

シリコンナノ粒子の製造方法 及び装置

慶應義塾大学

理工学部 機械工学科
教授 閻 紀旺

■新技術の概要

透明な上基板を通して廃シリコン粉末（ワイヤソーなどから排出されるシリコン切りくず）にレーザを照射し、レーザ照射による加熱作用とプラズマ発生によってシリコン粉末の一部を蒸発させ、結晶化されたシリコンナノ粒子を前記上基板の下面に堆積させることができるシリコンナノ粒子の製造方法。

■従来技術・競合技術との比較

イオン注入法、プラズマCVDによるシリコンナノ粒子合成法、化学析出法、電気化学エッチング法によりシリコン粉末あるいはシリコンウエハからシリコンナノ粒子を製造する方法に対して、粒径や結晶性の揃ったシリコンナノ粒子を容易に製造でき、生産コストも下げることが可能。

■新技術の特徴

- ・シリコンインゴット切断時の廃シリコン粉末の埋め立て廃棄を低減
- ・シリコンナノ粒子を低コストで生成可能
- ・廃シリコン粉末の再利用問題（不純物混入でのインゴット化不可）が解決

■想定される用途

- ・メモリ素子や量子コンピューターに使用されるシリコン(Si)ナノ粒子の製造
- ・高容量リチウムイオン電池負極の製造
- ・バイオイメージング用シリコンナノ粒子製造

シリコンナノ粒子の製造方法及び装置

慶應義塾大学 理工学部 機械工学科
教授 閻 紀旺

令和2年7月30日

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、CVDによる合成法、化学析出法、電気化学エッチング法によりシリコンナノ粒子を製造する方法があるが、

原材料のコストが高い

ナノ粒子の生産コストも高い

等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

現状の課題

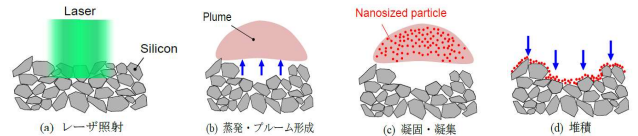
シリコンウエハは、単結晶シリコンインゴットをバンドソーやマルチワイヤーソーで切断し、研磨を行うことで製造される。

切断の工程において、バンドソーやマルチワイヤーソーの直径の分だけ切り屑が大量に発生し、シリコンウエハの厚みを考慮すると約半分の材料ロスとなってしまう。

この粉末状のシリコン切り屑は砥粒などの不純物を含むことからシリコンインゴット生産へ再利用できず、産業廃棄物として処理されているのが現状である。

新技術の特徴

そこで、廃シリコン粉末に対してレーザー照射を行うことでレーザーアブレーションを発生させ、シリコンナノ粒子の形成を試みた。廃シリコン粉末に対してレーザー照射を行う(a)と、レーザーを吸収した廃シリコン粉末は蒸発し、プルームを形成(b)し、プルームは雰囲気と触れることで冷却され、凝固および凝集し、シリコンナノ粒子が形成(c)され、形成されたシリコンナノ粒子は廃シリコン粉末の表面に堆積し、ナノ粒子層が形成(d)されると考えた。



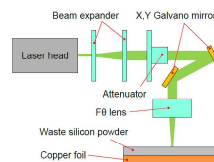
生成方法の一例

レーザーアブレーション

レーザーアブレーションとは、固体あるいは液体の表面に短パルスレーザーを照射することで、プラズマが発生するとともに材料の構成物質が爆発的に蒸発する現象である。プラズマ化した材料の構成物質はプルームと呼ばれ、大気または雰囲気ガスに触れることで、冷却され、ナノ粒子が形成される。

新技術の実験条件

- 廃シリコン粉末に有機溶媒であるN-methyl-pyrrolidoneを混合し、スラリーを製作したのち、自動塗工装置を用いて銅箔基板にスラリーを塗布し、乾燥させた。
- 試料表面にレーザー光を一方方向に走査しながら照射するライン照射実験を行った。
- レーザー照射実験には高出力パルスNd:YAGレーザーを使用した。
- ガルバノミラーにより、レーザー光の二次元走査を可能にしている。

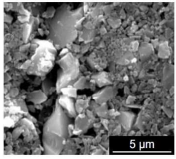


レーザー光学系概略図

Laser type	Nd:YAG
Wavelength	532 nm
Beam type	Gaussian
Pulse width	15.3 ns
Repetition Frequency	10 kHz
Beam radius	42.5 μm
Laser fluence	325 mJ/cm ²
Scan speed	1, 5, 15 mm/s
Environment	In air

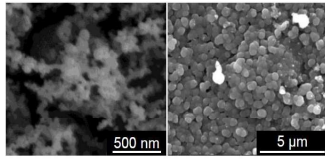
レーザー照射条件

新技術の実験結果(1)



レーザー照射前の廃シリコン粉末のSEM画像

廃シリコン粉末は、粒径が不均一で歪な形状になっている。



(a) ナノ粒子 (b) サブミクロン粒子

レーザー照射後の2種類の微粒子SEM画像

(a)に示すように、照射部に粒径約70nmのシリコンナノ粒子が形成された。
(b)に示す粒径約500 nmの球状粒子の形成も確認された。

- シリコン粒子がレーザーを吸収し温度が融点を超え溶融する際、表面張力により形状が球状になる。
- また、レーザーアブレーションにおいて、プラズマが発生した際の試料表面側の反動圧力によって、溶融し液相となったシリコンが液滴として飛散する。
- その結果、液滴が凝固することでサブミクロン粒径の球状粒子が形成された。

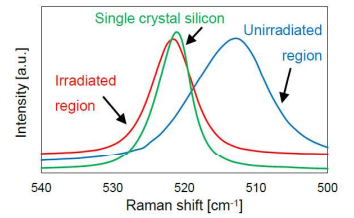
7

新技術の実験結果(2)

生成されたシリコン微粒子の結晶性

- シリコンのラマンピーク位置は、単結晶シリコンが520 cm^{-1} 前後であり、結晶性が低下するにつれピーク位置が低波数側へシフトし、半値幅が大きくなる。
- レーザーを照射することでピークが単結晶側にシフトし、かつ半値幅が小さくなっている。
- このことから、レーザー照射により廃シリコン粒子の結晶性よりも結晶性の良い微粒子が形成されていることがわかる。
- これはレーザー照射により、廃シリコン粉末が溶融し、微粒子へ再凝固する際に再結晶が行われた結果と考えている。

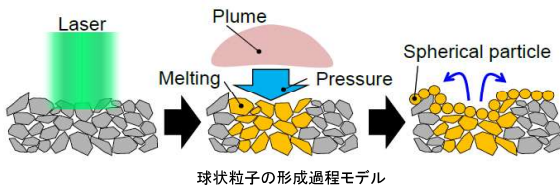
単結晶シリコンウエハの測定結果も併せて示した



レーザー照射前後のラマンスpektral変化

8

新技術の効果



- マルチワイヤソーなどでシリコンインゴットを切断する際に大量に発生する切りくず(廃シリコン粉末)を利用したナノ粒子生成方法
- 廃棄物を低減し、再利用問題が解決
- シリコンナノ粒子を低コストで生成可能

9

想定される用途

- 高容量リチウムイオン電池のシリコン負極の製造に使用されるシリコンナノ粒子の製造
- メモリ素子や量子コンピューターに使用されるシリコンナノ粒子の製造
- バイオイメージング用シリコンナノ粒子製造

10

実用化に向けた課題

- 現在、ナノ粒子の安定的生成が可能なところまで開発済み。しかし、生成効率の向上の点が未解決である。
- 今後、効率化について実験データを取得し、高速生成に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、ナノ粒子の均一性向上できるように技術を確認する必要がある。

11

企業への期待

- 未解決の高効率化については、高出力レーザー技術により克服できると考えている。
- 高出力レーザーの技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、リチウムイオン電池を開発中の企業、ナノマテリアル分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

12

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : シリコンナノ粒子の製造方法及び装置
- 出願番号 : 特開2017-081770
- 出願人 : 慶應義塾大学
- 発明者 : 閻 紀旺

13

産学連携の経歴

- 2012年-2020年 製造業20社以上と共同研究実施
- 2001年-2020年 JST・NEDO事業に複数採択
- 2001年-2020年 科学研究費補助金複数採択

14

お問い合わせ先

慶應義塾大学
研究連携推進本部
TEL 03-5427-1439
FAX 03-5440-0558
e-mail toiawasesaki-ipc@adst.keio.ac.jp

15