

# シリコン切削くずの再利用 粉末状シリコンの表面修飾による 再資源化

信州大学 工学部 物質化学科  
准教授 岡田 友彦

2024年8月1日

# Si切削くず

1) 加藤他, 「工業用金属シリコンを用いる太陽電池基板用高純度シリコン製造プロセスの開発, 鐵と鋼」 日本鐵鋼協會々誌, Vol.86, pp.717-72, 2000.  
2) Powell, D. M. et al. *Energy Environ. Sci.* 5, 5874-5883 (2012)

## 〈Silicon〉

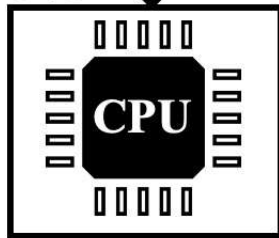
- ・地球上に酸素に次いで多い元素
- ・精密電子機器, 日用品等様々な場所で活用
- ・単体では存在せず, 珪石( $\text{SiO}_2$ )として存在

珪石( $\text{SiO}_2$ )

電気炉で精錬

金属Si(インゴット)

半導体

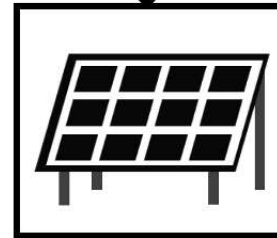


純度11N(99.999999999%)<sup>1)</sup>

約3000 t<sup>2)</sup>

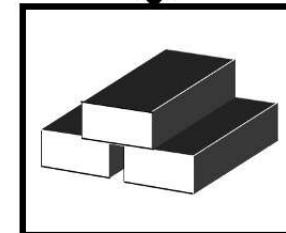
Siスラッジ (切削くず)

太陽光パネル



純度6N(99.9999%)<sup>1)</sup>

合金添加材



純度3N(99.9%)<sup>1)</sup>

➤ Siスラッジの高付加価値化手法とは？

## 従来技術とその問題点

- 既に実用化されているものには、Si純度がインゴットより低い太陽光パネルや合金添加剤等で再利用されているが、卸価格低下等に課題があり、Si切削くずの高付加価値化までには至っていない。
- Siそのものは灰色であるために、黒色顔料としての黒色度に不足している。
- 黒色度が改善しても、表面の親・疎水性が調節できなければ、応用範囲が制限される。

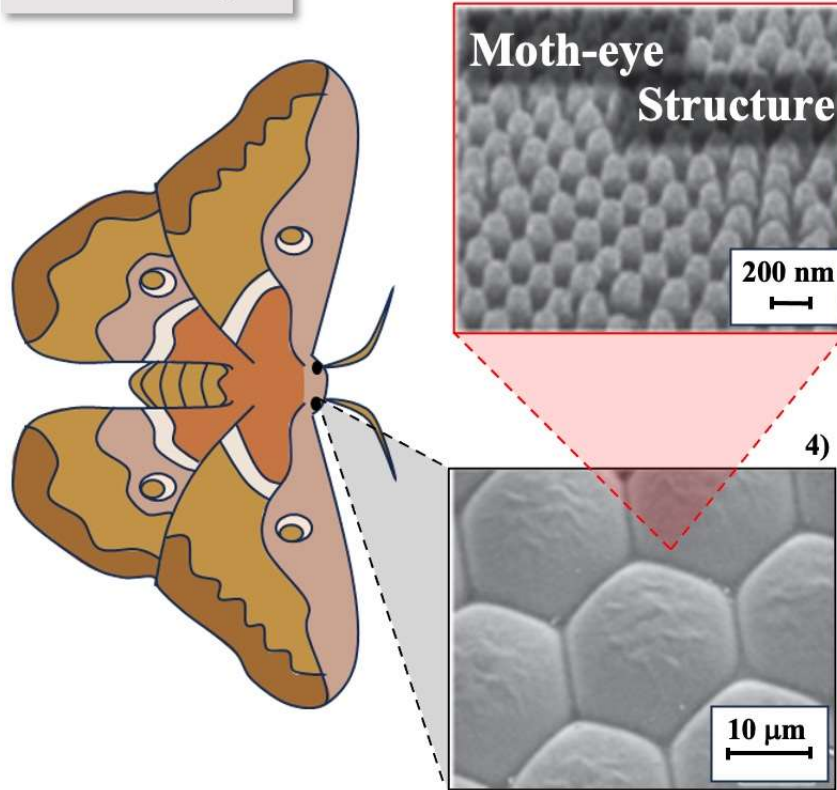
# モスアイ構造

4) Uozu, Y., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2019**, *32*, 291-294.

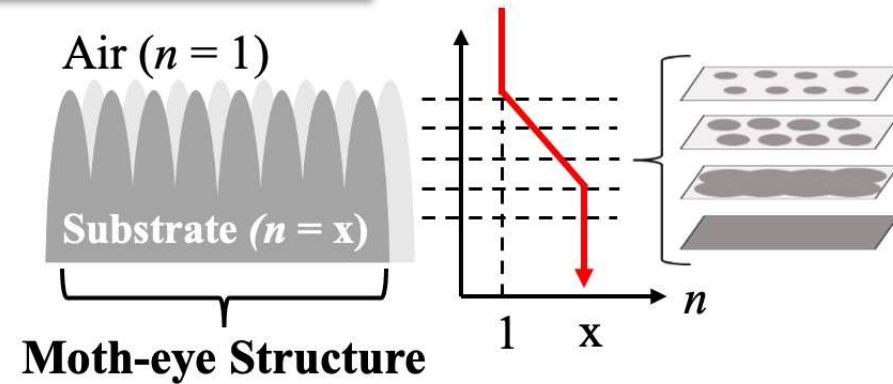
5) Kim, M. C. et al., *Nano Micro Lett.* **2019**, *11*, 53.

6) Tan, G. J. et al., *Opt.* **2017**, *4*, 678-683. 7) Jang, S. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44038-44044.

## Moth-eye



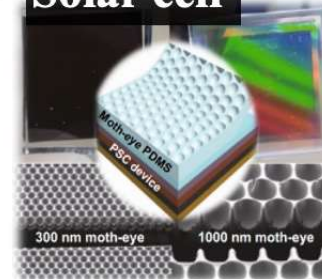
## Moth-eye-effect



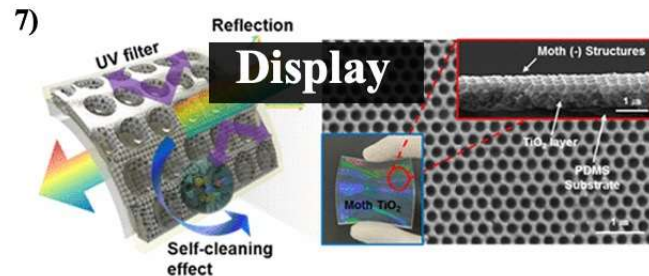
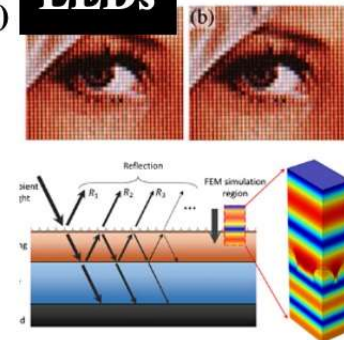
屈折率が滑らかに変化

光反射を防止

### 5) Solar cell



### 6) LEDs



➤ ナノサイズの突起構造は光の反射を低減させる。

# モスアイ構造の形成手法

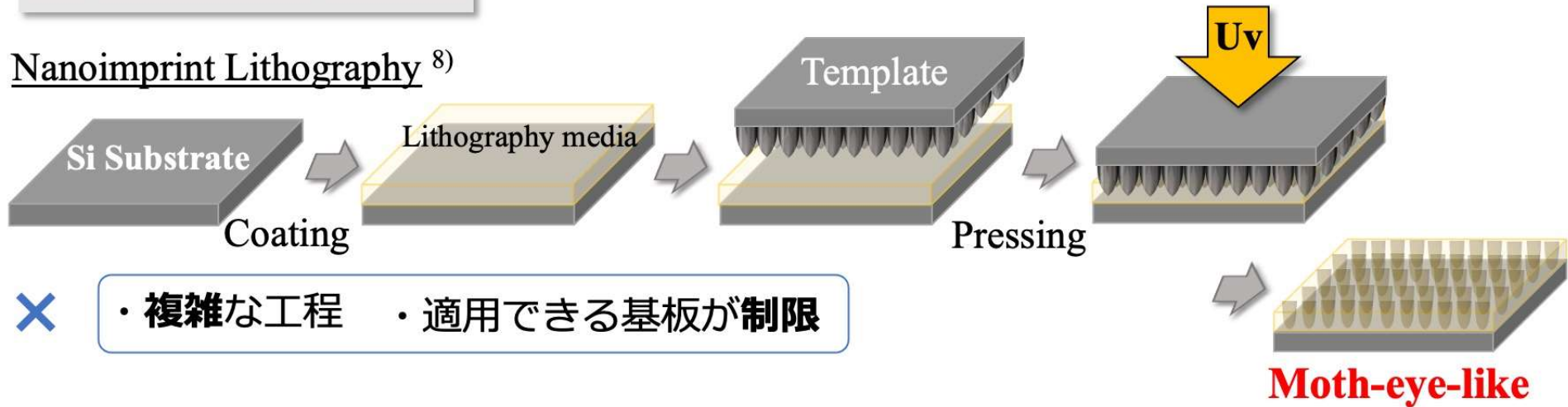
8) Segeune, J. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 44038-44044.

11) Brunner, R. et al., *Laser Photonics Rev.* 2012, 6, 641-559. 9) Zeng, Y. et al., *Appl. Surf. Sci.* 2018, 441, 40-48.

10) Shin, B. K. et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2018, 95, 2650-2654.

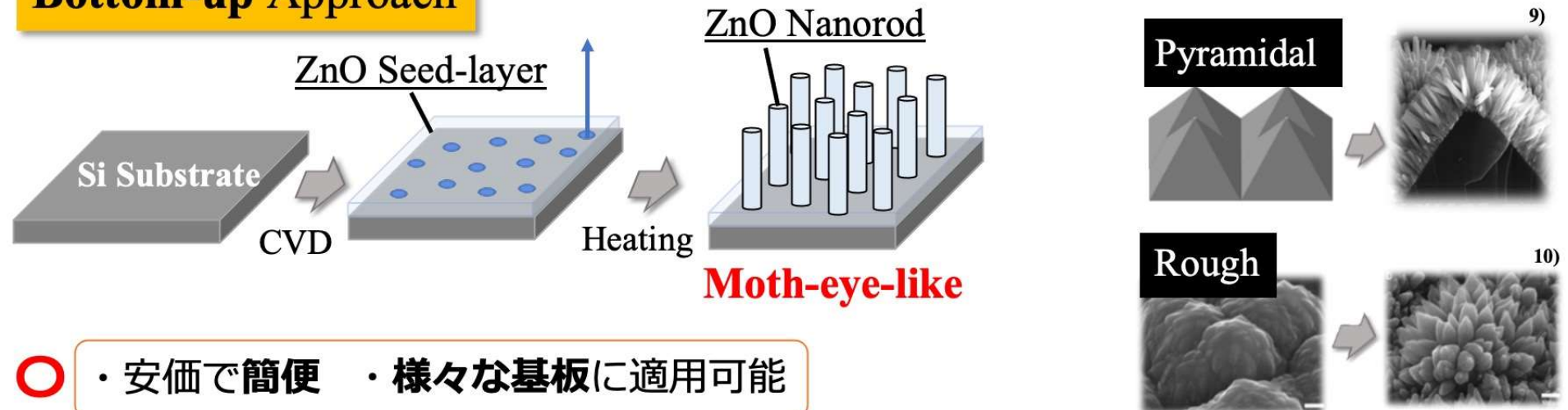
## Top-down Approach

### Nanoimprint Lithography<sup>8)</sup>



- × 複雑な工程
- 適用できる基板が制限

## Bottom-up Approach



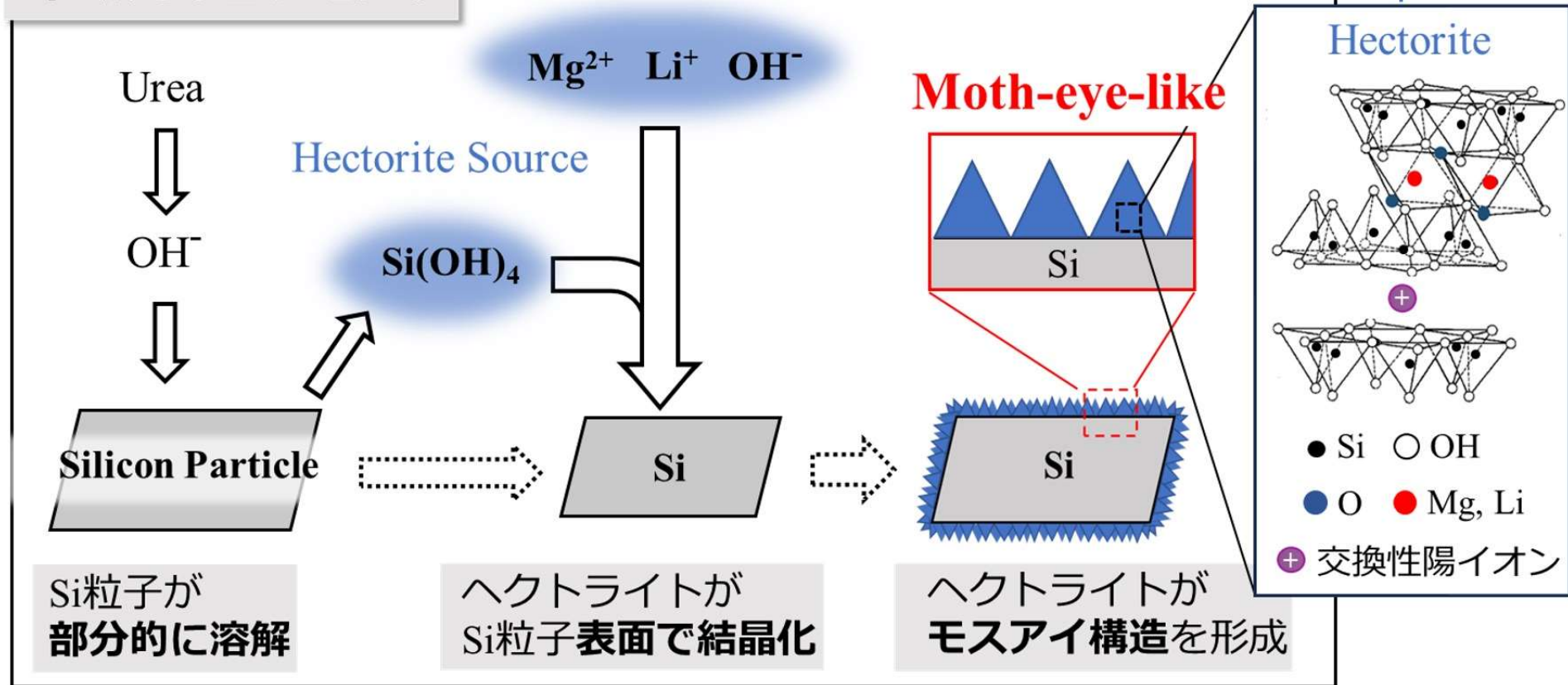
- 安価で簡便
- 様々な基板に適用可能

- × 結晶サイズの制御が困難
- ⇒ Top-downと比較して報告例が少ない。<sup>11)</sup>

# ヘクトライトの結晶成長によるモスアイ構造の形成

水熱法で合成された場合、**微細な結晶**を形成

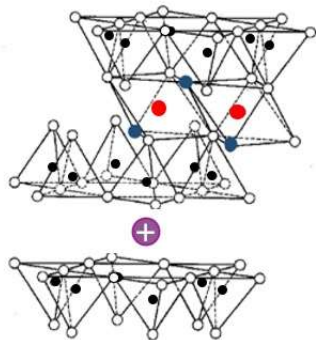
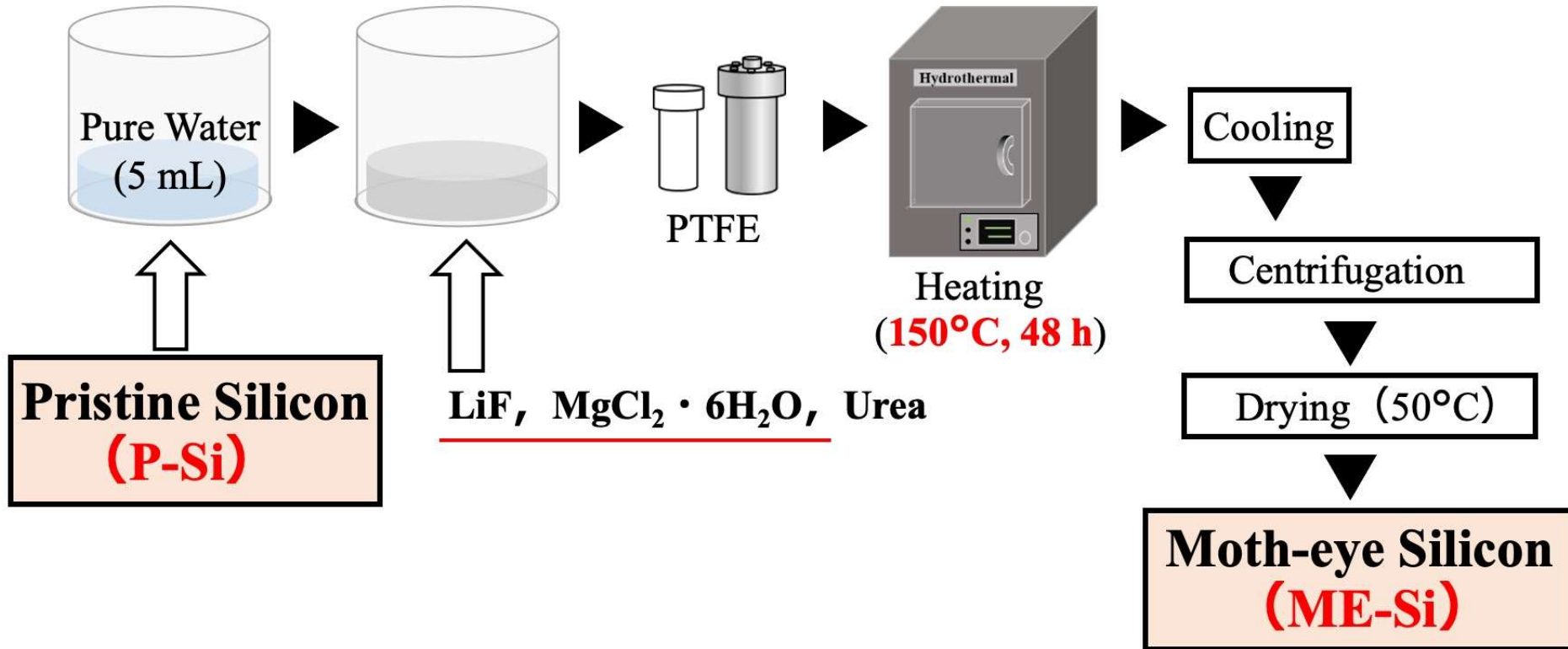
## 本研究のコンセプト



- シード層のコーティングが不要 → 1 stepでMoth-eye構造が形成可能

➤ Si粒子表面にヘクトライトを被覆させ、Moth-eye構造の形成を目指した。

実験操作

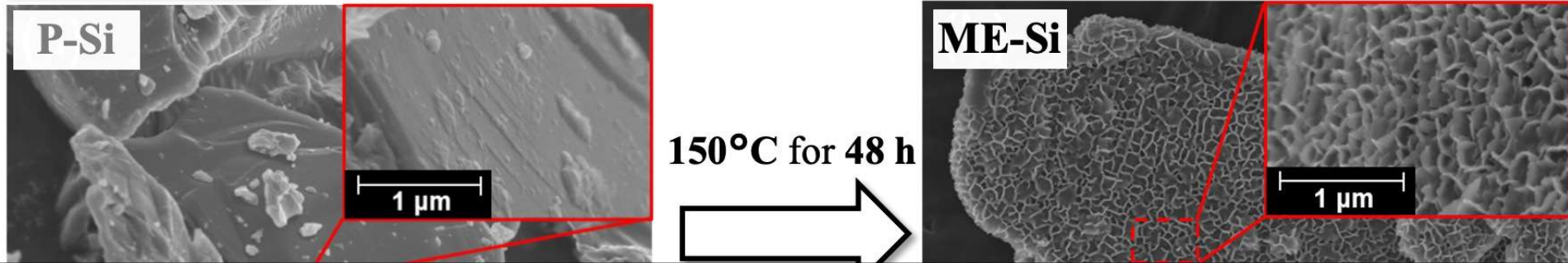


- O
- OH
- Mg, Li
- Si
- ⊕ 交換性陽イオン

Molar Ratio of the Starting Mixture				
Li	Mg	Si	Urea	H <sub>2</sub> O
<b>0.07</b>	<b>0.27</b>	8.0	2.4	$1.3 \times 10^2$

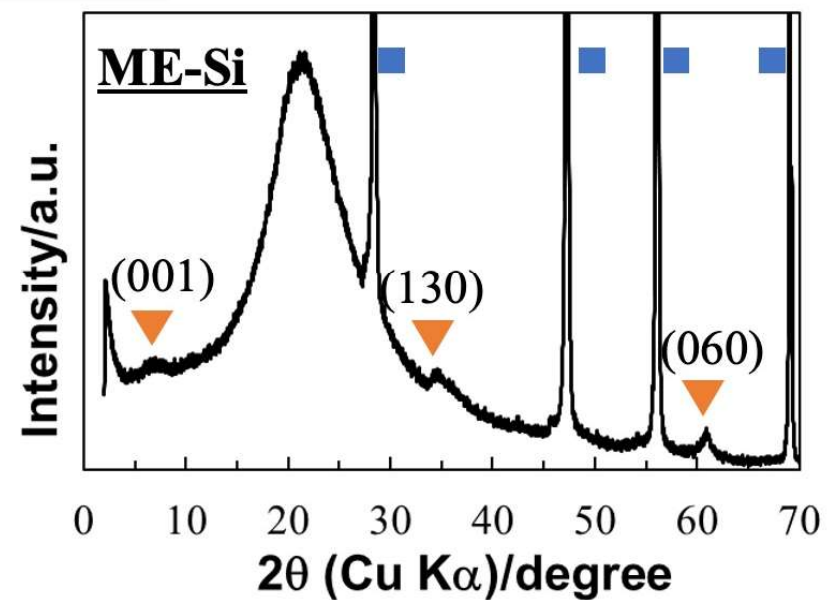
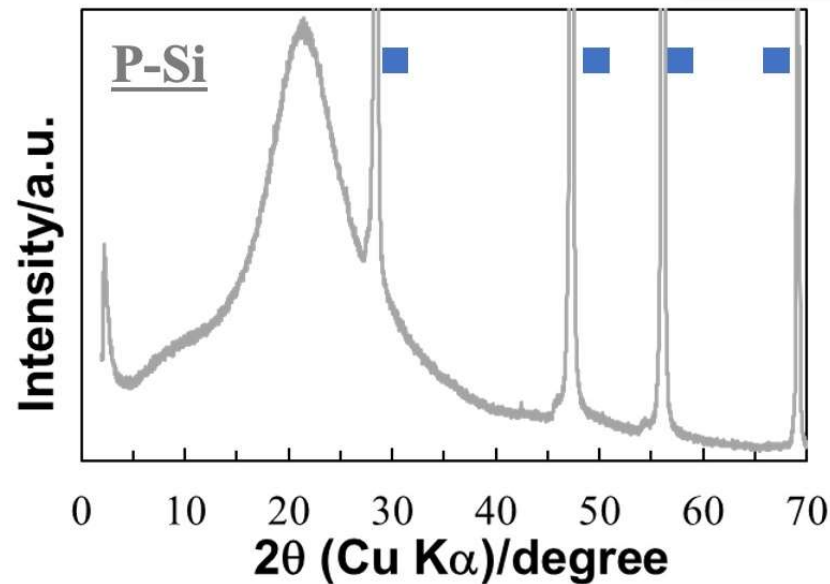
## 表面形態の変化

### SEM Images



### XRD Patterns

■ Silicon ▼ Hectorite

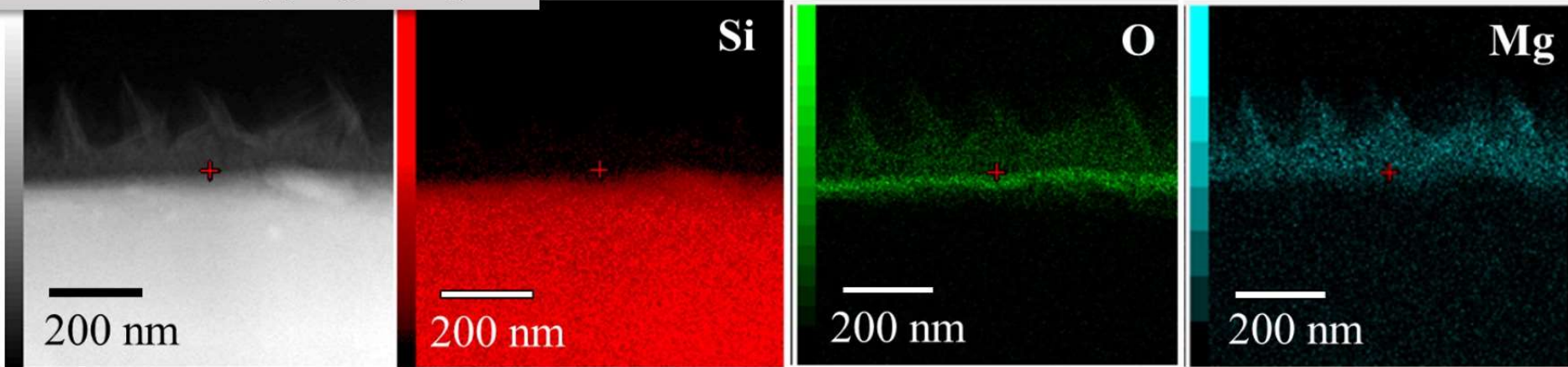


➤ 平滑なP-Si表面に、ヘクトライトの微結晶が直接結晶成長した。



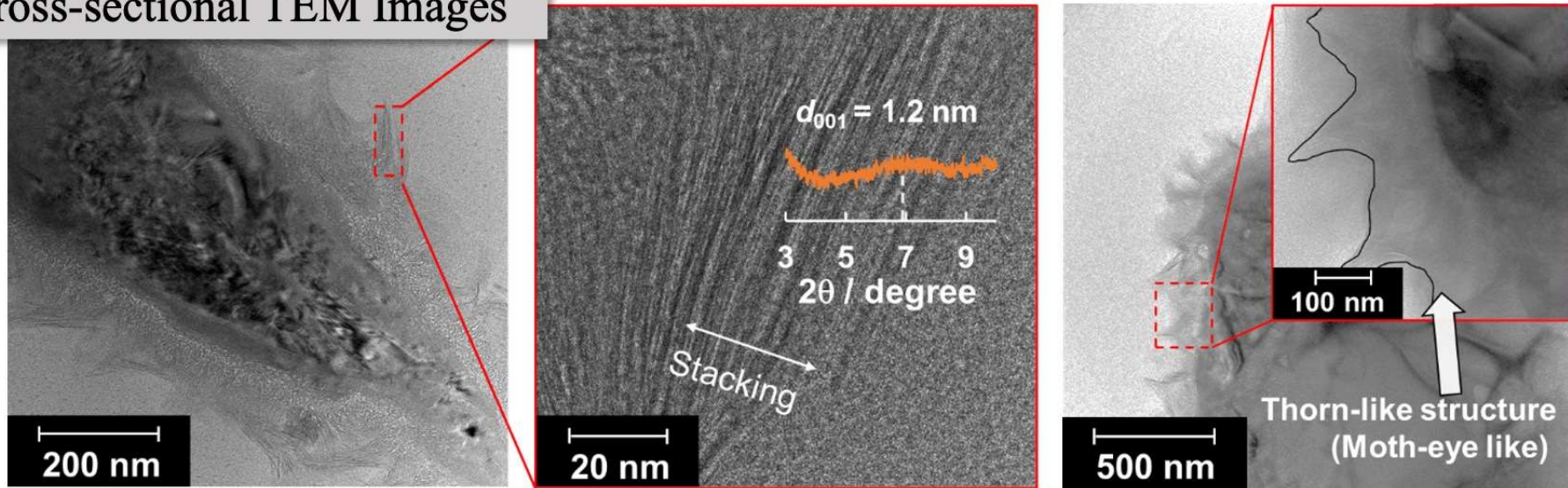
## ME-Siの組成と微細構造

### Elemental Mapping Images



ME-SiはSi-SiO<sub>2</sub>-Hectの三相構造

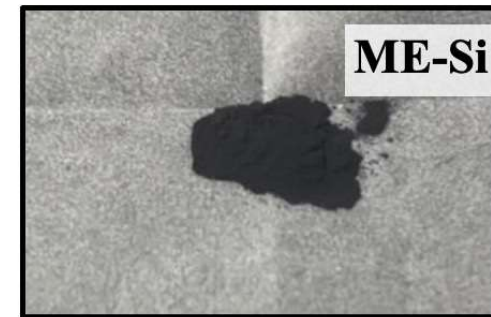
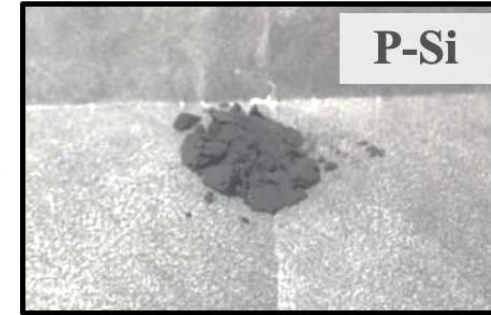
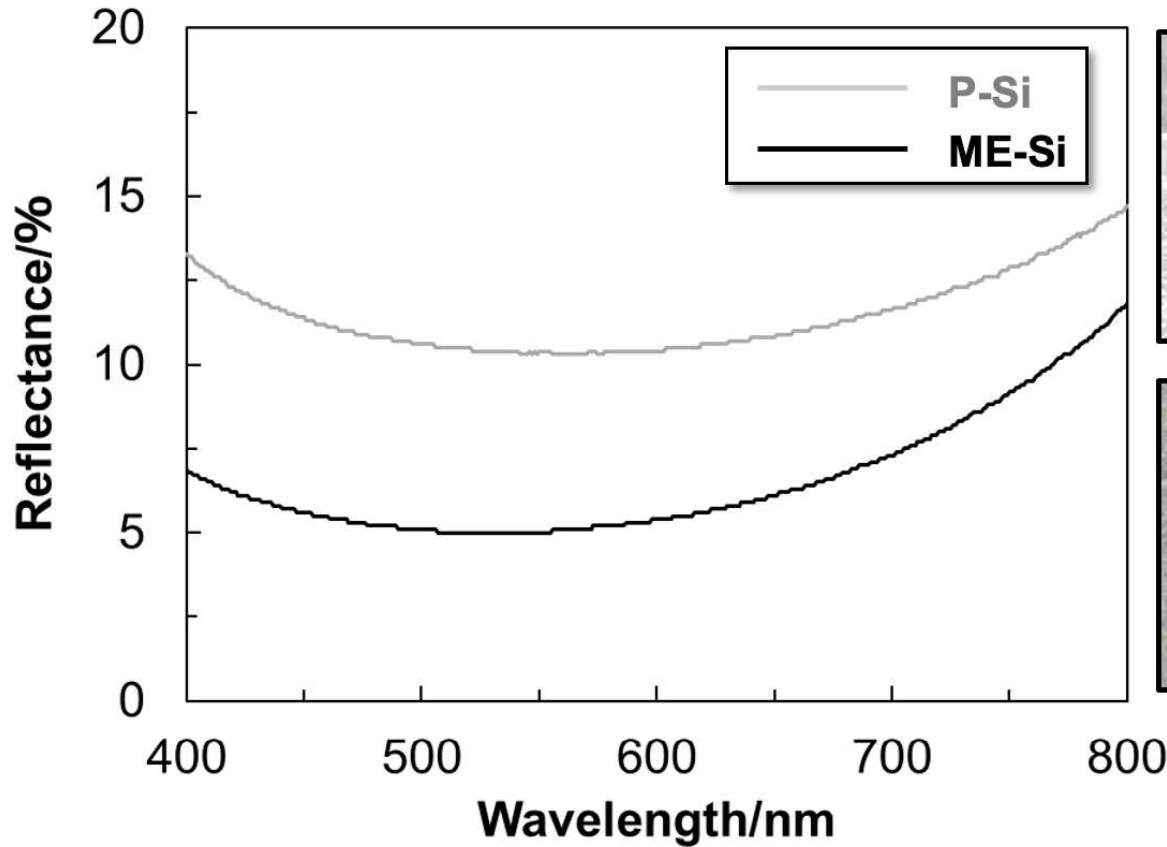
### Cross-sectional TEM Images



➤ ヘクトライトがSi粒子表面でMoth-eye構造を形成した。

# モスアイ効果によるME-Siの黒色化

## Reflectance Spectra



samples	$L^*$	$a^*$	$b^*$
P-Si	38.7	0.8	-2.2
ME-Si	27.3	2.7	-1.1

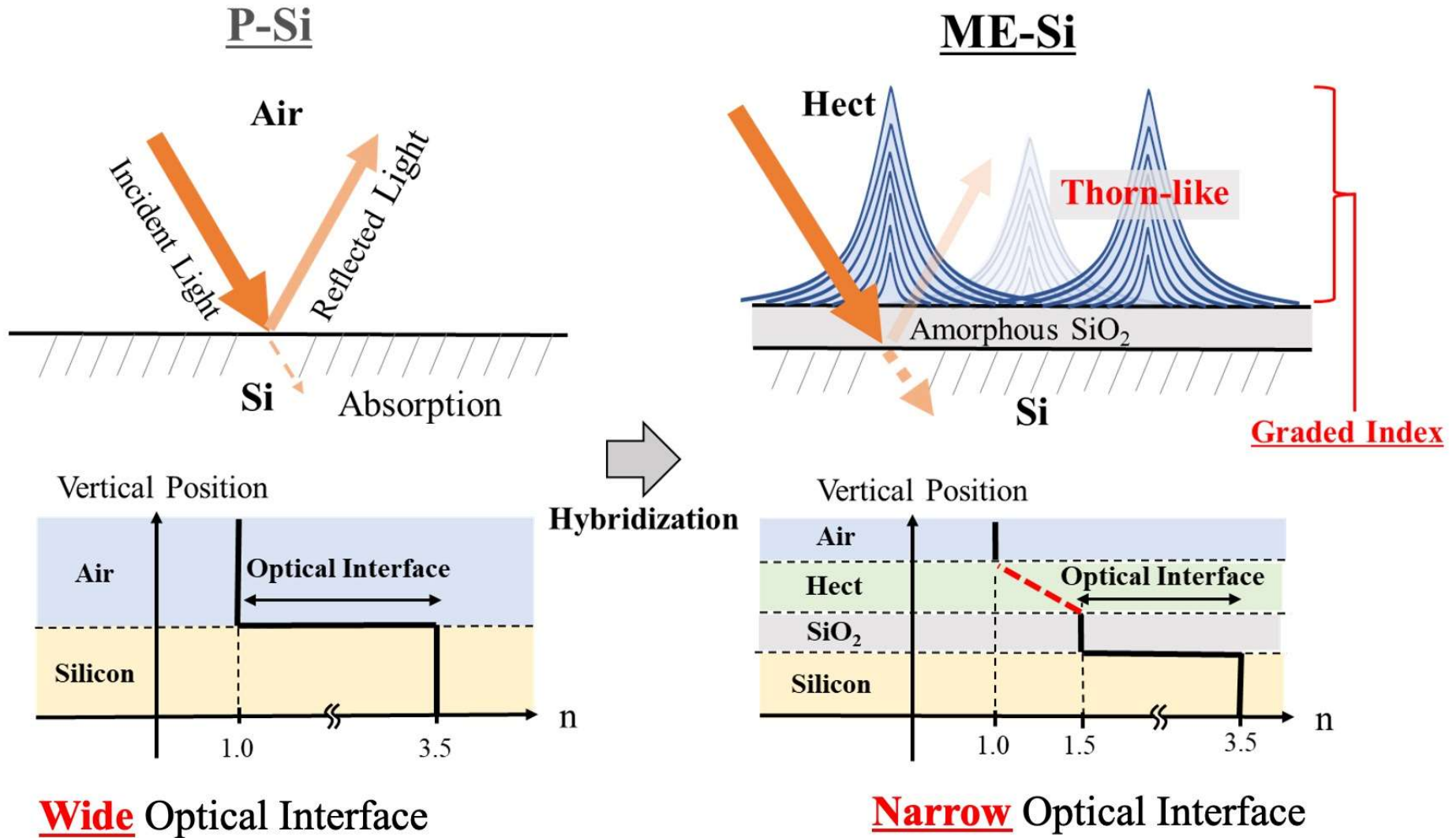


0 ←  $L^*$  → 100

$L^*$  : 明度     $a^*$ ,  $b^*$  : 色彩

➤ Si粒子がMoth-eye効果により黒色化した。

# ME-Siにおける黒色化メカニズム

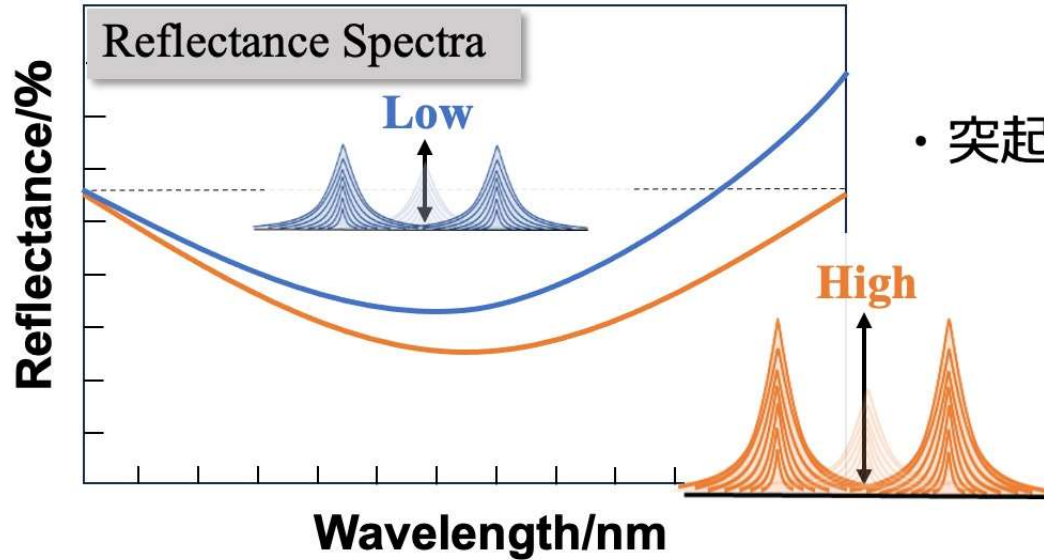


➤ Moth-eye構造によってSi界面での屈折率差が小さくなり、黒色化した。

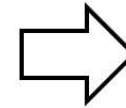
# モスアイ構造と波長依存性

13) Yamada, N. et al, *Cells. Prog. Photovolt.* 2011, 19, 130-140.

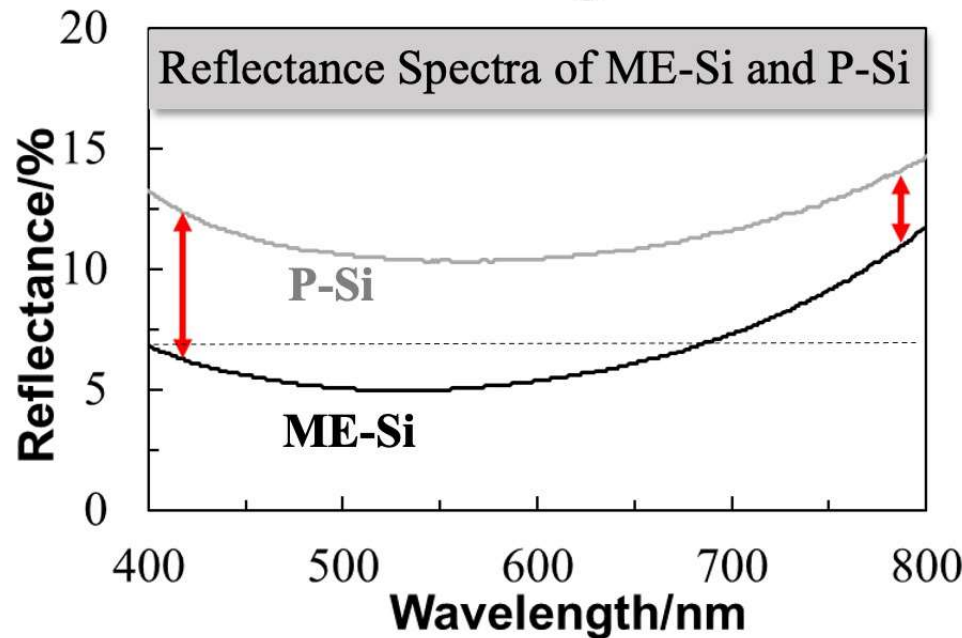
14) Song, Y. M. et al, *Opt. Express* 2012, 20, A916-A923.



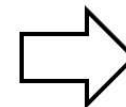
・突起構造の高さが低い。



長波長の光を反射 13,14



・長波長側の反射率が大きい。

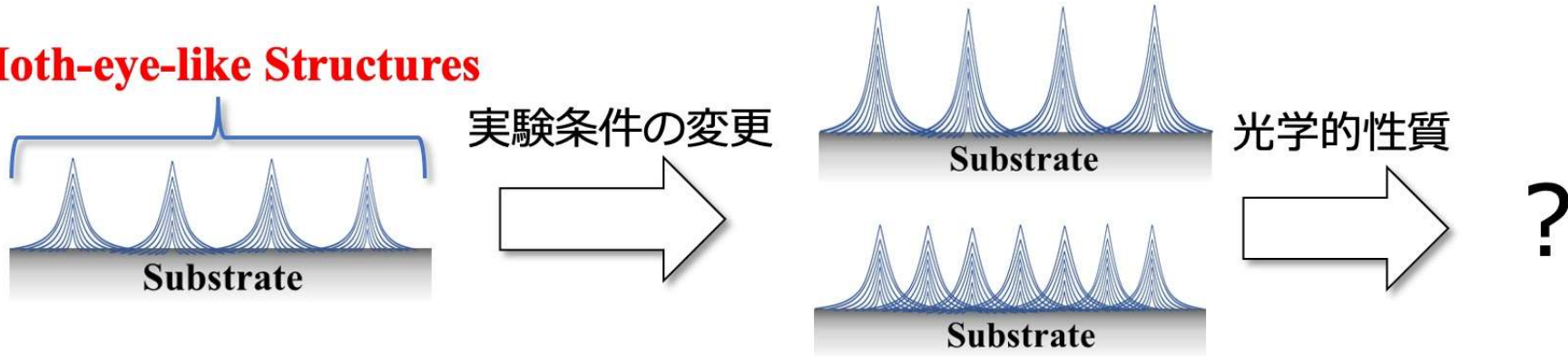


ME-Siの突起構造の  
サイズが小さい。

➤ ME-Siの突起構造サイズを大きくすることで、モスアイ効果の性能向上を期待

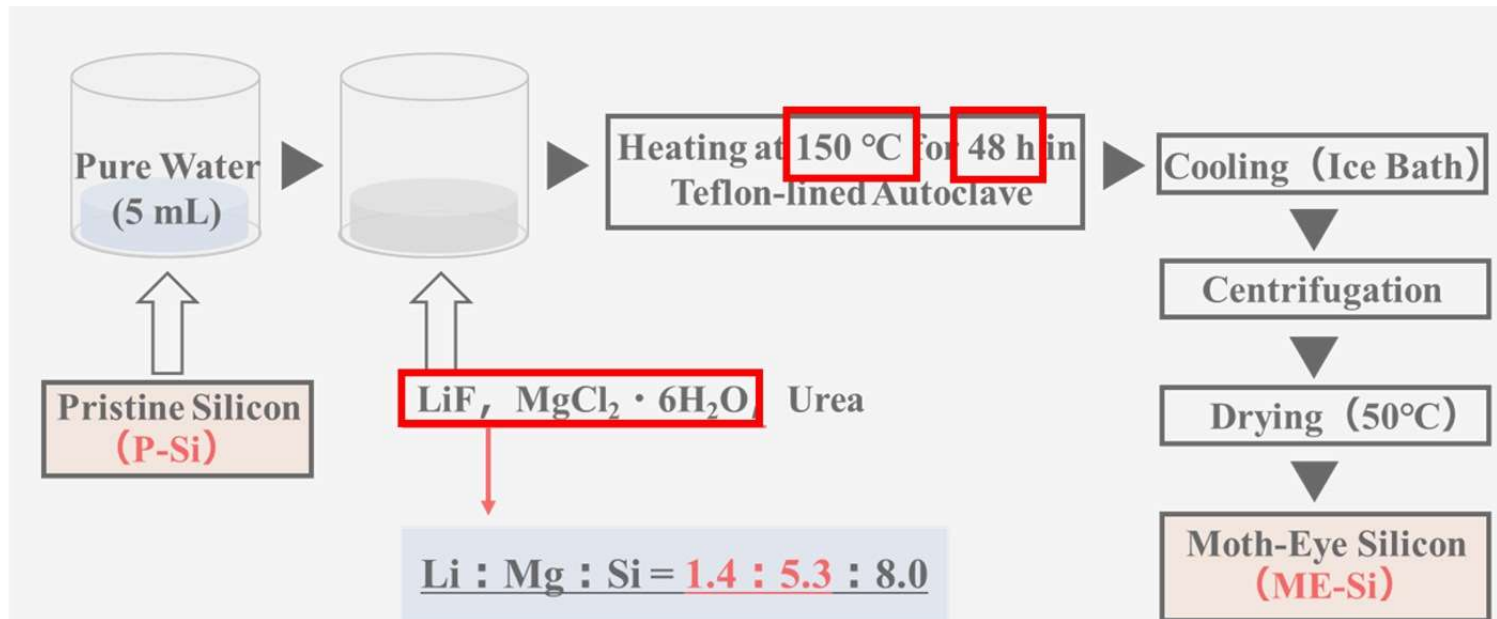
## 表面形態の制御

### Moth-eye-like Structures



➤ 各実験パラメータと表面形態・光学的性質の関係を調査

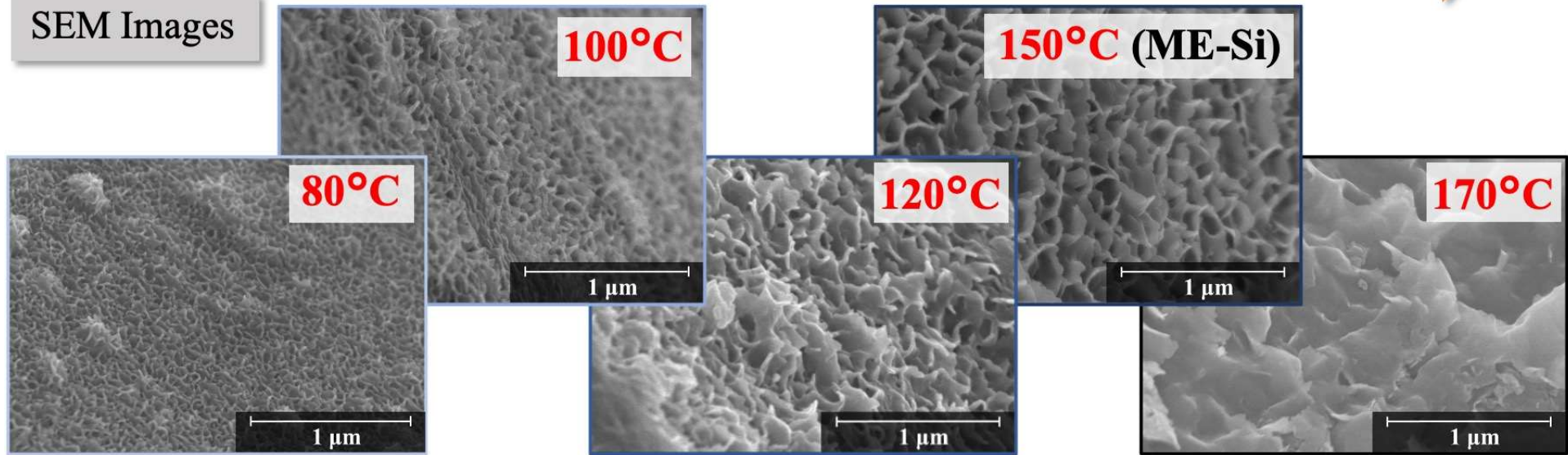
### 【実験操作】



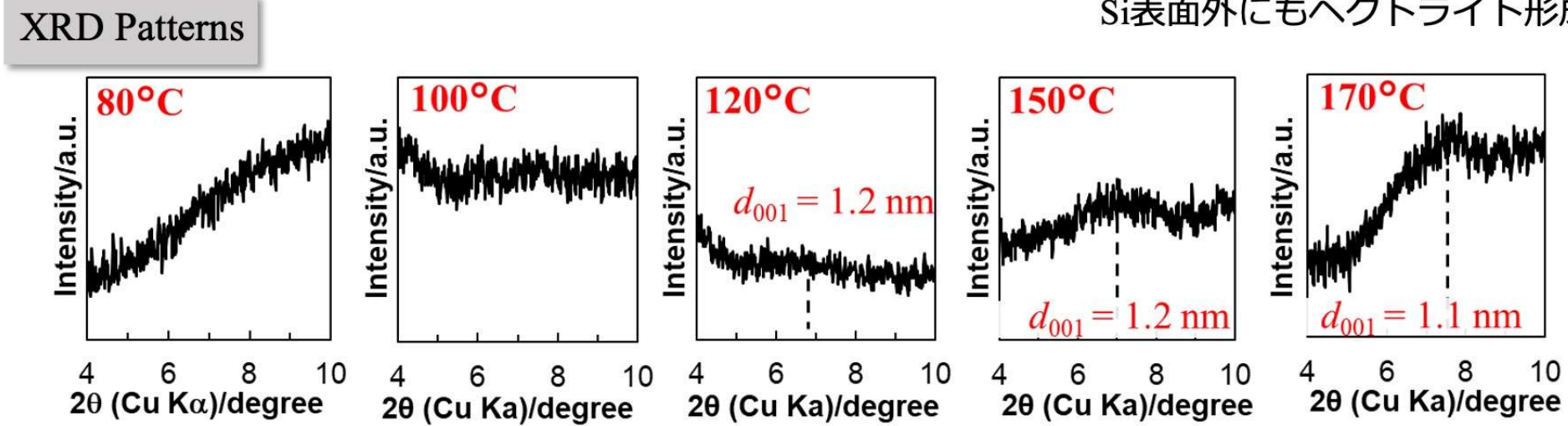
- 加熱時間
- 加熱温度
- 金属塩添加量 (ヘクトライト源) を変更

# 加熱温度が与える表面形態への影響

Aging Temperature

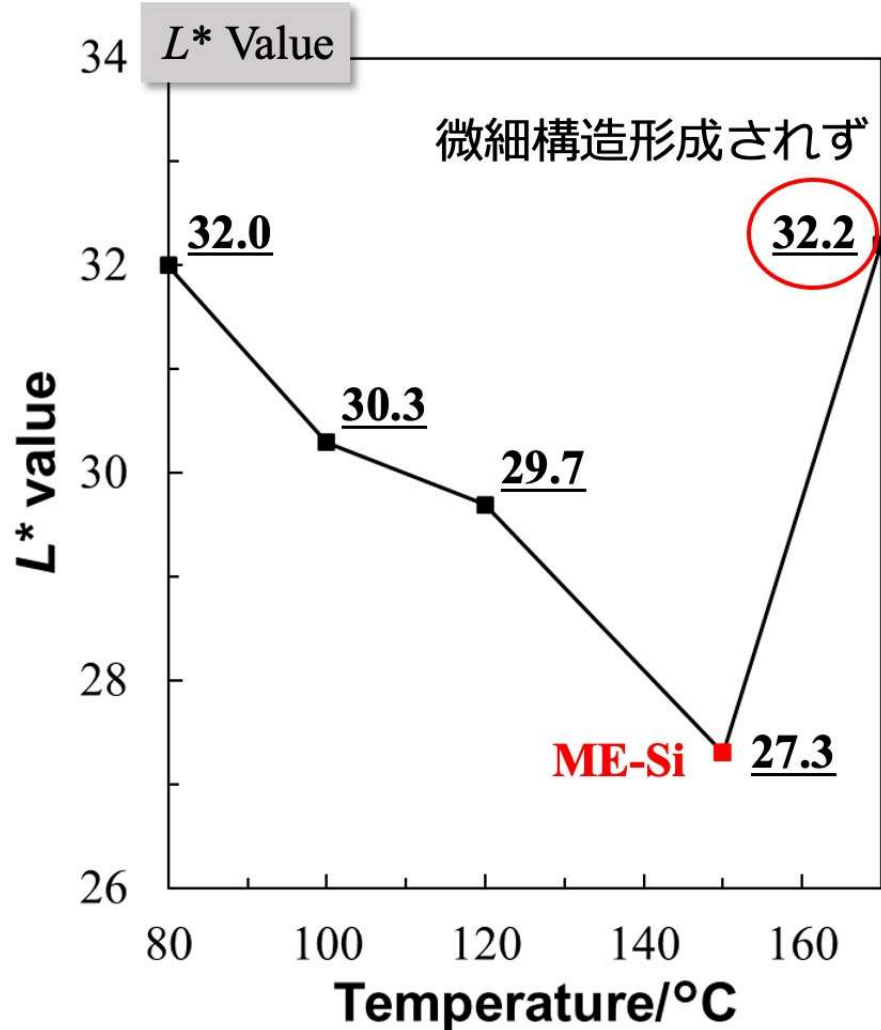


Si表面外にもヘクトライト形成

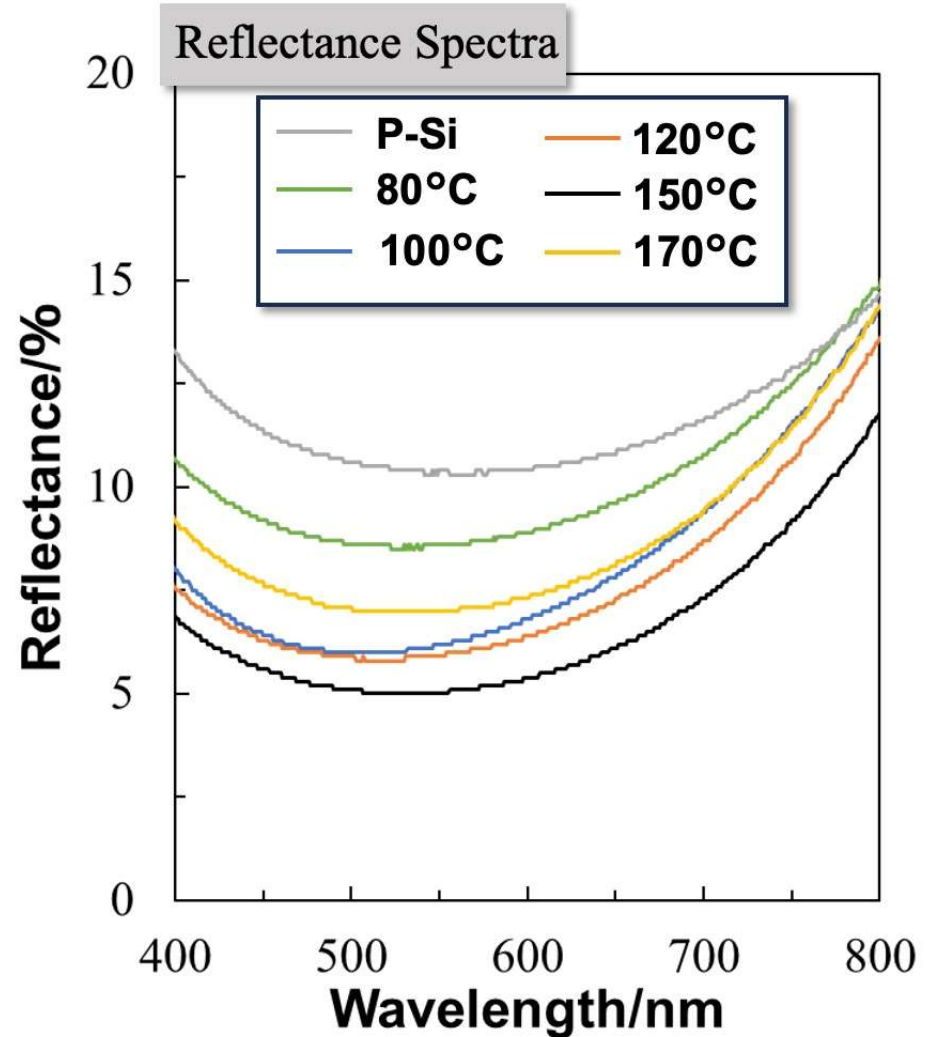


➤ 加熱温度の上昇に従って結晶子サイズが増大した。

## 加熱温度が与える光学的性質への影響



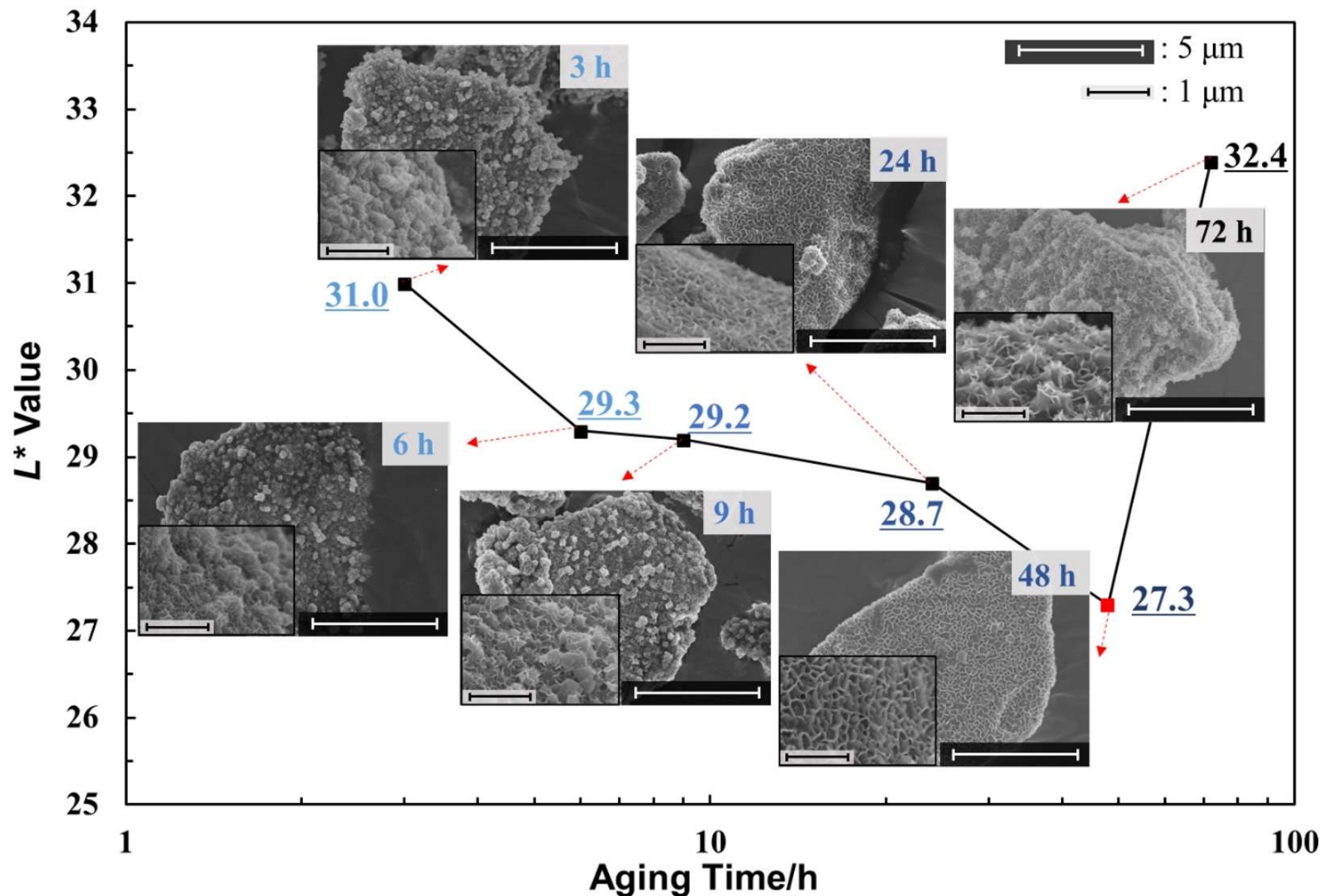
- ・加熱温度の上昇に従って黒色度は向上



- ・低温で得られた試料ほど長波長側の反射率が大きい。

➤ 加熱温度は突起構造のサイズに影響を与える。

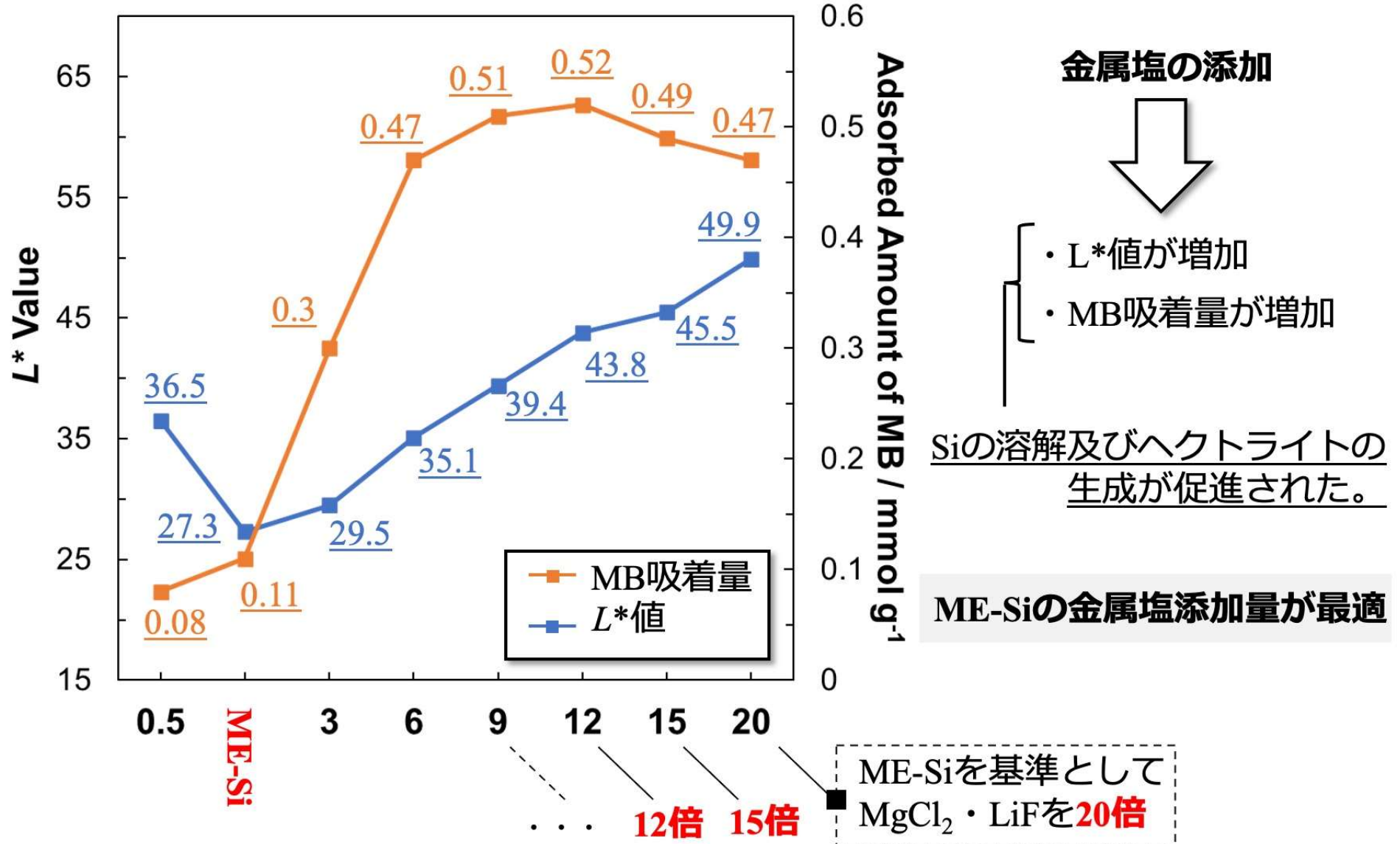
## 加熱時間の増加に伴う色及び表面形態の変化



➤ 加熱時間は生成物表面の均一性に影響を与えた。



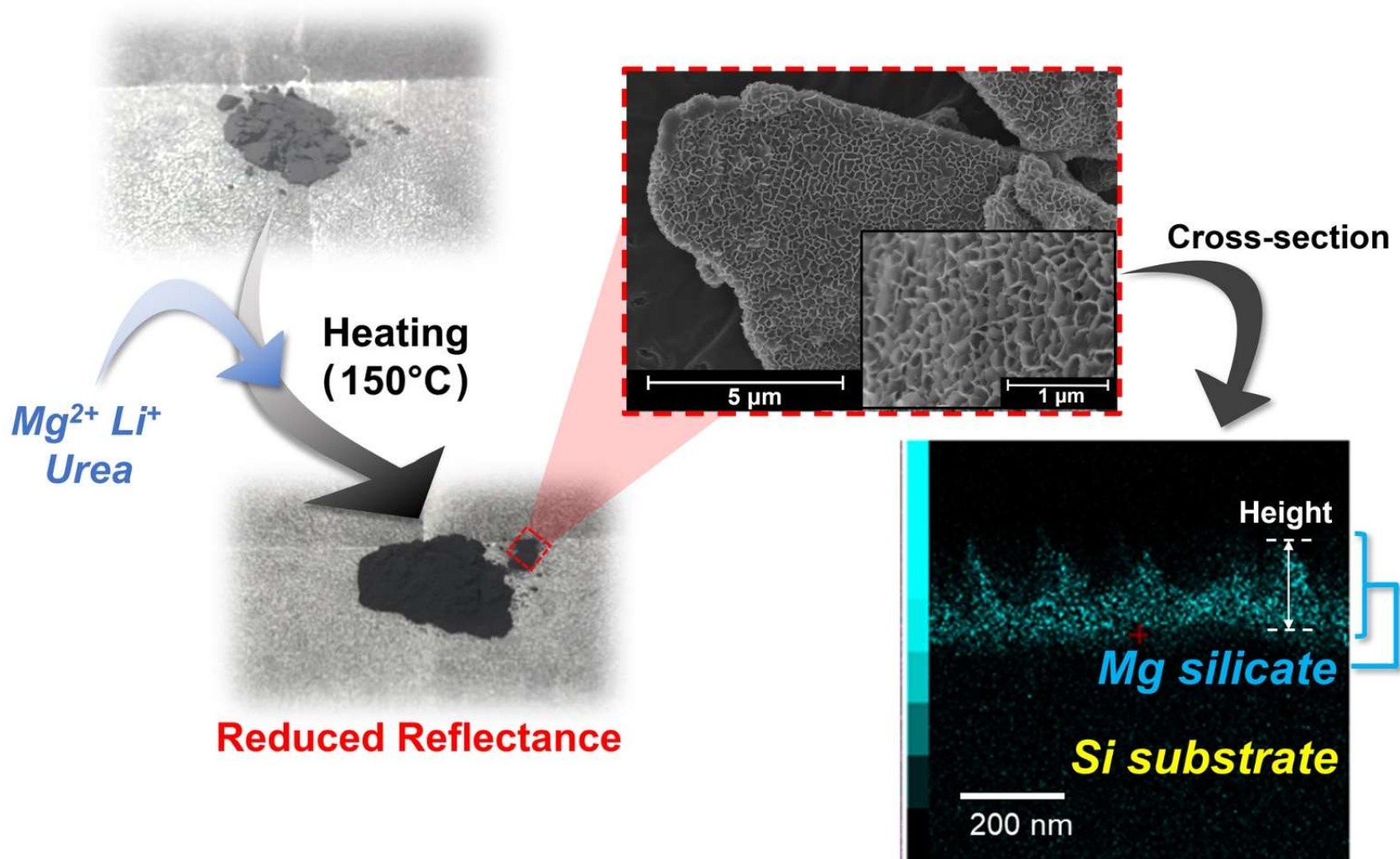
# 金属塩添加量とSiの溶解



➤ 金属塩の過剰な添加はSiの溶解を促進し，黒色度を低下させる。

## ヘクトライトの結晶成長によるモスアイ構造の形成

Nakauchi, Y., Minamisawa, H. Okada, T., *Dalton Trans.*, **53**, 2558-2564 (2024).  
特願2022-134796, ケイ酸塩被覆体及びその製造方法,



➤ Si粒子表面にヘクトライトを被覆させ, Moth-eye構造の形成を目指した。

# 表面修飾の効果の例(撥水性の付与)

The diagram illustrates the process of surface modification on Mg silicate. On the left, a syringe dispenses 5 μL of water onto a dark square on a light surface. The central diagram shows Mg silicate layers with blue spheres (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) between them, labeled "Hydrophilic". An arrow labeled "Cation Exchange" points to the right, where orange spheres with wavy tails (2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>) are shown between the layers, labeled "Hydrophobic". A chemical structure of 2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup> is shown below the arrow. To the right, a photograph shows a dark square on a light surface with a water droplet on top, labeled "ME-Si (2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup> adduct)".

**Mg silicate**

**Hydrophilic**

**Hydrophobic**

**Hydrophilic**

**P-Si**

**Iron oxide**

**ME-Si**

**ME-Si (2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup> adduct)**

H<sub>2</sub>O 5 μL

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** **2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>**

Cation Exchange

2C<sub>18</sub>N<sup>+</sup>

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、再資源化（高付加価値化）の新たな手法を提案した。
- 従来は微粉化しても灰色であり、黒色度が劣っていたが、黒酸化鉄とほぼ同等まで黒色度が向上したため、黒色顔料としての応用が可能となった。
- 本技術の適用により、Si粒子（黒色顔料）に撥水性を付与できるため、応用範囲の拡大が期待される。

## 想定される用途

- カーボンや四酸化三鉄と比べ、Si由来の高い熱伝導性をもつ、**放熱樹脂フィラー**。
- 高い吸光度を生かした**吸光用低反射塗料**。
- 表面の親・疎水性を調整可能な**顔料**。

## 実用化に向けた課題

- 安定的なSi切削くずの入手、被覆の量産が未解決であり、原材料の安定供給が課題である。
- 今後、粒子サイズが黒色度に及ぼす影響の検討を行っていく。

## 企業への期待

- 未解決の合成温度の低温化（水の沸点未満）については、出発化学組成の変更により克服できると考えている。
- 黒色顔料の応用について知見や技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- Si原料の製品（シリコンウェハ、太陽電池等）を加工・製造し、Si切削くずを排出する企業、Si切削くずの処理を行う企業には、環境負荷低減として、本技術の導入が有効と思われる。

# 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は切削くずのアップサイクルであるため、商品化することでより企業価値向上に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり、合成温度の低温化（少なくとも水の沸点未満）など追加実験を行うことで、プロセスの低価格化が可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等



## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ケイ酸塩被覆体及びその製造方法
- 出願番号 : 特願2022-134796
- 出願人 : 信州大学
- 発明者 : 岡田友彦、中内悠貴、浜崎紀子

# お問い合わせ先

株式会社信州TLO 

**T E L 0268 – 25 – 5181**

**F A X 0268 – 25 – 5188**

**e-mail info@shinshu-tlo.co.jp**