

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-508375

(P2015-508375A)

(43) 公表日 平成27年3月19日 (2015.3.19)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>CO1B</b> 19/00	(2006.01)	<b>CO1B</b> 19/00		<b>ZABC</b>	<b>4D004</b>
<b>BO9B</b> 3/00	(2006.01)	<b>BO9B</b> 3/00		<b>304J</b>	<b>5F151</b>
<b>HO1L</b> 31/0749	(2012.01)	<b>HO1L</b> 31/06		<b>460</b>	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-547142 (P2014-547142)	(71) 出願人	514151465
(86) (22) 出願日	平成24年12月14日 (2012.12.14)		ミッドサマー・アーベール
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月2日 (2014.7.2)		スウェーデン・S-175・43・イエル
(86) 国際出願番号	PCT/SE2012/051396		フェッラ・エレクトロニクス・アイデン・6
(87) 国際公開番号	W02013/089630	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	1151203-5	(74) 代理人	100064908
(32) 優先日	平成23年12月15日 (2011.12.15)		弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	61/570,844		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成23年12月15日 (2011.12.15)	(74) 代理人	100110364
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 実広 信哉
		(72) 発明者	マルク・エル・シュイ・フォレマン
			スウェーデン・S-534・31・ヴァラ
			・ヴァルガタン・10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅インジウムガリウムジセレンドのリサイクル

## (57) 【要約】

式 (I)  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  で  $x$  が 0.01 から 0.99 の値である化合物を含む材料から、二酸化セレン及び銅インジウムガリウム残留物を供給するための方法が提供されており、当該方法は、a) 式 (I) の化合物を含む材料を少なくとも 500 まで加熱するステップ、b) 当該材料を、酸素を含むガスフローと接触させるステップ、及び d) 形成された生成物を収集するステップ、を有している。当該方法を太陽電池技術の分野におけるリサイクルに用いて良い。

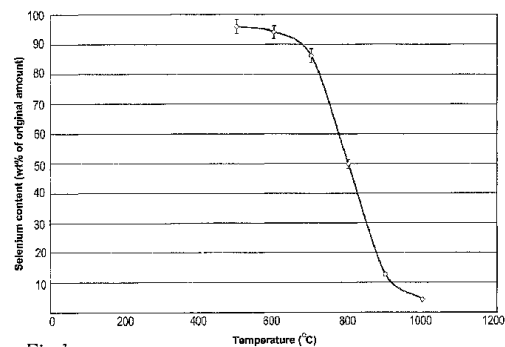


Fig.1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I)  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  で  $x$  が 0.01 から 0.99 の値である化合物を含む材料から、二酸化セレン及び銅インジウムガリウム残留物を供給するための方法であって、

a) 式 (I) の前記化合物を含む材料を少なくとも 500 まで加熱するステップ、

b) 前記材料を、酸素を含むガスフローと接触させるステップ、及び

d) 形成された生成物を収集するステップ、

を含む方法。

## 【請求項 2】

$x$  が 0.95 である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記材料が太陽電池用スパッタリングターゲットである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記材料が 500 から 1200 の温度にまで加熱される請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記加熱が 500、600、700、800、900 又は 1000 で行われる請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

ステップ a) 及び b) が少なくとも部分的に重複している請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

ステップ a) 及び b) が重複する時間が 6 時間から 36 時間である請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記加熱がステップ a) 若しくは b) の後又はステップ a) 若しくは b) の間に停止される請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

ステップ b) の後かつステップ d) の前にステップ c) をさらに含み、ステップ c) は、前記材料を冷却するステップである請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記材料が室温まで冷却される請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記ガスフローが空気、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  又はそれらの混合物から構成される請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記ガスフローがステップ b)、c) 若しくは d) の後又はステップ b)、c) 若しくは d) の間に停止される請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

収集される生成物が、二酸化セレン及び / 又は銅インジウムガリウム残留物である請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法によって得られる銅インジウムガリウム残留物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、セレン等の有価元素の回収に関する。より具体的には本発明は、少なくともセレンが、化学式  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  を有し  $x$  が 0.01 から 0.99 の値

10

20

30

40

50

である化合物から、二酸化セレンの形で分離及び／又はリサイクルされる方法に関する。これによって、太陽電池技術分野におけるリサイクルが可能になる。

【背景技術】

【0002】

環境問題は、例えば太陽光等の自然源に由来する再生可能エネルギーへの関心を増大させてきた。エネルギー生産に太陽光を用いる太陽電池が広まり、エネルギー生産における太陽電池の効率を維持又は増大させつつ、太陽電池を薄型化するための開発が続いている。

【0003】

長い間、銅インジウムジセレニド(CIS)が、太陽電池の材料において用いられてきた。最近になって、銅インジウムガリウムジセレニド(CIGS)が、薄膜太陽電池の製造に有用であることが明らかになってきた。

【0004】

しかしながら、希少な有価材料であるインジウム及びガリウムを、セレンの一定の需要と共に用いることは、環境的観点からも経済的観点からも、リサイクルを必要なものとする。さらに、2010年には、欧州委員会が、その他の12の材料に加えてインジウムとガリウムとを、供給不足及び経済的影響に関して重要な原材料であると認定した。

【0005】

非特許文献1では、CIGS材料を基板から取り除き、精製し、リユースする方法が提案されている。しかしながら、精製又はリユースについては詳細が示されていない。

【0006】

非特許文献2は、古い太陽電池からのCIGSを新しい基板に再び堆積させる電気化学的方法を開示している。しかしながら、元素をCIGS薄膜から分離する試みは為されていない。

【0007】

特許文献1は、CIGSをリサイクルする方法を開示しており、当該方法においては、CIGS材料を硝酸で処理し、浸出液を生成した後、当該浸出液を電気分解し、銅及びセレンの混合物を取り除く。当該混合物を硫酸又は硝酸に溶解させて蒸留を行うと、二酸化セレンが得られ、二酸化セレンは二酸化硫黄を用いてセレンに還元される。さらに、ガリウムとインジウムとを分離する。当該方法は多数のステップを含んでいる。

【0008】

非特許文献3は、CIGSの空気なましの結果、ガリウムが層の上に拡散し、当該層の上には、およそ厚さ200nmのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の酸化膜が形成されること、及び、表面上でのGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の形成は、酸素の層内への輸送を防止できることを開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第5779877号明細書

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】櫛屋(K. Kushiya)等、「太陽光発電、第3回太陽光発電世界会議会議録(Photovoltaic Energy Conversion, 2003, Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion)」、2003年

【非特許文献2】「シンソリッドフィルムズ(Thin Solid Films)」、2000年、第361-362巻、p. 278-282

【非特許文献3】「シンソリッドフィルムズ(Thin Solid Films)」、2000年、第361-362巻、p. 400-405

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

式  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  を有し、 $x$  が 0.01 から 0.99 の値である化合物中の成分、特にセレンをリサイクルするための代替的方法及び / 又は改善された方法の必要性が残存している。

## 【0012】

本発明の課題は、先行技術に関連する欠点のいくつかを克服する又は少なくとも軽減させることにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明は、 $\text{SeO}_2$ 、すなわち二酸化セレンが、式 (I)、すなわち  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  を有し、 $x$  が 0.01 から 0.99 の値である化合物を含む材料を、酸素を含むガスフローに曝露しながら熱することによって生成されるという見識に基づいている。さらに、Riley の反応条件を用いた還元反応によって、還元剤として二酸化硫黄を用いて、又は、この目的に適した当業者に知られたその他の還元剤を用いて、 $\text{SeO}_2$  をセレン元素に高収率かつ高純度で変換して良い。

## 【0014】

このように、本発明の第 1 の態様においては、式 (I)  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$  で  $x$  が 0.01 から 0.99 の値である化合物を含む材料から、二酸化セレン及び銅インジウムガリウム残留物を供給するための方法が提供されており、

当該方法は、

- a) 式 (I) の化合物を含む材料を少なくとも 500 °C まで加熱するステップ、
- b) 当該材料を、酸素を含むガスフローと接触させるステップ、及び
- d) 形成された生成物を収集するステップ、

を有している。

## 【0015】

式 (I) の化合物を含む材料を、太陽電池用スパッタリングターゲットから得て良い。太陽電池用スパッタリングターゲットを、粉末の状態になるように粉碎して良い。

## 【0016】

式 (I) の化合物を含む材料を、酸素を含むガスフローに接触させながら加熱すると、酸化が行われ、二酸化セレン及び CIG、すなわち銅インジウムガリウムの残留物が生成されるであろう。二酸化セレンと残留物とは、互いに別々に収集しても良いし、所望であれば、さらなる変換を行っても良い。高純度のセレン元素は、 $\text{SeO}_2$  が Riley 反応条件に置かれる、又は二酸化硫黄で還元される場合に得られる可能性がある。

## 【0017】

さらなる一態様においては、前述又は後述の方法で得られる銅インジウムガリウム残留物が供給される。

## 【0018】

定義

CIGS 銅インジウムガリウムジセレニド

CIG 銅インジウムガリウム

CIS 銅インジウムジセレニド

GC-MS ガスクロマトグラフ質量分析法

ICP-MS 誘導結合プラズマ質量分析法

ICP-EOS 誘導結合プラズマ発光分光法

ml ミリリットル

mm ミリメートル

μm マイクロメートル

min. 分

ng ナノグラム

10

20

30

40

50

n m ナノメートル  
 r t 室温  
 w t 重さ  
 X R D 粉末 X 線回折

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】酸化を行う温度に応じた、C I G Sを含む材料を酸化した後のC I G 残留物中のセレン含有量を示す図である。

【図2】酸化前のC I G Sを含む材料(a)、800 での24時間にわたる酸化後のC I G 残留物(b)、及び1000 での24時間にわたる酸化後のC I G 残留物(c)に関するX R D パターンを示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0020】

第1の態様では、式(I)  $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$  でxが0.01から0.99の値である化合物を含む材料から、二酸化セレン及び銅インジウムガリウム残留物を供給するための方法が提供されており、

当該方法は、

- a) 式(I)の化合物を含む材料を少なくとも500 まで加熱するステップ、
- b) 当該材料を、酸素を含むガスフローと接触させるステップ、及び
- d) 形成された生成物を収集するステップ、

20

を有している。

【0021】

xは0.01から0.99の間の非整数であっても良いと理解すべきである。

【0022】

本発明の一態様において、以上又は以下に規定した方法が提供され、式(I)の化合物中のxは0.01から0.99、0.1から0.9、0.2から0.8、又は0.3から0.7である。別の選択肢として、xは約0.95でも良い。本明細書では、以上又は以下に規定した式(I)の化合物で、式(I)の化合物中のxが0.01から0.99である化合物をC I G Sとする。

【0023】

30

式(I)の化合物を含む材料を、太陽電池用スパッタリングターゲットから、場合によっては使用済みの太陽電池用スパッタリングターゲット、スパッタリングの間にスパッタリングマスクに堆積した層、品質管理で不合格になった太陽電池、又は中古の太陽電池から得て良い。

【0024】

当然のことながら、「材料」という表現は、1つ又は複数の材料を意味するものと理解される。

【0025】

太陽電池用スパッタリングターゲットを、例えば乳鉢等で粉砕して、粉末を準備して良い。こうして、本発明の一態様では、式(I)の化合物を含む材料が粉末の形で供給される。さらなる一態様では、式(I)の化合物を含む材料は粉末状であり、その60重量%から70重量%が、0.25mmから2.0mmの粒径を有している。さらなる一態様では、式(I)の化合物を含んだ材料が、粒、フレーク又はチップの形で供給される。

40

【0026】

式(I)の化合物は、30重量%から70重量%のセレンを含有して良い。さらなる一態様では、式(I)の化合物は、約50重量%のセレンを含有して良い。

【0027】

当然のことながら、式(I)の化合物中のセレン含有量は、少なくとも50mol%である。式(I)の化合物中、インジウム及びガリウムの総含有量は25mol%から30mol%であり、及び/又は、銅の総含有量は20mol%から25mol%であって良

50

い。本発明の一態様では、式(Ⅰ)の化合物中のガリウム総含有量は、1 mol %から25 mol %、又は、5 mol %から7 mol %であって良い。

【0028】

式(Ⅰ)の化合物を含む材料を、少なくとも約500の温度まで加熱し、酸素を含むガスフローと接触させる。その結果、式(Ⅰ)の化合物を含む材料の酸化が生じる。本明細書では、「材料を接触させる」という文脈における「接触」という用語は、材料の上方、下方、及び/又は、材料を通るガスフローを含むことを意図されているが、これに限定されるものではない。

【0029】

式(Ⅰ)の化合物を含む材料を、500から1200の間の温度に加熱して良い。さらなる一態様では、式(Ⅰ)の化合物を含む材料は、500、600、700、800、900、1000、1100又は1200まで加熱される。別の選択肢として、式(Ⅰ)の化合物を含む材料を、約800から1200、800から1000、又は、900から1000まで加熱して良い。

10

【0030】

式(Ⅰ)の化合物を含む材料の酸化を、加熱と酸素を含むガスフローへの曝露とを同時に行うことによって実行しても良い。その結果、さらなる一態様では、本発明に係る方法のステップa)及びb)は、少なくとも部分的に重複する。ステップa)及びb)が重複する場合、これらのステップは同時に行われる。本発明に係る方法のステップa)及びb)は、どのような順番で行われても良いと理解されるべきである。すなわち、ステップa)はステップb)の前に行われても、又は、開始されても良いし、逆もまた同じである。

20

【0031】

以上又は以下に規定した方法において、ステップa)又はb)の後又は間中に、加熱を止めても良い。加熱を止めると、材料の温度は徐々に低下し、一定時間内の酸化が可能になる。材料の温度が約500に満たない場合、酸化はほとんど生じない。

【0032】

式(Ⅰ)の化合物を含む材料の加熱を、管状炉、流動床炉又は回転炉等のオープンを用いて行って良い。

【0033】

当然のことながら、本発明に係る方法は大気圧下で行われる。しかしながら、本発明に係る方法を、大気圧とは異なる圧力下で行っても良い。

30

【0034】

式(Ⅰ)の化合物を含む材料の酸化を可能とするために、ガスフローは酸素を含んでいる。ガスフローは、例えば空気、純酸素ガス( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、又はそれらの混合気であって良い。

【0035】

以上又は以下に規定された方法は、付加的なステップc)を含んで良く、当該ステップはステップb)の後かつステップd)の前に行われる：

c) 材料を冷却するステップ。

【0036】

したがって、さらなる一態様においては、式(Ⅰ)  $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$  で  $x$  が0.01から0.99の値である化合物を含む材料から、二酸化セレン及び銅インジウムガリウム残留物を供給するための方法が提供されており、

40

当該方法は、

a) 式(Ⅰ)の化合物を含む材料を少なくとも500まで加熱するステップ、

b) 当該材料を、酸素を含むガスフローと接触させるステップ、

c) 材料を冷却するステップ、及び

d) 形成された生成物を収集するステップ、

を含む。

【0037】

50

さらなる一態様において、以上又は以下に規定された方法のステップ c) では、材料は室温にまで冷却される。本明細書では、室温という表現は、大気圧下で 20 から 25 を意味している。冷却を当業者に知られた様々な方法で行って良い。例えば、酸素を含むガスフローは材料の冷却に役立って良い。別の選択肢として、酸素を含むガスフローを、より安価なガス又はガス混合物を含むその他のガスフローと交換しても良い。さらなる一態様では、ステップ c) の間に用いられるガスを、室温よりも低い温度まで冷却して良い。加えて、水又はその他の冷却剤を、炉を冷却するために用いて良い。

【0038】

以上又は以下に規定された方法のステップ b)、c) 若しくは d) の後又は間中に、ガスフローを止めても良い。一態様では、ガスフローはステップ c) の後かつステップ d) の前に止められる。

10

【0039】

式 (I) の化合物を含むサンプルを、酸素を含むガスフローに接触させながら、6 時間から 36 時間にわたり加熱して良い。しかしながら、当該方法はこの反応時間に限定されない。一態様においては、ステップ a) 及び b) が 24 時間にわたって重複する方法が提供される。

【0040】

以上又は以下で規定される方法は、生成された  $\text{SeO}_2$  及び残留する CIG 残留物の収集を可能にする。

【0041】

20

$\text{SeO}_2$  は、本発明に係る方法を用いることによって昇華し、収集することが容易であり、さらに Riley の反応条件等の標準的条件又は二酸化硫黄との反応を用いて、高収率かつ高純度でセレン元素に変換することが容易である。典型的には、収率は少なくとも 90% であり、純度は少なくとも 99% である。結果として、本発明は、以上又は以下に規定する式 (I) の化合物を含む材料から、セレンを  $\text{SeO}_2$  の形で容易に除去することを可能とし、それによってリサイクルを可能とする。これは、純度への要求が非常に高い太陽電池技術の分野においては有利であり、他の領域においても十分に役立つ可能性がある。

【0042】

本発明の一態様では、本発明に係る方法にしたがって得られる CIG 残留物が供給され、ステップ a) において用いられた式 (I) の化合物中の x の値は 0.01 から 0.99 である。何らかの特定の理論に制約されることは望ましくないものの、CIG 残留物は、銅、インジウム及びガリウムの酸化物を含むと考えられる。CIG 残留物のセレン含有量は少ない。CIG 残留物のセレン含有量は、6 重量% 又は 6 重量% 未満であって良い。本発明のさらなる一態様では、CIG 残留物のセレン含有量は 0 重量% から 10 重量% である。本発明のさらなる一態様では、CIG 残留物のセレン含有量は 0 重量% から 5 重量% である。本発明のさらなる一態様では、セレン含有量が 0 重量% から 1 重量% の CIG 残留物が供給される。

30

【0043】

本発明の一態様では、以上又は以下に規定される CIG 残留物が供給され、当該 CIG 残留物は、セレンの含有量が互いに異なる少なくとも 2 つの層を含む。例えば、これらの層の内 1 つの層におけるセレン含有量は約 0.3 重量% と低い、もう一方の層におけるセレン含有量は約 5 重量% であって良い。これらの層を分離し、収集して良い。

40

【0044】

本発明のさらなる一態様は、以上又は以下に規定される方法であり、当該方法においては、式 (I) の化合物を含む材料は、ステップ a) 及び / 又は b) の間に攪拌又は混合され、それによってセレンを欠くか、又は、セレンの含有量が均一かつ少ない 1 つの層のみを有する CIG 残留物が供給される。含有量が少ないとは、セレンの含有量が 0 重量% から 10 重量% であることを意味している。攪拌を機械的手段を用いて行って良い。混合を流動床を用いて行って良い。

50

## 【0045】

CIG残留物をリサイクルに用いることも提供される。CIG残留物を全体のままりサイクルするか、又は、銅、インジウム及びガリウムに分離してリサイクルして良い。

## 【0046】

図1は、粉末状でセレンの含有量が約50重量%のCIGSを含む材料の、200ml/minの酸素ガスフローに24時間にわたり様々な温度で大気圧下で曝露された場合の酸化を示している。結果として生じるCIG材料のセレン含有量は、実験が行われた温度に応じた、CIGSを含む材料中のセレンの量の重量%で示される。実験は500、600、700、800及び1000で行われた。

## 【0047】

CIG残留物中のセレン含有量は、以下のように、CIGS材料中のセレンの元々の量の重量%において変化した：

500	：95重量%
600	：94重量%
700	：86重量%
800	：50重量%
900	：13重量%
1000	：4重量%

## 【0048】

CIGS材料の元々のセレン含有量は50重量%なので、これはCIG残留物中のセレン含有量が上述した値の約50重量%であることを示唆している。例えば、800で行われた実験の結果、セレン含有量が約25重量%のCIG残留物が生じた。同様に、1000で行われた実験の結果、セレン含有量が約2重量%のCIG残留物が生じた。

## 【0049】

図2は、粉末状でセレンの含有量が約50重量%のCIGSを含む材料に関して、当該材料を200ml/minの酸素ガスフローに24時間にわたり800及び1000かつ大気圧下で曝露する前及び後それぞれの粉末X線回折パターンを示している。(a)のXRDパターンは、酸化前のCIGSを含む材料について示している。(b)のXRDパターンは、800で酸化された後のCIG材料について示している。(c)のXRDパターンは、1000で酸化された後のCIG材料について示している。(a)、(b)及び(c)では、ピークに1、2、3、4、5及び6と記されている。これらのピークは、以下の材料に割り当てられている：1：CIGS；2： $\text{In}_2\text{O}_3$ ；3： $\text{CuO}$ ；4： $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ；5： $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ；及び6： $\text{CuGaInO}_4$ 。

## 【0050】

このように、CIG残留物は、銅、インジウム及びガリウムの酸化物を含むことが見て取れる。

## 【0051】

以下に挙げられた実施例は、本発明を説明するよう意図されている。したがって、本発明は挙げられた実施例に限定されるものと理解されるべきではない。

## 【実施例1】

## 【0052】

## 出発材料

Midsummer ABによって提供されたCIGSを含むサンプルを出発材料として使用した。サンプルを大理石の乳鉢の中で粉末に粉碎し、当該材料を出発材料として全ての酸化実験に用いた。粉末の粒径をふるいにかけて決定した。5.5gの出発材料を10メッシュのふるいにかけて、次に60メッシュのふるい、最後に200メッシュのふるいにかけて(ASTM E-11, W.S. Tyler inc.)。それぞれのふるいを通った材料の重さを量り、粒径分布を得た。

## 【0053】

## CIGSの酸化

10

20

30

40

50



13.5 gの出発材料を炉用ボート内に配置し、コンテナを管状炉内の石英管の中央に配置した。炉内温度を、石英管の外側の熱電対を用いて制御した。酸素ポンプ(99%, AGA)を、プラスチック管及び流量計を通じて、石英管の一方の端部に接続した。炉を通るガスフローを200 ml/minに調節した。石英管のもう一方の端部は冷却器に接続され、それによって石英管内で昇華しなかった二酸化セレンが直接炉の外側に分離された。冷却器を20℃の水で冷却し、二酸化セレンを最後まで収集するために排出ガスを超純水に通してバブリングした。6つの異なる実験を、それぞれ異なる温度で(500、600、700、800、900及び1000℃)行った。当該反応を24時間にわたり継続することが可能であった。その後炉は停止され、冷却された。炉が室温に達するとガスフローが止められ、二酸化セレンの結晶が収集された。

10

#### 【0054】

出発材料の量の影響及びガスフローの作用を評価するために、800℃で2つの追加試験を行った。最初の試験では、出発材料の量を6.75 gに半減し、ガスフローは200 ml/minを維持した。第2の試験では、出発材料の量を13.5 gで維持し、ガスフローを400 ml/minに増大させた。その他のパラメータは全て一定に保たれた。

#### 【0055】

二酸化セレンの還元 Riley 反応(デオキシベンゾインのベンジルへの酸化)

CIGSの酸化からの二酸化セレン1.8 g(0.016 mol)を、6.25 mlの水酢酸(pro analysis, 100%, Merck)に溶解させ、2.975 g(0.015 mol)のデオキシベンゾイン(98%, Acros organic)を加えた。当該混合物を126℃まで熱し、3時間にわたり還流した。冷却された溶液をデカントし、セレン元素をジエチルエーテル(99+%, Acros organic)で洗浄した。有機生成物を超純水、飽和重炭酸ナトリウム溶液で洗浄した後、塩水で再び洗浄し、その後硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で濃縮した。

20

#### 【0056】

二酸化セレンの還元 二酸化硫黄

1 g(0.009 mol)の二酸化セレンをdreschelボトル内に配置し、50 mlの超純水に溶解させた。当該溶液を80℃まで熱し、磁気攪拌機で攪拌した。二酸化硫黄(99.8%, AGA)を当該溶液に40 ml/minの流量で通してバブリングした。15分後、ガスフローを止め、セレンを収集、デカントし、超純水で洗浄し、重さを測る前に乾燥させた。

30

#### 【0057】

特性評価

酸化反応の前及び後のCIGS材料のサンプルを酸に溶解させ、次に材料の組成をICP-OES(Thermo Scientific iCAP 6500)で分析した。出発材料を硝酸(puriss, 69%, Sigma-Aldrich)に溶解させ、残留物を熱王水に溶解させた。王水は、硝酸(puriss, 69%, Sigma-Aldrich)と塩酸(puriss, 37%, Sigma-Aldrich)とを1:3のモル比で混合することによって準備した。0.5 µg/ml、1 µg/ml、10 µg/ml及び40 µg/mlの銅、インジウム、ガリウム及びセレンを含有する標準溶液を、ICP-OES標準溶液(1000 µg/ml, Ultra Scientific)を希釈することによって準備した。全てのサンプル及び標準溶液を、suprapure硝酸(65%, Merck)から調製した0.1 M硝酸と、Milli-Qシステム(>18 MΩ, Millipore Milli-Q Plus 185)から得られた超純水との溶液で希釈した。

40

#### 【0058】

酸化の前及び後のCIGS材料内の位相を決定するために、CuK $\alpha$ 線源及びシンチレーション検出器を備えた粉末X線回折(Siemens D5000回折計)を用いた。結果を、粉末回折標準に関する合同委員会(Joint Committee of Powder Diffraction Standards)のデータベースを用いて評

50

価した。

#### 【0059】

二酸化セレンの二酸化硫黄を用いた還元後の反応液中に残存する二酸化セレンの量を決定するために、液体中のセレン含有量をICP-OES (Thermo Scientific iCAP 6500) で分析した。

#### 【0060】

クロム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びインジウムに関するリサイクルされたセレンの純度を、ICP-MS (Perkin Elmer, ELAN 6000) とICP-OES (Thermo Scientific iCAP 6500) とを組み合わせる用いることによって決定した。1000 µg/mlのセレンを含有する溶液を、1 gのセレンを69.3 mlのsuprapure硝酸(65%, Merck)に溶解させた後、超純水で1000 mlにまで希釈することによって準備した。ICP-MS用標準溶液(10 µg/ml, High-Purity Standards)を、10 ng/mlの分析される全ての元素を含有する溶液を準備するために使用した。これらの溶液から、1000 µg/mlのセレンと0 ng/ml、0.1 ng/ml、0.5 ng/ml及び1 ng/mlの不純物とを含有するサンプルを作製し、ICP-MSで分析した。全てのサンプル及び標準溶液を、suprapure硝酸(65%, Merck)から調製した1 M硝酸と、Milli-Qシステム(>18 M, Millipore Milli-Q Plus 185)から得られた超純水との溶液で希釈した。イットリウムを内部標準として用いた。

10

20

#### 【0061】

セレン溶液中のセレンの正確な濃度を、ICP-OESで決定した。当該溶液を1 Mのsuprapure硝酸で希釈し、0.5 µg/ml、1 µg/ml、10 µg/ml及び40 µg/mlのセレンを含有する標準溶液を、ICP-OES標準溶液(1000 µg/ml, Ultra Scientific)の希釈によって準備した。

#### 【0062】

Riley酸化からの有機生成物をアセトン(pro analysis, Fischer Scientific)に溶解させ、16 mg/lの濃度に希釈し、sp2330カラムを用いたGC-MS (Hewlett Packard, GI800A GCD System)で分析した。対照として、デオキシベンゾイン及びベンジルの混合物を含む溶液を分析した。

30

#### 【0063】

リサイクルされたセレンの純度をさらに決定するために、ノルウェーのKjellerのエネルギー技術研究所(Institute for Energy Technology)における2 MWのJEEP II原子炉で中性子放射化分析(NAA)を行った。0 ppm、0.1 ppm、1 ppm、10 ppm及び100 ppmの鉄を含むセレンのサンプルを準備した。0.1 gのセレン又は0.14 gの二酸化セレンをそれぞれ石英アンプル中に配置した。0.1 ng/ml、1 ng/ml、10 ng/ml及び100 ng/mlの鉄を含む溶液を準備するために、ICP-OES標準溶液(1000 µg/ml, High-Purity Standards)を用いた。希釈には超純水を用いた。0.1 mlの溶液を、セレンサンプルのそれぞれに加えた。アンプルを密封し、原子炉に送り、原子炉でサンプルに放射線を計123時間23分にわたり照射した。放射線を照射した後、サンプルを高純度ゲルマニウム検出器(HPGe, Canberra - analyst, ORTEC及びTennelecそれぞれ)で分析した。測定において、<sup>59</sup>Feの1099 keV及び1291 keVのガンマ線を用いた。結果の精度を、欧州分析化学連合によって開発された方法を用いて評価した。

40

#### 【0064】

結果

出発材料の粒径分布

出発材料の粒子分布の試験結果が表1に見られる。表1には、出発材料の粒子分布が、

50

特定のメッシュを通過した材料の重量の、出発材料の重量と比較した百分率として示されている。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

表 1

メッシュ	ふるいのサイズ (mm)	メッシュを通過した材料の 割合 (重量%)
10	2.0	92
60	0.25	25
200	0.075	9.5

10

【 0 0 6 6 】

結果から明らかなのは、材料の約 8 重量%が 2 . 0 mm よりも大きな粒径を有している一方で、約 1 0 重量%が 7 5 μ m よりも小さい粒径を有しているということである。材料の大部分は、0 . 2 5 mm から 2 . 0 mm の間の粒径を有している。

【 0 0 6 7 】

C I G S の酸化

出発材料の分析は、表 2 において、出発材料が約 5 0 重量%のセレンを含有しているこ

20

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表 2 出発材料の組成

Cu (重量%)	In (重量%)	Ga (重量%)	Se (重量%)
17.42±0.20	28.32±0.52	5.31±0.08	48.95±0.79

【 0 0 6 9 】

図 1 に示すように、酸化からの C I G 残留物のセレン含有量は、温度が上がるに連れて減少する。1 0 0 0 °C では、元々のセレンの量の 4 重量%のみが残留物中に残されている。

30

【 0 0 7 0 】

酸化試験からの C I G 残留物を検査したところ、多孔質で灰色かつ青色の上層及びより稠密な黄色の下層という 2 つの異なる層が含まれているようであることがわかった。これは、高温でより明白であった。1 0 0 0 °C の試験からの残留物内の 2 つの層のサンプルを分析した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 3】

表 3 1000°Cでの酸化後の残留物の上層及び下層の組成

	Cu (重量%)	In (重量%)	Ga (重量%)	Se (重量%)
上層	51.52±0.40	45.92±0.53	2.28±0.2	0.28±0.04
下層	27.01±0.22	56.09±0.68	11.38±0.11	5.52±0.07

40

【 0 0 7 2 】

残留物中に残存するセレンは、下層に集中していることが明らかである。また、銅の濃度は上層の方が高く、ほとんど全てのガリウムが下層に集中していることも明らかである

50

。

【 0 0 7 3 】

図 2 には、出発材料と 8 0 0 及び 1 0 0 0 での処理後の残留物とに関する X R D 分析の結果が示されている。

【 0 0 7 4 】

8 0 0 での追加試験からの残留物の分析は、出発材料の量の減少は脱セレン化 ( d e s e l e n i z a t i o n ) に影響を与えなかったことを示している。その一方で、2 0 0 m l / m i n から 4 0 0 m l / m i n へのガスフローの増大は、脱セレン化を減少させた。4 0 0 m l / m i n のガスフローでの試験後、残留物中のセレン含有量は、元々の量の 5 7 重量 % であり、2 0 0 m l / m i n のガスフローでの試験後は 4 8 重量 % であった

10

。

【 0 0 7 5 】

二酸化セレンの還元 R i l e y 反応 ( デオキシベンゾインのベンジルへの酸化 )

R i l e y 反応を G C M S によって監視したところ、9 0 . 7 % の収率に対応する 1 . 1 9 g のセレンが得られた。G C M S によると、有機生成物は純粋なベンジルであった。収量は 9 6 . 6 重量 % に対応する 3 . 1 g であった。

【 0 0 7 6 】

二酸化セレンの還元 二酸化硫黄

当該反応は最初室温で行われ、赤色のセレンが得られた。赤色セレンは、小さい粒径及び表面活性ゆえに収集するのが困難であった。しかしながら、8 0 まで熱すると、赤色のセレンは次第に灰色のセレンに変わっていくことが観察された。灰色のセレンは表面活性ではなく、より大きな粒子を形成するので、より容易に収集される。この変化の付加的な利点は、新しい赤色セレンの形成を識別できることにある。したがって、完全な還元に必要な時間を容易に決定することができる。完全な反応には 1 5 分で十分であるという結論に達した。

20

【 0 0 7 7 】

当該反応の結果、9 3 . 8 重量 % の収率に対応する 0 . 6 7 g のセレンが得られた。当該反応からの液体の分析によって、還元されなかったセレンの量は 1 0 m g ( 1 . 4 重量 % ) より少なかったことが明らかになった。これは、二酸化セレンがほぼ完全に還元されたことを意味している。

30

【 0 0 7 8 】

リサイクルされたセレンの純度

両方の還元実験からのセレンの純度を、1 0 0 0 での酸化試験からの二酸化セレンの純度と共に分析した。この二酸化セレンは、還元実験で用いられたのと同じ二酸化セレンである。還元の前後で純度に差が生じる可能性を調べるために、二酸化セレンを分析した。用いられた還元方法による純度の差にも関心が持たれた。I C P - M S 測定の結果を分析し、セレン中の様々な不純物の濃度を計算した。表 4 を参照のこと。

【 0 0 7 9 】

## 【表 4】

表4 リサイクルされたセレン及び二酸化セレン中の不純物の濃度

サンプル	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	In (ppm)
二酸化セレン	0.17± 0.01	<0.1	4.23± 0.27	0.26± 0.01	0.30± 0.01	5.49± 0.22	0.35± 0.01	3.57± 0.22
セレン - Riley 反 応	0.79± 0.03	<0.1	9.81± 0.75	0.51± 0.02	0.43± 0.02	13.5± 2.86	3.45± 0.26	6.55± 0.94
セレン - 二酸化硫 黄反応	0.23± 0.01	<0.1	6.22± 0.32	0.34± 0.02	0.18± 0.02	5.58± 0.46	0.29± 0.01	2.04± 0.10

10

## 【0080】

クロム、マンガン、鉄、ニッケル及び亜鉛を分析した。なぜなら、これらは太陽電池の効率を低下させることによって、太陽電池製造において問題を引き起こすからである。セレン中のクロム、マンガン、ニッケル及び亜鉛の濃度は、各元素につき1ppm未満であると決定された。鉄の濃度は、全てのセレン材料に関して4ppmから10ppmの間であった。銅、インジウム及びガリウムは問題とはみなされていないが、セレン中に何らかの残留物が存在するかを知るために興味深いので分析が行われた。これらの元素の濃度は、全てのケースにおいて15ppm未満であると決定された。

20

## 【0081】

これらの結果からリサイクルされたセレンの純度を計算し、表5に示した。

## 【0082】

## 【表 5】

表5 酸化からの二酸化セレン及びリサイクルされたセレンの、\*Cr, Mn, Fe, Ni 及び Zn,\*\*Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Cu, Ga 及び In に関する純度。不確実性は標準偏差に対応する。

	純度* (重量%)	純度** (重量%)
二酸化セレン	99.9995±2.72E-05	99.9986±5.70E-05
セレン - Riley 反応	99.9988±7.52E-05	99.9965±3.12E-04
セレン - 二酸化硫黄反応	99.9993±3.22E-05	99.9985±5.74E-05

30

## 【0083】

重要元素であるクロム、マンガン、鉄、ニッケル及び亜鉛に関する純度は、二酸化セレン及び二酸化硫黄反応からのセレンの両方で5N(99.999重量%)よりも高かった。Riley反応からのセレンの純度は多少低く、それでもほぼ5Nであった。リサイクルされたセレン中の銅、インジウム及びガリウムの濃度は、重要元素の濃度よりも高かったが、全体の純度は依然として4Nよりも高かった(99.99%)。2つの異なる還元方法を比較したところ、Riley反応の方が多少純度が低くなった。

40

【図 1】

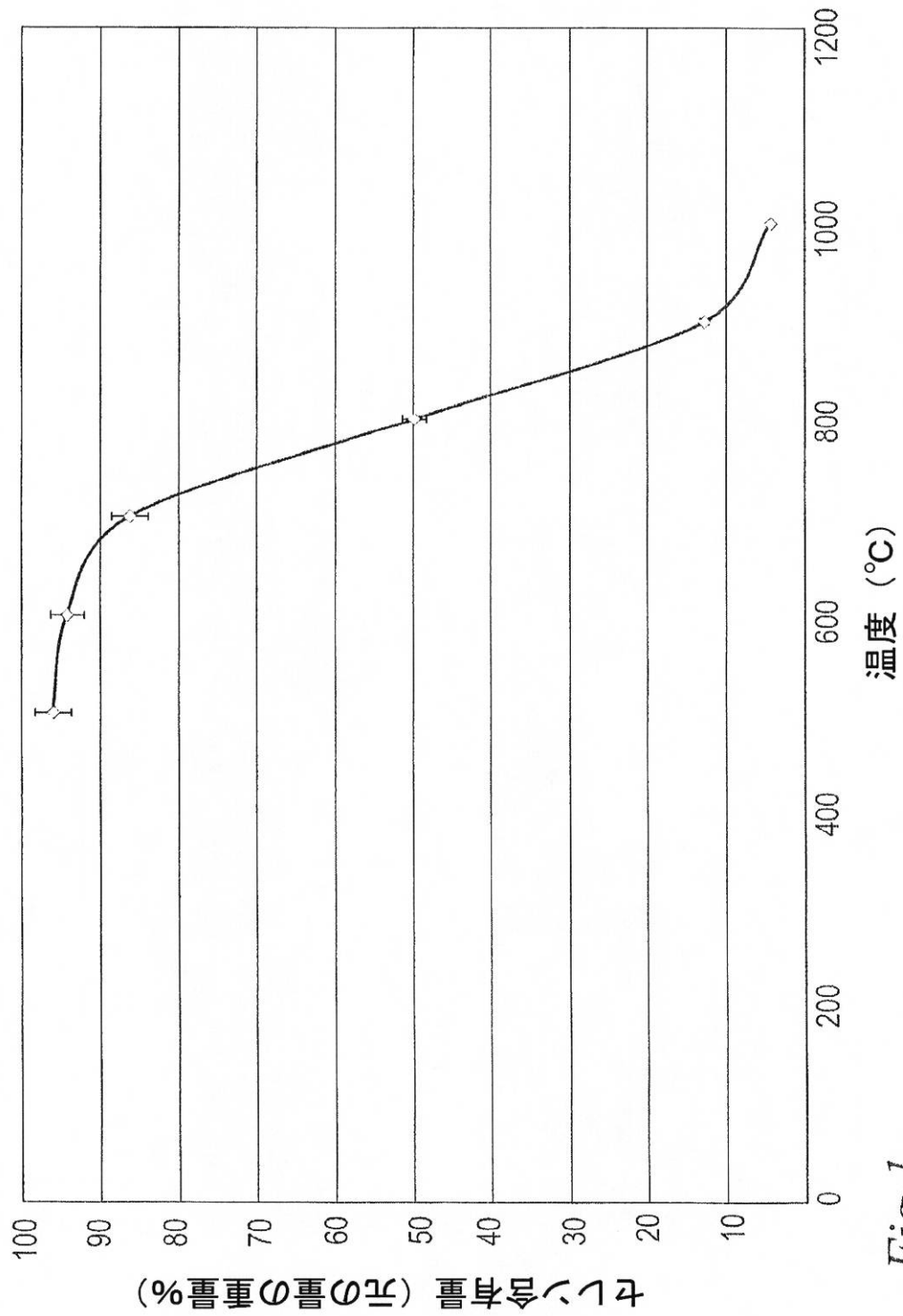
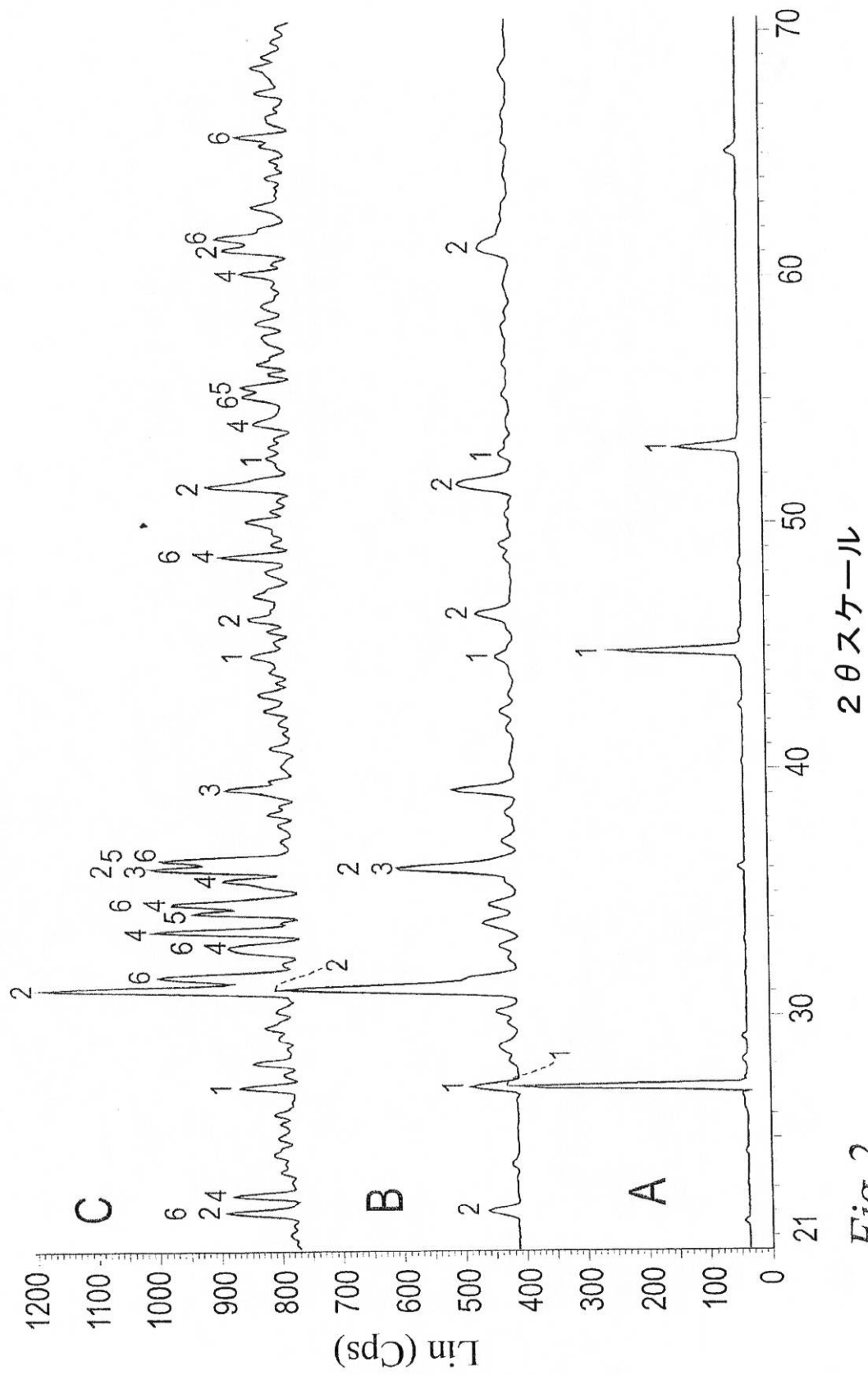


Fig. 1

【図 2】



2θスケール

Fig.2

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/SE2012/051396

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC: see extra sheet

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)

IPC: B09B, C01B, C22B, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE, DK, FI, NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI data, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Environmental and health aspects of copper-indium-diselenide thin-film photovoltaic modules, H. Steinberger et al, 5th International Symposium on Industrial Uses of Selenium and Tellurium, Brussels, Belgium, 8-11 May 1994; whole document --	1-14
A	CA 2721518 A1 (FERRON CESARE G), 1 February 2011 (2011-02-01); claim 1 --	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

12-04-2013

Date of mailing of the international search report

12-04-2013

Name and mailing address of the ISA/SE

Patent- och registreringsverket

Box 5055

S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. + 46 8 666 02 85

Authorized officer

Moa Grönkvist

Telephone No. + 46 8 782 25 00



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE2012/051396

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0893250 A1 (WAMBACH KARSTEN DR</p> <p>- (B1)</p> <p>SOLAR AG DEUTSCHE [DE]), 27 January 1999 (1999-01-27); abstract; claims 1-6, 25</p> <p>--</p>	1-14
A	<p>WO 2008102457 A1 (SHOWA SHELL SEKIYU ET AL), 28 August 2008 (2008-08-28); page 2, paragraph [0003] - page 3, paragraph [0001]</p> <p>--</p>	1-14
A	<p>US 2948591 A (HANDWERK ERWIN C ET AL), 9 August 1960 (1960-08-09); abstract</p> <p>--</p>	1-14
A	<p>US 20100226839 A1 (LIAN JIAN-JOU ET AL), 9 September 2010 (2010-09-09)</p> <p>--</p> <p>-----</p>	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/SE2012/051396

**Continuation of: second sheet**  
**International Patent Classification (IPC)**

***C01B 19/00*** (2006.01)

***B09B 3/00*** (2006.01)

***C22B 15/00*** (2006.01)

***C22B 58/00*** (2006.01)

***H01L 31/052*** (2006.01)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational application No.  
PCT/SE2012/051396

CA	2721518 A1	01/02/2011	WO	2012068668 A1	31/05/2012
EP	0893250 A1	27/01/1999	AT	242120 T	15/06/2003
			DE	19731160 C2	27/05/1999
			ES	2200241 T3	01/03/2004
			JP	11165150 A	22/06/1999
WO	2008102457 A1	28/08/2008	NONE		
US	2948591 A	09/08/1960	NONE		
US	20100226839 A1	09/09/2010	NONE		

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 アンナ・エム・グスタフソン

スウェーデン・S - 4 1 6 ・ 6 9 ・ イェーテボリ・ストックホルムスガタン・4 0 ・ デー

(72)発明者 クリスティアン・エクベリエ

スウェーデン・S - 4 5 9 ・ 9 4 ・ ユンスキレ・ドラムスヴィク・3 8 1

Fターム(参考) 4D004 AA16 AA23 AC05 BA10 CA04 CA08 CA22 CA32 CA36 CB04

CC01 CC02 DA03 DA06 DA20

5F151 AA10 CB15