0118] Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 La_2O_3 、 Tb_4O_7 ともにHF水溶液には不溶であること、 HNO_3 水溶液、 H_2SO_4 水溶液に対する溶解度がHCl水溶液に対する溶解度よりも大きいことが判明した。なお、前記結果は、実施形態1に記載の第一溶解工程と第一ろ過工程を経ることにより、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 La_2O_3 、 Tb_4O_7 を沈殿物(ろ物)として分離・回収が可能であることを示している。

<第四有用金属回収工程の予備実験(イットリウム回収)>

[0119] 次に、一度、濃度49%のHF水溶液100gに Y_2O_3 粉末7.4gを添加した飽和水溶液から不溶の Y_2O_3 を分離・回収し、10分間で2回の純水洗浄を行った後、濃度10重量%の HNO_3 水溶液50gに溶解した。そして、図5に示す装置構成で、直流印加電圧3.33V、平均電流1.91mA、液温24°Cで20時間の電気分解を行った。実施形態1と同様に、電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に白色に近い物質の析出が観察され、X線回折分析により、図13に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、28.05度、50.15度、58.35度、60.02度に、それぞれ、結晶面方位(100)、(110)、(200)、(112)の回折ピークが得られ、この物質がイットリウム(Y)結晶であることが判明した。

[0120] 以上の結果から、イットリウムを分離・回収することが可能であることが判明した。

<本実験>

- [0121] 次に、廃棄蛍光管ガラスを利用し、実際に本発明を適用して、イットリウム(Y)を回収した。
- [0122] まず、FL型廃棄蛍光管(40W)の電極部分を切除してガラス部分のみを切り出すと同時に、廃棄蛍光管内の水銀(Hg)を回収した。切り出したガラス部分を粉砕し、ミキサーで粉末化した(第一粉末化工程)。
- [0123] 続いて濃度49重量%の半導体用HF水溶液100ccに廃棄蛍光管ガラス粉末100gを添加し、24時間攪拌し溶解した。このとき、主にシリカガラス成分が溶解するため、それ以外は、水溶液中に金属イオンなどのイオンとして存在するか、不溶の金属酸化物や金属フッ化物などとして沈殿する(第一溶解工程)。そして、第一溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物とろ液に分離した(第一ろ過工程)。
- [0124] その後、第一ろ過工程で分離・回収したろ物(不溶の沈殿物)を、10分間で2回の純水洗浄を行った後、濃度10重量%の HNO_3 水溶液50ccに溶解した(第四溶解工程)。その後、図5に示す装置構成で、直流印加電圧3.3V、平均電流1.85mA、液温 24°C で20時間の電気分解を行った(第四有用金属回収工程)。
- [0125] そして、第四有用金属回収工程で得られた析出物をX線回折で分析すると、上述した Y_2O_3 からイットリウムを回収した場合と同様なX線回折チャートが得られた。すなわち、イットリウムを得られた。
- [0126] 以上の結果から、廃棄蛍光管ガラスから、蛍光材料に用いられているイットリウムの回収が可能であることが判明した。なお、本実施の形態では、廃棄蛍光管ガラスを用いているが、液晶ディスプレイパネルのバックライト用冷陰極蛍光管、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイパネル、ブラウン管等の廃棄品を用いても同様な結果が得られるものである。
- <析出工程及び第六溶解工程及び第六有用金属回収工程の予備実験1(ユーロピウム回収)>
- [0127] 次に、 Eu_2O_3 粉末12.7gを濃度10重量%の HNO_3 水溶液50gに溶解し、この溶液20gをホットスターラを用いて、温度約 50°C で溶液を約4時間、加熱した。その後、温度 4°C の冷蔵庫内で21時間、冷却し、重さ8.40gの白色凝固物を得た。
- [0128] この白色凝固物を純水100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧3.

00V、平均電流2.35mA、液温24°Cで16.5時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に茶褐色の物質の析出が観察され、X線回折分析により、図14に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、27.85度、49.60度に、それぞれ、結晶面方位(110)、(211)の回折ピークが得られ、この物質がユーロピウム(Eu)結晶であることが判明した。

<析出工程及び第六溶解工程及び第六有用金属回収工程の予備実験2(ランタン回収)>

[0129] 次に、 La_2O_3 粉末18.0gを濃度10重量%のHCl水溶液50gに溶解し、この溶液20gをホットスターラを用いて、温度約50°Cで溶液を約4時間、加熱した。その後、温度4°Cの冷蔵庫内で18時間、冷却し、重さ5.48gの白色凝固物を得た。

[0130] この白色凝固物を純水100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.60V、平均電流1.77mA、液温24°Cで18時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に灰色の物質の析出が観察され、X線回折分析により、図15に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、26.40度、28.40度、46.85度、48.05度に、それぞれ、結晶面方位(100)、(101)、(105)、(110)の回折ピークが得られ、この物質がランタン(La)結晶であることが判明した。

<析出工程及び第六溶解工程及び第六有用金属回収工程の予備実験3(テルビウム回収)>

[0131] 次に、 $\text{Tb}_4\text{E}_7\text{O}_{17}$ 粉末11.8gを濃度10重量%の HNO_3 水溶液100gに溶解し、この溶液10gをホットスターラを用いて、温度約50°Cで溶液を約4時間、加熱した。その後、温度4°Cの冷蔵庫内で18時間、冷却し、重さ3.25gの白色凝固物を得た。

[0132] この白色凝固物を純水100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.48V、平均電流1.77mA、液温24°Cで18時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に重さ0.02gの銀白色物質の析出が観察され、X線回折分析により、この物質がテルビウム(Tb)結晶であることが判明した。

[0133] 以上の結果から、ユーロピウム(Eu)、ランタン(La)、テルビウム(Tb)の分離・回収が可能であることが判明した。なお、析出工程及び第六溶解工程及び第六有用金属回収工程により、イットリウム(Y)、ガドリニウム(Gd)等の希土類金属についても分離

・回収が可能である。

[0134] 本実施の形態では、廃棄蛍光管ガラス、液晶ディスプレイパネルのバックライト用冷陰極蛍光管、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイパネル、ブラウン管等の廃棄品を用いても同様な結果が得られるものである。

実施形態4. アンチモン、鉛、スズの回収

[0135] 本実施形態は、主に、請求項4、6、10、11などに関し、蛍光管ガラスや、ブラウン管ガラスなどに酸化物として含有するアンチモン、鉛や、半田に含まれるスズ、鉛を回収する方法を述べる。

<第一溶解工程の予備実験>

[0136] まず、純度98.0%の酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末を、濃度49重量%のHF水溶液100gに温度24°Cで溶解し、溶解度を調べた結果、83gであった。また、純度99.0%の酸化鉛(PbO)粉末を、濃度49重量%のHF水溶液100gに温度24°Cで溶解した結果、鉛のフッ化物らしい沈殿物が得られ、溶解度は不明であった。

<第四有用金属回収工程の予備実験1(アンチモン回収)>

[0137] 次に、純度98.0%の酸化アンチモン(Sb_2O_3)粉末10gを、濃度49重量%のHF水溶液100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.30V、平均電流100mA、液温24°Cで24時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に重さ3.63g、厚さ約1.0mmの灰色物質の析出物が観察された。この析出物をX線回折分析したところ、図16に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、23.65度、25.3度、28.8度、40.15度、42.15度、47.25度、48.5度、51.7度、59.55度、63.1度、66.15度、68.9度、71.75度、76.05度、76.65度、91.5度、98.6度に、それぞれ、結晶面方位(003)、(101)、(012)、(104)、(110)、(015)、(006)、(202)、(024)、(107)、(116)、(122)、(108)、(214)、(300)、(119)、(312)の回折ピークが得られ、この物質がアンチモン(Sb)結晶であることが判明した。なお、析出したSbが1mmと厚かったので、白金電極の回折ピークは観測できなかった。

<本実験>

[0138] 次に、廃棄蛍光管ガラスを利用し、実際に本発明を適用して、アンチモン(Sb)を回

収した。

[0139] まず、FL型廃棄蛍光管(40W)の電極部分を切除してガラス部分のみを切り出すと同時に、廃棄蛍光管内の水銀(Hg)を回収した。切り出したガラス部分を粉砕し、ミキサーで粉末化した(第一粉末化工程)。

[0140] 続いて濃度49重量%の半導体用HF水溶液2.5kgに廃棄蛍光管ガラス粉末2.5kgを添加し、24時間攪拌し溶解した(第一溶解工程)。そして、第一溶解工程で生成した水溶液を、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.50V、平均電流50mA、液温24°Cで60時間の電気分解を行った(第一有用金属回収工程)。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に約0.2gの黒色の物質の析出物を得た。この析出物をX線回折分析したところ、回折ピークは観測されなかった。これは、蛍光管ガラスに含まれるSiO₂のネットワークにSbがSi-O-Sbの化学結合で存在しており、HF水溶液からの電気分解では完全な結晶として分離できないためと考えられる。

[0141] そこで、この析出物を10重量%のHNO₃水溶液100gに溶解し(第四溶解工程)、図5に示す装置構成で、直流印加電圧1.0V、平均電流200mA、液温24°Cで60時間の電気分解を行った結果(第四有用金属回収工程)、陰極側の白金電極に重さ0.05gの灰色物質の析出物が得られた。この析出物をX線回折分析したところ、図17に示すX線回折チャートが得られた。回折角2θが、28.15度、41.50度、51.25度、58.95度、68.20度に、それぞれ、結晶面方位(012)、(110)、(202)、(024)、(122)の回折ピークが得られ、この物質がアンチモン(Sb)結晶であることが判明した。

<第四有用金属回収工程の予備実験2(鉛回収)>

[0142] 次に、純度98.0%の酸化鉛(PbO)粉末1.0gを、濃度49重量%のHF水溶液100gに溶解したところ、フッ化鉛(PbF₂)と考えられる沈殿物が得られた。この沈殿物を10重量%のHNO₃水溶液100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.0V、平均電流200mA、液温24°Cで24時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に重さ0.03gの灰色物質の析出物が観察され、この析出物をX線回折分析したところ、図18に示すX線回折チャートが得られた。回折角2θが、31.25度、36.2度、52.3度、62.3度、65.25度、85.80度に、

それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(331)の回折ピークが得られ、この物質が鉛(Pb)結晶であることが判明した。

<本実験>

- [0143] 次に、廃棄ブラウン管ガラスを利用し、実際に本発明を適用して、鉛(Pb)を回収した。
- [0144] まず、廃棄ブラウン管のパネル部分とファンネル部分に分割し、鉛を多く含むファンネルガラスを粉砕し、ミキサーで粉末化した(第一粉末化工程)。
- [0145] 続いて濃度49重量%の半導体用HF水溶液2.5kgにファンネルガラス粉末2.5kgを添加し、24時間攪拌し溶解し(第一溶解工程)、ろ過により白色の沈殿物が得られた(第一ろ過工程)。
- [0146] 第一ろ過工程で得られた沈殿物(ろ物)には、ファンネルガラスに含まれる鉛以外の金属が残留しているため、それらを分離するためにHCl水溶液に溶解した。沈殿物5gを10重量%のHCl水溶液100gに溶解したところ、白色沈殿物が得られた(第四溶解工程)。続いて、この白色沈殿物1gを10重量%の HNO_3 水溶液100gに溶解し、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.5V、平均電流100mA、液温 24°C で24時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた(第四有用金属回収工程)。前記電気分解により、陰極側の白金電極に重さ0.02gの灰色物質の析出物が観察され、この析出物をX線回折分析したところ、図19に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、 31.30° 、 36.30° 、 52.20° 、 62.25° 、 65.30° 、 85.85° 、 88.25° に、それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(331)、(420)の回折ピークが得られ、この物質が鉛(Pb)結晶であることが判明した。
- [0147] 本実施の形態では、廃棄蛍光管ガラスと廃棄ブラウン管ガラスを別々に処理したが、これらを混合したガラス粉末を用いて、同様な実験を行ったところ、アンチモン、鉛を分離・回収することができた。
- <第九有用金属回収工程の予備実験(鉛回収)>
- [0148] 本実施の形態では、さらに、鉛を多く含むPb-Sn-Zn系半田からの鉛の分離・回収を行った。まず、濃度49重量%の半導体用HF水溶液100gに濃度30重量%の過

酸化水素水(H_2O_2)20gを添加して調製した $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合水溶液120gに、重さ5gの半田を浸漬・溶解したところ、重さ1.75gの白色の沈殿物が得られた。この沈殿物を濃度10重量%の HNO_3 水溶液100gに溶解したところ、さらに白色の沈殿物が得られた。この沈殿物をフィルタでろ過して得た水溶液を、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.4V、平均電流100mA、液温24°Cで60時間の電気分解を行った。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に重さ0.08gの灰色物質の析出物が観察され、この析出物をX線回折分析したところ、図20に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、31.15度、36.10度、52.20度、62.05度に、それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)の回折ピークが得られ、この物質が鉛(Pb)結晶であることが判明した。

<本実験>

- [0149] 次に、廃棄銅配線プリント基板を利用し、実際に本発明を適用して、鉛(Pb)を回収した。
- [0150] 濃度49重量%の半導体用HF水溶液100gに純水を加え、濃度20重量%のHF水溶液を調製し、このHF水溶液100gに濃度30重量%の過酸化水素水(H_2O_2)20gを添加して調製した $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合水溶液120gに、約2cm角のプリント基板片を温度24°Cで浸漬し、24時間放置した(第五溶解工程又は第七溶解工程)。このとき、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合水溶液は、無色から青色に変化し、約1.0gの沈殿物が得られた。また、プリント基板の銅配線以外の部分や集積回路部品には外観上の変化は認められなかった。沈殿物をろ過して得た水溶液から、実施形態5で述べる銅(Cu)を回収した(第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程)。一方、ろ過(第三ろ過工程)して得た沈殿物を濃度10重量%の HNO_3 水溶液100gに溶解し(第八溶解工程)、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.4V、平均電流100mA、液温24°Cで60時間の電気分解を行ったところ(第九有用金属回収工程)、陰極側の白金電極に灰色物質の析出物が観察され、この析出物をX線回折分析したところ、前記と同様なX線回折チャートが得られた。
- [0151] 以上の結果から、鉛を多く含む半田、あるいは、廃棄プリント基板の半田から、鉛を分離・回収することができた。

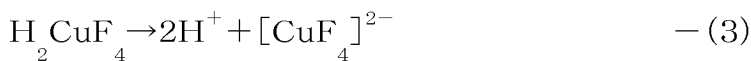
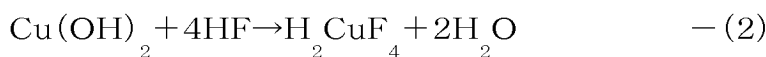
[0152] また、HF/H₂O₂水溶液にPb-Sn-Zn系半田を溶解した際に、合金化しているスズ(Sn)が酸化されSnO₂になり、このSnO₂はHNO₃水溶液に不溶であることから沈殿するため、ろ過による分離・回収が可能である。実施の形態1でも述べたように、このSnO₂は、ヨウ化水素酸(HI)に可溶であることを利用して、SnO₂をHI水溶液に溶解した後、電気分解等の方法で金属スズとして回収が可能である(第四ろ過工程及び第九溶解工程及び第十有用金属回収工程)。さらに、亜鉛(Zn)についても、実施形態2で述べたのと同様に分離、回収が可能である。さらにまた、Sn-Cu-Ag系の鉛フリー半田からのスズの回収も同様に可能である。

実施形態5. 銅の回収

[0153] 本実施形態は、主に、請求項5、8などに関する。

<第五溶解工程及び第七溶解工程の予備実験>

[0154] 本実施形態では、主に配線材料に用いられている銅のHF水溶液への溶解度を調べた。まず、濃度49重量%の半導体用HF水溶液に純水を加え、濃度20重量%のHF水溶液を調製した。次に、このHF水溶液に濃度30重量%の過酸化水素水(H₂O₂)をその濃度を変えて添加し、濃度の異なるHF/H₂O₂混合水溶液100gに純度99.85%の銅(Cu)粉末6gを温度24°Cで溶解した。この水溶液は、銅添加前の無色から青色に変化した。ここで、金属銅はHF水溶液に不溶であるため、H₂O₂を添加することによって、以下の反応で溶解し、四フッ化銅錯イオンとなっていると考えられる。



[0155] 図21に、銅粉末をHF/H₂O₂混合水溶液に溶解したときの、過酸化水素(H₂O₂)濃度に対する銅の溶解度を示す。過酸化水素濃度が20~60重量%でほぼ一定の溶解度が得られた。

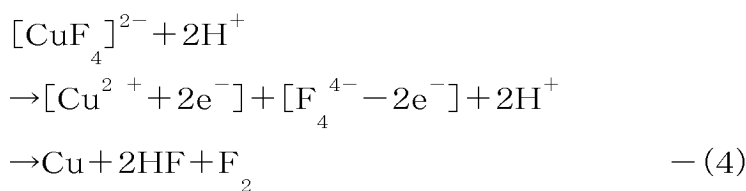
<第五有用金属回収工程及び第八有用金属回収工程の予備実験1(Si基板片利用)>

[0156] 次に、上述した銅粉末を過酸化水素濃度50重量%のHF/H₂O₂混合水溶液に溶

解した水溶液100gに、温度24°Cで2cm角のシリコン(Si)基板片を浸漬したところ、その直後からSi基板表面に金属光沢の析出物が付着し始めた。24時間放置したところ、析出物の厚さが増加し、水溶液は青色から無色に変化した。

[0157] 得られた析出物をX線回折により分析した結果、図22に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、43.3度、50.5度、74.2度、90.0度、95.2度に、それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)、(222)の回折ピークが得られ、この物質が銅(Cu)結晶であることが判明した。

[0158] この銅の析出反応は、式(3)から、



と推定できる。

[0159] 以上の結果から、銅を溶解したHF/H₂O₂水溶液から金属銅を回収することが可能であることが判明した。

<第五有用金属回収工程及び第八有用金属回収工程の予備実験2(Al線利用)>

[0160] 本予備実験では、前記予備実験1で利用した「Si基板片」に代えて、「Al線」を利用した。

[0161] 前記と同様に、濃度49重量%の半導体用HF水溶液に純水を加え、濃度20重量%のHF水溶液を調製し、このHF水溶液50gに、濃度30重量%の過酸化水素水(H₂O₂)50gを添加して調製したHF/H₂O₂混合水溶液100gに、純度99.85%の銅(Cu)粉末3gを温度24°Cで溶解し、24時間放置した。Cuを溶解したHF/H₂O₂混合水溶液に、温度24°Cで、前記のSi基板に替えて、直径1mmのAl線を浸漬したところ、その直後からAl線表面に金属銅が析出し、時間経過とともに銅被覆線の直径が増加し、24時間経過後には、直径約3mmになった。また、水溶液は青色から無色に変化した。

<本実験>

[0162] 次に、廃棄銅配線プリント基板を利用し、実際に本発明を適用して、銅(Cu)を回収した。

- [0163] 濃度49重量%の半導体用HF水溶液に純水を加え、濃度20重量%のHF水溶液を調製し、このHF水溶液50gに、濃度30重量%の過酸化水素水(H_2O_2)50gを添加して調製したHF/ H_2O_2 混合水溶液100gに、約2cm角のプリント基板片を温度24°Cで浸漬し、24時間放置した(第五溶解工程又は第七溶解工程)。このとき、HF/ H_2O_2 混合水溶液は、無色から青色に変化した。また、プリント基板の銅配線以外の部分や電子部品には外観上の変化は認められなかった。
- [0164] 次に、上述したHF/ H_2O_2 混合水溶液からプリント基板片を取り出し、温度24°Cで2cm角のシリコン(Si)基板片を浸漬したところ、その直後からSi基板表面に金属光沢の析出物が付着し、時間経過とともに析出物の厚さが増加し、24時間経過後には、水溶液は青色から無色に変化した(第五有用金属回収工程又は第八有用金属回収工程)。
- [0165] 得られた析出物をX線回折により分析した結果、図23に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、43.3度、50.5度、74.2度、90.0度、95.2度に、それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)、(222)の回折ピークが得られ、この物質が銅(Cu)結晶であることが判明した。
- [0166] 本実施形態では、金属銅を析出させる基板としてSi基板を用いているが、アルミニウム(Al)板やアルミニウム(Al)線等を用いても同様に、金属銅を析出、回収せしめることが可能であることを確認している。
- [0167] 以上の結果から、廃棄銅配線プリント基板から、金属銅の回収が可能であることが判明した。なお、本実施形態では、廃棄銅配線プリント基板を用いているが、液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄集積回路等の銅配線を使用している電子機器、部品の廃棄品にも適用可能である。また、これら以外に金属銅を用いる配線材料、例えば、車載用ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線等の廃棄品にも適用可能である。
- [0168] また、本実施形態では、Cu粉末を溶解したHF/ H_2O_2 混合水溶液から銅被覆線(Al新)を作製しているが、Cu粉末に替えて廃棄プリント基板など、Cuを含むものであれば、同様に再生でき、ハーネス、被覆銅線、同軸ケーブルなど各種配線に再生し

、応用が可能である。

[0169] なお、本実施形態の有用金属(銅)の回収方法は、廃棄蛍光管ガラスなどを粉砕、必要に応じて粉末化する工程から行ってもよいし、実施形態1、2、3、又は4に記載の有用金属の回収方法において取り除かれたろ物を利用して行うことも可能である。

[0170] さらに、本実施の形態では、廃棄銅配線プリント基板片を用いているが、カレット状、あるいは、ミキサーなどで微粉化したものを用いてもよい。

[0171] さらにまた、本実施の形態では、銅(Cu)の析出には電界を印加していないが、電気分解法によるリサイクルも可能である。

実施形態6. 銀の回収

[0172] 本実施形態は、主に、請求項2、9などに関し、プラズマディスプレイパネルや、鉛フリー半田を用いる廃棄銅配線プリント基板から、銀(Ag)を分離・回収する方法について述べる。

<第八有用金属回収工程の予備実験>

[0173] まず、実施形態4のPb-Sn-Zn系半田からのPb、Snの回収で述べたように、濃度49重量%のHF水溶液100gと濃度30重量%の H_2O_2 水溶液20gを混合して調製したHF/ H_2O_2 水溶液120gから100gを取り分け、Sn-Cu-Ag系半田(成分:Sn-96.5重量%、Ag-3重量%、Cu-0.5重量%)10gを溶解した(第五溶解工程又は第七溶解工程)。その際、スズが酸化物やフッ化物の沈殿物として得られる。

[0174] 次に、この沈殿物をろ過し、ろ物を除去して得た水溶液にSi基板を浸漬し、Cuを析出、回収した後(第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程)、図5に示す装置構成で、直流印加電圧2.5V、平均電流320mA、液温24°Cで4時間の電気分解を行った(第八有用金属回収工程)。電極には白金(Pt)板を用いた。陰極側の白金電極に重さ0.29gの銀色物質の析出物が観察され、この析出物をX線回折分析したところ、図24に示すX線回折チャートが得られた。回折角 2θ が、38.05度、44.25度、64.50度、77.55度に、それぞれ、結晶面方位(111)、(200)、(220)、(311)の回折ピークが得られ、この物質が銀(Ag)結晶であることが判明した。この鉛フリー半田に含有するAg濃度から、最大0.3gのAgの回収が可能であり、本実験では約97%の回収率となった。

[0175] 上記の結果から、実施形態4で述べたと同様に、鉛フリー半田を用いた廃棄銅配線プリント基板から銀(Ag)の分離・回収が可能となる。

<第二有用金属回収工程の予備実験>

[0176] まず、プラズマディスプレイパネルの廃棄品を粉砕し、このガラス基板を破砕後、ミキサーにより粉末化した(第一粉末化工程、又は粉砕工程及び第二粉末化工程)。

[0177] そして、前記粉末を、濃度49重量%の半導体用HF水溶液に溶解し、不溶の沈殿物を得る(第一溶解工程)。この不溶の沈殿物をろ過により、溶液から分離した後(第一ろ過工程)、さらに、ろ物を純水に溶解して電解液とする(第二溶解工程)。次に、実施形態1で述べたように、図5に示す装置構成で、電気分解によりインジウムを析出、回収した後に、AgとInの酸化還元電位の差(1.1371V)以上の電圧分を昇圧して電気分解することにより、銀(Ag)を析出、回収することが可能である(第二有用金属回収工程)。

[0178] 以上の実施形態1から6で述べたように、電気分解の際に、白金板電極を用いているが、これは、析出、回収する金属種に応じて、炭素電極その他の電極、あるいは、白金等の金属、炭素等をガラス等の基板上に形成した薄膜電極を用いてもよい。

図面の簡単な説明

[0179] [図1]従来の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャート

[図2]本発明の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャートの一例1

[図3]本発明の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャートの一例2

[図4]本発明の実施形態の一例の酸化インジウム(In_2O_3)粉末をHF水溶液に溶解せしめたときの溶解度のHF濃度依存性

[図5]本発明の実施形態である電気分解に用いる装置の構成

[図6]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたInのX線回折チャート1

[図7]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたInのX線回折チャート2

[図8]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたInのX線回折チャート3

[図9]本発明の実施形態の一例である液晶パネルのガラス基板からリサイクルしたInのX線回折チャート

[図10]本発明の実施形態の一例の酸化亜鉛(ZnO)粉末をHF水溶液に溶解せしめ

たときの溶解度のHF濃度依存性

[図11]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたZnのX線回折チャート1

[図12]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたZnのX線回折チャート2

[図13]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたYのX線回折チャート

[図14]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたEuのX線回折チャート

[図15]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたLaのX線回折チャート

[図16]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたSbのX線回折チャート1

[図17]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたSbのX線回折チャート2

[図18]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたPbのX線回折チャート1

[図19]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたPbのX線回折チャート2

[図20]本発明の実施形態の一例である鉛含有半田からリサイクルしたPbのX線回折チャート

[図21]本発明の実施形態の一例である、銅粉末をHF/H₂O₂混合水溶液に溶解せしめたときの溶解度の過酸化水素(H₂O₂)濃度依存性

[図22]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたCuのX線回折チャート1

[図23]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたCuのX線回折チャート2

[図24]本発明の実施形態の一例であるリサイクルしたAgのX線回折チャート

[図25A]本発明の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャートの一例3

[図25B]本発明の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャートの一例4

[図26]本発明の有用金属のリサイクル方法の工程を示すフローチャートの一例5

符号の説明

- [0180] 1・・・陽極、 2・・・陰極、 3・・・テフロン(登録商標)容器、
4・・・処理水溶液、 5・・・直流電圧計、 6・・・直流電流計、
7・・・直流安定化電源

請求の範囲

- [1] 液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管ガラス、廃棄太陽電池パネルのいずれか一以上を同時に粉砕し、粉末化せしめる第一粉末化工程と、
粉末化した材料をフッ化水素酸水溶液にて少なくともガラスがとけてなくなる程度まで溶解せしめる第一溶解工程と、
前記溶液をろ過し、不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを取り除く第一ろ過工程と、
各種金属イオンを含有するろ液を電気分解して各種第一有用金属を析出、回収せしめる第一有用金属回収工程と、
を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法。
- [2] 第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物を純水に溶解せしめる第二溶解工程と、
第二溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第二有用金属を析出、回収せしめる第二有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする請求項1に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [3] 第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物を純水に溶解せしめる第二溶解工程と、
第二溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第二ろ過工程と、
第二ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の沈殿物をヨウ化水素酸水溶液に溶解せしめる第三溶解工程と、
第三溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第三有用金属を析出、回収せしめる第三有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする請求項1に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [4] 第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物を硝酸水溶液、及び／又は塩酸水溶液、及び／又は硫酸水溶液に溶解せしめる第四溶解工程と、

第四溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第四有用金属を析出、回収せしめる第四有用金属回収工程を有することを特徴とする請求項1に記載の有用金属のリサイクル方法。

- [5] 第一ろ過工程で取り除いたろ物に含まれる銅をフッ化水素酸と過酸化水素を含有する水溶液に溶解せしめる第五溶解工程と、

シリコン基板、又はアルミニウム板、又はアルミニウム線等を前記水溶液に浸漬して金属薄膜を析出、回収せしめる第五有用金属回収工程を有することを特徴とする請求項1に記載の有用金属のリサイクル方法。

- [6] 液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄ブラウン管、廃棄蛍光管ガラスのいずれか一以上を同時に粉砕し、粉末化せしめる第一粉末化工程と、

粉末化した材料をフッ化水素酸水溶液にて少なくともガラスがとけてなくなる程度まで溶解せしめる第一溶解工程と、

前記溶液をろ過し、不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを取り除く第一ろ過工程と、

第一ろ過工程で取り除いた不溶の各種金属酸化物、各種金属フッ化物、各種金属などを含むろ物を硝酸水溶液、及び／又は塩酸水溶液、及び／又は硫酸水溶液に溶解せしめる第四溶解工程と、

第四溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第四有用金属を析出、回収せしめる第四有用金属回収工程と、
を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法。

- [7] 第四溶解工程で生成した水溶液を加熱した後、冷却して金属塩を析出させる析出工程と、

前記金属塩を純水に溶解せしめる第六溶解工程と、

第六溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第六有用金属を析出、回収せしめる第六有用金属回収工程を有することを特徴とする請求項4又は6に記載の有用金属のリサイクル方法。

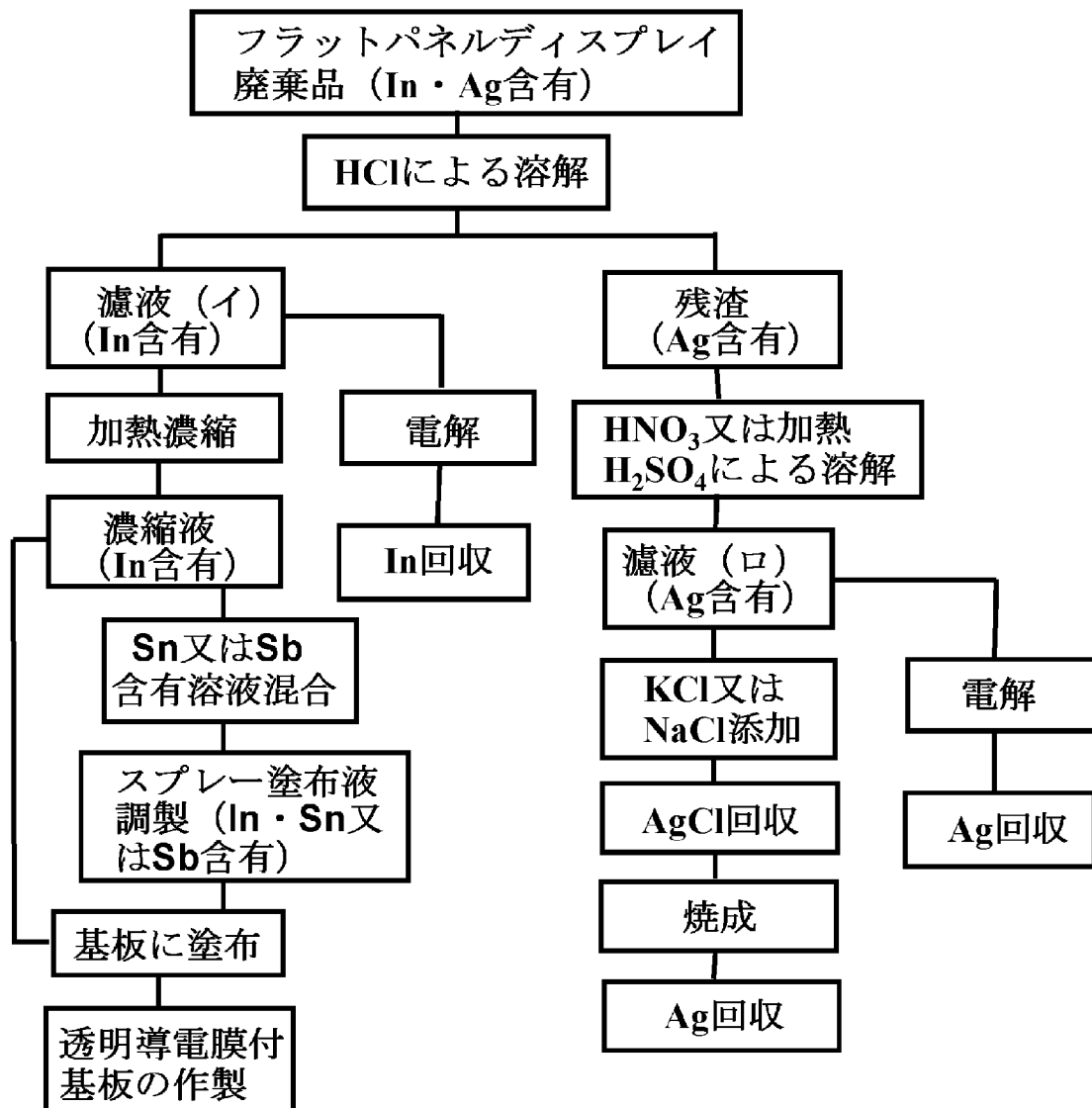
- [8] 液晶パネル、有機エレクトロルミネッセンスパネル、プラズマディスプレイ等の各種フ

ラットパネルディスプレイの廃棄品、廃棄集積回路、廃棄プリント基板、あるいは、車載用銅配線ハーネス、電力ケーブル、送配電線、同軸ケーブル、平行二線形給電線、その他銅配線等の廃棄品のいずれか一以上を同時に粉砕する粉砕工程と、
必要に応じて粉末化せしめる第二粉末化工程と、
フッ化水素酸と過酸化水素を含有する水溶液に溶解せしめる第七溶解工程と、
シリコン基板、又はアルミニウム板、又はアルミニウム線等を前記水溶液に浸漬して金属薄膜を析出、回収せしめる第七有用金属回収工程と、
を有することを特徴とする有用金属のリサイクル方法。

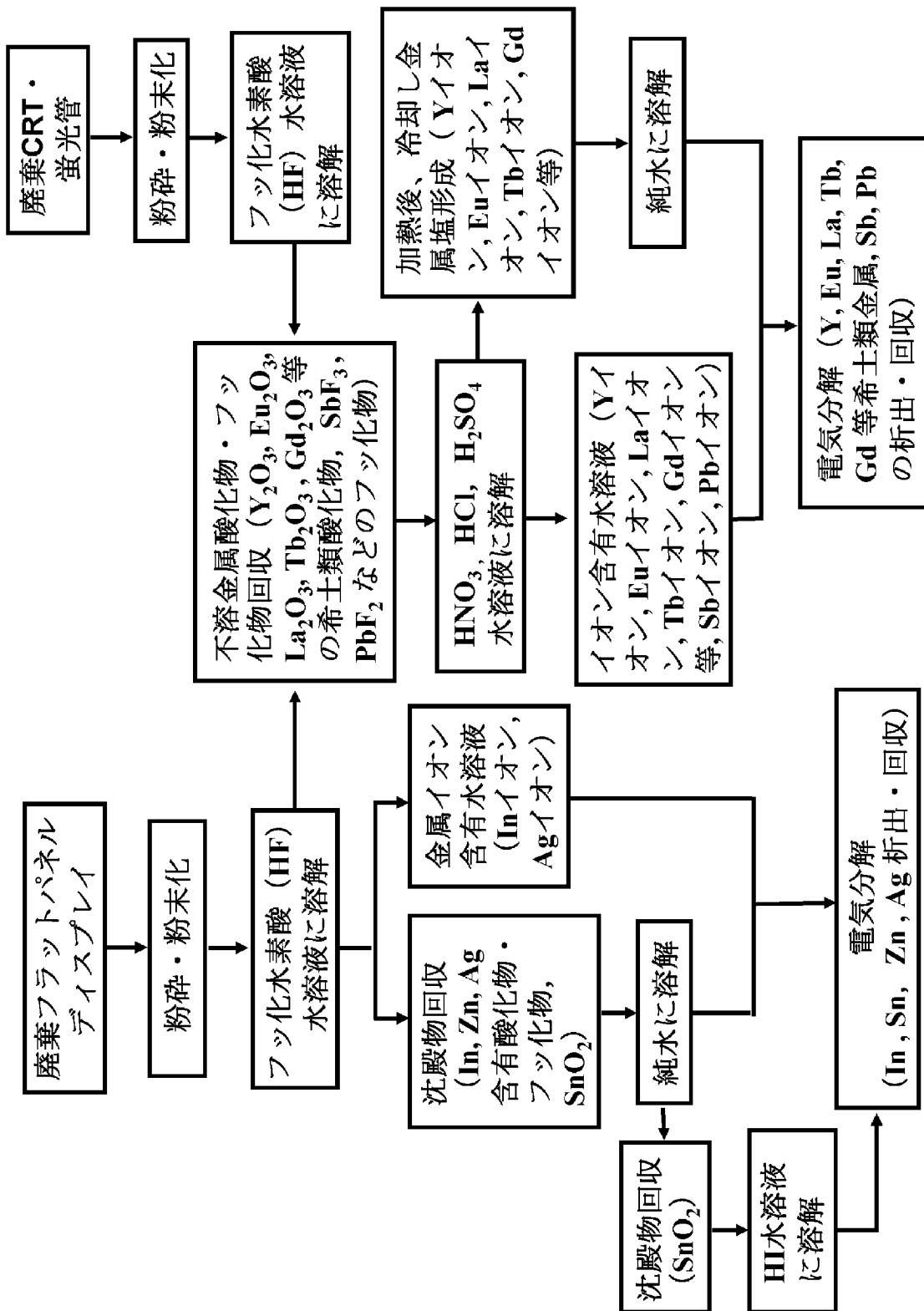
- [9] 前記第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程の前、又は、後に、電気分解によりイオン化している金属を析出、回収せしめる第八有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする請求項5又は8に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [10] 前記第五有用金属回収工程又は第七有用金属回収工程の前、又は、後に、第五溶解工程又は第七溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第三ろ過工程と、
第三ろ過工程で得られた沈殿物を、硝酸水溶液等の酸水溶液に溶解する第八溶解工程と、
第八溶解工程で生成した水溶液を電気分解し、イオン化している金属を析出、回収せしめる第九有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする、請求項5又は8に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [11] 第八溶解工程で生成した水溶液をろ過し、不溶の沈殿物を取り除く第四ろ過工程と、
第四ろ過工程で得られた沈殿物をヨウ化水素酸水溶液に溶解せしめる第九溶解工程と、
第九溶解工程で生成した水溶液を電気分解して各種第十有用金属を析出、回収せしめる第十有用金属回収工程をさらに有することを特徴とする請求項10に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [12] 第一有用金属および第二有用金属が、インジウム、亜鉛、銀等であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有用金属のリサイクル方法。

- [13] 第三有用金属が、スズであることを特徴とする、請求項3に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [14] 第四有用金属が、イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム等の希土類金属、アンチモン、鉛であることを特徴とする、請求項4又は6に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [15] 第六有用金属が、イットリウム、ユーロピウム、ランタン、テルビウム、ガドリニウム等の希土類金属であることを特徴とする、請求項7に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [16] 第五有用金属および第七有用金属が、銅であることを特徴とする、請求項5又は8に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [17] 第八有用金属が、亜鉛、銀、銅であることを特徴とする、請求項9に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [18] 第九有用金属が、鉛、銀、銅であることを特徴とする、請求項10に記載の有用金属のリサイクル方法。
- [19] 第十有用金属が、スズであることを特徴とする、請求項11に記載の有用金属のリサイクル方法。

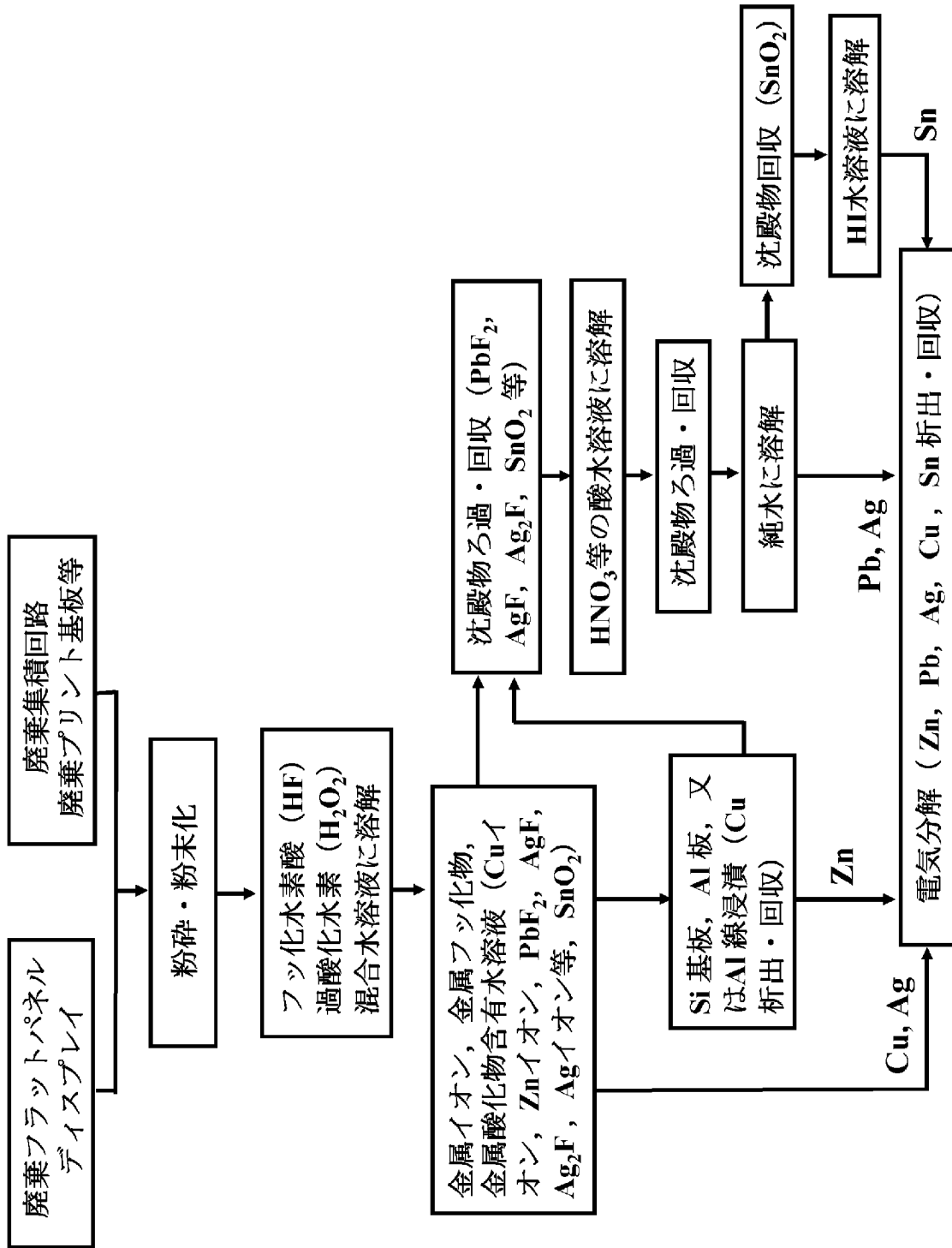
[図1]



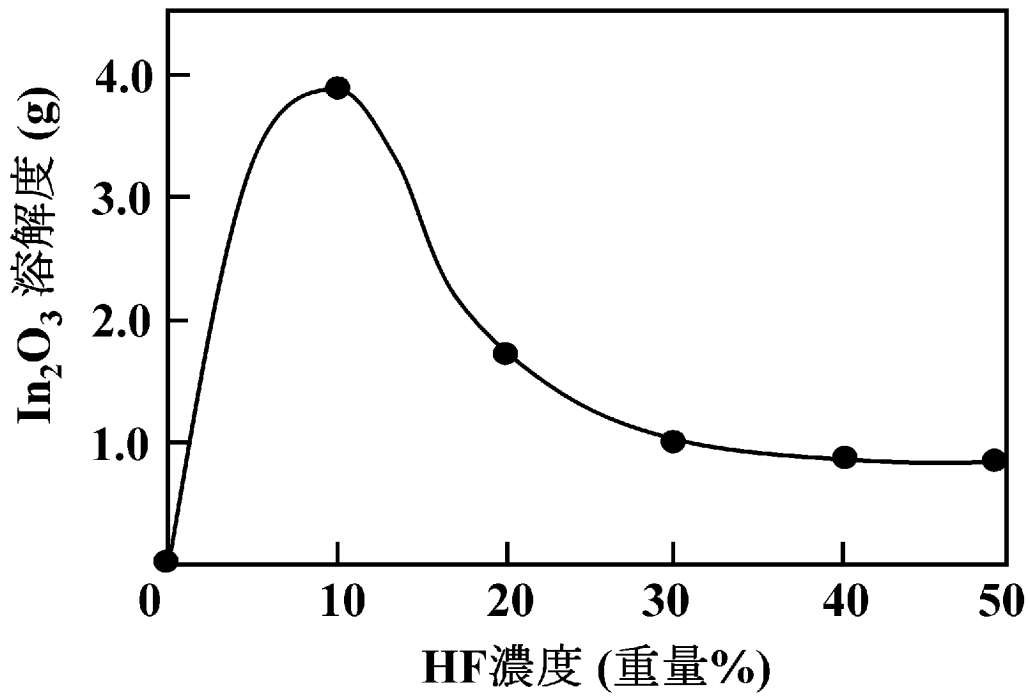
[図2]



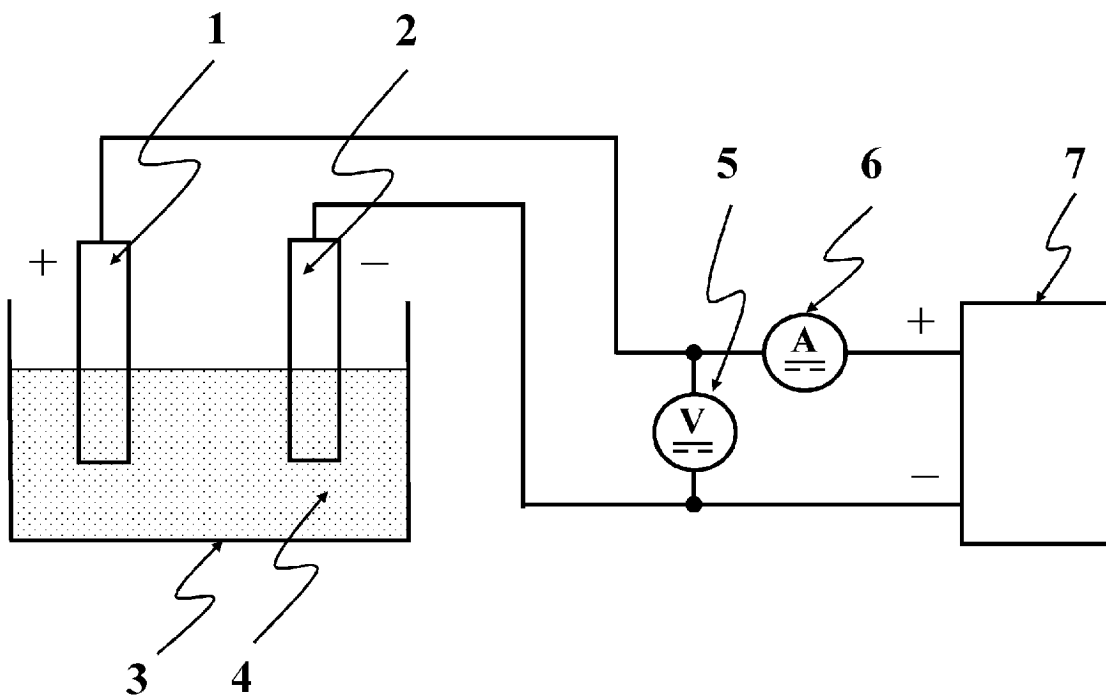
[図3]



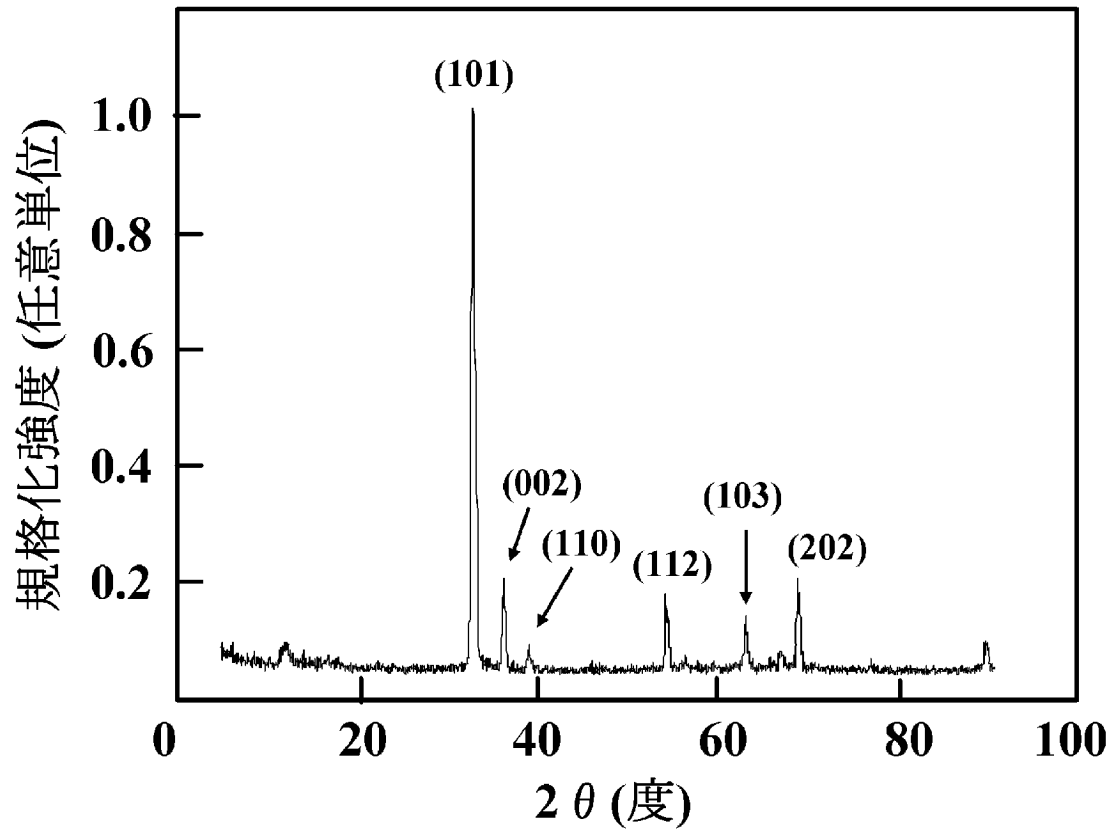
[図4]



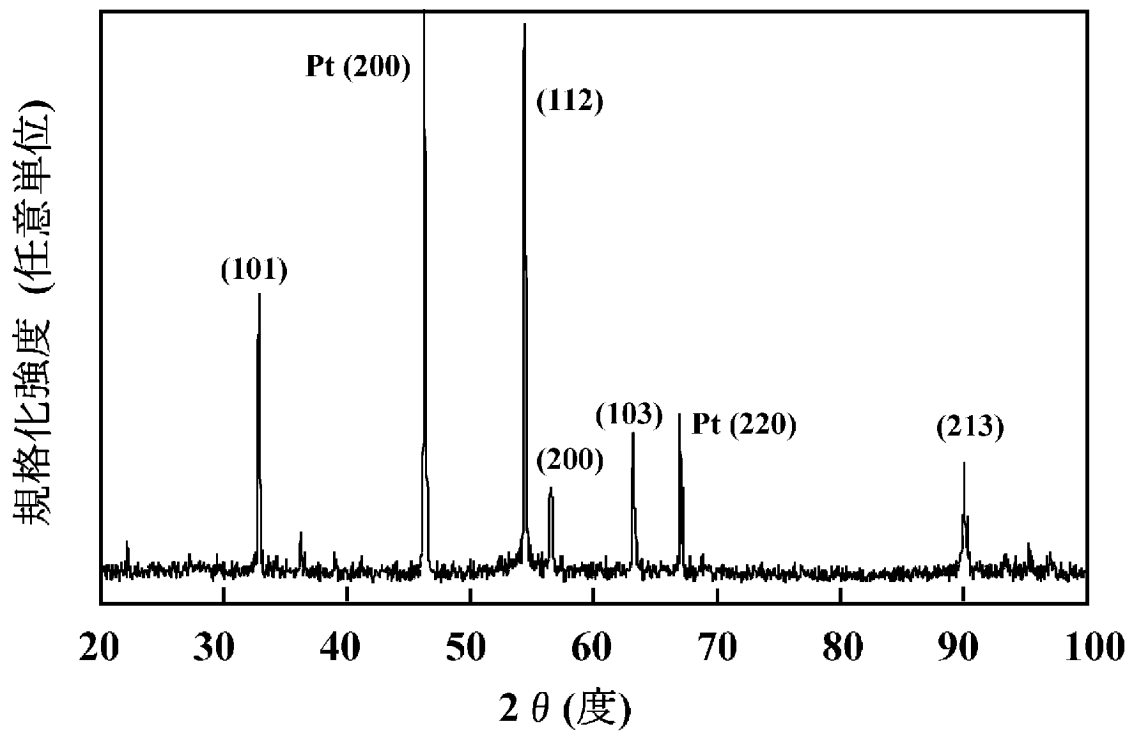
[図5]



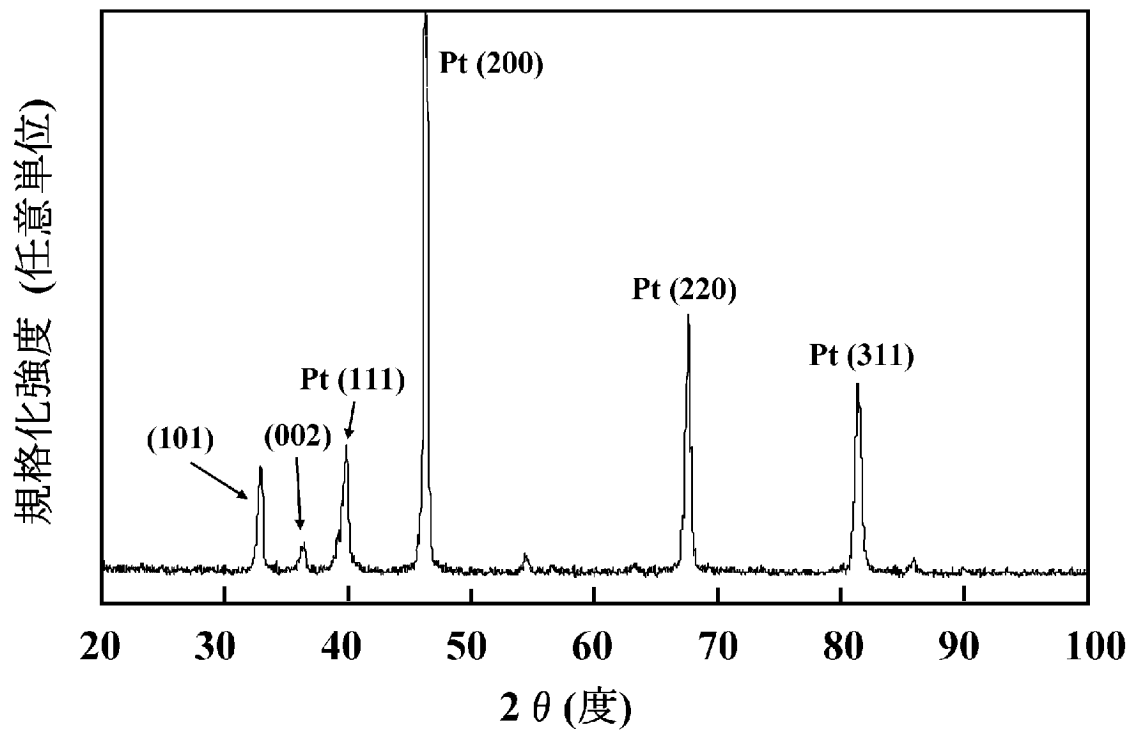
[図6]



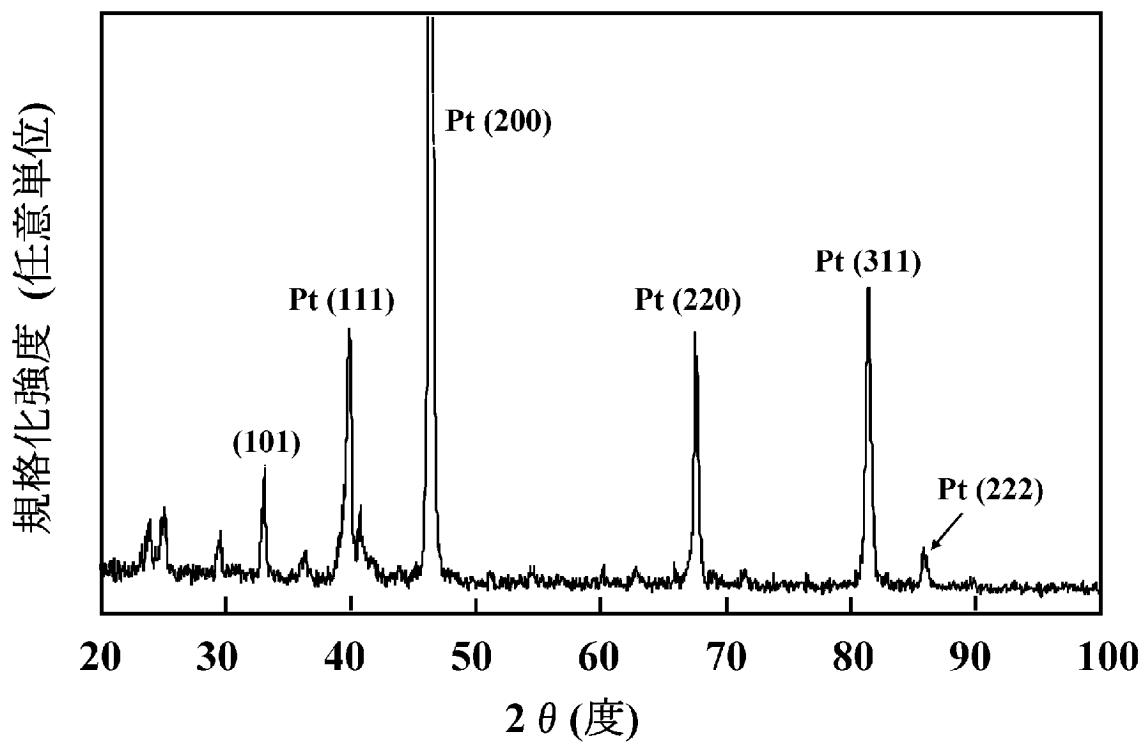
[図7]



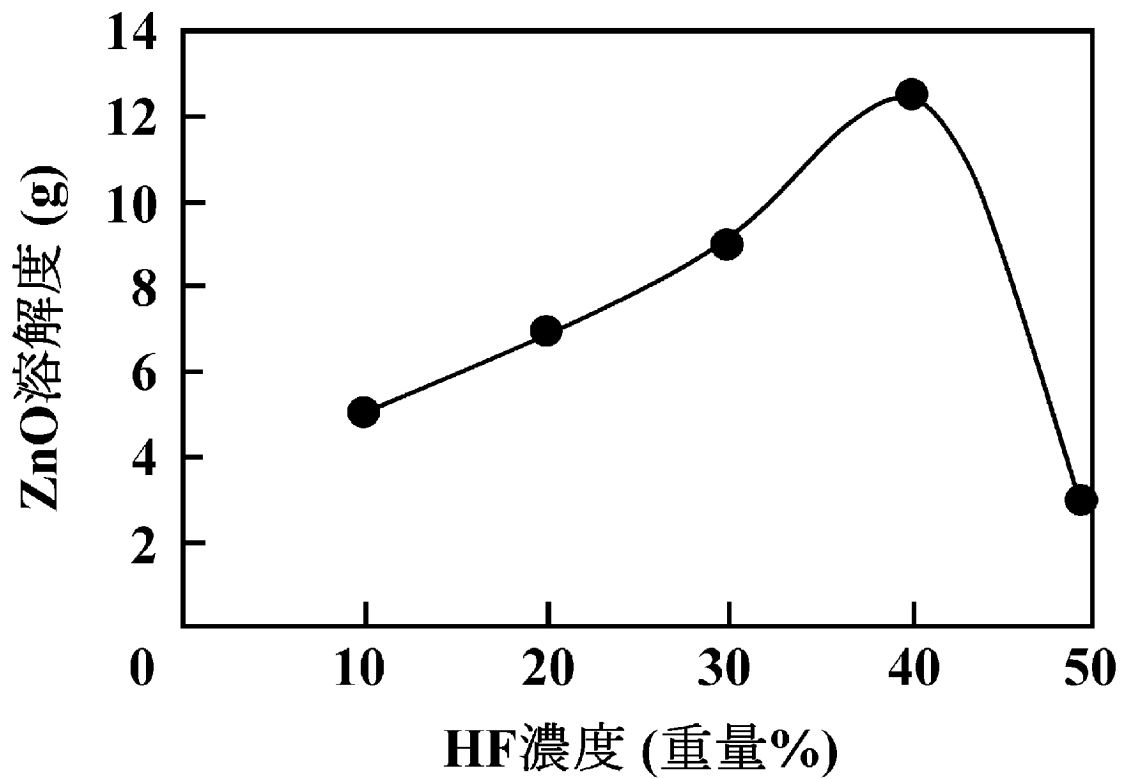
[図8]



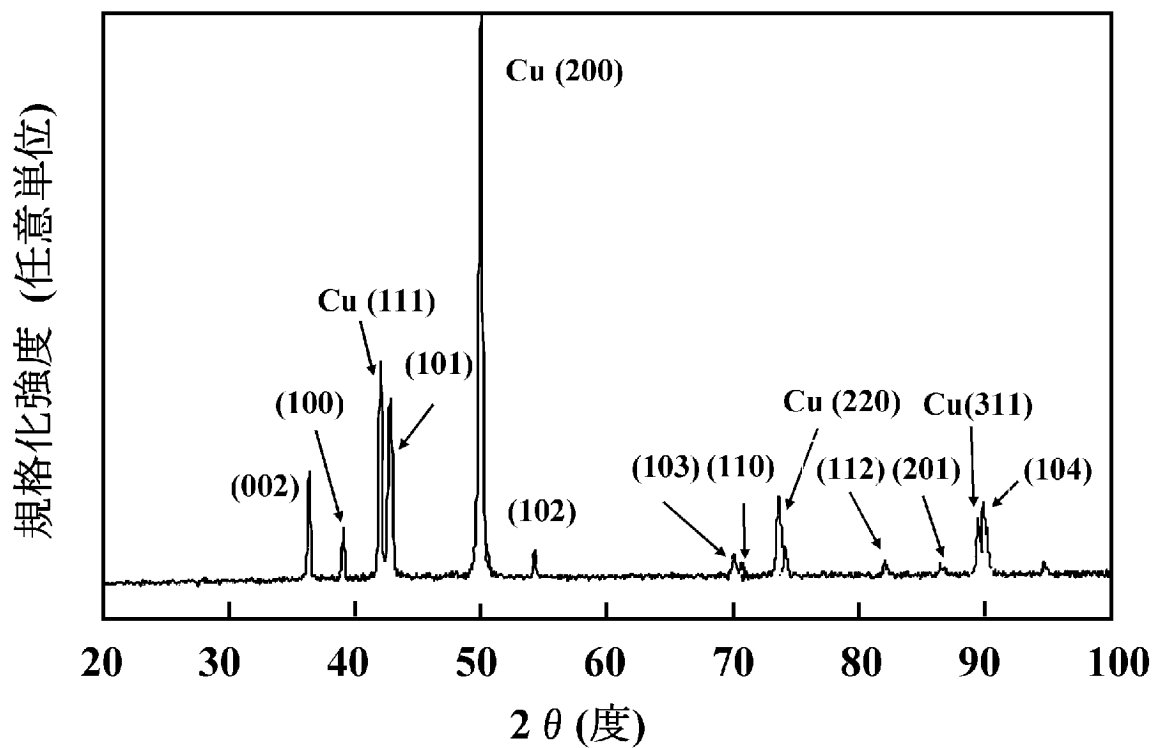
[図9]



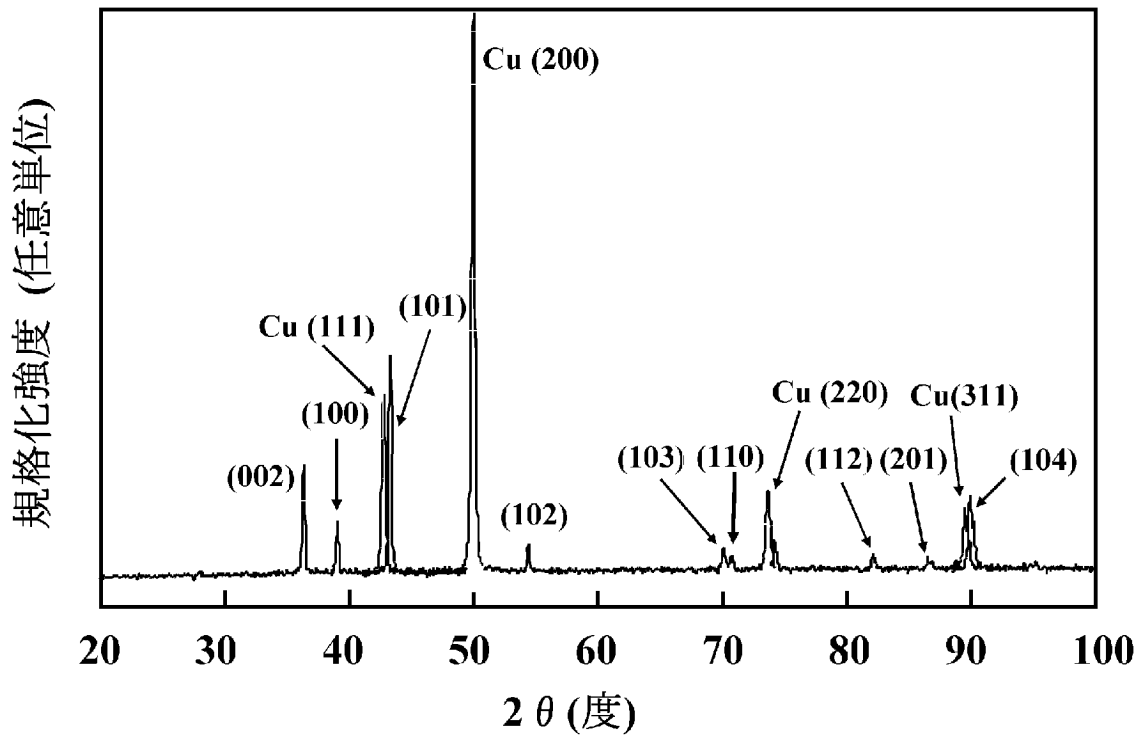
[図10]



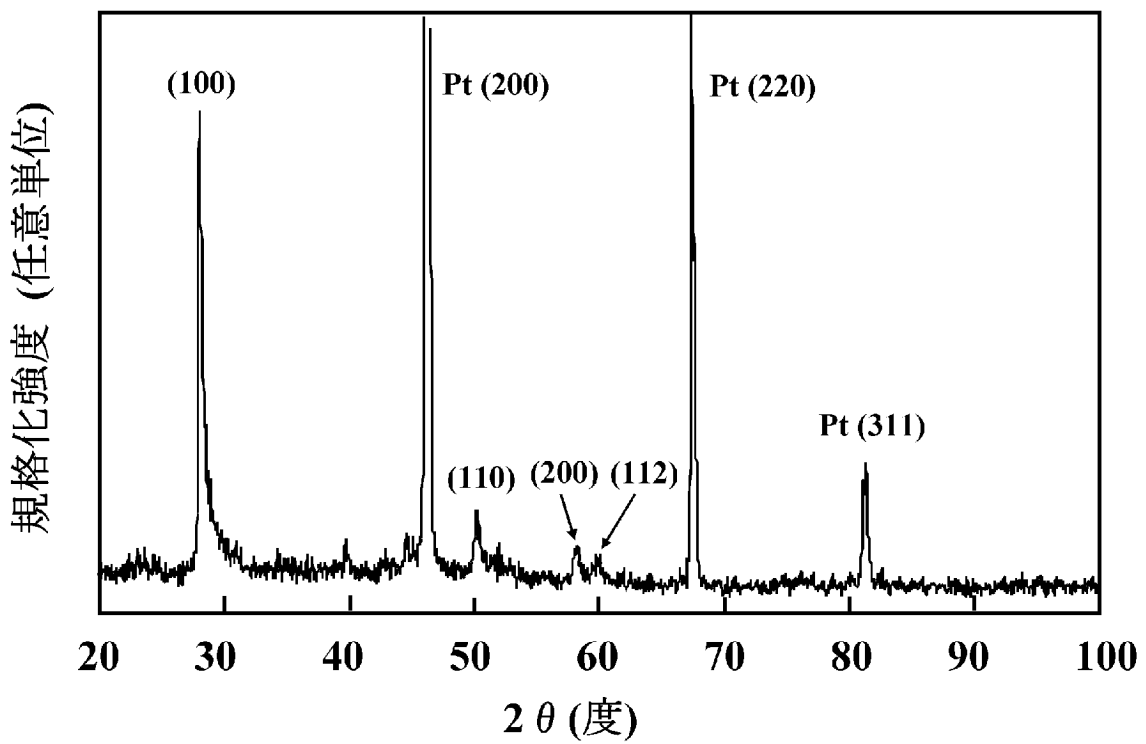
[図11]



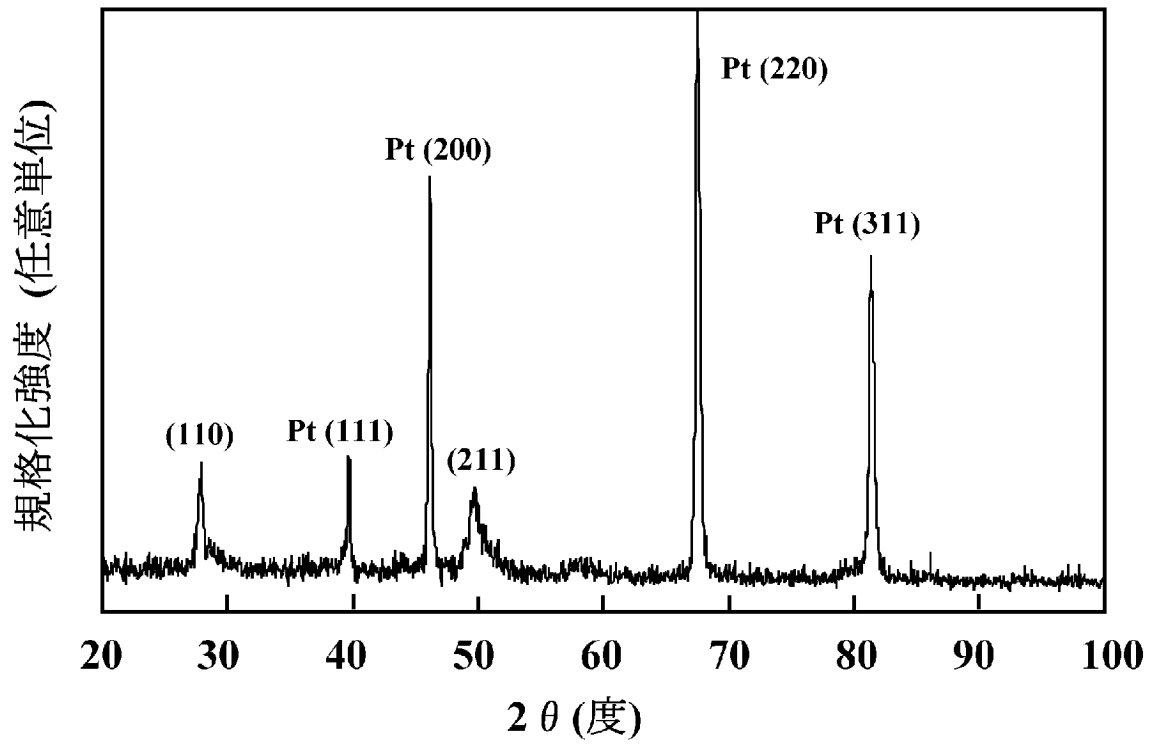
[图12]



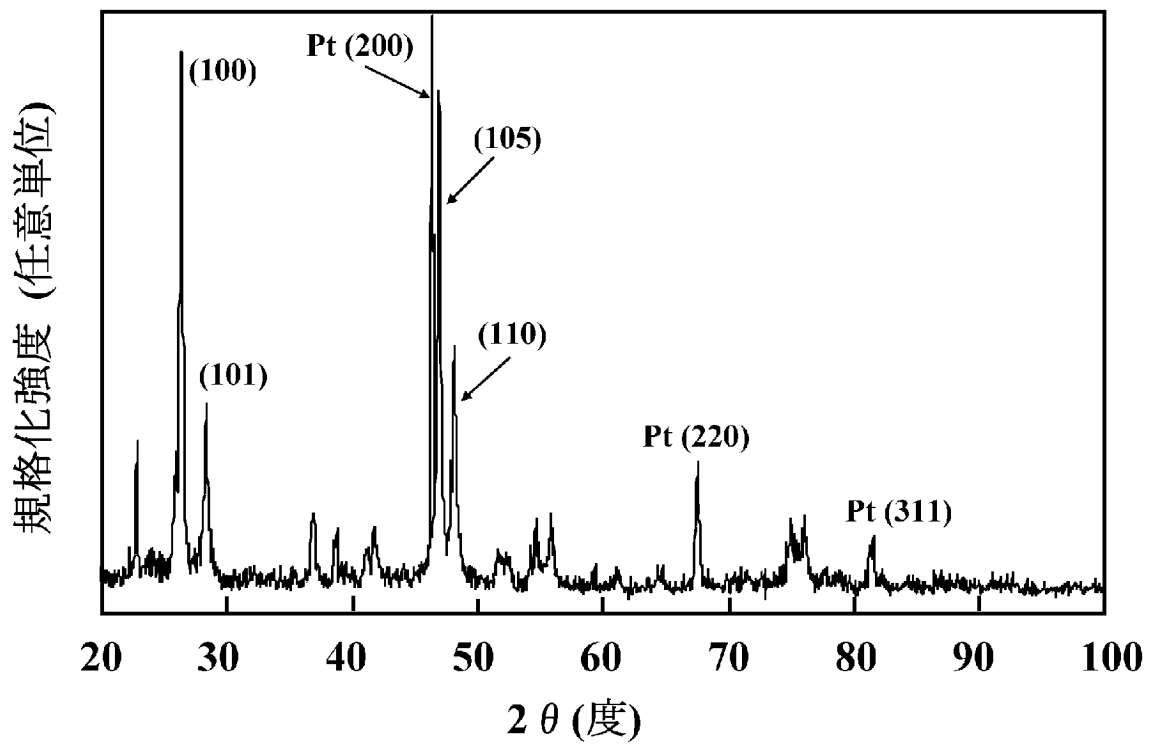
[图13]



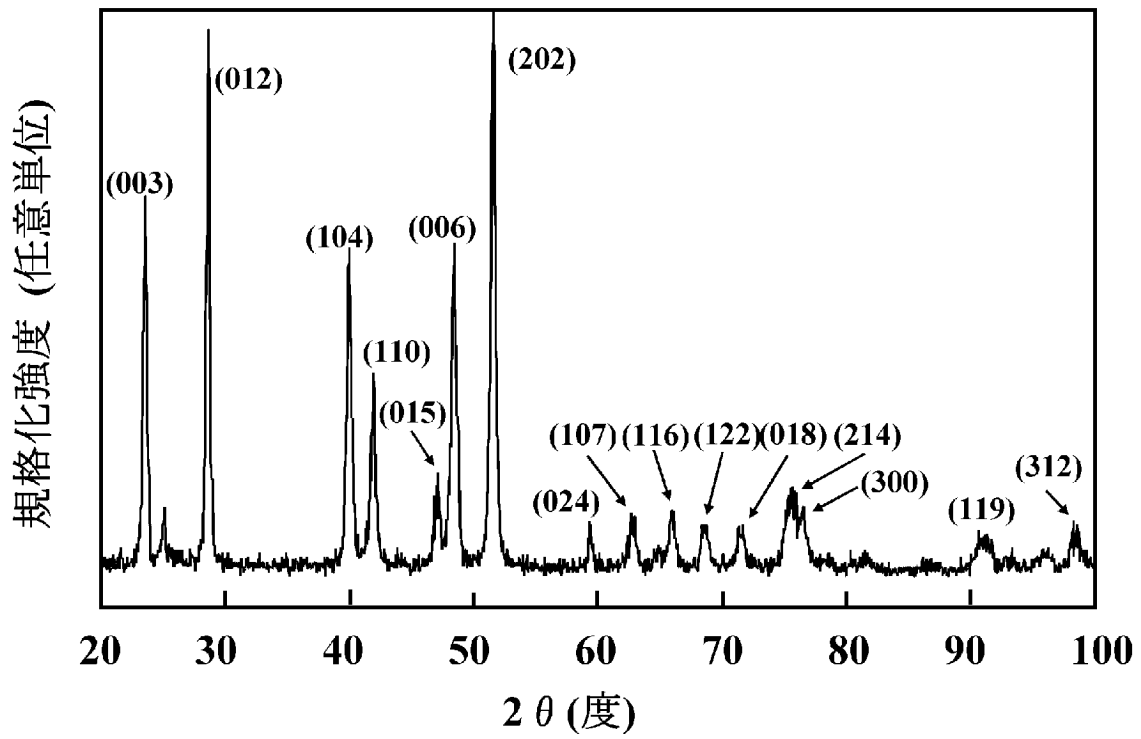
[图14]



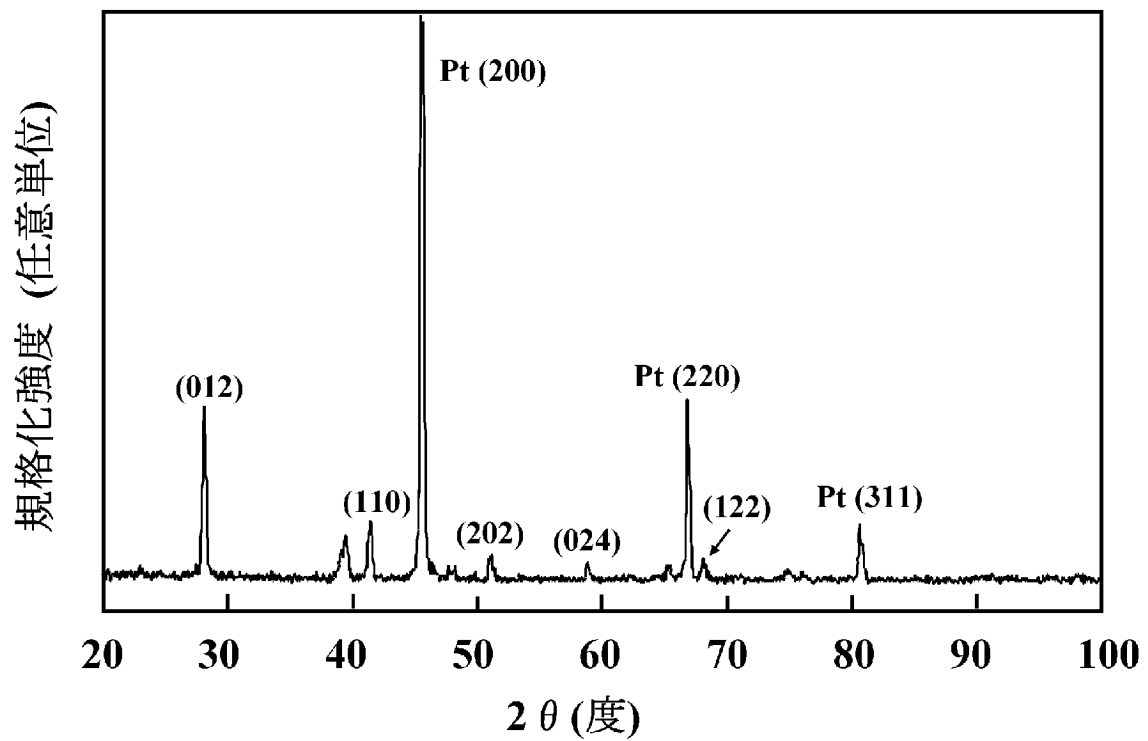
[图15]



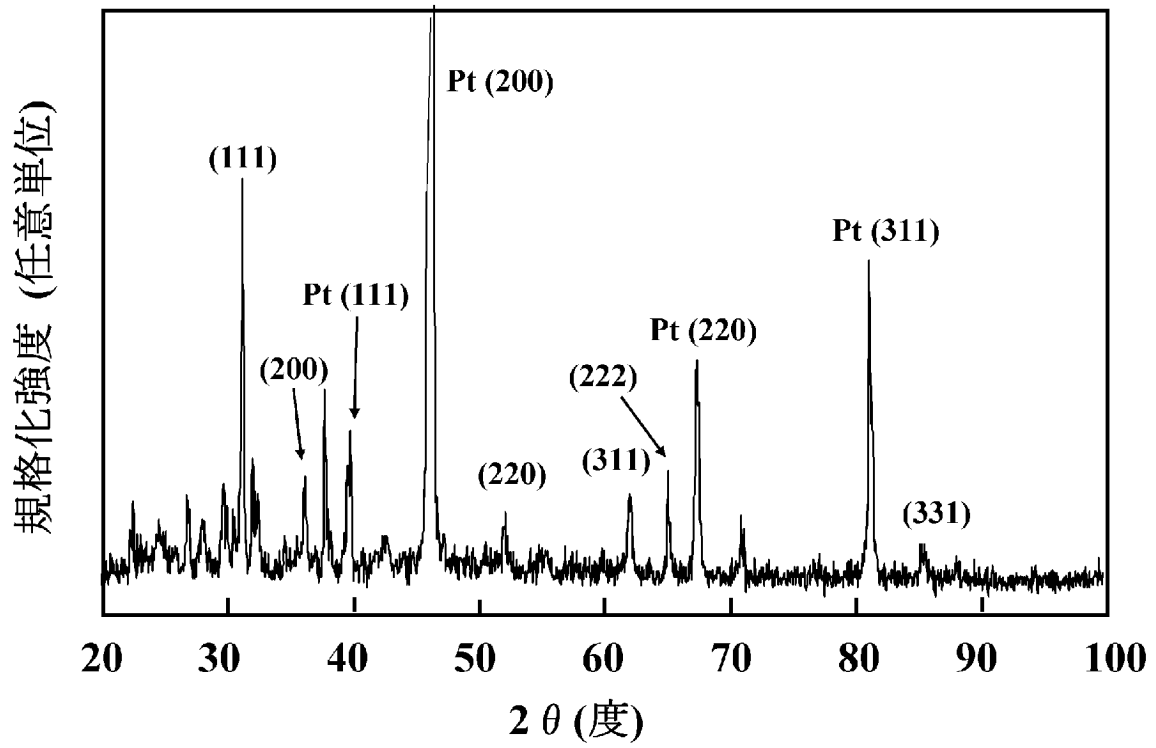
[图16]



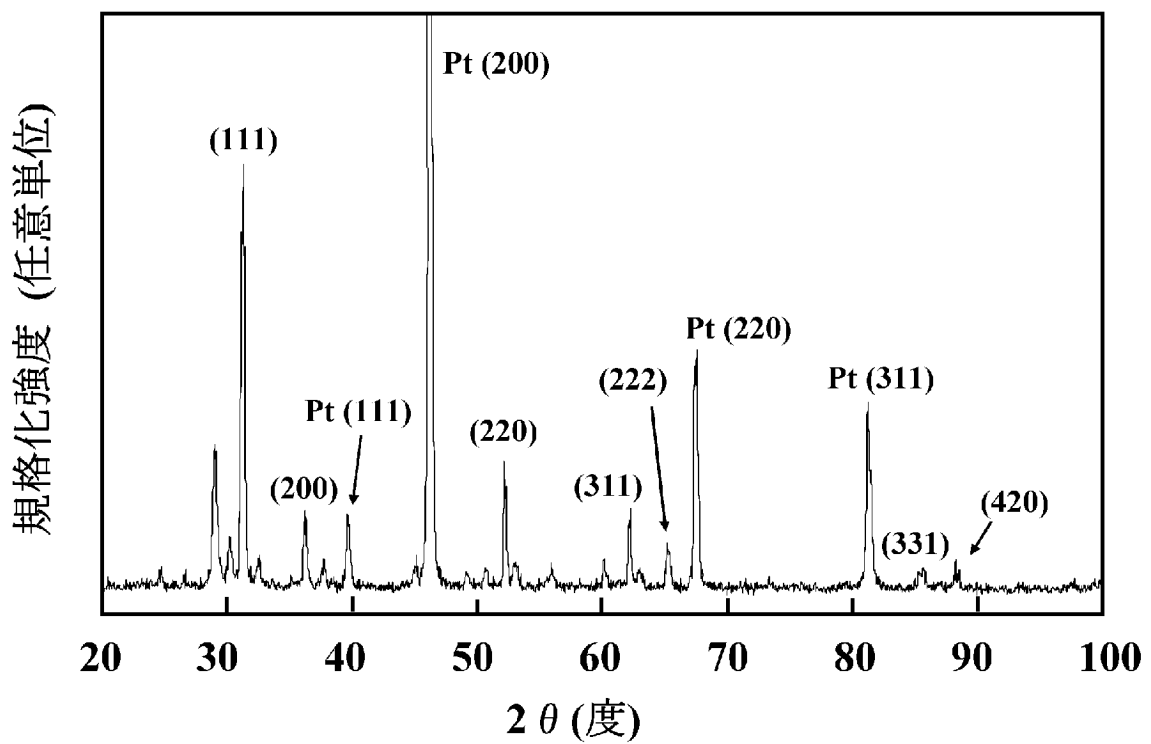
[图17]



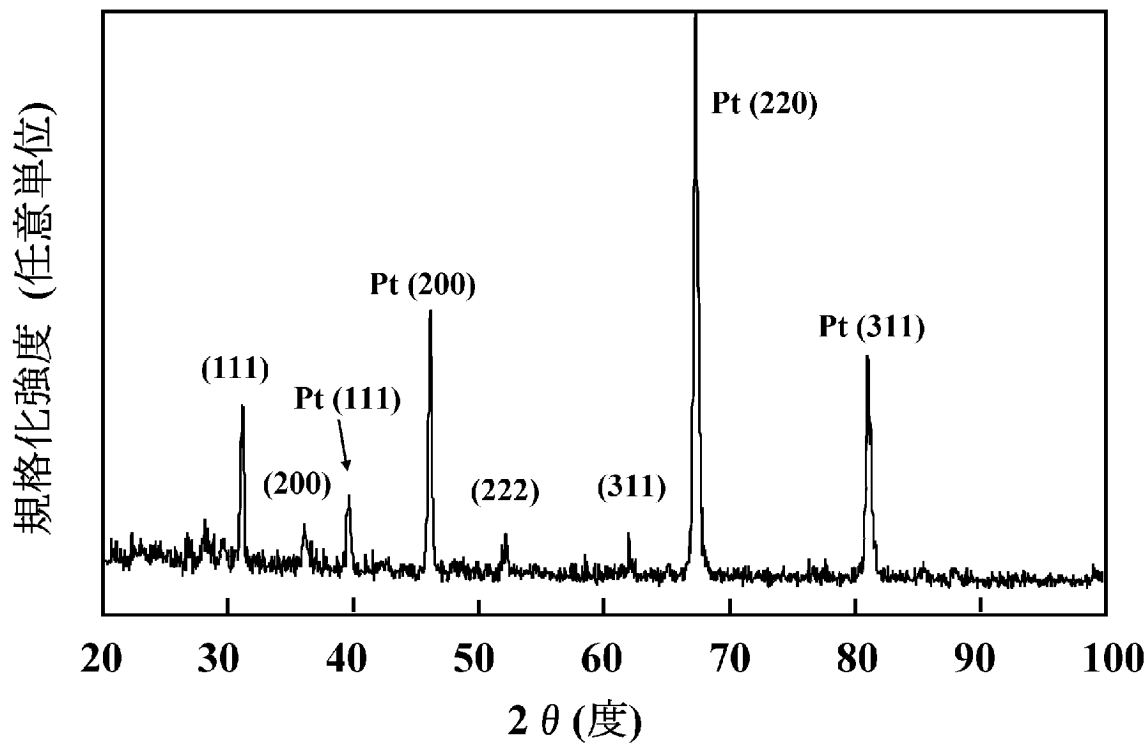
[图18]



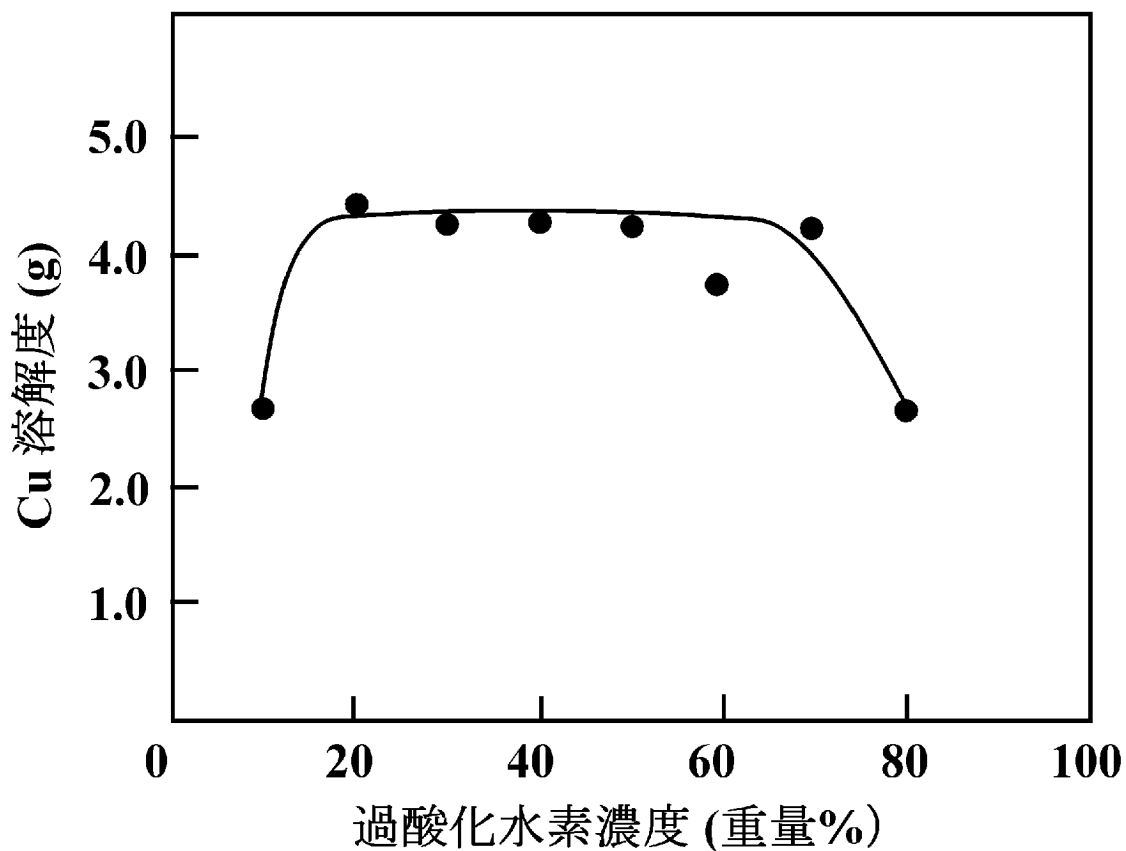
[图19]



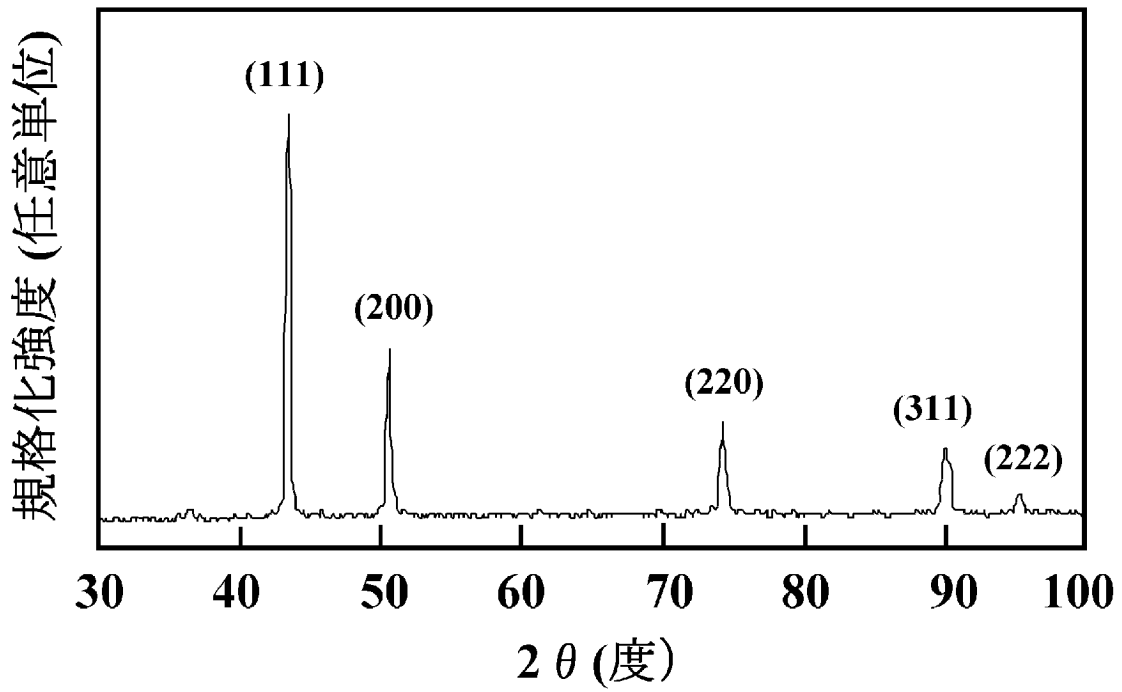
[図20]



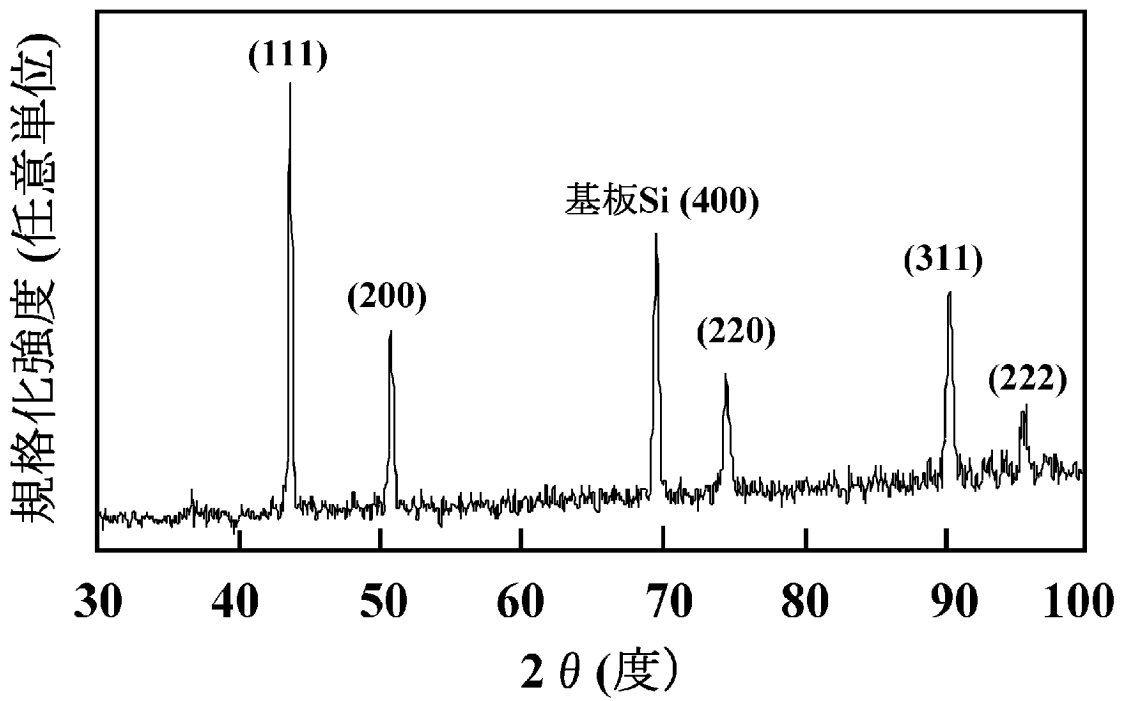
[図21]



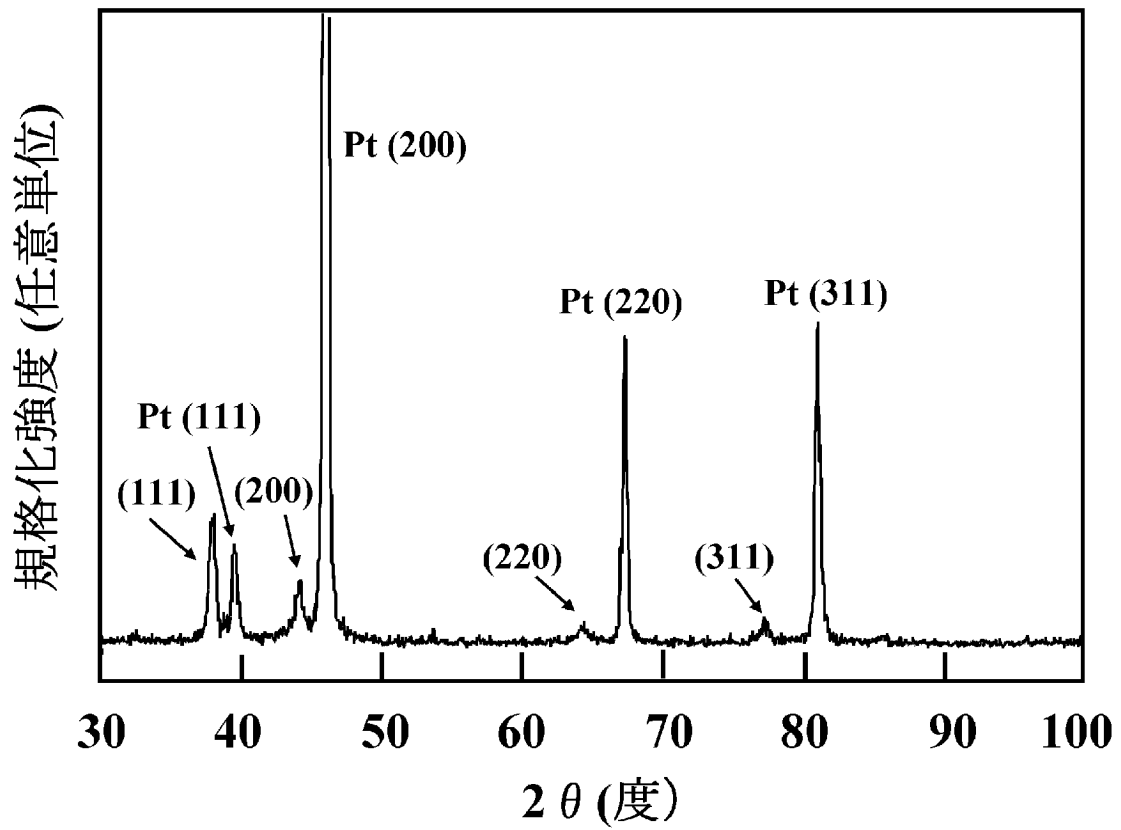
[图22]



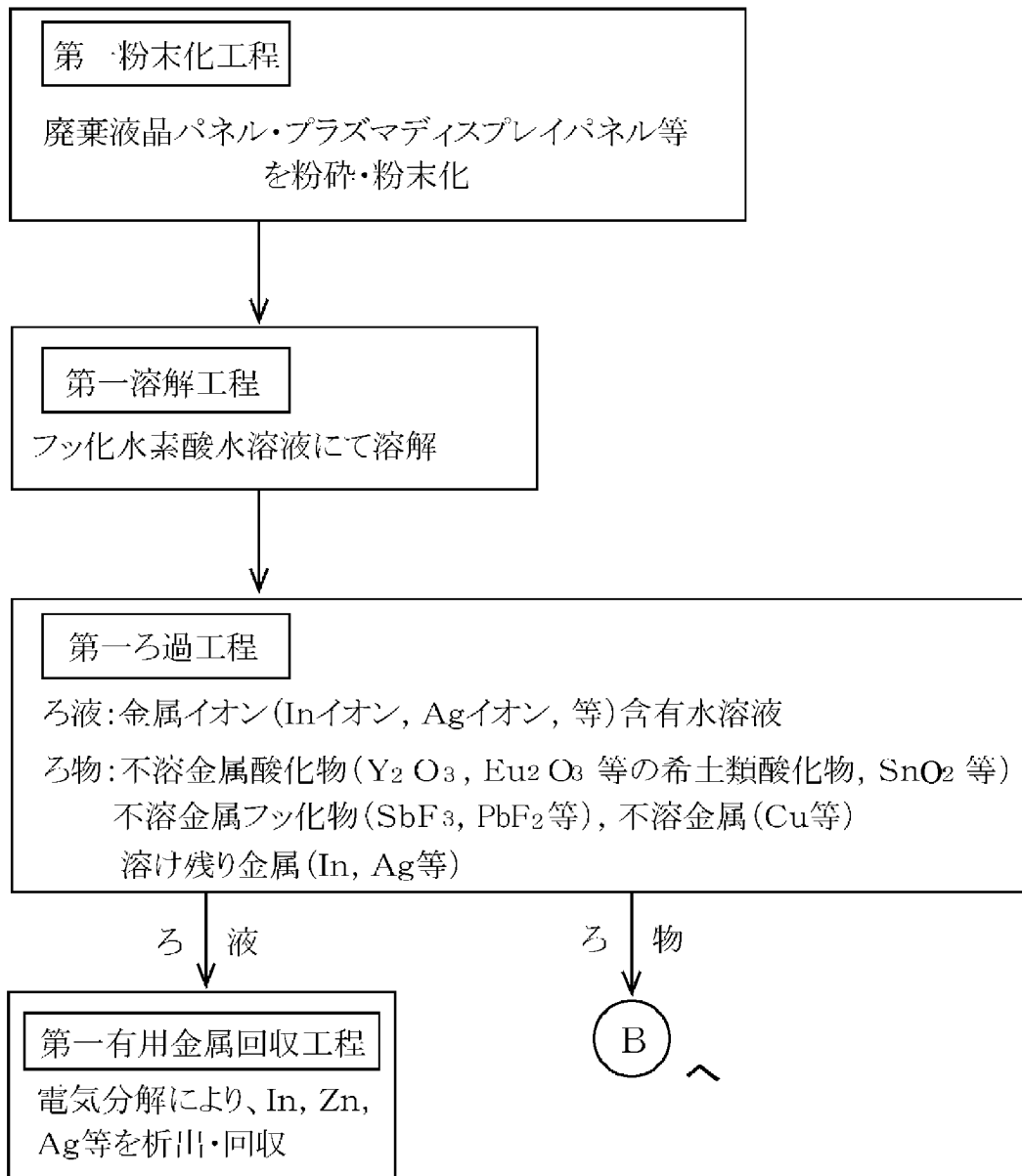
[图23]



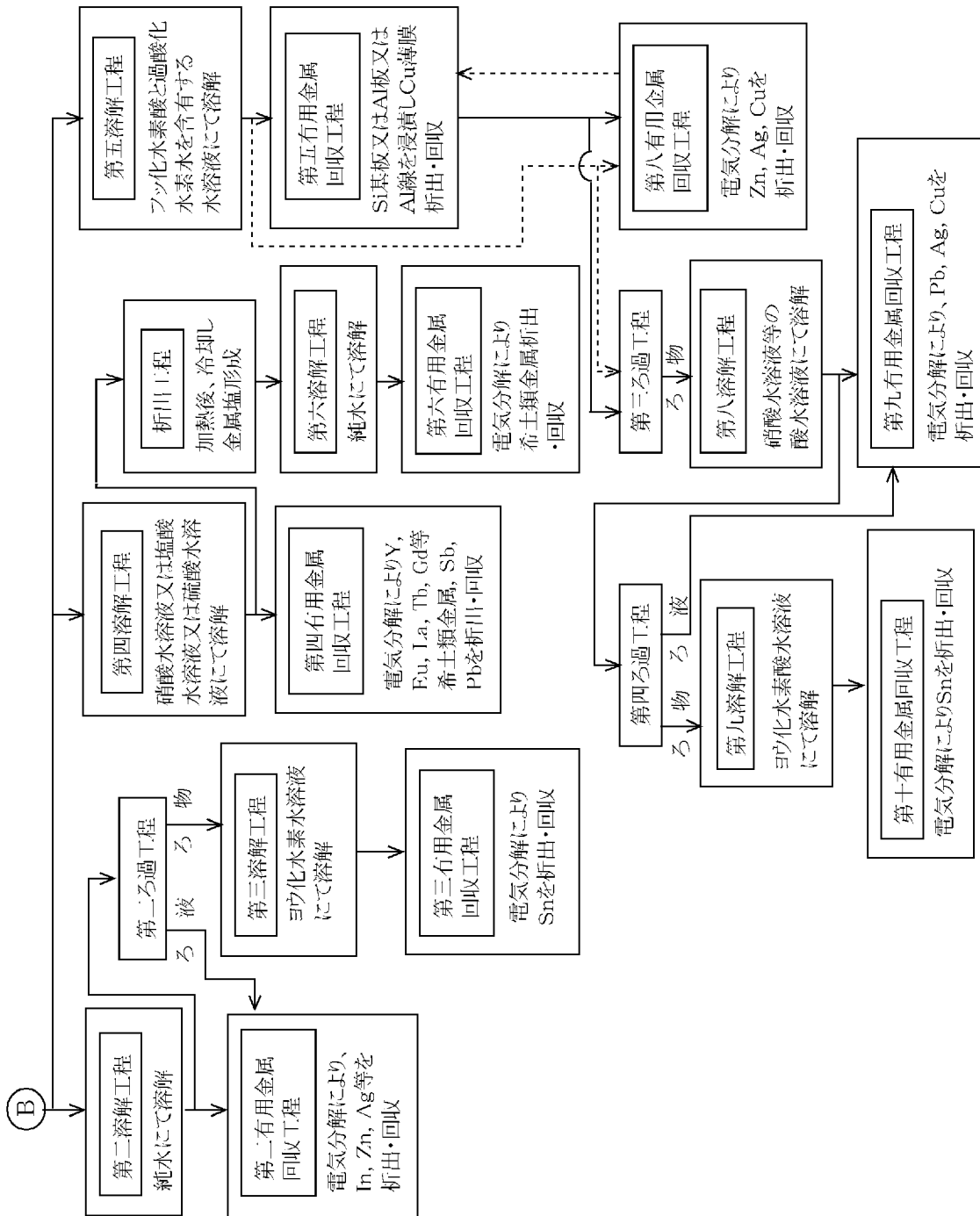
[図24]



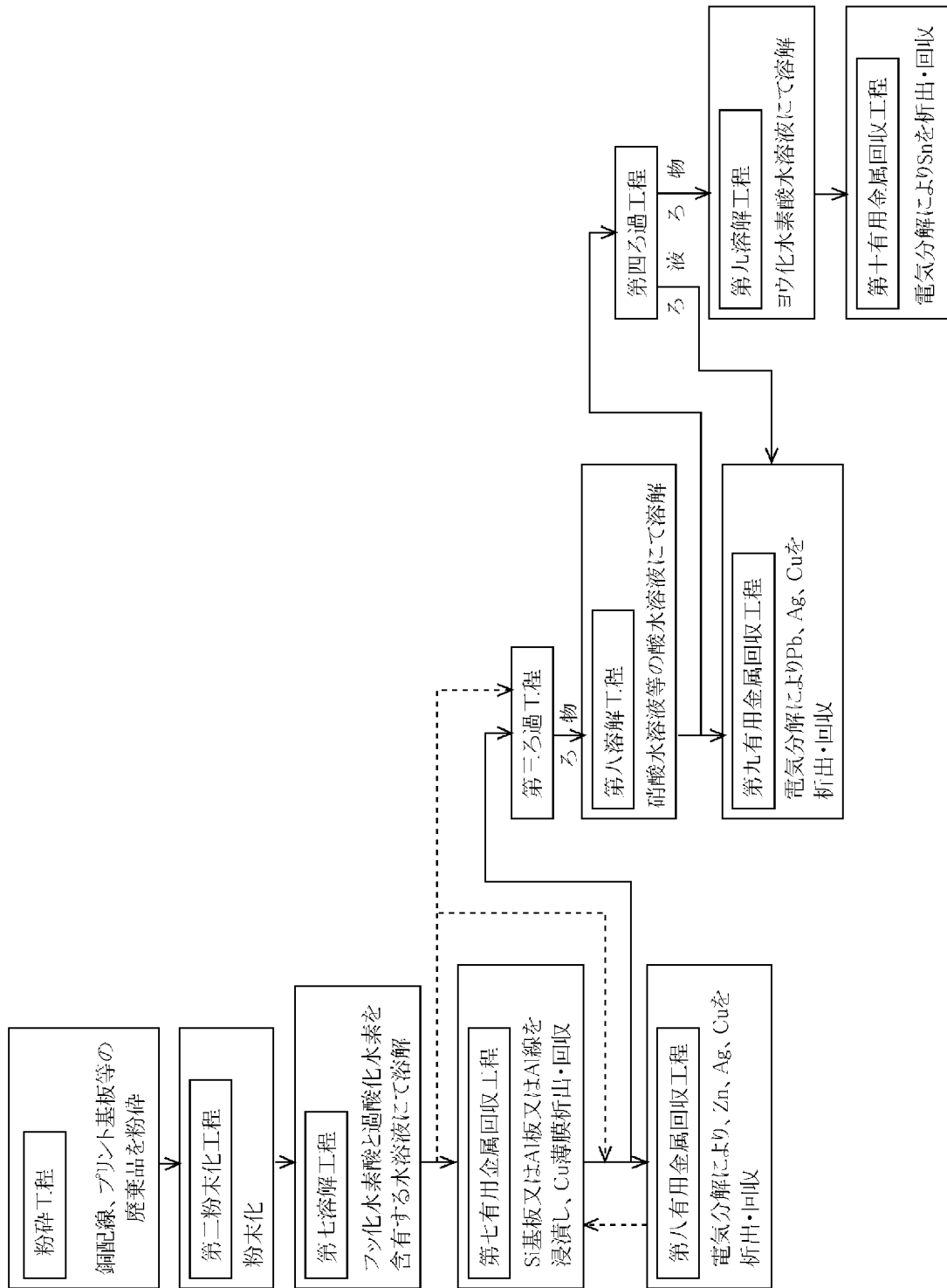
[図25A]



[図25B]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B09B3/00(2006.01)i, C22B1/00(2006.01)i, C22B3/04(2006.01)i, C22B3/46(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B15/00(2006.01)i, C22B19/30(2006.01)i, C22B58/00(2006.01)i, C25C7/06(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B09B3/00, C22B1/00, C22B3/04, C22B3/46, C22B7/00, C22B15/00, C22B19/30, C22B58/00, C25C7/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-270311 A (Aquatech Co., Ltd.), 18 October, 2007 (18.10.07), Claims; Par. Nos. [0034] to [0041] (Family: none)	1-19
A	JP 2005-334838 A (Hitachi Zosen Corp.), 08 December, 2005 (08.12.05), Claims; Par. Nos. [0038] to [0060] (Family: none)	1-19
A	JP 2000-203841 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 February, 2009 (04.02.09)		Date of mailing of the international search report 17 February, 2009 (17.02.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-192475 A (Mitsubishi Electric Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0065] to [0066] (Family: none)	1-19
A	JP 07-508927 A (Batenus GmbH. & Co. KG.), 05 October, 1995 (05.10.95), Claims; page 5, lower left column, line 11 to page 8, upper left column, line 17 & US 5575907 A & EP 652811 A1 & WO 1994/002265 A1 & DE 4224884 A & PL 307299 A & DK 652811 T & AT 146705 T & CA 2140862 A & CZ 9500206 A & ES 2098760 T & SK 10595 A & GR 3022926 T	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B09B3/00(2006.01)i, C22B1/00(2006.01)i, C22B3/04(2006.01)i, C22B3/46(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B15/00(2006.01)i, C22B19/30(2006.01)i, C22B58/00(2006.01)i, C25C7/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B09B3/00, C22B1/00, C22B3/04, C22B3/46, C22B7/00, C22B15/00, C22B19/30, C22B58/00, C25C7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2007-270311 A (株式会社アクアテック) 2007.10.18, 特許請求の範囲、段落【0034】～【0041】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2005-334838 A (日立造船株式会社) 2005.12.08, 特許請求の範囲、段落【0038】～【0060】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2000-203841 A (三井金属鉱業株式会社) 2000.07.25, 特許請求の範囲、段落【0014】～【0017】 (ファミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.02.2009	国際調査報告の発送日 17.02.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 金 公彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-192475 A (三菱電機株式会社) 1999.07.21, 特許請求の範囲、段落【0065】～【0066】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 07-508927 A (バテヌス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト) 1995.10.05, 特許請求の範囲、第5頁左下欄第11行～第8頁左上欄第17行 & US 5575907 A & EP 652811 A1 & WO 1994/002265 A1 & DE 4224884 A & PL 307299 A & DK 652811 T & AT 146705 T & CA 2140862 A & CZ 9500206 A & ES 2098760 T & SK 10595 A & GR 3022926 T	1-19