

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4790171号  
(P4790171)

(45) 発行日 平成23年10月12日(2011.10.12)

(24) 登録日 平成23年7月29日(2011.7.29)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>H O 1 L</b>	<b>31/04</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L	31/04	Z A B E
<b>B O 9 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 9 B	3/00	Z
			B O 9 B	3/00	3 O 4 Z
			B O 9 B	3/00	3 O 2 Z

請求項の数 13 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-267298 (P2001-267298)	(73) 特許権者	500137770
(22) 出願日	平成13年9月4日(2001.9.4)		アンテク ゴラール ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2002-164558 (P2002-164558A)		ドイツ連邦共和国, 99334 ルーディ
(43) 公開日	平成14年6月7日(2002.6.7)		スレーベン, アルンシュテーター・シュト
審査請求日	平成20年7月11日(2008.7.11)		ラーセ 22
(31) 優先権主張番号	00119751.6	(74) 代理人	100070150
(32) 優先日	平成12年9月11日(2000.9.11)		弁理士 伊東 忠彦
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	マヌエル ディーゲス カンボ
			ドイツ連邦共和国, 63457 ハーナウ
		(72) 発明者	ディーター ボネット
			ドイツ連邦共和国, 61381 フリード
			リヒストルフ, プレスラオアー・リング
			9アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CdTe/CdS薄フィルム太陽電池モジュールの再生利用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

CdTe/CdS薄フィルム太陽電池モジュールにおいて、

- a) 該モジュールは機械的にモジュールの破片として粉碎され、
- b) 該モジュールの破片は、酸素を含んだ大気に少なくとも300の温度で触れること  
によって、炭化水素を基礎にしたプラスチック接着剤の形状で該モジュールの破片に含ま  
れている接着剤の熱分解を引き起こし、熱分解中に生じるガス状の分解産物は放出され、
- c) 該接着剤が除去された該モジュールの破片は、塩素を含むガスの大気に400より  
も高い温度で触れることにより、エッチング工程を引き起こし、該エッチング工程におい  
て、生成される塩化カドミウムおよび塩化テルルは、冷却することにより凝縮し沈殿する  
ことを特徴とするCdTe/CdS薄フィルム太陽電池モジュールの再生利用方法。

【請求項 2】

前記段階c)の方法において、塩素及び窒素ガス大気が使用されることを特徴とする請求  
項1による方法。

【請求項 3】

前記炭化水素に基づいたプラスチック接着剤が、エチレン/酢酸ビニル-共重合体(EV  
A)から成ることを特徴とする請求項1又は2による方法。

【請求項 4】

前記段階c)に続く更なる段階d)において、ガラス上に残存するモジュールの破片のT  
CO層が、好ましくは窒素で希釈された塩酸ガス的手段によってエッチングされることを

特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】

前記熱分解段階 b) 及びエッチング段階 d) が 400 より高い温度下にて行われることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】

前記段階 c) 及び段階 d) のガス大気が換算圧力に調節されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 7】

前記塩素及び窒素ガス大気が、塩素及び窒素を含み、窒素に対する塩素の分圧比が 0.01 から 0.1 間であることを特徴とする請求項 2 乃至 6 のうちいずれか一項記載の方法。

10

【請求項 8】

前記段階 b) の熱分解が 1 分から 15 分間で行われることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 9】

塩素及び任意に窒素を含むガス大気での前記段階 c) 及び d) における前記エッチング工程がおよそ 450 若しくはより高温下で行われることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 10】

前記エッチング工程において生成される塩化カドミウム及び塩化テルルが冷却した表面上に沈殿物として回収されることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のうちいずれか一項記載の方法。

20

【請求項 11】

前記エッチング工程において生成される塩化カドミウム及び塩化テルルが冷却トラップに導かれることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 12】

前記エッチング工程において生成される塩化カドミウム及び塩化テルルが、まず、塩化カドミウムのみが沈殿する温度まで冷却され、その後、塩化テルルが沈殿する温度までさらに冷却されることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のうちいずれか一項記載の方法。

【請求項 13】

前記段階 a), c), 及び任意な前記段階 d) の採用を、バックガラスでは覆われてなく、CdTe/CdS で塗布されているガラス基板への適用を特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちいずれか一項記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CdTe/CdS 薄フィルム太陽電池モジュールの再生利用方法に関連する。

【0002】

【従来の技術】

CdTe/CdS 薄フィルム太陽電池の形状における CdTe 薄フィルム太陽電池は、米国特許出願番号 5,304,499 に対応する欧州特許出願番号 0535522A2 の例において開示されている。そのような同様の電池の広い面積のモジュールは、本発明と一致した方法によって継続的に処理されることができる。モジュールは、ガラス基板（好ましくは、窓ガラスの基板（ソーダ石灰ガラス））を有しており、TCO 層（好ましくはITO 層）、薄い CdS 層（例えば、100nm の厚さ）、及び CdTe 層（例えば、3~7µm の厚さ）によって塗布され、金属（例えばニッケルのような）の蒸気が沈滞した背面の接触層若しくは半伝導層を形成する二重層（例えば、アンチモンテルル化物）並びに付加的な金属層が供給される。モジュールは、その長さ 1メートルにつき約 100 個の独立したセルから成るような仕組みで、米国特許番号 4243432 に示されている原理にしたがって組み立てられ、処理される。モジュールの光を受ける面と反対側の背面は、プラスチック接着剤によって接着されたバックガラスにて覆われている。接着剤

40

50

は、炭化水素を基礎にした塩素を含まないプラスチック接着剤から成り、ほとんどの場合、エチレン/酢酸ビニルの共重合体（E/V A若しくはE V A）から成る。バックガラスは、標準的な方法によるE V Aフィルムによって塗布され組み立てられた基板のモジュールガラスにしっかりと固定された。セルの外部の接触部に例えば金属バンドの形をして固定された電気的なコンダクタは、バックガラスの穴を通してモジュールから引っ張り出される。

**【0003】**

米国特許出願番号5 997 718が言及している、例えば米国特許出願番号5 453 111が開示している同様のモジュールは、本発明による方法で処理することができる。この米国特許出願は、どちらかというコストがかかり異なる太陽電池モジュールの再生利用方法（湿潤化学的方法、乾式冶金方法、湿式冶金方法など）の分かり易い全体の流れを提供している。米国特許出願番号5997 718によるセルは、例えば、従来のシュレッダー装置にて豆ほどの大きさに砕かれ、次いで周囲温度と最大120 の間の温度、好ましくはおよそ80、で湿潤化学的方法にて処理され、存在する金属を酸化するためにまず最初に希釈した硝酸で処理され、処理溶液へと送られる。E V A層は、この過程において薄層に分かれ、浸出処理溶液から掬い取ることができる。基板のガラスに塗布されたSnO<sub>2</sub>層は、希釈した硝酸によって溶解しない。メタリフェラス処理溶液は後に白金電極を使用して、電気分解を受け、テルルは、陰極に沈着物として回復し、およびカドミウムは、溶液中に残る。

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、CdTe/CdS薄フィルム太陽電池モジュールの代替となる再生利用方法として、経済的に実施することが可能な新しい再生利用方法を提供することである。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本目的は、請求項1の発明の主題によって解決され、有用なさらなる発展が、従属クレームにおいて明らかにされる。

**【0006】**

CdTe/CdS薄フィルム太陽電池モジュールのための本発明による再生利用方法は、モジュールの成分の湿潤化学的分離方法を避け、その代わりとして、独占的にガス大気のみを使用し良好な結果にて行われる。モジュールは、機械的な分解若しくは粉碎がまず最初に行われるが、破片の分解および均一の程度に関する必要条件は低い。ガス処理の適用では、数cmから約10cmの大きさの粗い粉碎で十分である。

**【0007】****【発明の実施の形態】**

モジュールの破片は、まず最初に、少なくとも300 の温度下で酸素を含んだ大気にさらす。300 の温度は、破片に含んでいる有機接着方法の炭化水素を基礎にした塩素を含まない接着剤の形態（通常、エチレン/酢酸ビニルの共重合体（E V A））を熱分解的に分解する。理想的には、水と二酸化炭素がこの処理中に発生する。しかし、たとえメタンガスやメタンガスと類似の炭化水素化合物の残存物が発生したとしても、熱分解によるすべての分解物は簡単に吸収され、完全に焼却することができるので、これは重要な問題ではない。好ましくは、経済的な理由から、空気が酸素のキャリアーガスとして使用される。しかしながら、本発明による方法は、酸素のキャリアーガスに限るだけでなく、例えばアルゴンのような他のキャリアーガスを空気の圧力よりも高い酸素の分圧下においても働くことができる。好ましくは、熱分解は、400 から520 の間の温度にて起こる。一方、燃焼が非常に注意深く行われるので、カドミウムテルル化物がまだ蒸発しないことは保証される。その反面、燃焼は400 より高い温度にて加速され、処置の時間は、およそ5分間くらいのできるだけ短時間で行うことができる。

**【0008】**

熱分解中の処置チャンパー内の圧力は、重要ではない。好ましい実施形態において、空気

10

20

30

40

50

は、約1分間に1リットルのポンピング能力がある単純な膜のポンプ法によって管状炉の熱した反応帯を通して送り込まれた。

【0009】

接着剤を除去したモジュールの破片は、塩素及び好ましくは窒素のガス大気に400より高い温度で触れ、その結果として、エッチング工程を含む。ガス状の塩化カドミウム及び塩化テルルがこのエッチング工程において生成され、それら生成されたガス状の塩化カドミウム及び塩化テルルは冷却によって凝縮し沈殿する。エッチング工程は、理論的には温度が400より低くても可能であるが、しかしながら、エネルギー消費及び処理時間があまりにも高く受け入れることができないために不十分である。それゆえ、好ましくは、450よりも高い温度がこの工程には使用され、金属層のエッチングにとっては、数分間の処置時間で十分である。

10

【0010】

エッチング工程（前段階の熱分解も同様に）の好ましいおよそ500の上限温度は、ソーダ石灰ガラス（窓ガラス）が基板物質として採用されたモジュールの発明品を試験した結果の実際の温度である。ホウケイ酸ガラス又はホウケイ酸ガラスと同種のような高温ガラスを使用すると、高温が可能である。原理的には、工程段階の温度は、より高く調節できるかもしれない。しかしながら、再生利用される各々のモジュールのガラスの基板物質の熱耐性及び融点のため、温度には上限がある。

【0011】

請求項1の段階Cにおけるガス大気は、好ましくは準大気圧若しくは換算気圧に調節される。ガスの処理量を減少し、エッチング効率を増加するために、この操作が行われる。一連の実施された試験において、100ミリバールから600ミリバール間の圧力範囲が適切であることが証明された。しかしながら、特により高い物質の消費量を受ける場合、圧力範囲は広い範囲で自由に選ぶことができる。

20

【0012】

段階Cは、好ましくは窒素の付加によって行われる。塩素ガスの高い反応性の観点からすると、この窒素の付加は、工程の制御を単純化し、より汚染しないことが明らかな工程を生み出す。塩素分圧は、ガスの混合物における窒素分圧と比較して、その差が1%より大きいことが好ましく、その理由としては、塩素の低い値におけるエッチング効率がかかり減少するためである。10%より高い値であれば、絶対的に可能である。しかしながら、高い物質の消費のために適切ではなく、なぜなら10%の窒素分圧の値よりもさらに上昇している塩素分圧によってもエッチング効率がほとんど増加しないためである。さらに付け加えると、塩素分圧は、高温下において低くすることができる。

30

【0013】

塩素及び窒素ガス大気におけるエッチングは、約30秒から5分間で行うことができる。それらの値は、異なった圧力状況下における450から500の温度範囲において確認された。原理的には、温度の増加は、エッチングの時間の短縮化を導く。

【0014】

塩化カドミウムは、エッチング工程において生じ、塩化テルルは、冷たい表面に沈殿物として適切に回復する。上記に掲げた目的のために、温かいガスは、適切な処理チャンバーの外側に位置するクーリング若しくは冷却トラップに導かれる。冷却トラップの実用可能な実施態様は、特に、上記の塩化カドミウムと塩化テルルの両塩化物が150~200における凝縮により非常に低い蒸気圧を示すため、非常に簡素である。有用な実施態様では、水で冷却するトラップが使用される。

40

【0015】

エッチング工程で生じる塩化カドミウムと塩化テルルは、別々に凝縮される。塩化カドミウムと塩化テルルが凝縮されるために、冷却トラップにポンピングマニホールドによって通された温かいガスは、まず最初に塩化カドミウムのみが沈殿する温度である350近辺まで冷却され、次いでさらに塩化テルルが沈殿するおよそ150近辺若しくはそれより低い温度まで冷却される。350の代わりに、例えば300でも使用でき、150

50

の代わりに、また、例えば200でも使用可能であろう。しかしながら、この作用は、不利的に2つの温度差の値を縮めてしまうであろう。

【0016】

エッチングされないTCO層（好ましくはITO）は、ガラス上に残留するか、塩酸ガスの手法によって除去され、それによって、対応する塩化物と水（ $\text{InCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ ）が生じる。

【0017】

塩素及び好ましくは窒素ガス大気における本発明によるエッチング工程はまた、CdTe/CdS層を除去するために、分割されていないガラス基板を処理するのではなく、すでにCdTe/CdSで塗布されたガラス基板（しかし、まだバックガラスは供給されていない）を処理する段階b）による前処理の熱分解なしで使用することができる。上記に掲げた方法で、湿潤な化学処理を使用せずに、不十分な上塗りを施したガラス基板を形成している生産物の廃棄に有利に対処することは可能である。

10

【0018】

同様に、発明段階Cによる方法（例えば、既にインストールされた湿潤化学的工工程若しくはサンドブラストを伴う処理によって、）とは異なる方法でCdTe/CdS層が除去され、また、プラスチック接着剤の熱分解的解体の段階bの方法は、本発明の段階Cの方法なしで有利に適用することができる。

【0019】

【実施例】

20

発明の方法を記載する下記の実施態様は、より詳細に説明される。

【0020】

本明細書の冒頭で明らかにしている本種類の太陽電池モジュールは、例えば、ハンマーミルのような打ち砕く道具で数センチの大きさの破片に粉碎され、クォーツチャンパーに詰められる。このチャンパーは、ポンピング装置（Alcatel社の2033 CP<sup>+</sup>及びCFF Turbo）、いくつかの圧力計（Leybold Heraeus社のThermovac TM20S及びPenningsvac PM310）、及びガスを取り扱うマニホールドを備えている。上記に掲げたようなチャンパーは、例えば、太陽電池モジュールの活性化のために使用された。

【0021】

30

本発明による方法を成功裡に使用することができるために、モジュールの金属接触部の除去は必要ない。

【0022】

段階b）の方法において、大気圧下の状態で、空気は、ポンプで送り出され、チャンパー内を1分間に1リットルの流率で通過する。熱処理は、任意の種類熱処理によって達成される。本実施態様において、独自で設計した熱耐性を持つ管状炉が使用された。温度は、約400に調節された。発生した燃焼ガスは、ポンプで吸い出された。およそ10分から15分後に、エチレン/酢酸ビニルの共重合体（EVA）は、実質上、二酸化炭素と水に分解された。

【0023】

40

その後、チャンパーは、空にされて、200ミリバールの窒素分圧及び5ミリバールの塩素分圧で混合された窒素/塩素ガスの混合物がチャンパーに供給された。上記目的のために供給されたポンピングマニホールドを通して、エッチング工程で生じた塩化カドミウム及び塩化テルルの両ガスは、冷却トラップと冷却トラップの冷却している表面に沈殿物がある別のチャンパーへとポンプで注ぎ込まれた。

【0024】

段階C）の方法はまた、分離しているチャンパーにて行われた。分離したチャンパーで行うために、熱処理のためのハロゲン照射器を備えている別のチャンパーがさらなる実験にて使用された。

【0025】

50

代替として、塩化カドミウム及び塩化テルルらのガスは、最初の冷却トラップにおいて、まず、塩化カドミウムのみが沈殿する約350℃まで冷却され、その後、それらは、塩化テルルが沈殿する下流にある第2の冷却トラップにて約150℃若しくはそれよりも低い温度まで冷却された。

【0026】

TCO層があっても無くても残存するガラスの破片は、例えば、ガラスを処理する会社等に提供されることができる。特に利点としては、方法の段階C)に続くさらなる段階d)において、TCO層は塩酸ガスによってエッチングされる。もし、TCO層が酸化スズで構成されている場合、唯一塩化スズのみが生じ、もしTCO層がITOから構成されているならば、段階d)においてインジウム塩化物が付加的に生じる。同様な方法で、相当するインジウムを含む沈殿生産物をさらに処理することによって貴重なインジウムを回復するのが可能である。塩化スズもまた、沈殿物として冷却トラップの手法によって回収されることができる。さらに現在では、ガラスを処理する会社は、すべての層が除去されたガラスの破片を好む。

10

【0027】

好ましくは、反応性のある塩酸ガスは再び窒素で希釈され、好ましくはおよそ1:100に調節した塩酸と窒素の最低限の分圧比の塩酸/窒素の混合物が使用される。温度はまた、400℃よりも高いのが好ましいが、ソーダ石灰ガラスの形態のガラス基板の場合は、およそ520℃よりも低い。

【0028】

本発明による方法を実行する適切な装置は、例えば、その反応処理中に破片の旋回運動に効果を与える回転円筒のような大量の物質を処理できる装置である。

20

【0029】

本実施態様による方法で処理したモジュールは、ニッケルを含んでいる背面接触層を有している。また、モリブデン又はバナジウムやバナジウムと類似の物質や化合物のような別の背面接触物質は、段階C)によるエッチング工程にて、すでにエッチングされている。所望であれば、それらはまた、異なる温度に調節されたさらなる冷却トラップの手法によって選択的に沈殿される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ライナー ゲーゲンヴァルト

ドイツ連邦共和国, 9 9 0 8 4 エルフルト, ダルベルクスヴェーク 3 3

(72)発明者 ユッタ バイアー

ドイツ連邦共和国, 6 5 7 1 9 ホフハイム, キルシュガルテン・シュトラッセ 1 0

審査官 岡田 吉美

(56)参考文献 特開2000-269535(JP, A)

特開平11-165150(JP, A)

米国特許第5997718(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04-31/06、51/42

B09B 1/00- 1/10