

CIGS 薄膜をエッチングした KCN 系廃液の安全処理と 他材料へのリサイクル

Recycling for other applications from KCN etching of CIGS thin films

東理大 総研/理工¹⁾, 東理大 総研/理²⁾
 °庄子亮介¹⁾²⁾, 藤野陽¹⁾, 庄司竜輝¹⁾, 秋津貴城²⁾, 杉山睦¹⁾
 RIST, Faculty of Science & Technology, Tokyo Univ. of Science¹⁾,
 RIST, Faculty of Science, Tokyo Univ. of Science²⁾
 °R. Shoji¹⁾²⁾, A. Fujino¹⁾, R. Shoji¹⁾, T. Akitsu²⁾ and M. Sugiyama¹⁾
 E-mail: optoelec@rs.noda.tus.ac.jp

Abstract Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) thin film solar cells have been investigated and became applicable for resolution of energy. KCN treatment has been commonly carried out on CIGS optical absorber layer to remove surplus CuSe in reaction in order to upgrade the performance of solar cell. However, due to KCN is toxic, liquid-waste disposal is required for environment protection purpose. Various materials have be evaluated for collecting metal residues from the KCN treatment. Since elements in Semiconductors have high purity, products derived from waste solutions of KCN treatment can be high quality materials and they may be use versatile application after recycle. In this study, we propose developing safe procedures for dispose waste solutions of KCN treatment and the way to recycle products derived from waste solutions of KCN treatment.

【はじめに】 近年、エネルギー問題解決のための手段として Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)薄膜太陽電池の研究が進められ、実用化されている。CIGS 薄膜成長の際、表面に CuSe が生成しフラックスとして働き結晶の大粒径化を促すことが知られているものの、低抵抗であるため太陽電池特性に悪影響を与える。一般に、太陽電池特性向上のため CIGS 光吸収層に対して KCN 溶液を用いたエッチング処理が行われている。しかし、KCN は有毒であるため、環境保全の面から安全性の高い廃液処理が必要である。また、金属資源回収の面から生成物を他の材料または前駆体として利用可能である。例えば、Na イオン電池前駆体や発光素子が挙げられる。半導体で用いる材料は高純度のためエッチング廃液から除去した物質は良質な原料が得られ、リサイクル後も広い用途の使用が見込める。本研究では KCN エッチング廃液の有毒性を除去することおよび得られる生成物のリサイクル

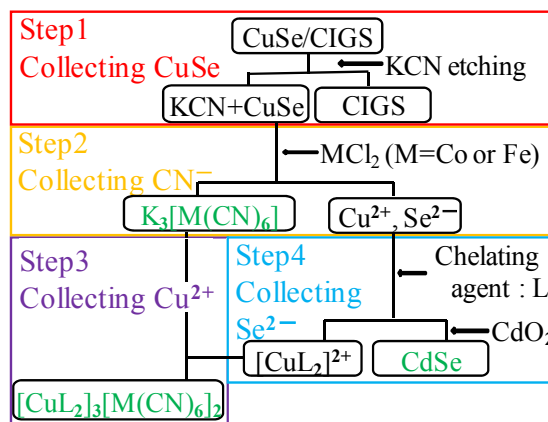


Fig.1 Scheme for a model system

方法を検討することを目的とした。

【実験方法】 エッチング時の変化・分離状況を効果的に観察するため、RF スパッタ法により Mo 上に Cu を堆積後、Se 化し CuSe 薄膜を成長させた。その薄膜に濃度(1-7wt%)・薬液温度(3-70°C)・時間(1-10min)を変化させた薬液で KCN エッチングを行い、その廃液に Fig.1 のような流れで CN^- 、 Cu^{2+} 、 Se^{2-} を順に分離・除去した。

【結果及び考察】 Step 1 では異相である CuSe の除去を行うにあたり、KCN 溶液の条件を検討した。Fig.2 は CuSe のエッチングにおける KCN 濃度依存性を示した図である。Fig.2 より KCN 濃度が高い(4~7wt%)ほど、Se 含有量が大きく変化しているため、エッチングによる影響が大きく、MoSe 層までダメージを与えているのではないかと推察される。そのため Step 2 での MCl_2 (M=Co, Fe) の使用量抑えるために KCN 濃度を 3wt% と設定した。Fig.3 では CuSe のエッチングにおける薬液温度依存性を示した図である。Fig.3 より薬液温度は 25°C 以上で変化が見られたが、工業化した場合を考え、25°C(室温下)と設定した。

Step 2 では KCN の有毒性を除去するために MCl_2 (M=Co, Fe) を用いて、 CN^- の分離を行った [1] [2]。今回は溶液中で Co は Fe よりも置換不活性であるため CN^- 分離剤として CoCl_2 を用いた。Fig.4 は FT-IR で CN^- 分離前後の溶液を測定し、比較した図である。Fig.4 より CN^- 分離前後で 2100~2200 cm^{-1} 付近に $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合のピークが見られなかったことから CN^- の分離が確認できた。しかし、 CN^- 分離後に CuSe が沈殿したため、Step 3・4 の分離操作は行えなかつ

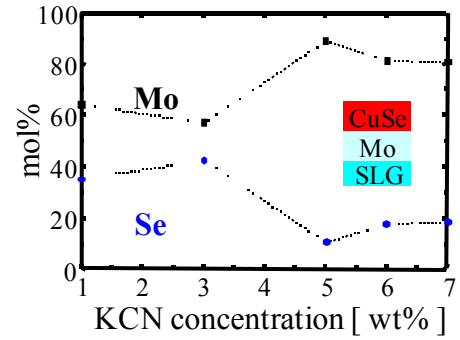


Fig.2 KCN concentration-dependent

for etched CuSe

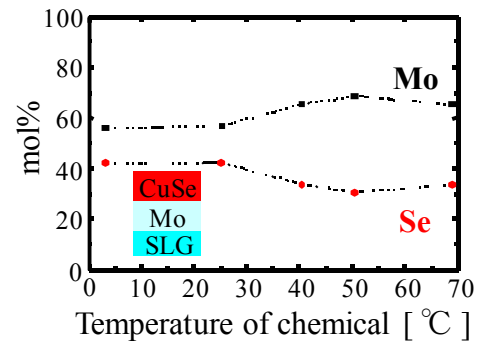


Fig.3 Temperature of chemical-dependent

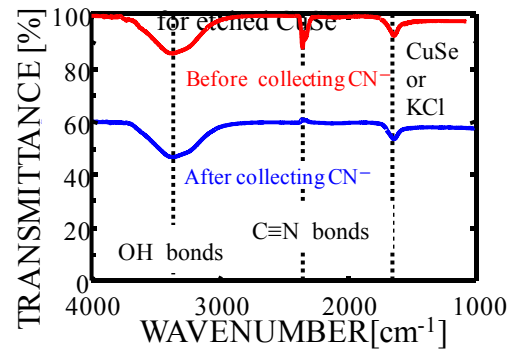


Fig.4 Confirming components before and after separation

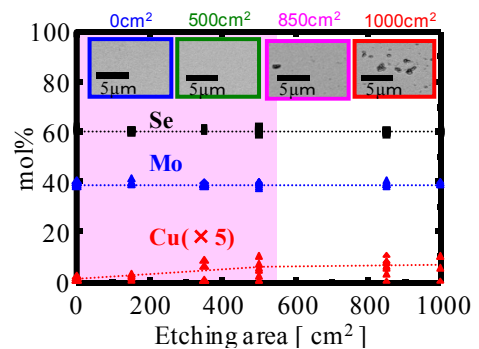


Fig.5 Etching area-dependent

for etched CuSe

た。このときの溶液を誘導結合プラズマ発光分光装置で測定したところ、Step 2 終了後の溶液には Cu^{2+} 、 Se^{2-} は存在していないことを確認した。

Step 3・4 は Cu^{2+} 、 Se^{2-} だけの状態にして操作した際、分離操作が行えたため、CuSe として沈殿しない条件を検討する必要がある。Step 3 の物質は Na イオン電池の電極剤として、Step 4 の物質は発光素子としてリサイクルし、広い用途で使用ができると考えられる。

これらを市販品と比較すると次のようになる。三元系リチウム酸化物 2,500 円/kg、マンガン酸リチウム 2,000 円/kg (100 万セル/年) に対し、生成した Cu-Co 錯体は 30,400 円/kg と、市販品より 15 倍高くなり、CdSe は市販品では 72,50 円/ml、リサイクル物では 67 円/ml と 108 倍安くなるという計算結果になった。

調製した KCN 溶液でエッチングが行える最大面積を調べる為に 0~1000 cm^2 それぞれの状況を試薬 CuSe で調製し、エッチングを行った。Fig.5 は CuSe におけるエッチング面積依存性を示した図である。Fig.5 より 570 cm^2 を超えるとエッチングにムラができてしまう。また、Cu の元素濃度が増加しているが、工業化することによりこの変化は顕著になると考えられる。

【まとめ】 KCN エッチング廃液の有毒性は MCl_2 を用いることで安全に処理を行えた。また、KCN 廃液から得る生成物のリサイクル方法を検証できた。

KCN エッチング廃液の安全処理・他材料に向けたリサイクル方法確立の第一歩となったと考えている。

【謝辞】 本研究の一部は、東京理科大学 総合研究機構先端デバイス研究部門、太陽光発電研究部門、およびグリーン&セーフティー研究センターの援助を受けた。

【参考文献】 [1] J. H. Bigelow, C. B. Bailar, Jr., *Inorg. Synth.*, 2 (1946) 225.
[2] A. R. Butler, C. Gligewell, A. R. Hyde, J. McGinnis, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2931.