

廢(污)水處理類

印刷電路板廠含銅蝕刻廢液 回收技術及工程設計

林錕松*、陳擷仁**、蔡瑋晉**、謝昫晟**、林祐生**、李瑩婕**

摘 要

印刷電路板廠通常使用氯化銅蝕刻液製程，所排放含 10~15% 銅廢液濃度高，成份複雜不易處理，是目前 PCB 製程重金屬主要的污染來源。本研發技術之主要的目的是研究 PCB 廠蝕刻製程中 CuCl_2 廢液及濃縮後之蝕刻廢液 (Copper chloride waste etchants, CCWEs) 進行銅成分資源回收，利用微乳化程序法 (microemulsion process)，反應後分別製備高附加價值具有高傳熱性之奈米銅粉，亦可回製程作為銅原料，深具資源再生及回收的經濟價值。測試實驗中，銅奈米微粒已經可以從 CCWEs 中回收在可控的環境溫度和壓力下形成微乳液。並使用 XRPD、FE-SEM、TEM 或 XANES /EXAFS 光譜，進一步分析銅奈米微粒的物化性質。並以 10-TPD 和 20-TPD 之模廠，進行回收程序測試及經濟成本評估。此回收技術的回收年限分別為 2.63 年和 2.35 年，更能實現循環經濟的永續經營目標。

【關鍵字】含銅蝕刻廢液、氧化銅、鹼液中和結晶法、印刷電路板廠、循環經濟

* 元智大學化學工程與材料科學系

特聘教授暨環境科技研究中心主任

** 元智大學化學工程與材料科學系

研究生

一、前言

印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 製造業、金屬表面處理業及電鍍業，在我國經濟發展的過程中扮演極重要的角色，此 3 大行業的製程與表面金屬處理技術及過程息息相關，因此，製程中容易產生大量高濃度重金屬 (尤其是銅 (copper)) 廢液，若處置或回收過程不慎，極容易造成嚴重的環境污染問題。目前 PCB 製造業隨著電子工業的發展，是台灣第二大電子零組件產業，占國際 PCB 產業生產產值約 10%，僅次於美國、日本，位居全球第三位 (黃進華，2000；印刷電路板業資源化應用技術手冊，2002)，可見 PCB 製造業在台灣生產業占有舉足輕重的地位。但由於 PCB 廠通常使用氯化銅蝕刻液製程，所排放 10~15% 的含銅廢蝕刻劑 (CCWEs) 廢液濃度高 (含有 10~15% 銅 (主要來自氯化銅))。CCWEs 主要由氯化銅、鹽酸和水組成，由於成份複雜而不易處理，是目前 PCB 製程重金屬污染的主要來源之一。此製程是用氯化銅、鹽酸、氯化鈉或氯化銨配成，以氯氣或氯酸鈉或雙氧水連續再生而成，成本較氯化鐵蝕刻液便宜，廢液亦有回收價值。因為其具有良好的蝕刻因子，再生控制適當的蝕刻速率蝕刻能量不錯。由於未經適當處理的蝕刻劑的處置造成環境問題，以前使用昂貴的分離或儲存方法效率不彰，而銅奈米微粒形成與這些廢蝕刻劑進行資源回收且將具有經濟和環境的效應。一種通過微乳液法設計用於工業 PCB 廢蝕刻劑回收的銅奈米微粒的生產技術 (如圖 1 所示)。如此，除了可減輕 PCB 製程含銅蝕刻廢液對環境造成衝擊外，亦可將 PCB 製程含銅蝕刻廢液轉換為有用的資源，變成附加價值高之再生原料或產品，是目前環保工作刻不容緩的課題 (江德馨，1988；林均輝，1988；黃光昭，1992；張良濤，1994；曾立鑫，1998；林忠舜，2004；鄭瑞慶，2005；曾繁信，2009；侯柄玄，2011；李建志，2018；王韋傑，2019；洪嘉澤，2019)。

印刷電路板業蝕刻製程產生氯化銅蝕刻廢液，台灣地區目前每年約產生 9,000 萬公升 (江德馨，1988；林介文，1999；林忠舜，2004)，加上經薄膜過濾濃縮所產生 1,000 萬公升之硫酸及過硫酸鈉去除銅面氧化物的微蝕刻廢液 (濃度約 2~7%)，若能有效利用回收技術，進行資源回收，除了可以降低對環境的衝擊，也可以提昇產業的競爭力。故本研究乃以 PCB 廠顯影蝕刻剝墨線 (developing etching stripping, DES) 製程中之氯化銅蝕刻廢液為原料，配合 TX-100/正己醇/環己烷混合溶液，經 NaBH_4

還原銅離子，再經靜置、油水分離及烘乾等絕氧程序而製得，反應製備成為高附加價值之奈米銅粉，深具資源再生及回收的經濟價值；並進一步以 FE-SEM、XRPD 及 TEM 分析奈米銅粉之表面結構、粒徑分布及結晶特性。此外，亦使用同步輻射之 X 光吸收光譜 (XAS) 分析包括延伸性 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜及 X 光吸收邊緣結構 (XANES) 光譜，來瞭解合成過程中銅原子與周圍的氧原子鍵結情形及配位狀態。並利用具有高傳熱性之奈米銅粉，進行添加奈米銅微粒所形成之奈米流體 (nanofluid) 提升熱傳之測試實驗，以利後續應用於工廠熱交換器之有效提升熱傳效率，達到政府節能減碳 2050 淨零碳排之終極目標。

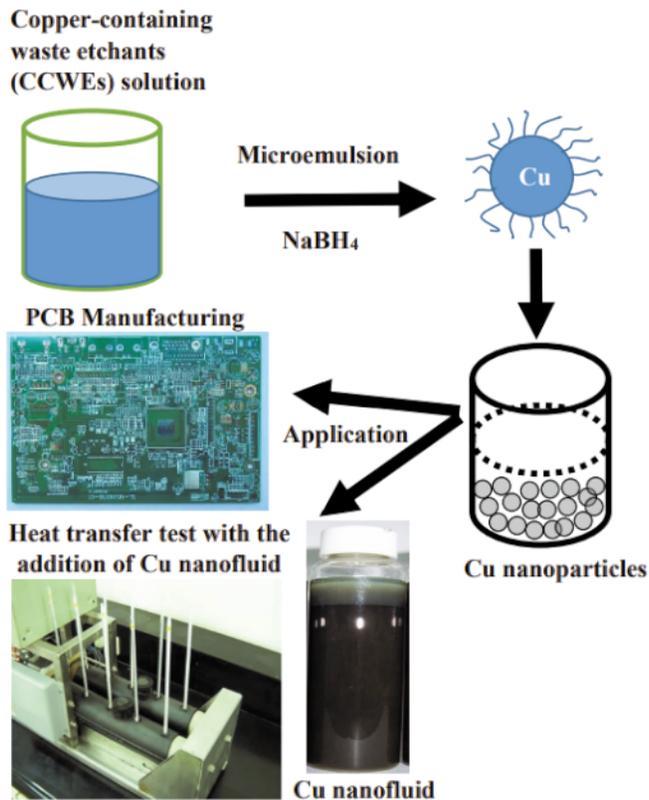


圖 1 PCB 含銅廢刻液轉化成奈米銅微粒回收示意圖 (自行繪製；製程流程細節請參見上述說明)

二、文獻回顧

2.1 背景與目的

隨著電子電氣行業的快速發展，對 PCB 的需求空前高漲。在 PCB 的製造過程中，電路板是大多數電氣和電子設備中的常見組件，PCB 的機械支撐是絕緣板，通常由環氧樹脂和玻璃纖維製成 (黃進華，2000；印刷電路板業資源化應用技術手冊，2002)。無論是在電路板 1 個表面上，在 2 個表面上，甚至是多層圖案中，都有一層薄薄的銅箔覆蓋著彩色阻焊層，用於絕緣銅跡線。電路的導電路徑由銅製成，用於連接焊接在 PCB 上的電子元件。PCB 可以視為電子設備的大腦，並且與電子設備的所有其他組件一樣，PCB 在其使用壽命結束時需要進行適當的管理 (楊智雄，1990；尤甘珍，2003；蔡玉書，2017；Rocchetti, 2017)。

2.1 印刷電路板

1.PCB 製程

PCB 是通過一種製造技術將抗蝕劑塗在銅箔上，然後將銅箔粘合到基板上，不需要的銅被蝕刻掉，抗蝕劑被去除，邊緣觸點鍍鎳/金，最後在板上印上“阻焊膜”和機械加工、電鍍和蝕刻行業都使用水進行冷卻、潤滑和化學處理會產生廢水。在化學階段之後，用清水清洗電路板以防止化學浴的交叉污染，沖洗水被有機物、銅、鉻、鎘和氟化物等污染，化學處理和漂洗產生的廢水在排放到工業廢水處理廠之前進行處理，處理過程涉及用於金屬和化學需氧量去除的常規物理化學技術，產生含金屬污泥 (潘金平，2001；蔡淑芬，2002)。除廢水外該設施產生的廢氨蝕刻劑溶液、乾膜顯影劑、抗蝕劑剝離等，典型的 PCB 製造技術如圖 2 材料製備 (materials preparation) 後，將銅箔 (copper foil)、玻璃纖維 (glass fiber) 和聚合物樹脂 (polymer resin) 壓縮成 PCB 在表面處理和塗層 (copper clad plate) 技術之前，這些中間產品通過銅板、內部電路形成 (inner circuit formation)、多層 PC 製造 (multilayer PCB manufacturing) 和外部圖案形成 (outer pattern formation) 技術進行處理，以將銅電路塗覆到 PCB 上 (surface treatment/coating)，PCB 產品 (PCB production) 在輪廓加工 (outline process) 後最終製

造出來，剩下之廢蝕刻液儲存後進行回收處理 (waste etchants disposal for storage) (楊智雄，1990；潘金平，2001；蔡淑芬，2002；尤甘珍，2003；蔡玉書，2017)。

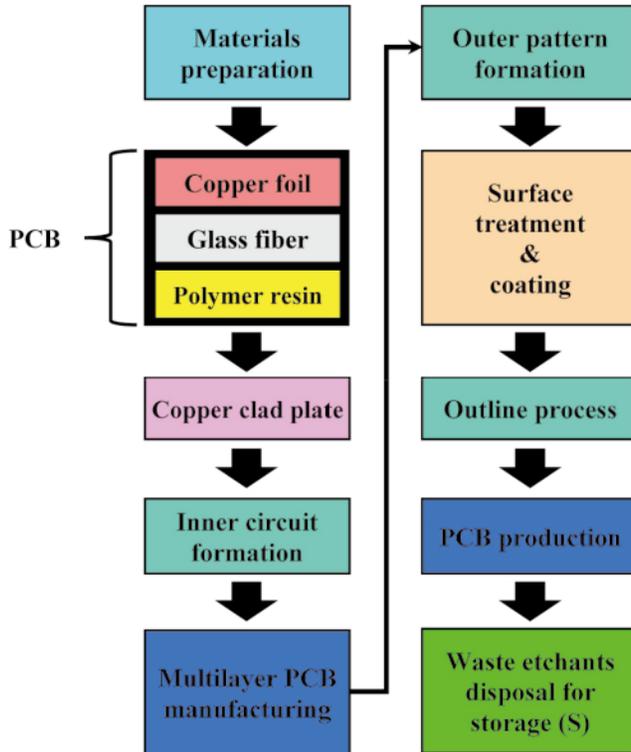


圖 2 台灣傳統典型印刷電路板產業製造程序之流程說明 (Mdllovu, 2018；自行繪製；製程流程細節請參見上述說明)

2. 污染來源

電路板製程一般可區分為乾式製程 (dry process) 及濕式製程 (wet process)，以典型多層板製程而言，乾式製程包含裁板、疊板層壓等。乾式製程所產生的污染物主要為空氣污染物及固體廢棄物。濕式製程包含剝錫鉛、前處理刷磨、防焊綠漆顯像等。各濕式製程所產之污染物包括廢水、廢氣及廢棄物 3 類。在廢水方面，由於各濕式製程單元在生產過程使用各類化學原料，因此在生產操作過程中會間歇或連續性的排出

各類無機性或有機性之高濃度廢棄槽液及低濃度清洗廢水。在廢氣方面，濕式製程之主要空氣污染源及污染物包括：製程酸性或鹼性槽液成份揮發逸散所排出之酸鹼廢氣，其中以硫酸、硝酸、鹽酸及氨氣等酸鹼煙霧為主（江德馨，1988；林均輝，1988；林介文，1999；曾繁信，2009；林業峻，2010；侯柄玄，2011）。

3. 污染物特性

印刷電路板製程廢水、廢液的污染特性隨產品層次的提昇而趨於複雜，並且與其製程使用材料有直接的關係，各類型電路板製程單元使用物料及定期排棄槽液污染特性以及典型電路板製造業原廢水污染濃度，單面板工廠排放廢水有 pH、COD 及銅離子 (Cu^{2+}) 等污染物，雙面板及多層板工廠則有 pH、COD、銅離子 (Cu^{2+})、鉛離子 (Pb^{2+})、鎳離子 (Ni^{2+})、六價鉻 (Cr^{6+}) 及氟化物 (F^-) 等污染物。廠內部份高濃度廢棄槽液由於特性屬於強酸性或強鹼性，且廢液中含有高濃度的重金屬成份或含有高量之 COD 污染成份，產業界大部將之歸納為廢棄物進行處理處置，其中有部份高濃度廢液如蝕刻廢液、剝掛架廢液等，由於銅含量極高，其回收價值，國內早已成立多家廢液回收處理工廠，專門進行此等廢液之回收處理工作及實現循環經濟的永續經營目標（江德馨，1988；林均輝，1988；黃光昭，1992；張良濤，1994；曾立鑫，1998；林忠舜，2004；鄭瑞慶，2005；曾繁信，2009；侯柄玄，2011；李建志，2018；王韋傑，2019；洪嘉澤，2019）。

2.3 酸性蝕刻液簡介

在酸性蝕刻液中，氯化銅及氯化鐵仍有在使用，只是在蝕刻時，其要求的蝕刻品質不高，業者較少評估其價值，事實上僅使用單純的氯化銅、氯化鐵配方，不但效果不佳，而且在蝕刻成本上也較高。以成本及品質的觀點上，酸性蝕刻液配方，理應值得研究；國外在這方面的研究，有改良蝕刻因子者、增進蝕刻速率、提高蝕銅容量等；當然所有商品都須依市場導向，國內欲發展酸性蝕刻液，甚至中性蝕銅液，都依賴 PCB 業者之需求來決定（江德馨，1988；林介文，1999；林忠舜，2004）。

氯化銅蝕刻液在 PCB 的製造過程中，酸性氯化銅通常用於蝕刻電路板上不需要的銅，產生大量含銅酸性蝕刻廢水（Guo, 2022），由於酸性氯化銅 (CuCl_2) 溶液具有蝕

刻速率高、溶解銅容量高、操作可控性好等優點，是 PCB 行業的主導蝕刻劑當使用酸性 CuCl_2 蝕刻劑去除暴露的銅以創建所需的電路圖案時，會發生比例化，如方程式 $\text{Cu(II)Cl}_2 + \text{Cu(0)} \rightarrow 2\text{Cu(I)Cl}$ 所示。在該反應中，負責蝕刻的銅離子 (Cu(II)) 被消耗，生成亞銅離子 (Cu(I))。隨著溶解的 Cu(I) 在 CuCl_2 蝕刻劑中的積累，蝕刻表面會形成一層難溶的鈍化 CuCl 膜，蝕刻速率會急劇下降。因此，開發有效的去除 Cu(I) 的技術對於回收用過的 CuCl_2 蝕刻劑相當重要 (Chang, 2018)。

2.4 重金屬蝕刻廢液回收技術

在對電子廢物進行預處理後，需要進一步處理以獲得純金屬部分。目前技術在電子廢物的金屬的拆卸和分離後，已經採用各種冶金技術以及其他新穎技術，描述從廢印刷電路板 (waste printed circuit board, WPCB) 電子廢棄物中提取金屬的不同方法 (Kumari, 2022)。

1. 物理分離技術 (physical separation)

物理分離技術無須添加其他化學品，是種無污染的分離方法。利用顆粒的物理性質之間的不同如密度、磁性和疏水性等的差異，可以使用純物理方法清潔、高效地分離 WPCB 中的貴金屬 (Han, 2019)。由於金屬和非金屬成分之間的電導率存在顯著差異，WPCB 中的有機和無機物質可以通過電渦流分離進行分離，使用重力濃縮技術可以充分實現 WPCB 中金屬的重力回收。重力場分離器的形式有空氣分級機、振動氣固流化床和增強型重力集中器等 (Zhu, 2020)。

2. 火法冶金技術 (bath smelting)

火法冶金處理是具有代表性的回收方法之一，如圖 3 所示。火法冶金是一種傳統的、簡單有效的處理方法，它可以實現廢印刷電路板和能量回收。由於技術層次簡單，運營操作成本低廉，將 WPCB 研磨 (grinder) 後被送入高溫流體化床燃燒器 (fluidized incinerator) 及熔煉爐 (refining furnace)。熔煉爐的溫度通常設置在 $1,000^\circ\text{C}$ 以上，以減少戴奧辛的排放，並能回收最終金屬產物 (Wang, 2017)。另外，火法冶金回收製程中需要魯式鼓風機 (roots blower) 提供空氣及運送粉煤 (coal powder)。最後廢氣 (flue gas)/ 煙霧 (smoke) 經過冷卻 (cooling) 及污染防制設備 (air pollution control device,

APCD)，包括兩道廢熱回收加熱器 (waste heat boiler)、袋式集塵器 (bag house)、鹼液吸收塔 (alkaline adsorption tower)、活性炭吸附塔 (activated carbon adsorption tower) 處理後，將尾氣 (flue gas) 排放。

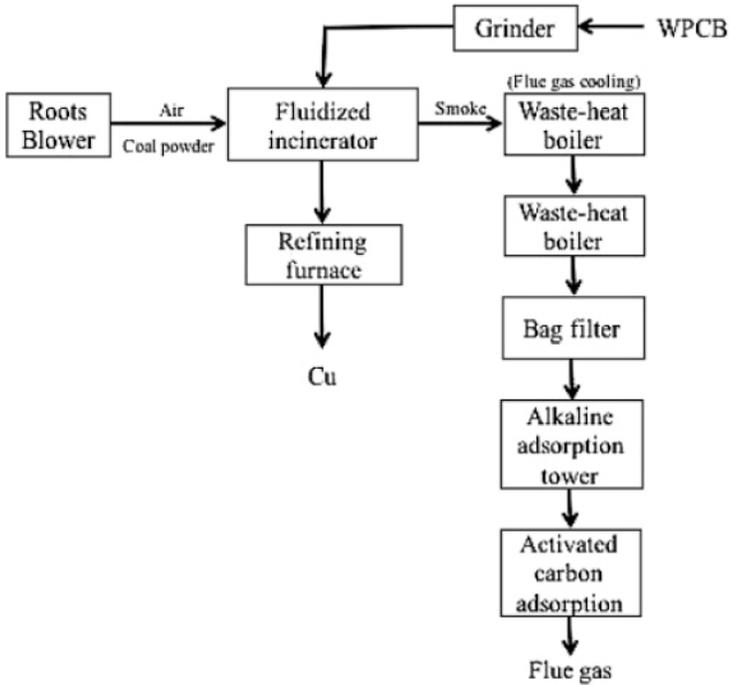


圖 3 印刷電路板廢棄物之火法冶金回收技術 (Li, 2018；流程細節請參見上述說明)

3. 濕法冶金技術 (hydrometallurgical method)

濕法冶金是用於從電子廢棄物中回收金屬的最常規技術，廢印刷電路板的濕法冶金回收過程可分為預處理 (pretreatment)、金屬 / 塑膠的完全 / 選擇性浸出 (leaching)、金屬從廢水 / 母液之浸出液 (waste water/mother solution) 中的提純 (purification) 和金屬作為最終產品 (products (metals/alloys/metal salts)) 的回收 (recovery)，如圖 4 所示 (Cui, 2016；Li, 2018)。

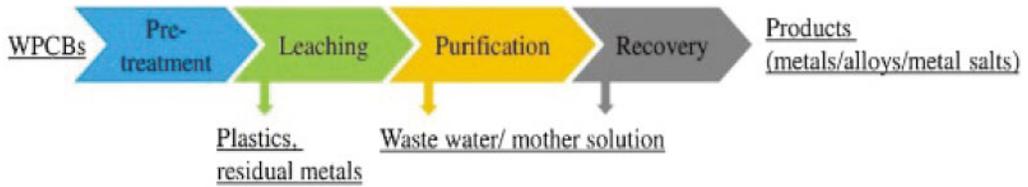


圖 4 印刷電路板廢棄物之濕法冶金回收技術。(Bui, 2021；流程細節請參見上述說明)

濕法冶金提取銅的方法可分為：(1) 強無機酸浸出，包括 HCl、 H_2SO_4 和 HNO_3 ；(2) 氨-銨；(3) EDTA (乙二胺四乙酸)；(4) 離子液體 (ionic liquid)；(5) 超臨界浸出法 (Li, 2018)。由於所用試劑的腐蝕性和揮發性，特別是在高溫下，無機酸和氨-銨浸出具有相當大工作人員的工安問題 (Li, 2020)。

4. 綜合金屬回收技術

已採用 2 種或多種金屬回收技術 (混合技術) 的組合來有效地從電子廢物 (e-wastes) 中提取金屬。已經開發幾種集成的金屬提取 / 回收技術，如超音波聲輔助酸浸法 (Zhang, 2017)、火法冶金和濕法冶金技術 (Bui, 2021)、使用熱解 (pyrolysis) 和超音波 (supersonic) 處理技術從電子廢物中回收金屬的綜合方法 (Vaskelis, 1998;Jadhao, 2020)，經由綜合不同技術處理，進而得出最有效率且環保無毒的新回收技術，將會是未來發展的重要趨勢。

2.5 微乳液和電滲透從廢蝕刻劑中回收重金屬的比較

如表 1 所示這 2 項技術是根據成本、運行、能耗、安全和量產等幾個項目進行評估，可以看出微乳液更適合重金屬回收，借助微乳液技術，在大氣條件下使用合適的表面活性劑和助表面活性劑，可以將重金屬陽離子在油相中分離成幾個直徑很小的奈米微粒。重金屬陽離子向電場方向移動，形成高濃度溶液進行循環利用，在電滲透過程中，離子交換膜容易結垢。與微乳液相比，電滲透回收重金屬的成本和能耗相對較高，此外操作人員的操作可行性較低可能會導致不安全並降低批量生產能力。用於產生電場的高電壓和高電流在現場對操作員是危險的，此外通過電滲透回收的重金屬的

理化性質複雜且不穩定，需要優化操作條件，例如 pH 值、電壓 / 電流強度和離子交換膜更換。

表 1 微乳液和電滲析技術用於重金屬回收之比較 (自行整理)

項目	微乳液	電滲透
花費	中等	高
操作	簡單	困難
能耗	低	高
安全	高	中等
產量	高	中等

三、實驗方法及設備

本研究乃以高濃度氯化銅及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅粉之合成方法、流程及項目，分別說明如下 (如圖 5)：

3.1 奈米銅粉合成方法及實驗流程

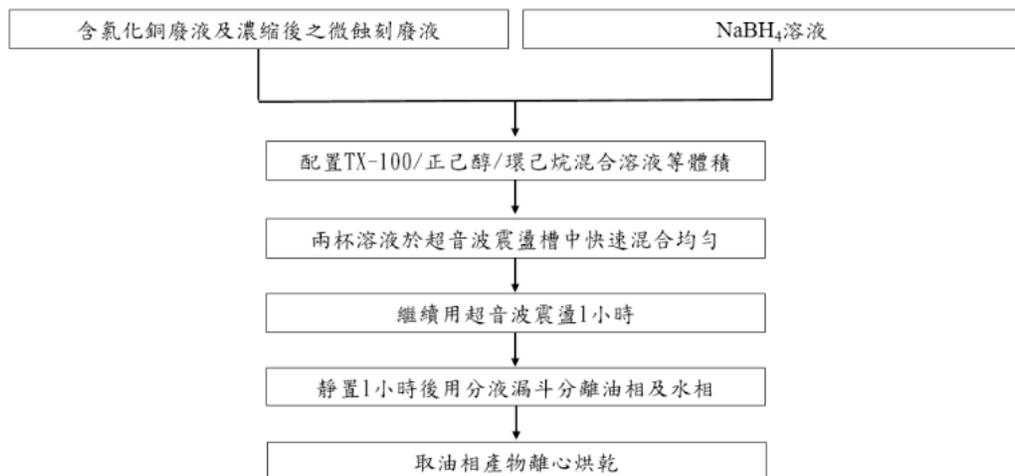


圖 5 水 / 油相微乳化法應用於回收含氯化銅廢液及濃縮後之微蝕刻廢液實驗流程

3.2 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導實驗

二階合成製作方法中為達到穩定、持久的懸浮、低團聚現象及不具化學變化等特性，其有效解決方法有下列 3 點：(1) 改變懸浮顆粒的酸鹼值；(2) 用表面催化劑 / 分散劑 (如 thiol, oleic acid or laurate salts)；(3) 使用超音波震盪。奈米熱流實驗中所運用的奈米流體，為本研究以二階合成的方式將自行合成的奈米銅微粒分散在純水中所得到的，分散的方法選用上述第 (2) 及第 (3) 項合併使用，而分散劑則是在純水中加入月桂酸鹽類 (選用的鹽類為月桂酸鈉)。然而在配製奈米銅水溶液的過程中，發現經過酒精清洗過的奈米銅微粒分散在水中時僅能懸浮大約 2 h 左右，懸浮時間並不能符合後續實驗的要求。

在經過多次的實驗後可知一項重要結論，即為此經過反覆的測試發現把合成奈米銅微粒步驟中，分液漏斗所分離的油相直接加入純水中，跳過酒精清洗的動作，然後加入相對於奈米銅微粒 9 wt% 的月桂酸鈉經過 10 min 的超音波震盪之後靜置可維持懸浮狀態達 7 h 以上，已經可以滿足後續實驗所需要的懸浮時間。



圖 6 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導實驗之裝置設備

3.3 分析儀器及鑑定方法

1. 同步輻射吸收光譜 (XANES 及 EXAFS)

同步輻射之 X 光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 分析包括延伸性

X 光吸收精細結構 (EXAFS) 光譜及 X 光吸收邊緣結構 (XANES) 光譜，其能提供短距離內銅鐵原子周圍的鍵結情形 (bonding distance) 及配位狀態 (coordination number)，可彌補 XRD 不足之處。可利用 EXAFS 研究銅原子精細結構及 XANES 分析探討各銅原子存在之氧化價數及種類。X 光吸收光譜在新竹國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 設置及量測。其中 NSRRC 儲存環的能量為 1.5 GeV，電子束的電流大小介於 100~200 mA，銅原子的 K 吸收邊緣為 8,979 eV。實驗步驟包括：a. 將奈米銅粉淨化、乾燥、磨細及過篩 (300 mesh)；b. 將奈米銅粉裝填入樣品槽中、壓平及上膠帶；c. 將奈米銅粉表面與入射 X 光呈 45°，而偵測器窗口的法向量與入射光方向呈 90°；打開光柵欄進行掃描，收集數據。EXAFS 數據分析使用軟體為 UWXAFS 3.0 及 FEFFIT 8.0，分析步驟包括：a. 吸收邊緣的背景扣除；b. EXAFS 區域內平滑背景扣除；c. 正規化處理 (normalization)；d. 將能量座標轉換至 k- 空間並進行 k^n 之加權運算；e. 傅立葉變換 (FT)；f. 曲線適配 - 結構參數的計算。

2. 場發掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM/EDS)

場發掃描式電子顯微鏡是用來分析奈米銅粉表面與元素鑑定。場發掃描式電子顯微鏡是一高性能的表面與材料分析利器。掃描式電子顯微鏡之廠牌型號為 (Hitachi, S-4700, Type II FE-SEM)，放大倍率為 1,000~100,000。

3. X 光繞射儀 (XRPD)

X 光線繞射分析可測定奈米銅粉排列結構及結晶構造，奈米銅粉以 XRPD 作晶體之結構分析後，所得到的繞射圖形與美國材料學會 (ASTM) 之 XRPD 標準圖譜比對，鑑定晶體的種類與構造。X 光繞射儀之機型：MAC Science, MXP18；掃描速度：4. / min； 2θ ：20°~80°；能量：20 kV；吸收強度：10,000。

4 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡 (TEM)，用此儀器可觀察奈米銅粉粒徑大小分布及構形。穿透式電子顯微鏡之廠牌型號為 Hitachi, H-7500，放大倍率為 10,000~700,000。

四、結果與討論

4.1 利用微乳化法製備奈米銅微粒

本實驗使用印刷電路業中之酸性蝕刻液以微乳化法的方式進行實驗，實驗最主要的目的為製備成為奈米銅微粒，並對於所生成之奈米銅微粉進行儀器的測試。本研究利用微乳化法並使用硼氫化鈉當還原劑合成奈米銅微粒 (Qi, 1997)。

4.2 蝕刻液中重金屬含量

本研究是使用由某廠所提供之酸性氯化銅蝕刻廢液 (CCWE)，蝕刻液中主要成份為氯化銅 (CuCl_2) 及鹽酸 (HCl) 於水中稀釋而成，為使用同一批次之蝕刻廢液。對氯化銅蝕刻液初步之金屬離子含量測試，先以去離子水各將蝕刻液各別稀釋成 10 及 20% 後，以 $0.2 \mu\text{m}$ 濾紙過濾後經由 ICP/AES 量測廢液中重金屬含量如表 2 所示。因稀釋比例不同，其中 Cu 離子各 87.98 及 88.97%，而 Na 占 11.41 及 10.53% 含量略高外，尚含有 Zn 占 0.55 及 0.45%，以及鉛及其他微量金屬，可能對後續所合成出奈米銅微粒在應用上造成困擾，但分析結果可瞭解在蝕刻液中銅的含量極高，且含有少量之 Zn、Pb 等重金屬。此外，在印刷電路板業中氯化銅蝕刻液屬於高含銅量之廢液，如能先將氯化銅蝕刻廢液以分流方式進行處理，不但能減少污泥使用量，更能製備成為奈米銅粉末以利於回收再利用，增加其附加價值，達到廢棄物循環經濟之目標。

表 2 氯化銅蝕刻液中重金屬元素百分比

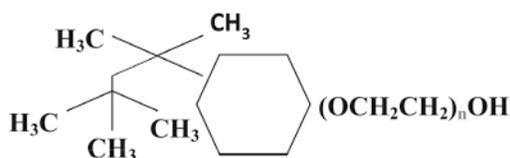
重金屬成分	Test 1(%)	Test 2(%)
Cu	87.98	88.97
Na	11.41	10.53
Zn	0.55	0.45
Pb	0.04	0.03
Cd	0.01	0.01
Fe	< 0.01	< 0.01
Cr	< 0.01	< 0.01
Ni	< 0.01	< 0.01

4.3 比較 CCWEs 和製備的銅奈米微粒中重金屬的組成

通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如通過 ICP-OES 和 AA 測量的重金屬含量如表 3 所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的 $n=9.5$ ，比其他 n 值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用 CuCl_2 前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用 $n=$ 進行分析 9.5 和 $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種 n 值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中 $n=9-10$ 的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中 $n=9.5$ 的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用 $n=9-10$ 的間歇性表面活性劑 Triton X-100。所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的 $n=9.5$ ，比其他 n 值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用 CuCl_2 前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用 $n=$ 進行分析 9.5 和 $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種 n 值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中 $n=9-10$ 的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中 $n=9.5$ 的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用 $n=9-10$ 的間歇性表面活性劑 Triton X-100。所示，而廢銅蝕刻劑由幾種元素組成，例如 Cu、Na、Zn、Pb、Cd、Fe、Cr 和 Ni，銅占比最高，約為 88.48 wt.%。圖 7 顯示用作表面活性劑的 Triton X-100 的分子結構，由於 Triton X-100 具有適當的 $n=9.5$ ，比其他 n 值效率更高，圖 8(a) 和 (b) 使用 CuCl_2 前驅物，界面活性劑 Triton X-100 使用 $n=$ 進行分析 9.5 和 $n=9-10$ ，分別可以看出，使用兩種 n 值 Triton X-100 作為表面活性劑製備的奈米微粒分散良好，粒徑可以達到 30~50nm。然而與使用圖 8 (a) 中 $n=9-10$ 的 Triton X-100 製備的奈米微粒相比，(a) 中 $n=9.5$ 的特定 Triton X-100 製備的微粒顯示出明顯的奈米晶格和顆粒狀表面形態圖 8(b) 基於成本較低的優勢，本研究選擇使用 $n=9-10$ 的間歇性表面活性劑 Triton X-100。

表 3 CCWEs 和製備的銅奈米粒子中重金屬的組成比較

重金屬	蝕刻劑 (wt.%)	製程銅奈米微粒重量 (wt.%)
銅	88.48	>99.90
鈉	10.97	N.D.
鋅	0.50	0.08
鉛	0.04	N.D.
鎘	0.01	N.D.
鐵	N.D.	N.D.
鉻	N.D.	N.D.
鎳	N.D.	N.D.



Triton X-100 $p\text{-tert-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$
(Alkylaryl polyether alcohol)

圖 7 Triton X-100 $p\text{-tert-C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ (alkylaryl polyether alcohol) 之分子結構

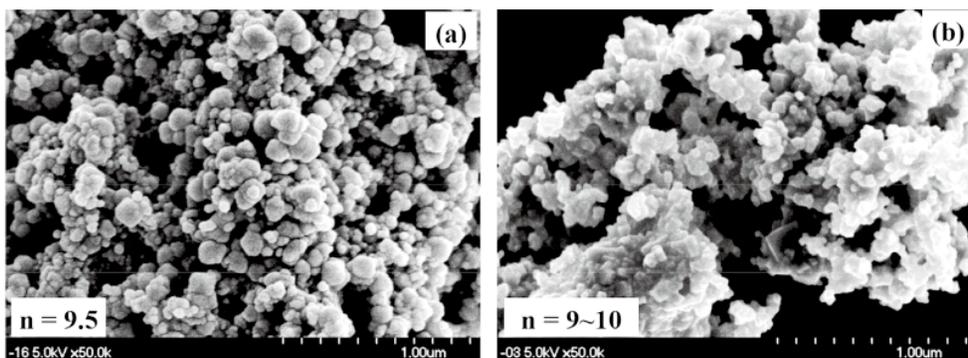


圖 8 由 CuCl_2 廢蝕刻液及 Triton X-100 界面活性劑 (a) $n = 9.5$ 及 (b) $n = 9.0\text{--}10.0$ 所合成奈米銅微粒之 FE-SEM 分析

4.4 奈米銅微粒表面特性及結構分析

1. 由 CuCl_2 前驅物合成的奈米銅微粒的 FE-SEM 表面分析

由 CuCl_2 前驅物合成的奈米銅微粒，將使用酒精作為清洗劑去除表面活性劑，如圖 9(a-d) 所示。僅洗滌 1 次的銅奈米微粒仍被表面活性劑覆蓋並且有些聚集。經過 3 次洗滌後，顯然與洗滌 1 次相比，奈米顆粒表面的表面活性劑塗層略有改善。另外將奈米微粒洗滌 5 到 9 次表明形態有顯著改善，奈米粒子變得相對更清潔且分散良好，最後洗滌至 13 次產生聚集微粒，因此選擇洗滌 5 次的奈米顆粒作為所有後續實驗分析的基準。同樣 FE-SEM 和 TEM 形態或粒徑分佈由商業 CuCl_2 合成的銅奈米顆粒 (圖 10(a) 和 10(b)) 和 CCWEs (圖 10(c) 和 10(d)) 分別，形成的銅奈米微粒主要由直徑為 20~50 nm 的球形奈米微粒組成。另外，TEM 分析也證實奈米顆粒分散良好。相較之下由 CuCl_2 合成與由 CCWE 合成的奈米顆粒相比表現出更多的超細顆粒。所有的顆粒都是由 CuCl_2 製備的奈米級和 CCWE。為了徹底檢查合成銅奈米微粒中銅物種的性質，對奈米銅粉的 XRPD 圖案進行測量和研究。圖 10(e) 所示的 XRPD 圖表明，由 CCWEs 合成的銅奈米微粒主要由金屬 Cu 和 Cu_2O 組成對於 Cu, $\theta = 36.4^\circ$ 、 35.9° 、 60.8° 和 61.1° 的衍射峰分別位於 (111) 和 (220) 面這些結果與文獻中 $2\theta = 36.8^\circ$ 和 61.8° 的結果一致。類似地，(111) 和 (220) 面的 Cu 衍射峰在 $2\theta =$ 本研究中的 41.7° 、 74.1° 和 73.1° ，獲得的結果與文獻從 CuCl_2 形成 Cu_2O 並證明從 CuCl_2 形成 Cu_2O ，特別是由 CCWEs 和 CuCl_2 製備的銅奈米微粒的晶體結構 (圖 9(e)) 也與純銅粉的晶體結構 (圖 9(f))。由於銅奈米顆粒在與大氣中的氧氣接觸時容易氧化，因此在此製備的銅奈米顆粒中存在氧氣，就純銅粉而言，其理化性質穩定，保持金屬銅狀態。此 XRD 和 FE-SEM/TEM 分析顯示，由 CCWEs 和 CuCl_2 製備的銅奈米微粒的粒徑小於商業銅粉的粒徑。

FE-SEM 分析用於 pH 值對於 CCWEs 合成的銅奈米微粒形態的影響，結果通過將 pH 值調節為 2、3.5 和 5 合成的銅奈米微粒的尺寸分佈分別約為 50~200、30~50 和 20~30 nm，在 pH=3.5 下形成的銅奈米微粒分散良好，直徑範圍為 30~50 nm。當 pH 值從 2 增加 3.5 時，可以看出銅奈米微粒的直徑從 50~200 nm 減小到 30~50 nm。此由於顆粒聚集的減少，粒徑減小到 20~30 nm，而 pH 值增加到 5。圖 11(b)、(d) 和 (f)

的 TEM 觀察結果與之前的一致結果，pH 值是影響奈米顆粒大小和穩定性的重要因素。

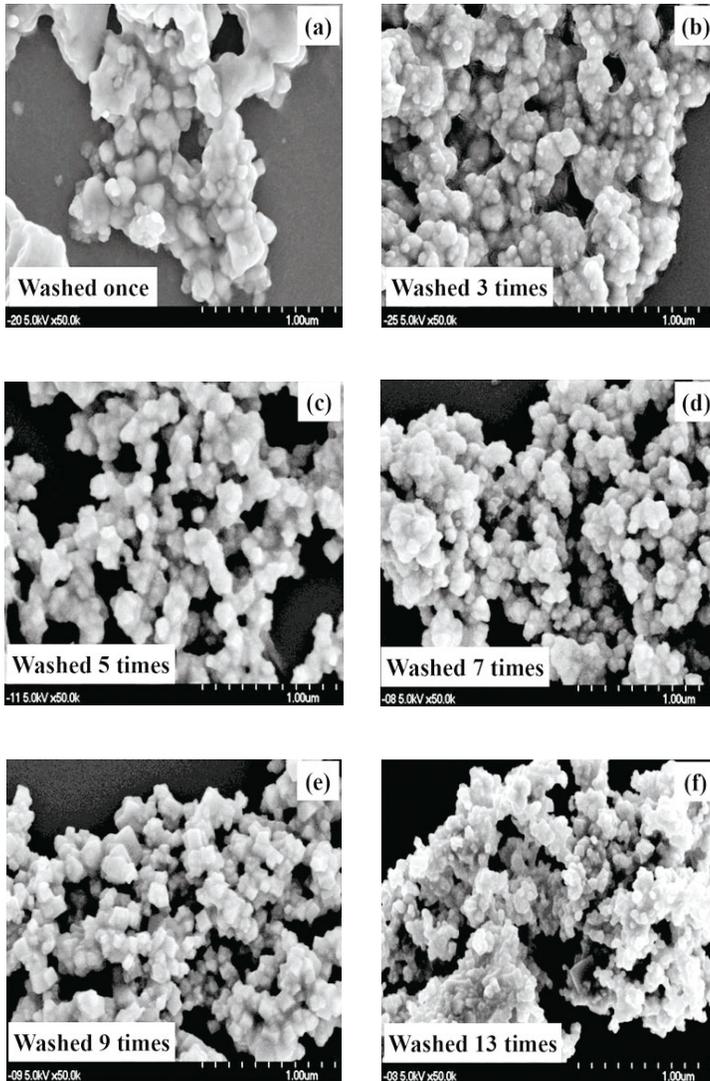


圖 9 由 CuCl_2 前驅物及 Triton X-100 界面活性劑所合成奈米銅微粒在乙醇清洗 (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 9, 及 (f) 13 次之 FE-SEM 分析

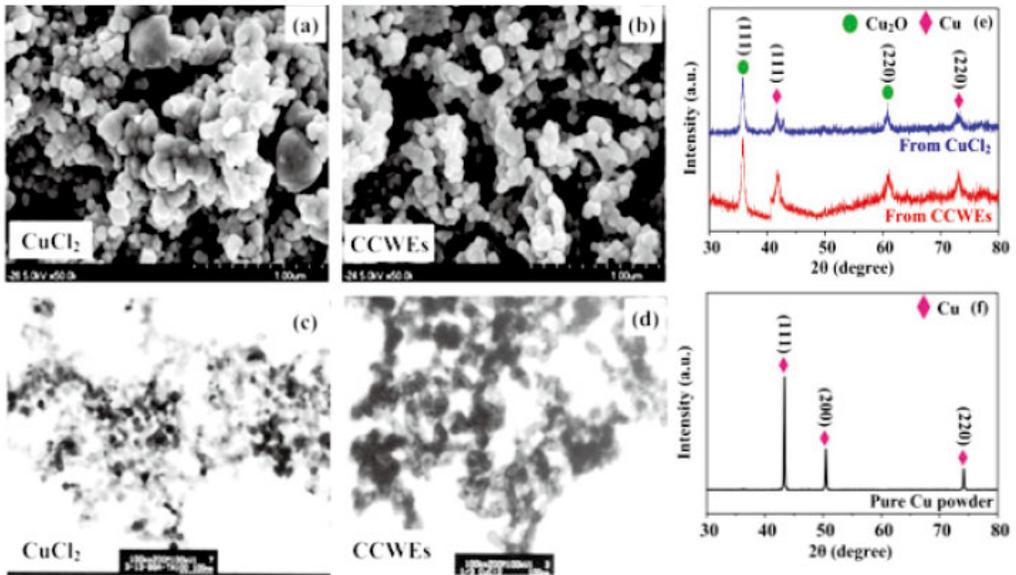


圖 10 由 CuCl_2 化學品溶液及廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 (a)–(b) FE-SEM、(c)–(d) TEM 及 (e) XRPD 分析；(f) 市售純銅微粒之 XRPD 分析及比較

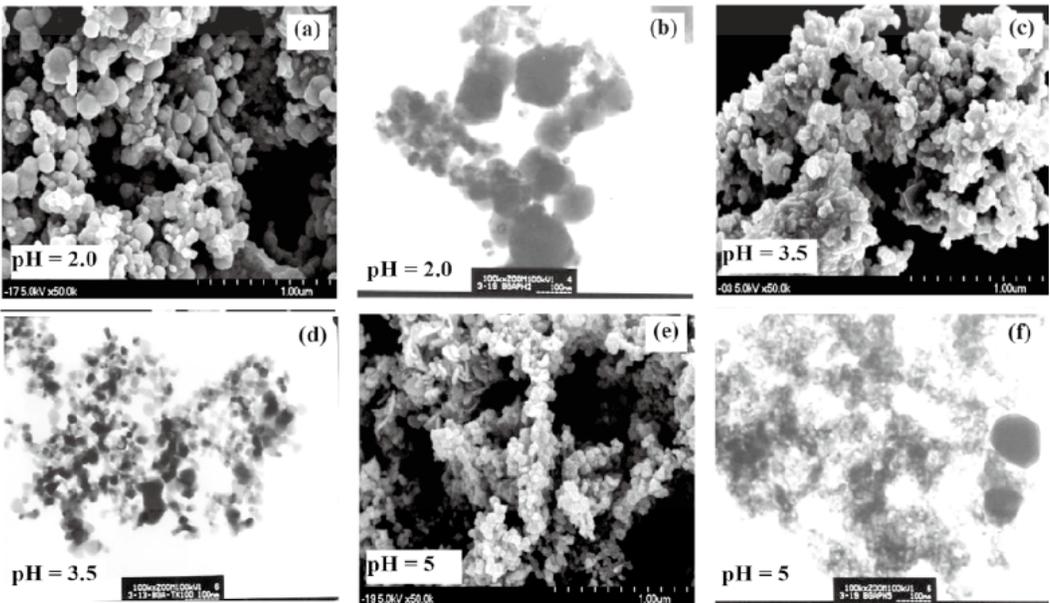


圖 11 由 CuCl_2 廢蝕刻液及 Triton X-100 界面活性劑在 pH = 2.0、3.5 及 5.0 所合成的奈米銅微粒之 (a)–(d) FE-SEM 及 (e)–(f) TEM 分析

2. 奈米銅微粒之 XANES 光譜分析

XANES 光譜可以說明 Cu 金屬中心原子的吸收能與其氧化態相關，原則上 Cu 的第一個吸收峰 (K-edge = 8,979.0 eV) 隨著其更高的氧化態向更高的吸收能量值移動。因此根據 Cu 的氧化態，Cu 物種的吸收能順序為金屬銅、Cu(I) 和 Cu(II)，同樣圖 12 表示 2 個樣品 (商業 CuCl₂ 和 CCWEs) 和 3 個銅標準 (金屬銅、Cu₂O 和 CuO) 可以觀察到金屬銅的吸收能量最低 (8,979.0 eV)，Cu(I) 和 Cu(II) 的吸收能分別為 8,980.9 和 8,983.4 eV，可以確定以純 CuCl₂ 化學品溶液和 CCWEs 合成的銅奈米微粒的組成主要為 Cu(I) 和少量金屬銅，使用 EXAFS 光譜研究銅奈米微粒形成過程中銅奈米微粒的共價結構，銅奈米微粒是在合成過程中通過有限氧化劑 (O₂) 在非離子 w/o 微乳液中使用強還原劑 NaBH₄ 在 T=298 K 和 1 atm 下形成的。圖 13(a) 和 13(b) 表明由 CuCl₂ 和 CCWEs 製備的銅奈米微粒的分子構型相似。2 種奈米顆粒中的銅原子很可能主要通過 Cu-O (第一層) 和 Cu-Cu (第二層) 鍵進行配位。

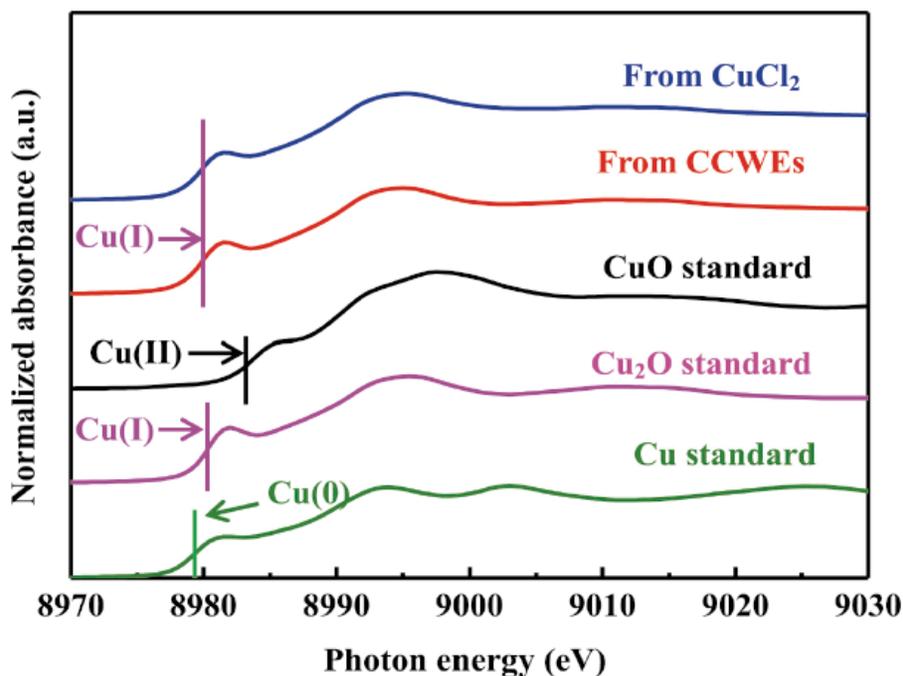


圖 12 由市售 CuCl₂ 所合成的奈米銅微粒之銅 XANES K-edge 分析

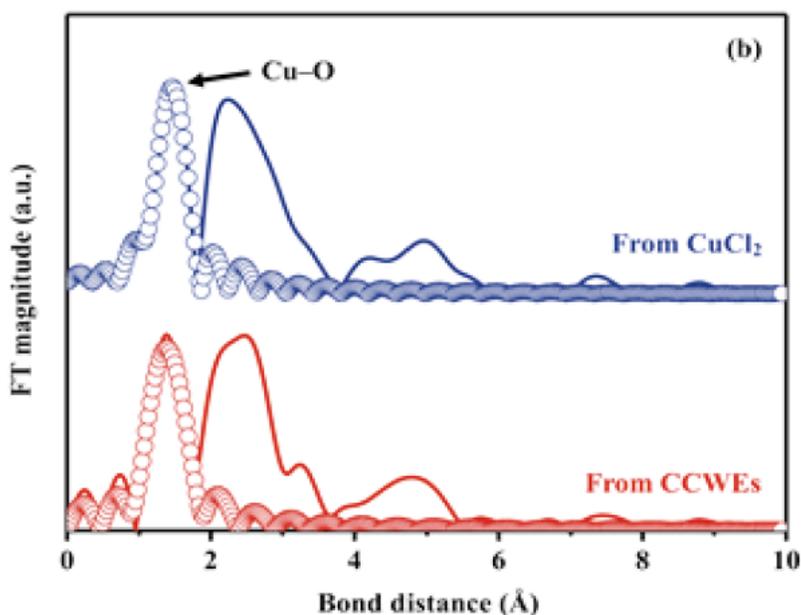


圖 13 由 CuCl_2 化學品溶液及廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 EXAFS Cu K-edge FT 圖譜 (a) Cu 及 (b) Cu_2O 標準品 (圓圈曲線是最好的擬合線)

4.5 銅奈米微粒在奈米流體熱傳導中之應用

實驗中在 $\text{pH}=3.5$ 下，可以獲得的具有最佳尺寸的銅奈米微粒用於奈米流體應用，如圖 14 及圖 15。銅奈米微粒分散溶液 (0.1~0.5 wt.%) 在超音波震盪 10 min 後靜置 1、4、5 和 7 h 之沉澱現象 (圖 14(a)~(d))。銅含量與沈澱深度之間的相關性如圖 14(e) 所示，連續沉澱 0.3 wt.% 的銅奈米顆粒溶液，在 4、5 及 7 h 形成 8.0 和 9.0 mm 的沉澱深度。對於其他不同銅含量的溶液，其沉澱深度在 4 h 首先增加至 2.0~3.0 mm，然後在 5 h 時略有下降至 1.0~1.5 mm。最後在 7 h 後恢復到原來的 2.0~3.0 mm。圖 14(f) 中的 TEM 圖像分析觀察到銅奈米微粒在奈米流體中的分散，這顯示由 CuCl_2 合成的球形銅奈米微粒直徑為 65~90 nm 的溶液，顆粒的尺寸減小，並且在奈米流體中實現良好分散性。此結果表示可以通過添加不同的銅含量來調節銅奈米流體中的溫度和熱通量。圖 15(a)~(f) 表明 0.0~0.5 wt.% 的銅奈米微粒分別在 120、90、80、70、55 和 50 sec 後達到指定的最終溫度 90°C 。從此結果可以瞭解 0.4 和 0.5 wt.% 之銅奈米微粒

達到指定的最終溫度 (90° C) 所需的時間短於低重量百分比的銅奈米微粒所需的時間。由此可知，熱導率的提高會隨著溫度的增加而增加，且此快速增加的速率取決於奈米微粒的重量百分比 (徐健力，2002；林建中，2003；劉博滔等人，2004)。在圖 16(a) 中發現 0~0.5wt.% 的銅奈米微粒的升溫速率 (T/T0) 曲線清楚地說明，溫升和溫升比 (T/T0) 隨著添加的銅奈米微粒的重量百分比增加。該結果說明可以通過添加不同重量比例的銅奈米顆粒來調節導熱率。此外，將計算的傳熱係數轉換為方程式中所示的傅里葉傳熱定律 (Fick law)，添加 0.5 ~ 0.1wt.% 得到的重量比為 2.5。觀察到銅奈米微粒的重量百分比的增加相對於熱通量的速率增加 (即 $-\Delta q/\Delta t$ 的斜率更大)，如圖 16(b) 所示。

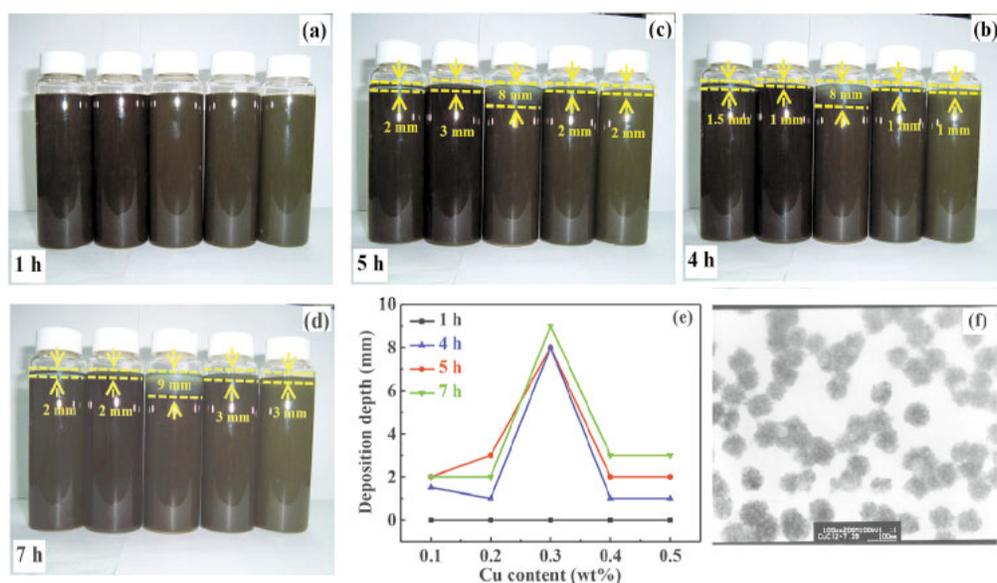


圖 14 奈米流體中添加不同奈米銅微粒 0.1~0.5 wt% (從左至右) 靜置 (a) 1、(b) 4、(c) 5 及 (d) 7 h 之外觀情形；(e) 靜置 1、4、5 及 7 h 之沉澱深度；(f) 由廢蝕刻液所合成奈米銅微粒之 TEM 分析

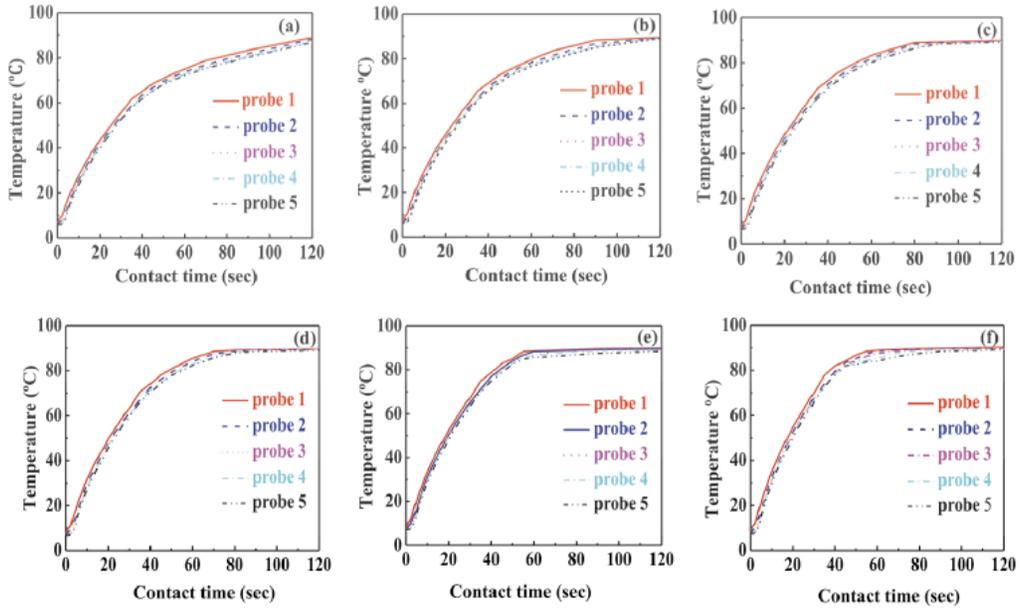


圖 15 添加不同重量比例之奈米銅微粒 (a) 0.0、(b) 0.1、(c) 0.2、(d) 0.3、(e) 0.4 及 (f) 0.5 wt% 之奈米流體溫度變化率 (X 軸為接觸時間，Y 軸為溫度 (°C))

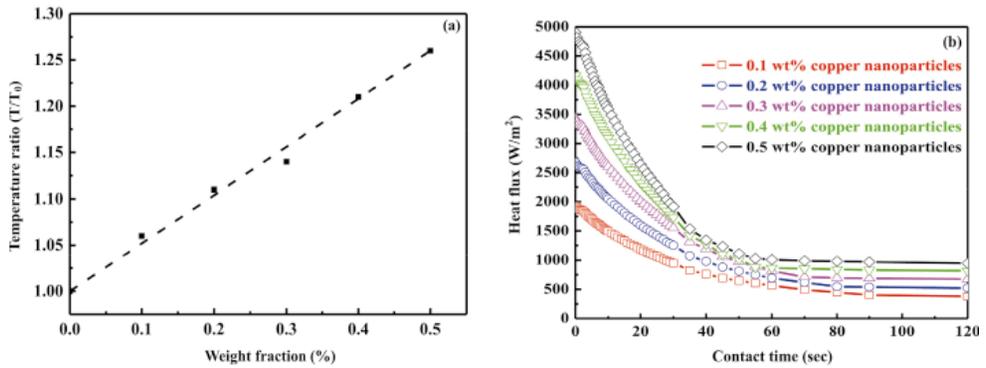


圖 16 奈米流體中添加不同重量比例奈米銅微粒 0.1~0.5 wt% 與 (a) 溫度變化率及 (b) 熱通量率之關聯圖

4.6 銅奈米微粒製備之工程放大的經濟成本評估

在本研究開發的產業技術的基礎上，設計銅奈米微粒的工程放大製程、經濟成本估算及基本設計概念（如圖 17 所示）。含 CuCl_2 廢蝕刻液的處理首先從 PCB 製造過程中收集並儲存在槽桶或是槽車中，作為銅奈米微粒生產的原料。後續再將 CuCl_2 廢蝕刻液輸送到回收槽中，通過微乳化程序回收奈米銅粉體。微乳化液的構造如圖 17 中 CuCl_2 廢蝕刻液回收槽下方所示。銅奈米微粒包覆有一層由表面活性劑 (Triton X-100) 和助表面活性劑 (正己醇) 組成的薄層，具有明顯的親水性和疏水端將奈米微粒分散於溶液中。2 種表面活性劑的疏水尾端錨定在銅奈米微粒的外層，另一親水尾部則以規則的環狀排列分散到水相中，圍繞著銅奈米微粒。如此，便可以有效地避免奈米微粒因凡德瓦力的吸引而聚集。更有趣的是氫的形成發生在使用還原劑 (NaBH_4)，將銅陽離子還原為金屬銅的過程中 ($2\text{Cu}^{2+} + \text{BH}_4^- + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Cu} + \text{B}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_2$)，這種產氫可以作為 H_2 產品進行收集和純化以供銷售。在收集金屬銅奈米微粒前，需要從液體混合物中分離和純化。這些在油相中分散良好的銅奈米微粒從混合溶液中分離出來，然後水相可以位於分離器 I 的底部排出。此外，油相中的銅奈米微粒能在分離器 II 中被提取和純化，最後再從分離器 II 的底部收集純化的銅奈米顆粒以供進一步後續實廠之產業應用 (鄭瑞慶，2005)。

4.7 評估合成溶液和 PCB 廢蝕刻液中銅奈米微粒的回收效率

在實驗上，以 100 kg h^{-1} 溶液的設計為基礎，評估重量計算如方程所示。對於 100 kg h^{-1} 的模擬合成溶液：

$$100 \text{ kgh}^{-1} \text{ 合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液} = [\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液之重量}] / [\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液之密度}] \\ = 100 \text{ kg h}^{-1} / 1.35 \text{ kg L}^{-1} = 74.07 \text{ Lh}^{-1}$$

$$\text{合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 在溶液中之重量} = 1.99 \text{ kgh}^{-1}; \text{ Cu 在合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液中之重量} = 0.94 \text{ kgh}^{-1}$$

$$\text{Cu 在合成 } \text{CuCl}_2 \text{ 溶液中之重量濃度} = 1:99 \text{ wt.}\%; \text{ 以 } 100 \text{ kg h}^{-1} \text{ 的 PCB 廢蝕刻液} \\ = 88.48 \text{ kg h}^{-1}.$$

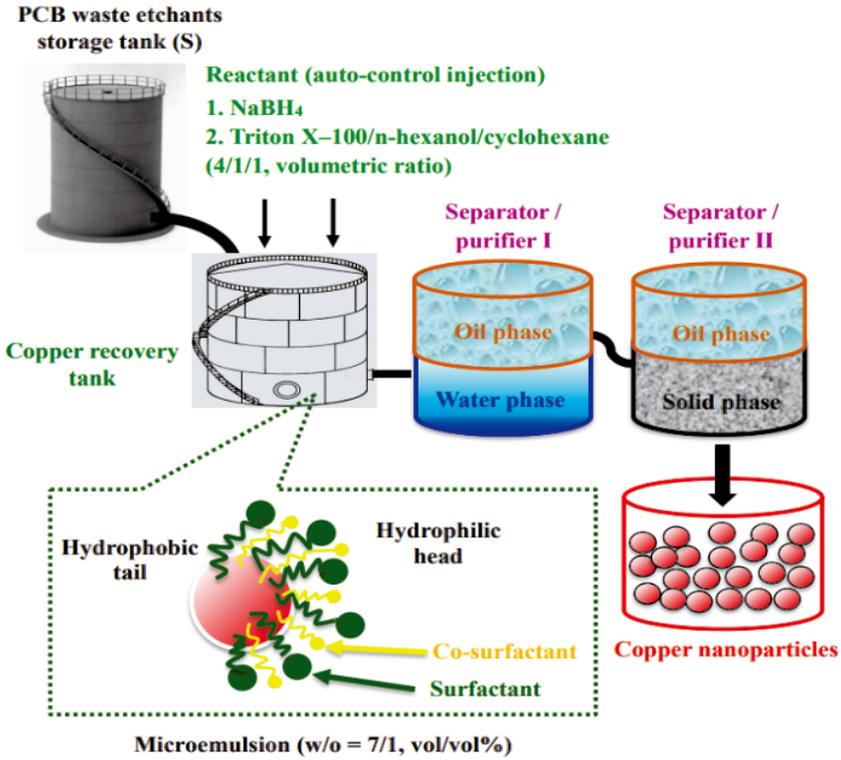


圖 17 由 PCB 實廠蝕刻製程中 CuCl_2 廢液及濃縮後之微蝕刻廢液利用微乳化法回收奈米銅微粒之回收製程概念說明

表 3 說明由模擬合成溶液和 CuCl_2 廢蝕刻液廢製備的銅奈米微粒的純度分為 99.92 wt% (>99.90 wt.%), 大多數鈉金屬離子溶解在液相中, 然後在 9 次洗滌後在微乳化作用期間從產品中除去。其他重金屬的比例也降低到不可檢測範圍 (<100 ppb)。因此, 模擬合成溶液和 CuCl_2 廢蝕刻液廢中的銅奈米微粒皆可以回收再利用, 故微乳化作用過程中銅奈米微粒的重量損失可以忽略不計。對於 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液廢, 銅陽離子的濃度為 88.48 wt.%, 適合作為通過微乳化作用徑, 有效回收銅奈米微粒作為奈米流體的原料。

本研究除了說明回收技術內容外, 亦根據最新的反應物和產品價格 (網路牌價), 對這種設計的銅生產技術的成本評估進行評估 (請參見表 4)。目前高純銅粒子和奈米

微粒的最新價格分別為 6,728 美元 / 噸和 50,000~60,000 / 噸，顯示從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液中，回收銅奈米顆粒是經濟而具有前瞻性的製程。此外，10-TPD 和 20-TPD 從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液中回收技術用於銅奈米顆粒生產的經濟效益經由幾個項目進行評估，包括初始資本投資、生產成本、現金流入和投資回報（如表 4）。在從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液中生產銅奈米微粒之前，初始資本投資是相當關鍵而重要。一般來說，初期資本投資與生產規模成正比。分別為 2,000,000 美元 (10-TPD) 和 3,500,000 美元 (20-TPD)。此外，10-TPD (600,000 美元) 和 20-TPD (1,050,000 美元) 的第二年和第三年的初始資本投資（約為第一年的 30%），需要支付設備維護費和折舊費。此外，從第一年到第三年的 10-TPD 和 20-TPD 回收過程的現金流量如表 4 所示。基於目前網站牌價，揭示從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液中回收銅奈米粒子的過程與銅價的逐年上漲成正比（設定每年以 2.0% 成長計算）。生產成本包括廢蝕刻液原料成本、人事費、稅金、水電費等，並設定每年生產成本以 3.0% 成長計算。因此，從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液中回收銅奈米粒子規模 10-TPD 或 20-TPD 回收技術的預期回收年期分別約為 2.63 年或 2.35 年。此工程放大設計之 10-TPD 和 20-TPD 試驗工廠皆為自動控制（以 220 工作天 / 年為設計基準），原料、數據處理（電腦直接讀出）和採用 PID 自動控制，故僅需要 2 名操作員來執行回收工作及維護。

表 4 PCB 廠 CuCl_2 廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅微粒 10-TPD 及 20-TPD 之經濟成本評估 (以 1,000 美元為單位)

	現金流量			現金流量		
	10-TPD			20-TPD		
	第一年	第二年	第三年	第一年	第二年	第三年
初始資本投資	200.00	60.00	60.00	350.00	105.00	105.00
生產成本	37.86	39.53	41.47	70.76	74.64	78.23
現金	55.00	55.61	56.24	110.00	111.22	112.48
回收年期 (年)		2.63			2.35	

四、結論

本研究主要是從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液，進行銅成分資源回收，利用微乳化程序法製備高附加價值具有高傳熱性之奈米銅粉，亦可回製程作為銅原料，深具資源再生及回收的經濟價值，並吻合循環經濟之世界潮流趨勢及永續環保之終極目標。重要結論說明如下：

經由文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 得知，本實驗可以在常溫常壓的情況下進行合成奈米銅微粒，此特性不管在合成或是應用更甚至是工業上生產是絕對有利的。

本研發測試以氯化銅蝕刻廢液取代文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 的氯化銅溶液當作鹽類前驅物，經由 TEM、XRPD 等儀器的鑑定，得知本實驗成功的製備出奈米級 (約 20~70 nm) 的銅粉微粒。

由 Scherrer equation 計算後得到本實驗所合成之奈米銅微粒粒徑約為 20 nm 與 TEM 及 FE-SEM 分析所觀察的粒徑大小結果相符。

從 XPS 表面分析經由 XPSPEAK 分析軟體進行分析所得到的擬合曲線，可發現由氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒其表面含有零價的 Cu、一價的 Cu_2O 及二價的 CuO，而以氯化銅蝕刻廢液所合成的奈米銅微粒其表面含有零價的 Cu 及一價的 Cu_2O ，此結果可以解釋在 XPS 縱深分析時得到以氯化銅溶液所合成的奈米銅微粒其氧化膜為何較厚之可能原因。

本研發所合成出之奈米銅微粒中含有 Cu 及 Cu_2O ，雖然與文獻 Limin 等人 (Limin, 1997) 中所合成出的奈米銅產品結果相同，但所合成出之奈米銅微粒如欲做為 Cu 觸媒或是其他的工業或是研究用途時，則需要再進一步的加以純化後使用。

由 CuCl_2 化學品溶液和 CCWEs 2 種樣品和 3 個銅標準 (金屬銅、 Cu_2O 和 CuO) 可以觀察到金屬銅的吸收能量最低 (8,979.0 eV)，Cu(I) 和 Cu(II) 的吸收能分別為 8,980.9 和 8,983.4 eV，可以確定以純 CuCl_2 化學品溶液和 CCWEs 合成的銅奈米微粒的組成主要為 Cu(I) 和少量金屬銅。

經由 EXAFS 光譜分析可得，具有 $1.85 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ($2.69 \pm 0.02 \text{ \AA}$) 的 Cu-O (Cu-(O)-Cu)

鍵距離和 1.39 ± 0.05 (3.50 ± 0.05) 的配位數之合成銅奈米微粒精細結構。

由熱傳導係數實驗可知，奈米流體的 100% 隨著銅奈米粒子的重量百分比顯著增加。更能瞭解銅奈米顆粒重量百分比的增加相對於熱通量的速率增加。

由從 PCB 之 CuCl_2 廢蝕刻液及濃縮後之微蝕刻廢液回收奈米銅微粒 10-TPD 及 20-TPD 之經濟成本評估，初步估算回收年期分別為 2.63 年和 2.35 年。

參考文獻

- 尤甘珍 (2003)，我國印刷電路板業發展趨勢，產業經濟，第 260 期，p 1-33。
- 印刷電路板業資源化應用技術手冊 (2002)，經濟部工業局。
- 江德馨 (1988)，鹼性蝕銅液與酸性蝕銅之介紹，電路板資訊，第 6 期，78-84。
- 林介文 (1999)，印刷電路板蝕刻液研究，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所。
- 林均輝 (1988)，印刷電路板用蝕刻液發展趨勢，電路板資訊，第 6 期，p 24-30。
- 王韋傑 (2019)，印刷電路板蝕刻液製備氧化銅，碩士論文，國立清華大學應用科學研究所。
- 林業峻 (2010)，微蝕刻廢液及銅回收後之蝕刻廢液再利用之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。
- 林忠舜 (2004)，利用酸鹼中和法由氯化銅酸性蝕刻廢液製備奈米氧化銅微粒之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。
- 林建中 (2003)，矩形容器內奈米流體之自然對流熱傳現象之研究，碩士論文，國立成功大學機械工程研究所。
- 洪嘉澤 (2019)，以電解系統回收印刷電路板含銅廢液之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

侯柄玄 (2011)，化學置換法處理印刷電路板氯化銅蝕刻廢液之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

徐健力 (2002)，奈米流體之熱傳效能分析，碩士論文，中原大學機械工程研究所。

張良濤 (1994)，氯化銅蝕刻液之研究，技術學刊，第 9 卷第 3 期，p 291-297。

曾立鑫 (1998)，印刷電路板非氨系蝕刻液之研究，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所。

曾繁信 (2009)，電子業含銅廢液最適化回收技術之研究，碩士論文)，國立中央大學環境工程研究所。

李建志 (2018)，印刷電路板產業濕式製程廢液回收鈮金屬可行性之研究，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

黃進華 (2000)，回顧 2000 年台灣電路板產業，工業材料，第 168 期，p 81-88。

楊智雄 (1990)，氯化銅蝕刻液之監控，電路板資訊，第 30 期，p 91-93。

楊凱文 (2017)，台灣印刷電路板產業策略群組研究—結構關係與動態發展觀點，碩士論文，中原大學企業管理學系。

劉博滔、黃一德、王啟川 (2004)，高熱傳特性奈米流體之探討，能源季刊，第 34 卷第 1 期，p 117-128。

潘金平 (2001)，我國 PCB 技術發展趨勢及展望，工業材料雜誌，第 175 期，p 85-86。

蔡玉書 (2017)，六標準差在清潔生產效益評估上的應用，碩士論文，國立中央大學環境工程研究所。

蔡淑芬 (2002)，我國印刷電路板工業發展概況，產業經濟，第 245 期，p 1-31。

鄭瑞慶 (2005)，利用微乳化法由氯化銅蝕刻廢液中回收奈米銅微粒及其在提升奈米熱流之研究，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學研究所。

- Bui T. H., Jeon S. and Lee Y. (2021), Facile recovery of gold from e-waste by integrating chlorate leaching and selective adsorption using chitosan-based bio adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): p 104661. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104661>)
- Chang Y., Deng L., Meng X., Zhang W., Wang C., Wang Y. and Crittenden J. C. (2018), Closed-loop electrochemical recycling of spent copper(II) from etchant wastewater using a carbon nanotube modified graphite felt anode, *Environmental Science & Technology*, 52(10): p 5940-5948.
- Hao C. and Anderson C. G. (2016), Literature review of hydrometallurgical recycling of printed circuit boards (PCBs), *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 6(1): p 142-153.
- Guo Y., Zheng J., Yan X., Xu W., Liu W. and Lin Z. (2022), Recovery of copper from printed circuit board (PCB) acidic etching wastewater: Ammonia regulates the crystallization of high valued copper salt, *Surfaces and Interfaces*, 31: p 101969. (<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101969>)
- Han J., Ducan C., Lu Q., Jiang H., Fan X., Wen P. and Ju Y. (2019), Improvement of the crushing effect of waste printed circuit boards by co-heating swelling with organic solvent, *Journal of Cleaner Production*, 214: p 70-78.
- Jadhao P. R., Ahmad E., Pant K. K. and Nigam K. D. P. (2020), Environmentally friendly approach for the recovery of metallic fraction from waste printed circuit boards using pyrolysis and ultrasonication, *Waste Management*, 118: p 150-160.
- Kumari R. and Samadder S. R. (2022), A critical review of the pre-processing and metals recovery methods from e-wastes, *Journal of Environmental Management*, 320: p 115887. ([10.1016/j.jenvman.2022.115887](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115887))
- Li H., Eksteen J. and Oraby E. (2018), Hydrometallurgical recovery of metals from