

結晶シリコン系太陽電池モジュール中シリコン材料のリサイクル処理プロセスの開発  
 Recycling process of silicon material in crystalline silicon-based solar cell

研究代表者 岡山大学大学院環境生命科学研究科 加藤嘉英

1. 緒言

世界の太陽電池需要は、ドイツ、イタリア、スペイン等のヨーロッパ各国に加え、日本以外の中国、韓国を中心とするアジアにも広がっている。(株)資源総合システムのまとめによると<sup>1)</sup>、世界の太陽電池生産量は2010年に24GW弱で対前年比2.2倍となり、日本の生産量は対前年比44.7%増の2GW規模に達した。材料別の生産量では、単結晶Si型と多結晶Si型を合わせた結晶Si太陽電池が、Fig. 1に示すように20GW規模に拡大して圧倒的な供給力を持ち、一貫して世界市場を支配している。一方、シリコン太陽電池の廃棄量は2010年に5MW規模で、2030年には1GWになるものと推定されており、結晶シリコン太陽電池のリユース、リサイクルプロセスの確立が重要となる。この分野の研究において、我が国では新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が平成16~17年度に行った「太陽光発電システムのリサイクル・リユース処理技術等の研究開発」<sup>2)</sup>が存在し、太陽光発電協会<sup>3)</sup>を中心として、リサイクル動向調査もなされている。しかし、その中核技術である使用済み太陽電池セルからシリコンをエッチング処理してリサイクルするプロセスに関して詳細な技術報告がなされているとは言えない。そこで、結晶シリコン系太陽電池をケミカルエッチング処理する際の挙動を検討した。

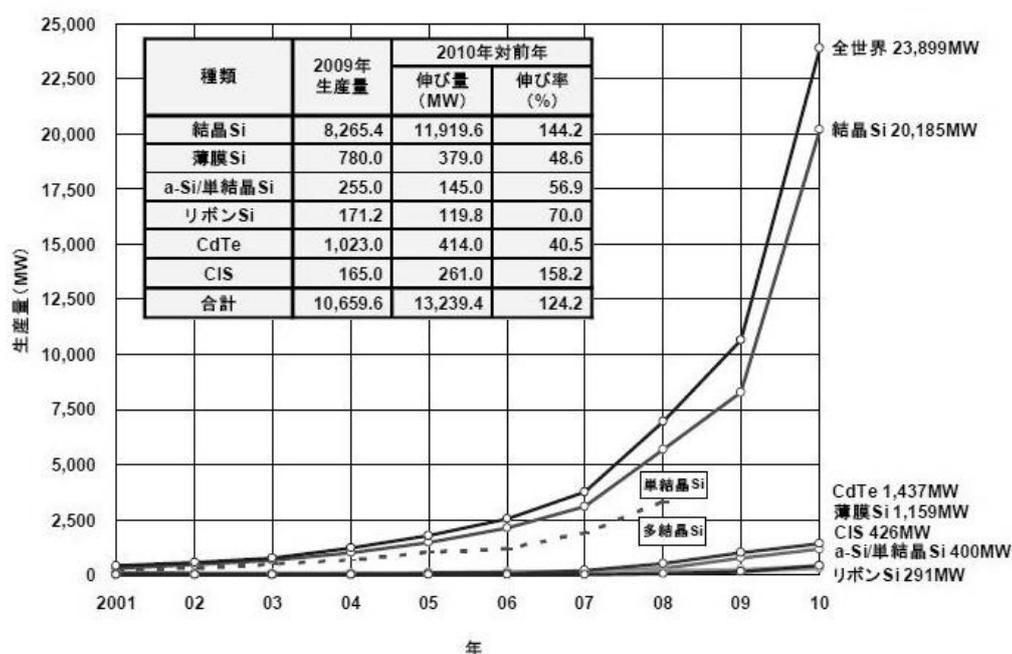


Fig.1 Time change in each type of solar battery in the world<sup>1)</sup>

## 2. 実験

### 2.1 使用セル

実験に使用したセルは実際の太陽電池を25分の1にカットした30mm四方のものであり、模式図をFig.2に示す。電極・反射防止膜・n-p接合、セル本体で構成される。

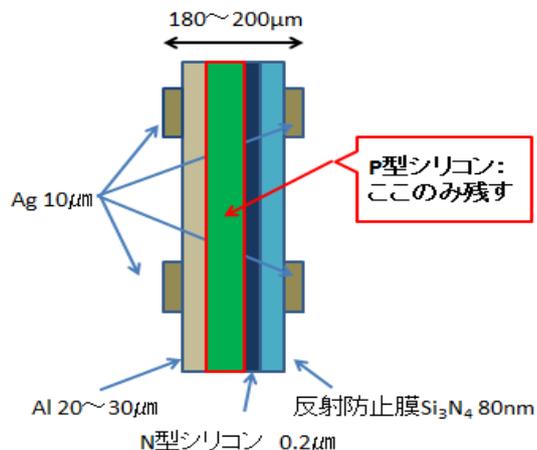


Fig.2 Schematic view of solar battery

また、一枚のセルに含まれる物質はシリコン 0.37g、アルミニウム 0.032g、銀 0.031g である。

### 2.2 エッチングプロセス

ケミカルエッチングによる結晶シリコン系太陽電池セルの有用成分のリサイクルにおいては、化学薬品を用いてシリコン基板部のみを残し、セルの構成材料である銀電極、アルミニウム電極、反射防止膜を溶解除去する。エッチングに用いる薬品と太陽電池セルの部位との反応性を予測してFig.3に示す。外から順番にしか溶けないことと、エッチングの回数をなるべく少なくしたいということを考慮して薬品の組み合わせを選ぶ必要がある。

表. 溶液・部位の反応性予測

部位 \ 溶液	HCl	HNO <sub>3</sub>	HF	HNO <sub>3</sub> +HCl	HF+HNO <sub>3</sub>	HF+HCl
銀電極(オモテ面)	×	◎	○	○	◎	○
反射防止膜 (SiN <sub>3</sub> )	×	×	△	○	◎	△
n型シリコン	×	×	△	×	◎	△
p型シリコン	×	×	△	×	◎	△
アルミ電極	◎	△	○	○	◎	○
銀電極(ウラ面)	×	◎	○	○	◎	○

Fig.3 Estimation of reactivity between etching solutions and sites of solar battery

NEDO<sup>2)</sup>が行ったエッチング溶液とその対象物質を Table1 に示す。NEDO プロセス A は硝酸で銀電極を、塩酸でアルミ電極を、フッ硝酸で絶縁膜を除去するプロセスである。確実に対象物質を除去できる反面、3つのステップが必要となり、シリコン回収率が55%と低いという結果となった。NEDO プロセス B は塩酸でアルミニウム電極を、フッ硝酸で銀・絶縁膜・シリコンを除去するプロセスだが、シリコンの回収率が低く、ばらつきが存在した。また、この方法だとエッチング溶液の条件によっては絶縁膜が溶け残る場合があると報告されている。NEDO プロセス C は、水酸化ナトリウムで電極とシリコンを、フッ酸で絶縁膜を除去するプロセスだが、絶縁膜が溶け残り、エッチング手法として成立しない。

Table 1 Etching solution and objects for NEDO process<sup>2)</sup>

NEDO プロセス	工程	薬液	エッチング対象	Si 回収率
A	1	硝酸	銀電極	55%
	2	塩酸	アルミ電極	
	3	フッ硝酸	反射防止膜とシリコン	
B	1	塩酸	アルミ電極	60-80%
	2	フッ硝酸	銀・反射防止膜・シリコン	
C	1	水酸化ナトリウム	電極とシリコン	70%
	2	フッ酸	反射防止膜	

そこで、Fig. 2 および Table 1 を踏まえ、Fig. 4 に模式的に示すようにフッ硝酸エッチング単一工程プロセスを検討した。ここで、シリコン回収率を増すためには、電極等のエッチング終了時点がほぼ同時になることが望ましい。

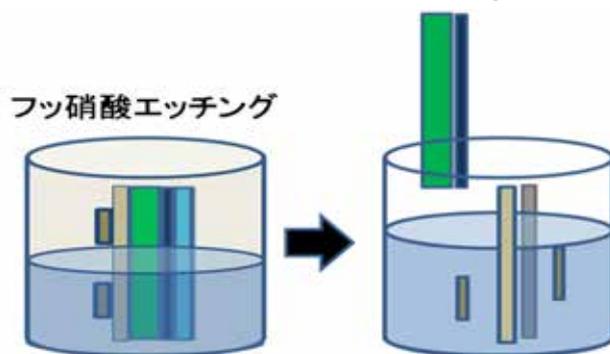


Fig.4 Schematic view of mixed solution of HNO<sub>3</sub> + HF

## 2.3 エッチング条件

### 2.3.1 銀、アルミニウムの完全溶解時間

太陽電池セルの銀電極とアルミニウム電極を目視で完全に溶解する時間をストップウォッチにより計測した。エッチング中は太陽電池セルを 50 ml(1 倍希釈)、100 ml(2 倍希釈)、150 ml(3 倍希釈)のフッ硝酸入りビーカーに入れ、静置した。

フッ硝酸に占めるフッ酸のモル比率を 18 %、33 %、66 %、82 %、94 %、温度を 25 °C、50 °C、希釈度を 1 倍、2 倍、3 倍と変化させた。

### 2.3.2 銀、アルミニウム、シリコンエッチングの経時変化

銀電極、アルミ電極、シリコン基板のエッチング量の経時変化を測定するための実験を行った。所定の時間ごとにエッチング溶液中の銀、アルミニウム、シリコン濃度を定量した。エッチング条件は HF+HNO<sub>3</sub> に占める HF のモル比率が 38.1 % 一定、温度が 25 °C と 50 °C の 2 条件、希釈度は 2 倍一定とした。

## 2.4 分析手法の選定<sup>4-6)</sup>

### 2.4.1 銀の定量方法

銀の定量方法を Fig. 5 に示す。サンプリングしたエッチング溶液に塩化ナトリウムを加えて塩化銀を沈殿させた。その後、エッチング溶液をろ過して塩化銀をろ別し、650°C の電気炉に 2 時間入れて図のように重量分析を行った。得られた塩化銀の重量から銀の重量を算出した。

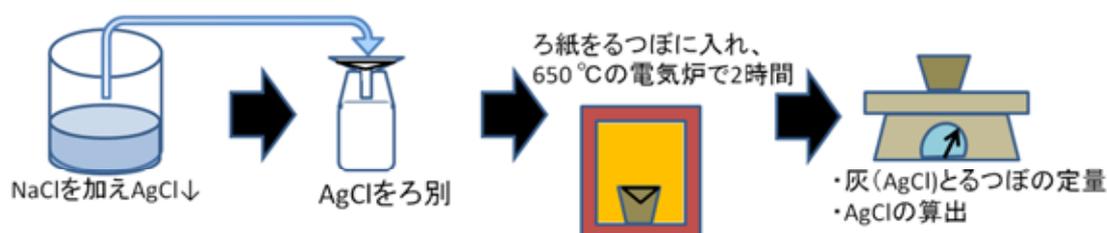


Fig.5 Analytical procedure of Ag in etching solution

### 2.4.2 アルミニウムの定量方法

Fig. 6 に示すように、EDTA を滴定剤にし、Cu-PAN を指示薬としてキレート滴定による直接定量を行った。分析手順を Fig. 6 に示す。試料溶液 20ml をとり、酢酸アンモニウムを滴下して pH3-4 に調製した。Cu-PAN 指示薬約 0.5ml を滴下すると溶液は赤紫色を呈するので、沸騰するまで加熱しながら EDTA 標準液で滴定した。EDTA 標準液 1 滴を加え、1 分間加熱して変色しない点を終点とした。

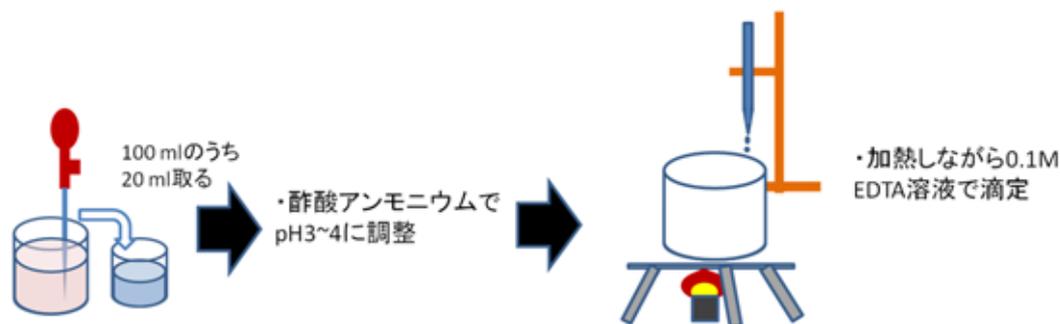


Fig.6 Analytical procedure of Al in etching solution

### 2.4.3 シリコンの定量方法

塩化カリウムを用いてシリコン化合物を沈殿生成し、0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定した。分析手順を Fig. 7 に示す。エッチング液 100ml のうち 5ml を取り出し、エタノール 40ml、塩化カリウム 0.1-0.5g を加えて  $K_2SiF_6$  を沈殿させ、氷水中で 2 時間冷却した。ろ過を二回、エタノール洗浄を二回した後、150ml の水とフェノールフタレインを加えて沸騰させ、最終的には 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 で滴定した。

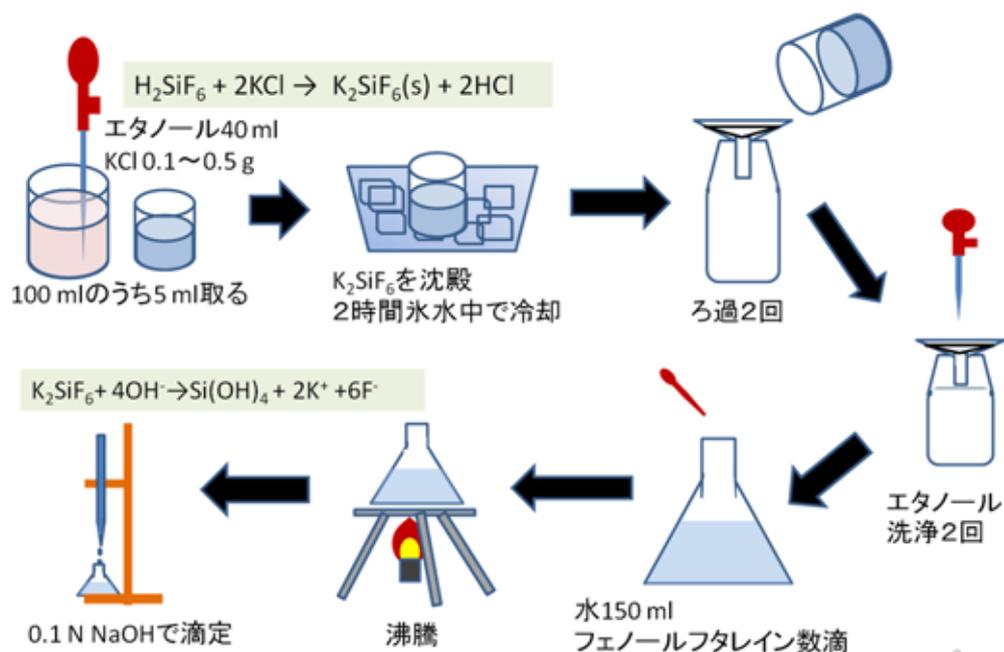


Fig.7 Analytical procedure of Si in etching solution

## 3. 実験結果

### 3.1 エッチング前後のシリコン系太陽電池セルの外観

エッチング前後のサンプルの外観例をそれぞれ Figs. 8, 9 に示す。Fig. 8 の複数の横線および1本の縦線は銀電極、Fig. 9 は多結晶のシリコンである。エッチング処理によ

って電極および反射防止膜が除去されていることがわかる。



Fig.8 Solar cell before etching



Fig.9 Solar cell after etching

### 3.2 銀、アルミニウム、シリコンの完全溶解時間

銀の完全溶解時間とフッ酸のモル比率の関係を Fig.10 に示す。図から、条件によって溶解時間が大きく変わり、フッ酸モル比率が 60-80%の範囲で完全溶解時間が最も小さいことがわかる。

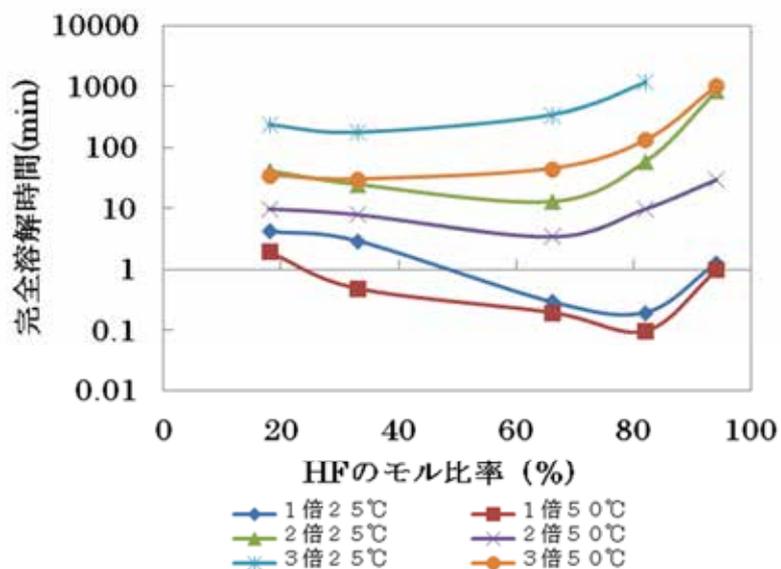


Fig.10 Relation between perfect dissolution time of Ag and HF mol concentration

アルミニウムの完全溶解時間とフッ酸のモル比率の関係を Fig.11 に示す。図から、条件によって溶解時間が大きく変わり、フッ酸モル比率が 80%程度において完全溶解時間が最も小さいことがわかる。

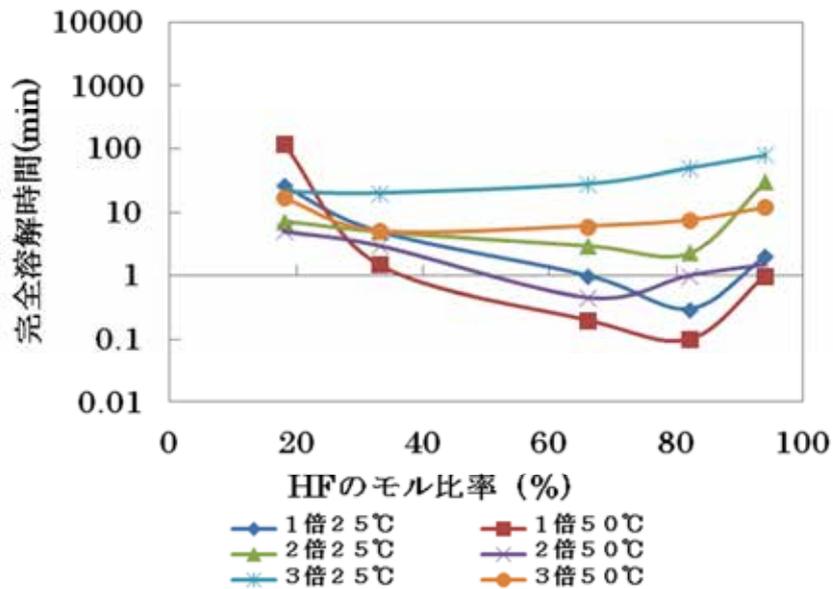


Fig.11 Relation between perfect dissolution time of Al and HF mol concentration

シリコンの完全溶解時間とフッ酸のモル比率の関係を Fig.12 に示す。図から、条件によって溶解時間が大きく変わり、フッ酸モル比率が 60-80%程度において完全溶解時間が最も小さいことがわかる。

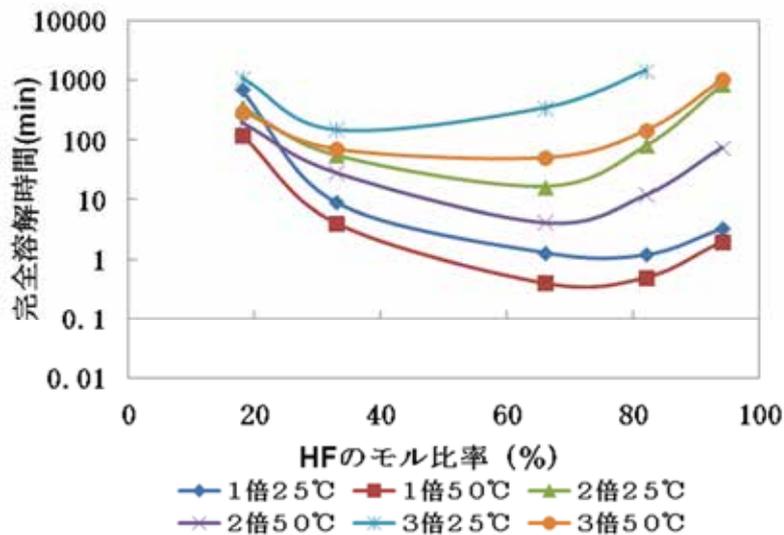


Fig.12 Relation between perfect dissolution time of Si and HF mol concentration

### 3.3 銀、アルミニウム、シリコンエッチング量の経時変化

銀の溶解量の経時変化を、処理温度をパラメータとして Fig. 13 に示す。エッチング量は時間の経過につれて大きくなるものの、増加割合は溶解量の増加とともに小さくなる。

ることがわかる。処理温度については 50℃の溶解量の方が 25℃の場合より溶解速度が大きい。

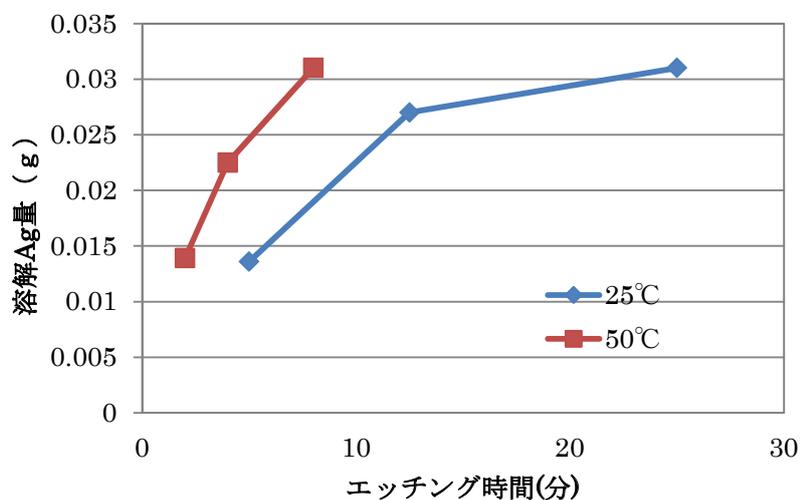


Fig.13 Time-dependent change in etching amount of Ag

アルミニウムの溶解量の経時変化を、処理温度をパラメータとして Fig. 14 に示す。エッチング量は、銀の場合と同様に時間の経過につれて大きくなるものの、その増加割合は溶解量の増加とともにわずかながら小さくなることがわかる。処理温度についても銀と同様、50℃の溶解量の方が 25℃の場合より溶解速度が大きい。

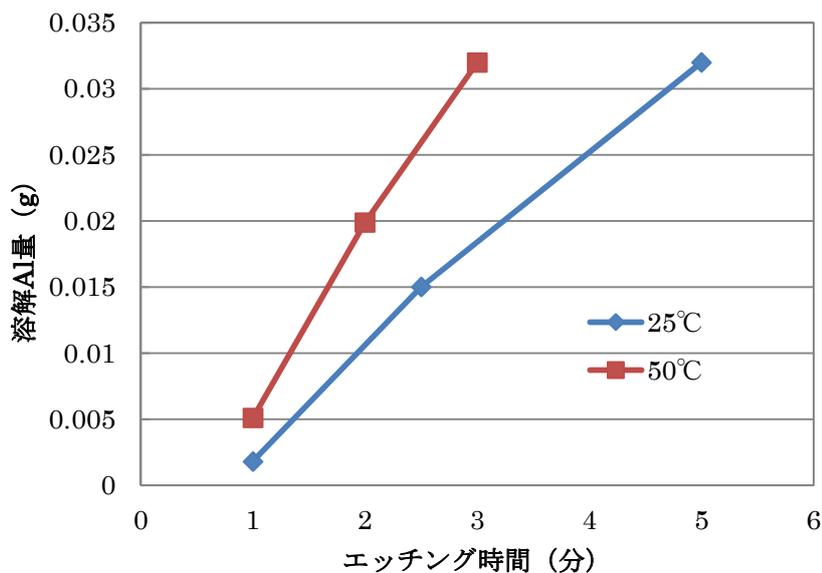


Fig.14 Time-dependent change in etching amount of Al

シリコンの溶解量の経時変化を、処理温度をパラメータとして Fig. 15 に示す。エッチング量が時間の経過とともに大きくなるのは銀やアルミニウムの場合と同様だが、その増加量はほぼ直線的となった。銀、アルミニウムの場合とシリコンでは溶解メカニズムが異なると思われる。

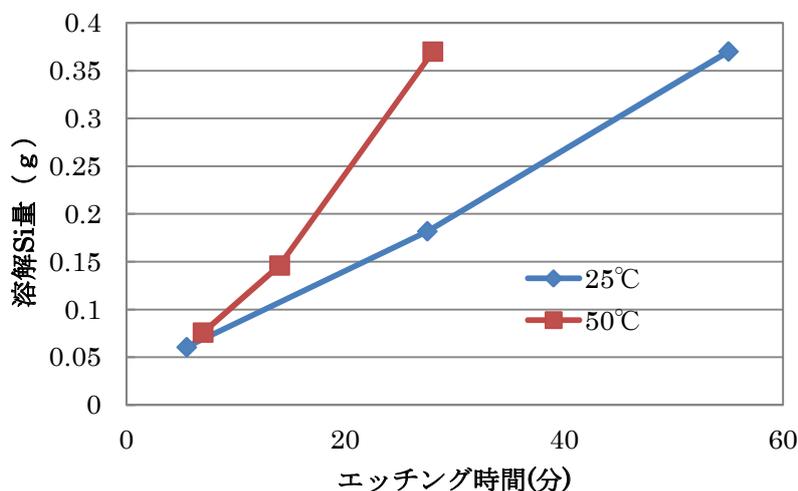


Fig.15 Time-dependent change in etching amount of Si

### 3.4 エッチング条件の設定

太陽電池セルをエッチングしてシリコン基板を極力残すためには、適度なエッチング速度で処理を行う必要がある。エッチング速度が速すぎるとは、シリコン基板を溶解しすぎてしまう可能性があり、逆にエッチング速度が遅すぎるとは生産性が低下するからである。

また、太陽電池セルのシリコン基板を覆っている銀電極、アルミニウム電極および反射防止膜がほぼ同時期に完全溶解し、その時点でエッチングを停止すれば、シリコンのエッチング量が少なくすみ、シリコン回収率が向上する。

一方、エッチング溶液に関しては 2.2 および 3.1~3.3 に示したように、フッ硝酸溶液エッチングの一工程のみで銀電極、アルミニウム電極、反射防止膜およびシリコンが溶解し、フッ酸と硝酸の比率や濃度(希釈度)、エッチング温度によって各物質のエッチング速度が異なることがわかった。

上記観点を踏まえ、シリコンの溶解を最小限に抑え高シリコン回収率を得るためのフッ酸と硝酸の混合比率を定める必要がある。

## 4. 結言

- 1) フッ硝酸溶液中のフッ酸モル比率によって銀電極、アルミニウム電極、シリコン基板の完全溶解時間が大きく異なり、おおよそ 60~80 %でそれぞれ最も短いエッチング時間を示した。
- 2) 銀電極、アルミニウム電極、シリコン基板のエッチング速度は希釈度が大きく、温度が

低いほど小さくなった。

- 3) 銀、アルミニウムのエッチング速度は時間とともに減少するのに対して、シリコンのそれは時間に依存せず一定となった。
- 4) シリコン回収率を増加させるためには、銀電極、アルミニウム電極、反射防止膜の完全溶解時間がほぼ同時になるようなフッ酸と硝酸の混合割合を設定する必要がある。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて行われた。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- [1] 榊資源総合システム;太陽光発電マーケット 2011(2011)
- [2] 新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託業務成果報告書(2006)
- [3] 太陽光発電協会; <http://www.jppea.gr.jp/>
- [4] Jr. R.A.デイ, A.L.アンダーウッド; 定量分析化学-改訂版-(2009)(培風館)
- [5] 上原景平; キレート滴定(1989)(南江堂)
- [6] J.Acker, A.Henßge; Talant,72(2007),pp.1540-1545
- [7] E.Klugmann-Radziemska, P.Ostrwski; Renewable Energy.35(2010),pp.1751-1759