

# 資源循環で低コスト・大容量を可能にするエネルギーデバイス（発電・蓄電）応用ナノシリコン材料

2022年10月13日

名古屋工業大学

電気・機械工学プログラム

助教 加藤慎也

# 目次

1 : 自己紹介

2 : 背景

3 : ナノシリコンの紹介

時間の都合上、ナノワイヤーの詳細を紹介

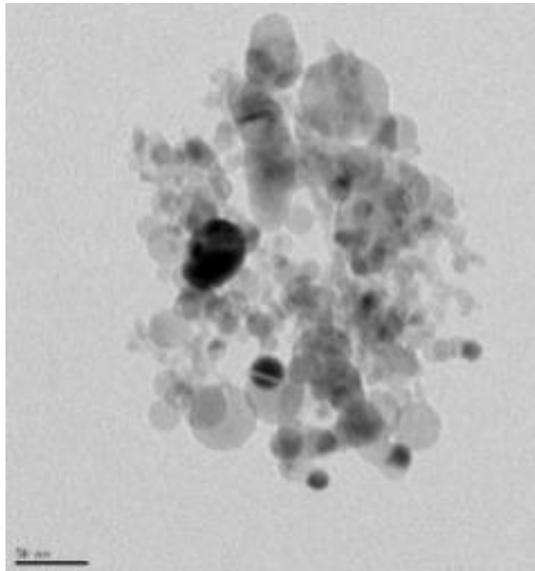
4 : デバイスの紹介

時間の都合上、リチウムイオン電池の詳細を紹介

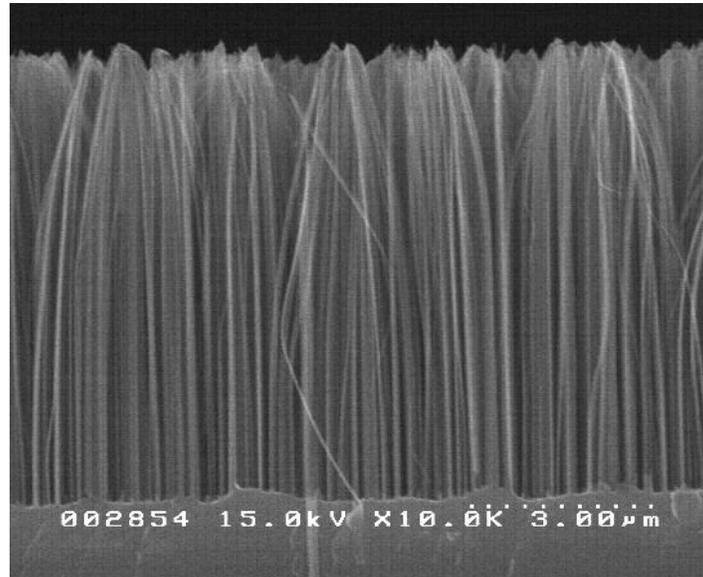
# 自己紹介

## シリコンナノ材料を低コストかつ大量製造しデバイスへの応用

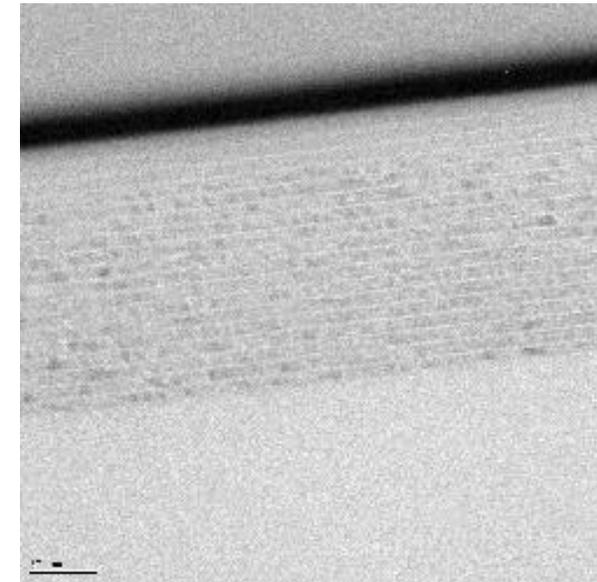
- 2010年3月 名古屋工業大学 未来創造工学専攻 修了
- 2013年3月 東京工業大学大学院 理工学研究科 電子物理工学専攻 修了
- 2013年4月 国立研究開発法人 科学技術振興機構 革新的エネルギー研究開発拠点形成事業 研究員  
多接合型オール結晶シリコン太陽電池を目指したシリコンナノワイヤに関する研究に従事
- 2016年1月 名古屋工業大学大学院 工学研究科 電気・機械工学専攻 助教  
ナノ結晶シリコンの材料の作製および太陽電池、熱電変換、リチウムイオン電池負極への応用に関する研究に従事  
半導体材料を用いた燃料電池セパレーターの開発



粒子構造 / 3次元



ワイヤー構造 / 2次元

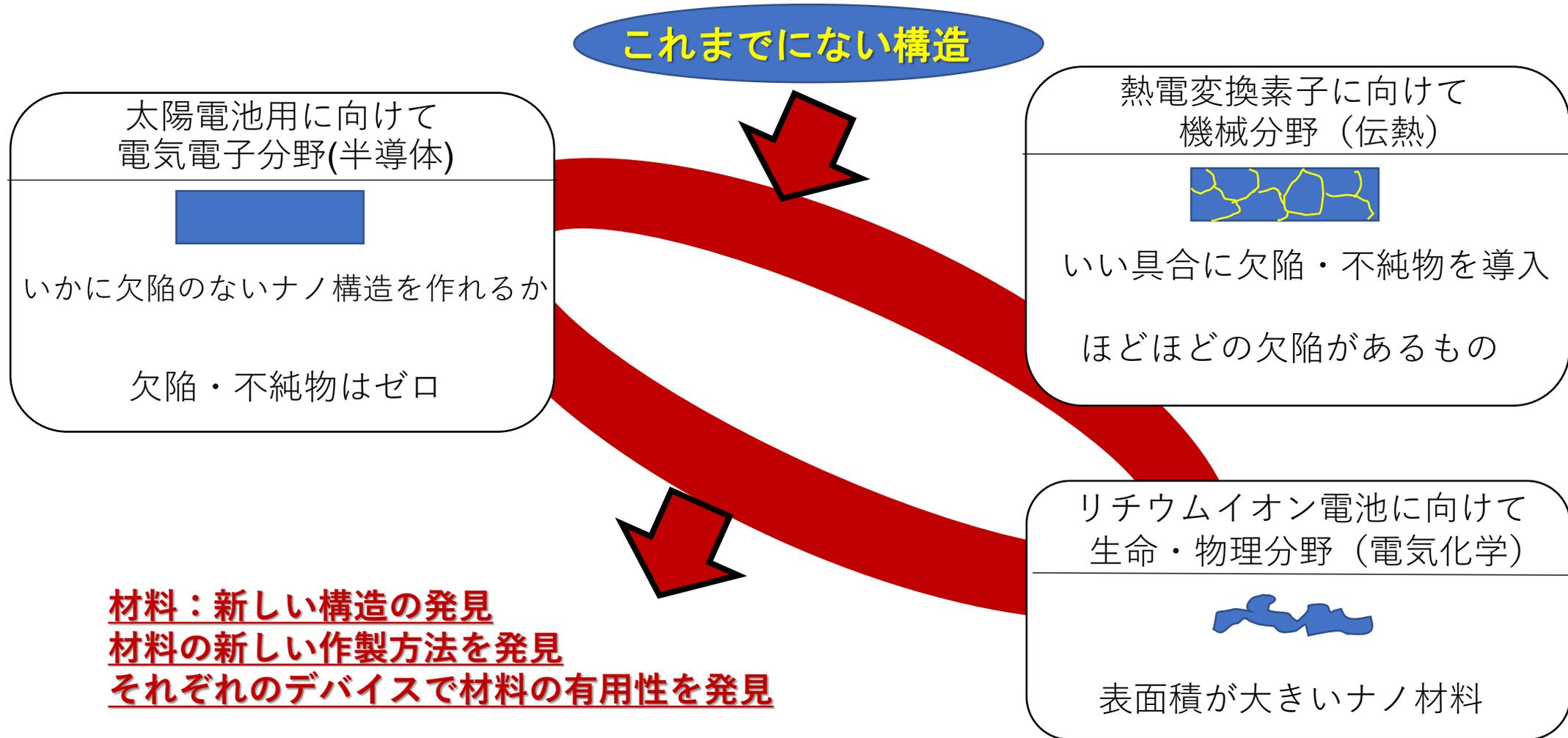


薄膜構造 / 1次元

ナノ結晶シリコン材料のデバイスへの応用研究に従事

# なぜ、様々な構造、様々なデバイスを研究しているのか？

デバイス狙いで材料を設計して、実験してもなかなか狙い通りの構造・特性を得るのが難しい  
アプローチ方法: デバイス狙いで構造作製 → 構造観察 (新しい構造) → 見えそうなデバイスに挑戦



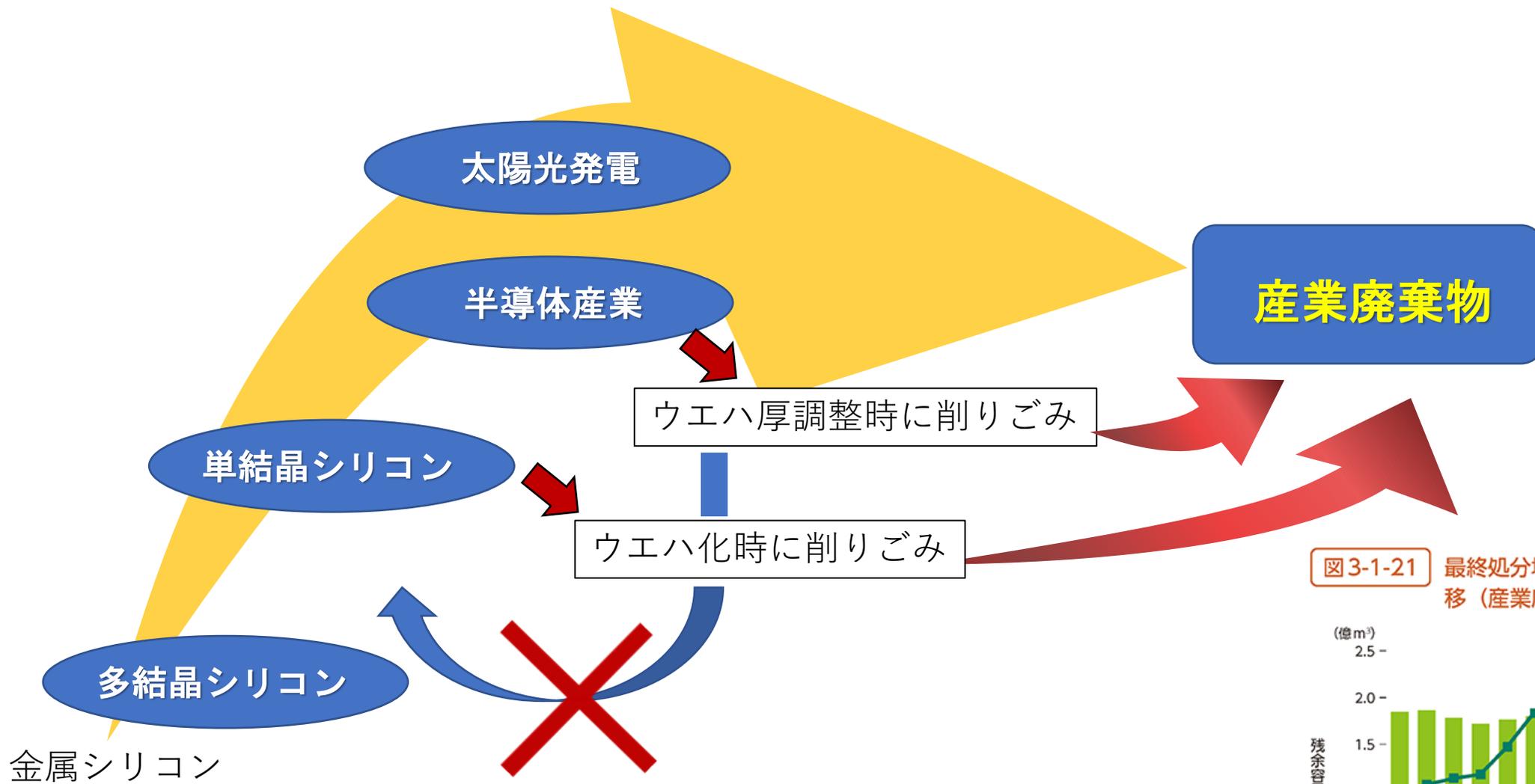
(公財) 科学技術交流財団 「太陽光発電とリチウムイオン電池の技術融合による新規材料・デバイス開発研究会」 座長 2019-2021

**発表者の強み：様々な材料と様々なデバイス (求められる材料特性が違う) の作製ができる**

## 背景



# 資源循環とは？多く出ているごみ



## 課題

- 金属シリコンより処理費用が高く、インゴットの原料として使えない
- 高機能化技術の確立
- 応用先の発見

図 3-1-21 最終処分場の残余容量及び残余年数の推移 (産業廃棄物)



# 資源循環とは？多く出ているごみ

シリコンスラッジは大量に再利用できない産業廃棄物として排出されている

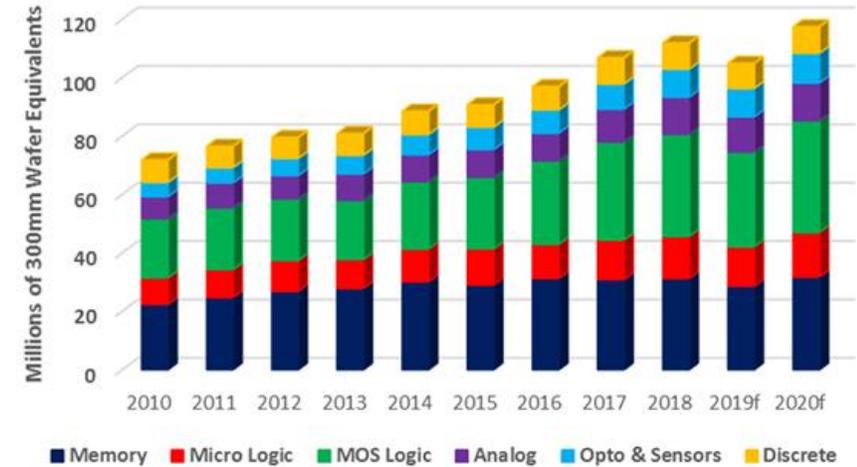
- メモリ向け300mmウェハの年間出荷枚数(2018年)→**2500万枚**

ソース：<https://semiengineering.com/q1-2019-unit-drop-impacts-wafer-demand-for-2019/>

- 研削量(平均)→**650um (=0.065cm)**  
(元厚775umのウェハを、仕上げ厚100um前後に削ると想定)

年間2600トン以上(月200トン以上)のシリコンスラッジが、メモリビジネス(DRAMやNAND)から生み出されている

Wafer Demand By Major Product



Source: Semico Wafer Demand Model 04 2019

年間に排出されるセルの枚数

モジュール1枚当たりの重さ：約20kg

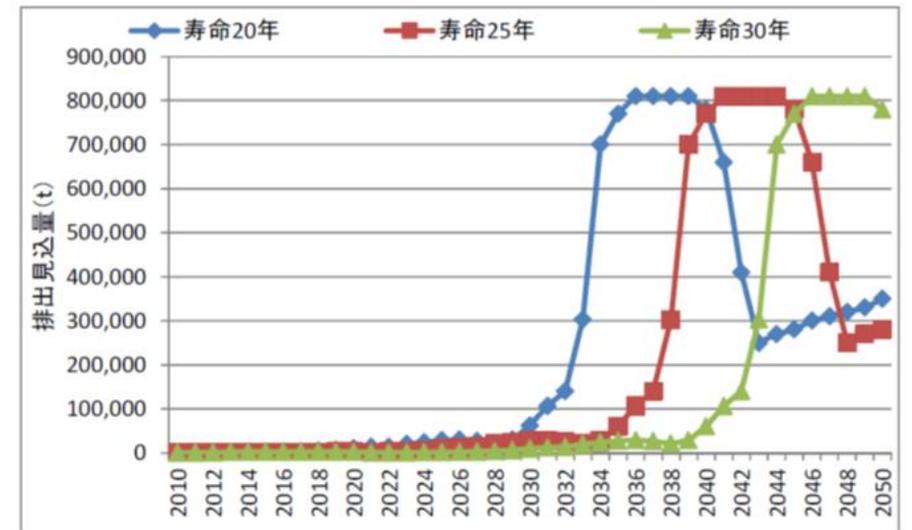
$800,000(t) / 20kg = 40,000,000$ 枚



モジュール1枚当たりのセル枚数：30～60枚

$40,000,000$ 枚 × 40枚 = 16億枚 (125mm角) が廃棄

2030年から、太陽電池モジュールの廃棄量が増え始め最大で800,000トン(年間)が排出される。



環境省HP「太陽光発電設備のリサイクル等の推進に向けたガイドライン(第一版)」

**シリコンごみの高付加価値化×これまで実現していないデバイスへの展開が必須**

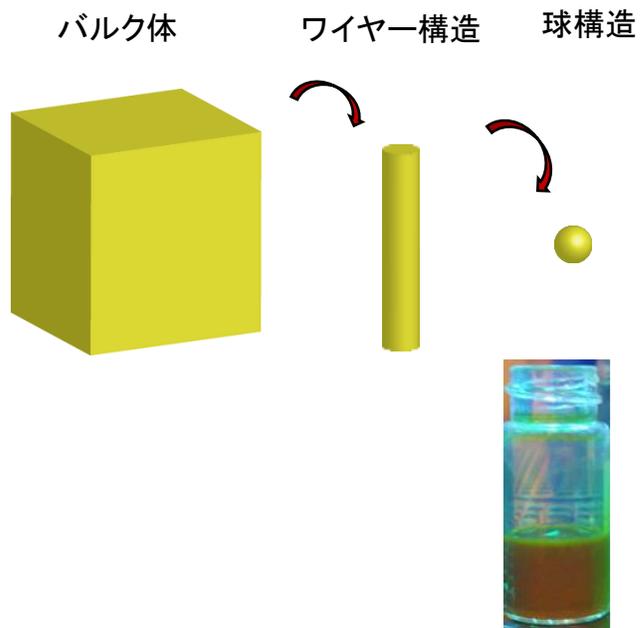
## 高機能化のためのナノ構造体の創生

# ナノ構造化とは

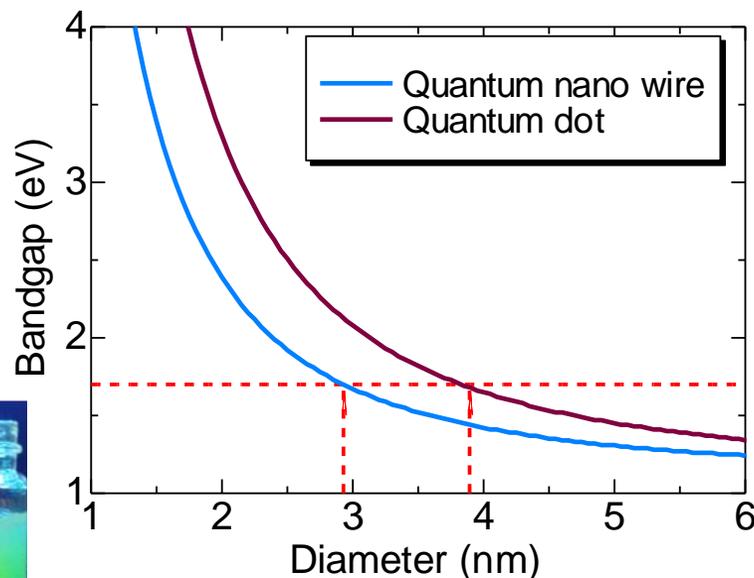
## 1. 研究の背景と概要

ナノシリコンは、低次元化により様々な物性、表面積が変化することで従来のデバイスの理論限界の突破、異分野との融合に向けて注目されています。しかし、多くが高真空・高温・特殊高圧ガスが必要な装置で、微小面積・少量で作製されるため、研究レベルでは有用性の発見があっても、大面積化→実用化という2段階のハードルがあります。本研究は、「新規シリコンナノ構造」「大量・大面積作製可能」「資源循環型プロセス」を同時に有するため、これまで困難であったデバイスへの応用が可能となり、実際にデバイス応用すると高い特性得られています。

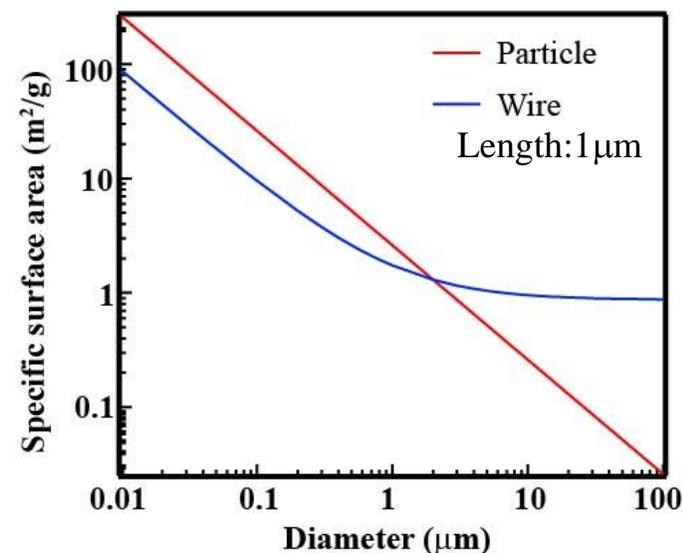
このように、新構造、プロセス開発、デバイス応用（構造へのフィードバック）まで一貫して行っています。



量子サイズ効果によるバンドギャップ制御

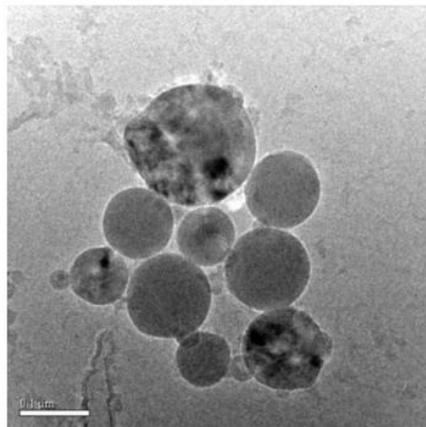
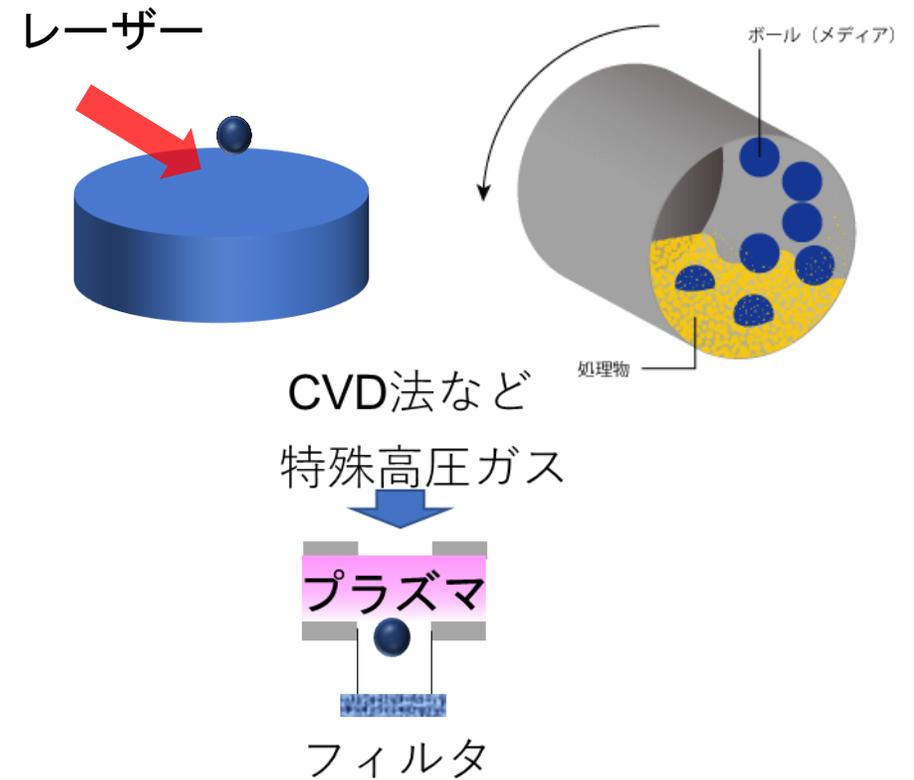


比表面積の増加

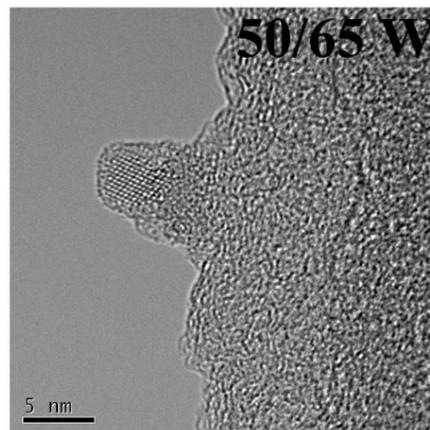


# 従来のナノ粒子構造の作り方

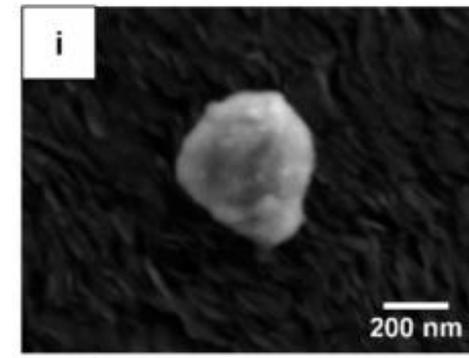
作製方法	利点	欠点
レーザーアブレーション	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> <li>パターニングが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>真空プロセス</li> <li>大面積</li> <li>高温度</li> <li>触媒金属が混入</li> </ul>
ボールミリング	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> <li>パターニングが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>小面積</li> <li>低スループット</li> <li>真空プロセス</li> </ul>
CVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>大面積</li> <li>非真空プロセス</li> <li>高スループット</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> </ul>



N. G. Semaltianos et.al, J Nanopart Res (2010) 12:573–580



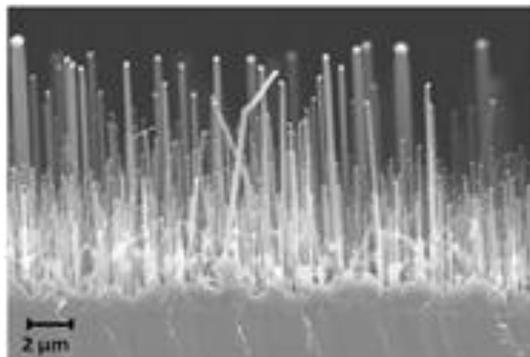
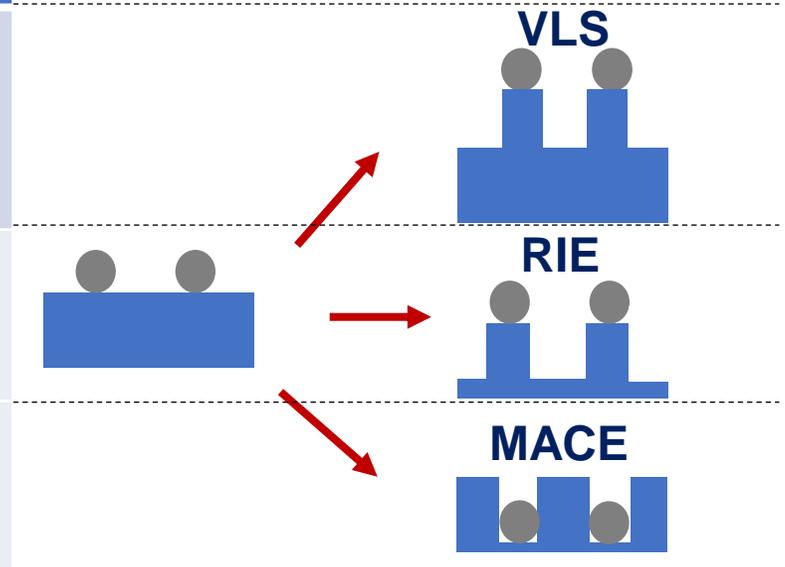
Ding et al. Appl. Phys. Lett. 107, 233108 (2015)



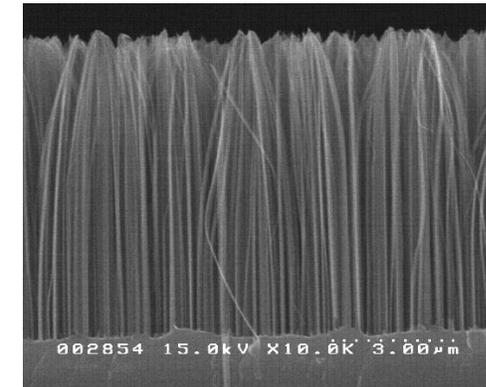
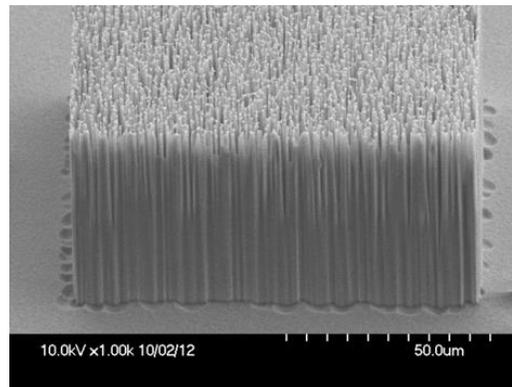
Benedicte Eikeland Nilssen, et.al, Silicon (2020) 12:2413–2423

# 従来のナノワイヤー構造の作り方

作製方法	利点	欠点
Vapor-Liquid-Solid (VLS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> <li>パターニングが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>真空プロセス</li> <li>大面積</li> <li>高温</li> <li>触媒金属が混入</li> </ul>
Photolithography +RIE	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> <li>パターニングが容易</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>小面積</li> <li>低スループット</li> <li>真空プロセス</li> </ul>
Metal-assisted chemical etching (MACE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>大面積</li> <li>非真空プロセス</li> <li>高スループット</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>直径制御</li> </ul>



Journal of Materials Research volume 26, pages 2207–2214 (2011)



# ナノ構造の作製にシリコンウエハの活用によりナノ構造体の大量生産を実現

## 従来のシリコンナノワイヤー作製方法

単結晶シリコン基板上にナノワイヤー構造を形成



## 名工大の新技术

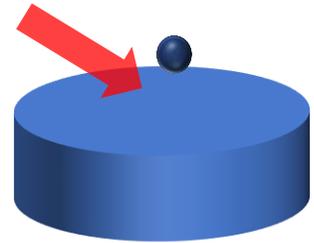
基板を残さずナノワイヤーを作製



剥離することでシリコン使用量削減

## 従来のシリコンナノ粒子作製方法

レーザーフラッシュ



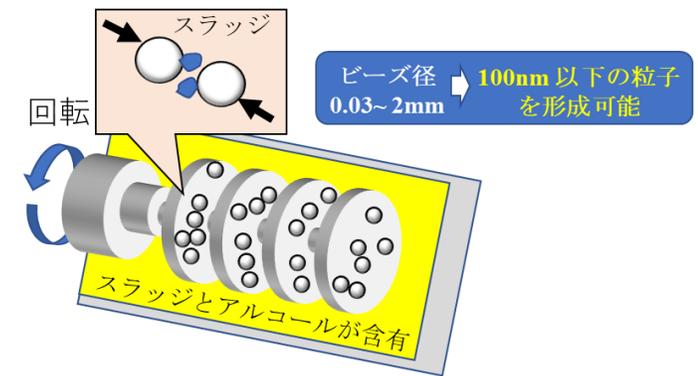
CVD法など  
特殊高压ガス



フィルタ

基板が残ってしまうためシリコンの使用量が多い

## 名工大の新技术



10nm程度の粒子作製が可能

# シリコンナノワイヤー

# Metal assisted chemical etching

シリコンと銀の酸化還元反応によりシリコンを部分的に酸化させる  
エッチング方向:p(100)基板では垂直方向

Ming-Liang Zhang et al. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4444-4450

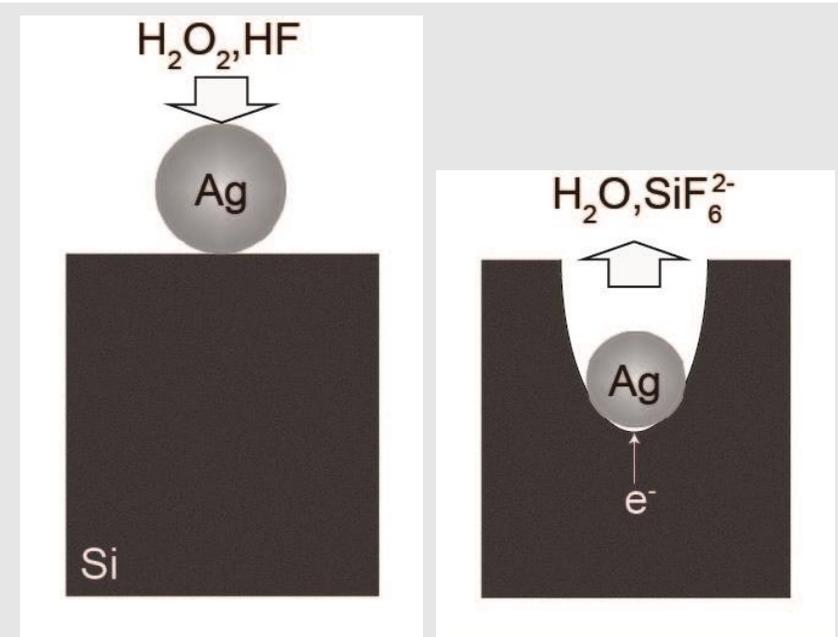
○銀粒子を析出させ,水に浸し  
余分な銀イオンを除去

○エッチング  
(4.8M HF,0.15M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

○硝酸に浸し銀粒子の除去

○フッ酸に浸し酸化膜の除去

銀の析出条件を変化させSiNWを評価  
無電解メッキ時の硝酸銀の濃度変化

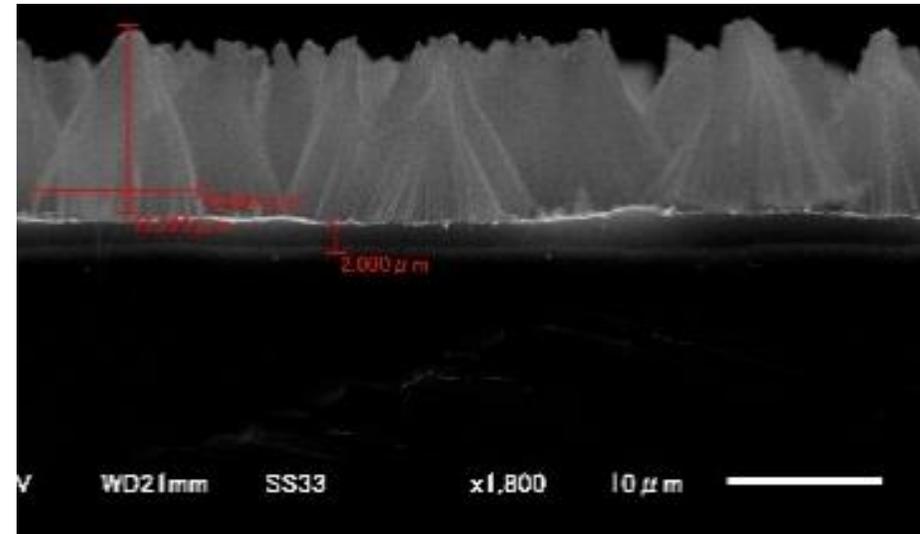
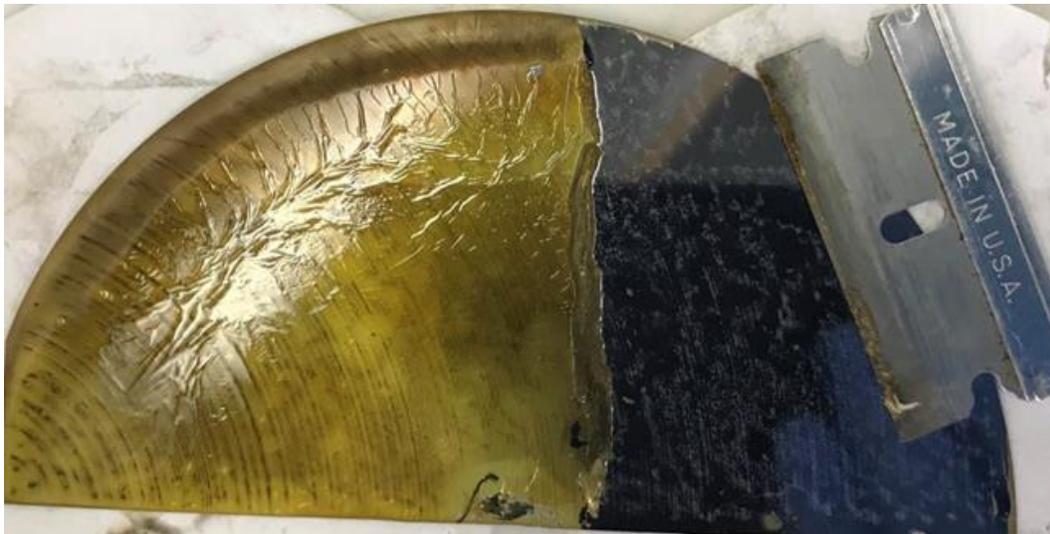
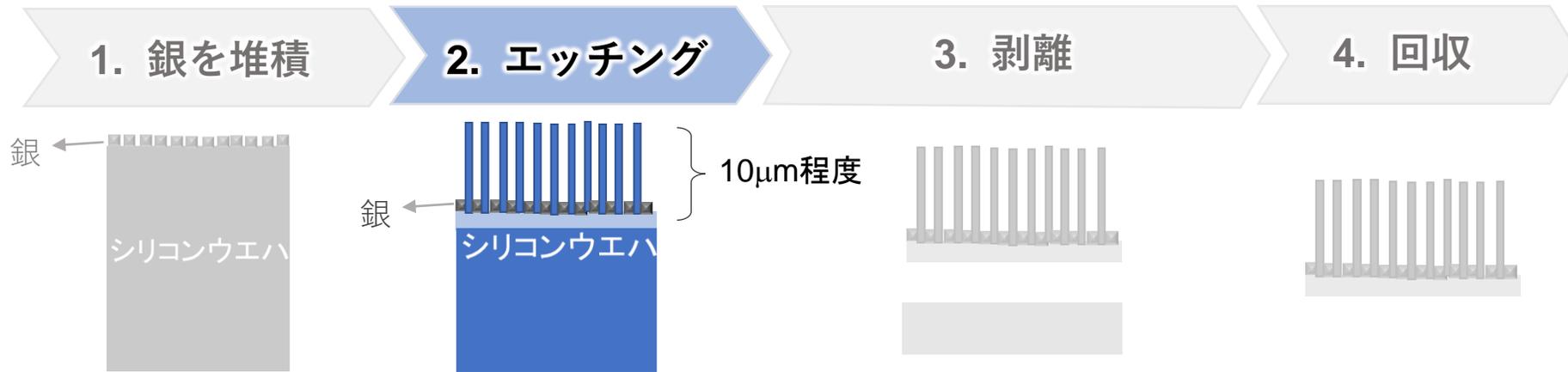


Main reactions



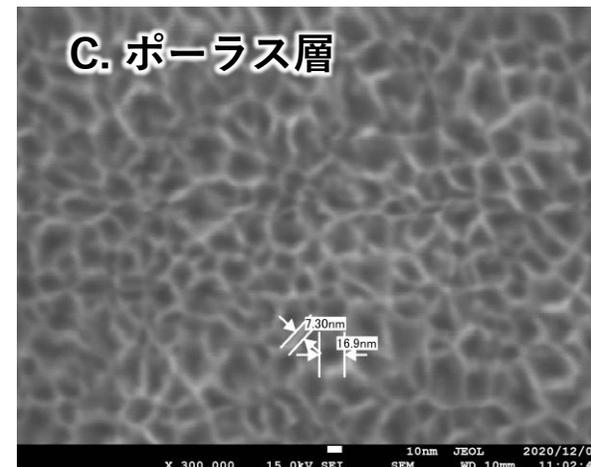
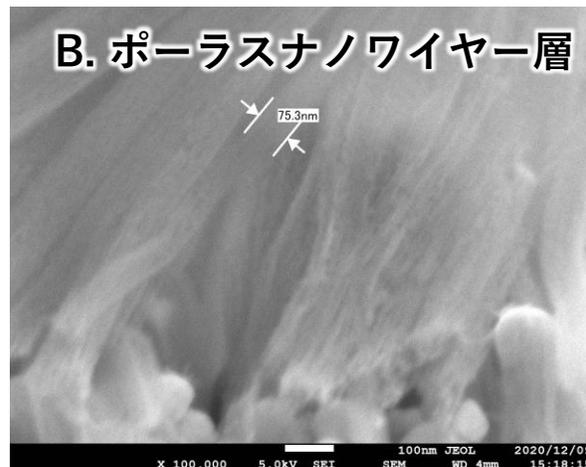
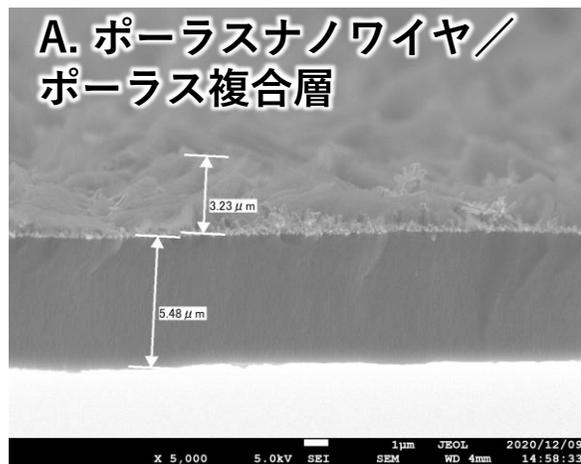
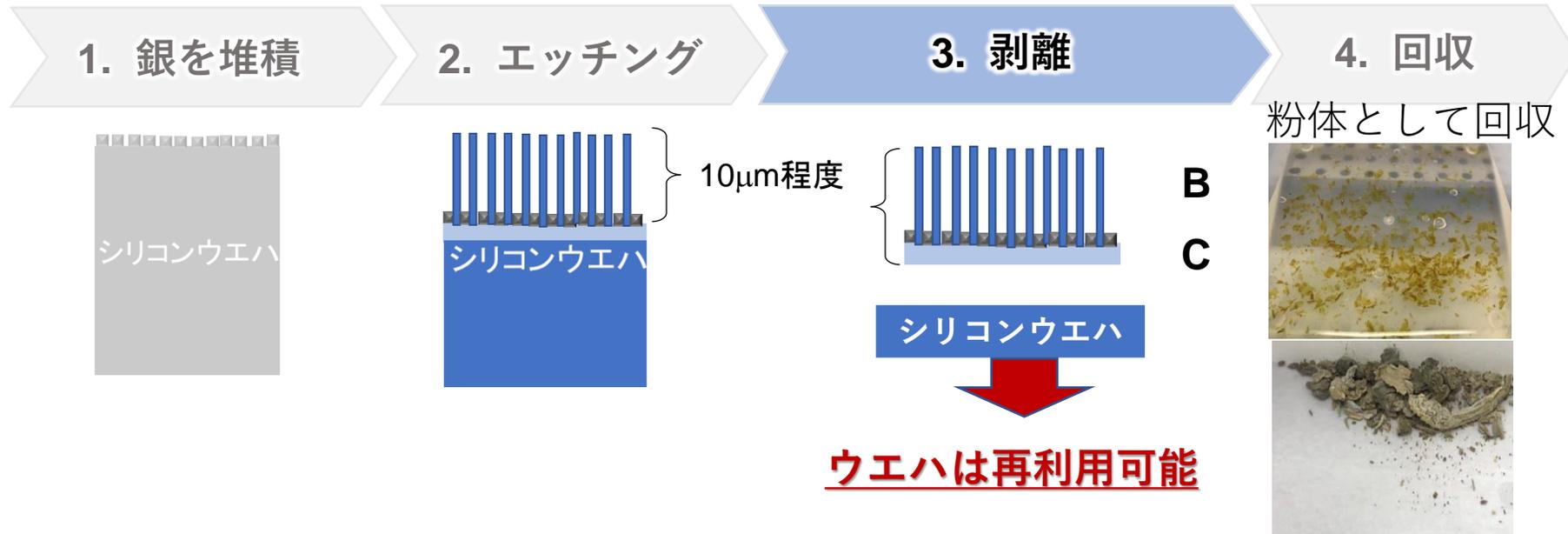
# ポーラスシリコンナノワイヤーの製造工程と特徴

特願2021-122679 名古屋工業大学 加藤慎也、石井陽祐、曾我哲夫、リカイヒン・  
「シリコンポーラス層とポーラスシリコンナノワイヤーを備えるシリコンナノ構造」 2021年7月27日



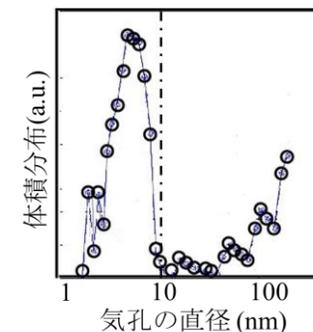
シリコンウエハから剥離可能

# ポーラスシリコンナノワイヤーの製造工程と特徴



## 回収したシリコンのサイズ

- ・直径：数十nm
- ・長さ：数十 $\mu$ m
- ・細孔：数nm



これまでに報告されていない新規構造を形成

# リチウムイオン電池

## Silicon Is Awesome And Inexpensive

酸素の次に地殻に多く含まれている元素

MOST ABUNDANT ELEMENT IN EARTH'S CRUST AFTER OXYGEN

グラファイトより9倍リチウムを保持

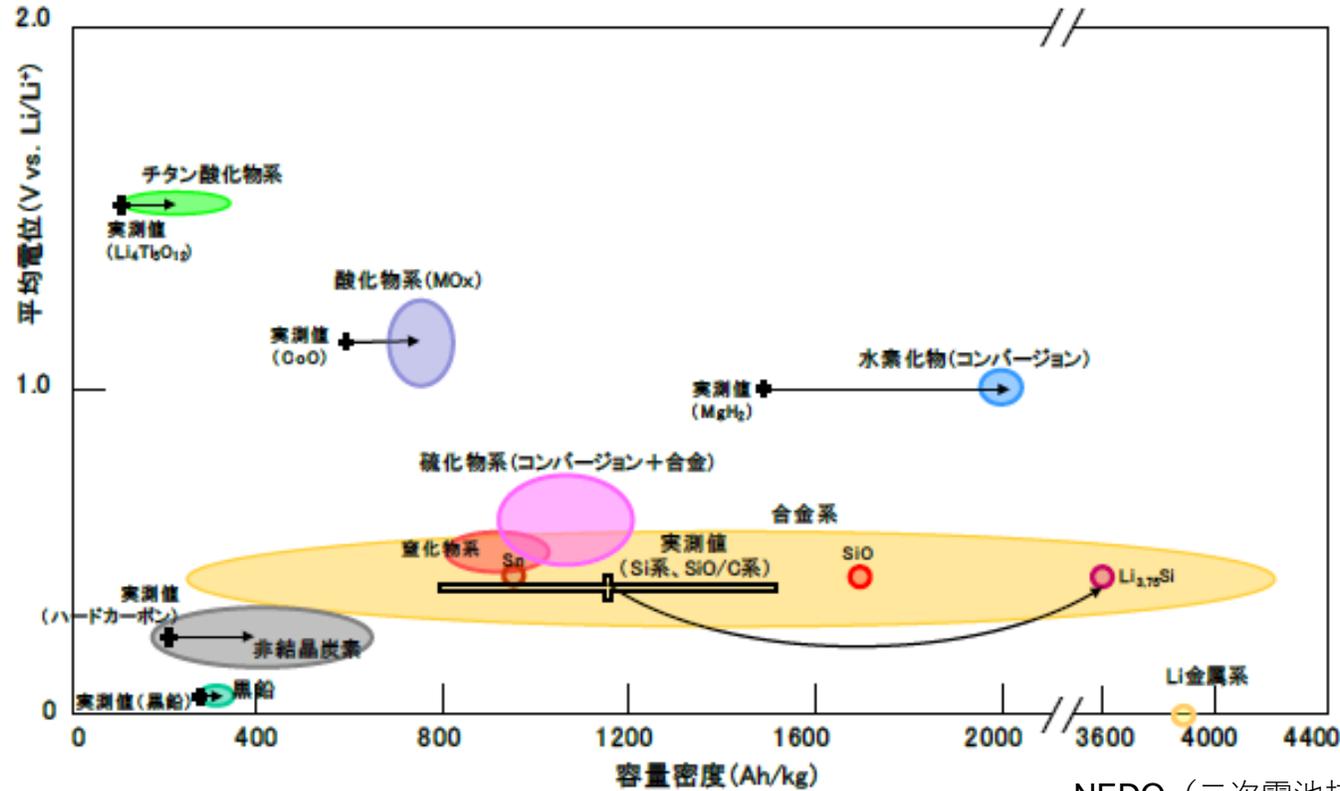
STORES 9X MORE LITHIUM THAN GRAPHITE



TESLA LIVE

TESLA, Battery Day, 2020年9月22日

# Silicon Is Awesome And Inexpensive



NEDO (二次電池技術開発ロードマップ2013)

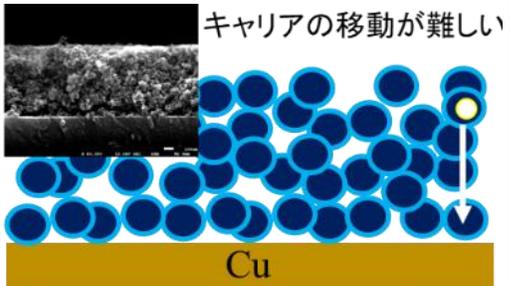
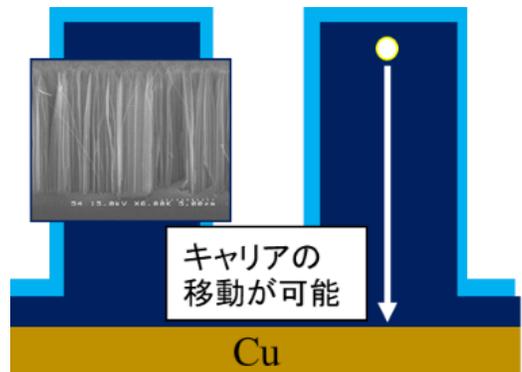
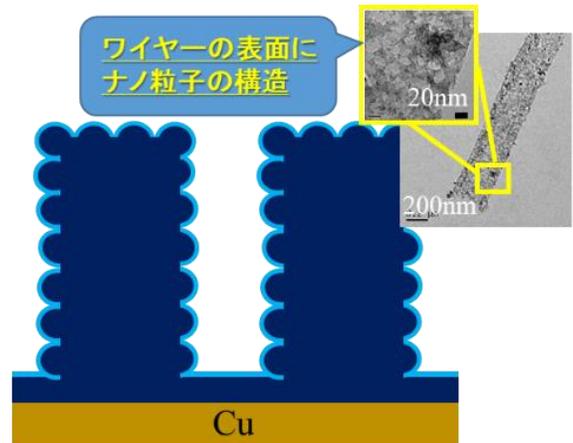
- (1) ■は実測値(現行技術レベル)、横円は理論値(活物質単体の値)。矢印は改善の方向。  
 (2) 容量密度は、活物質単体が充・放電できるLiイオン量より計算された密度。

**Awesome:** シリコンはグラファイトより9倍リチウムを保持 / Li金属の次に高容量

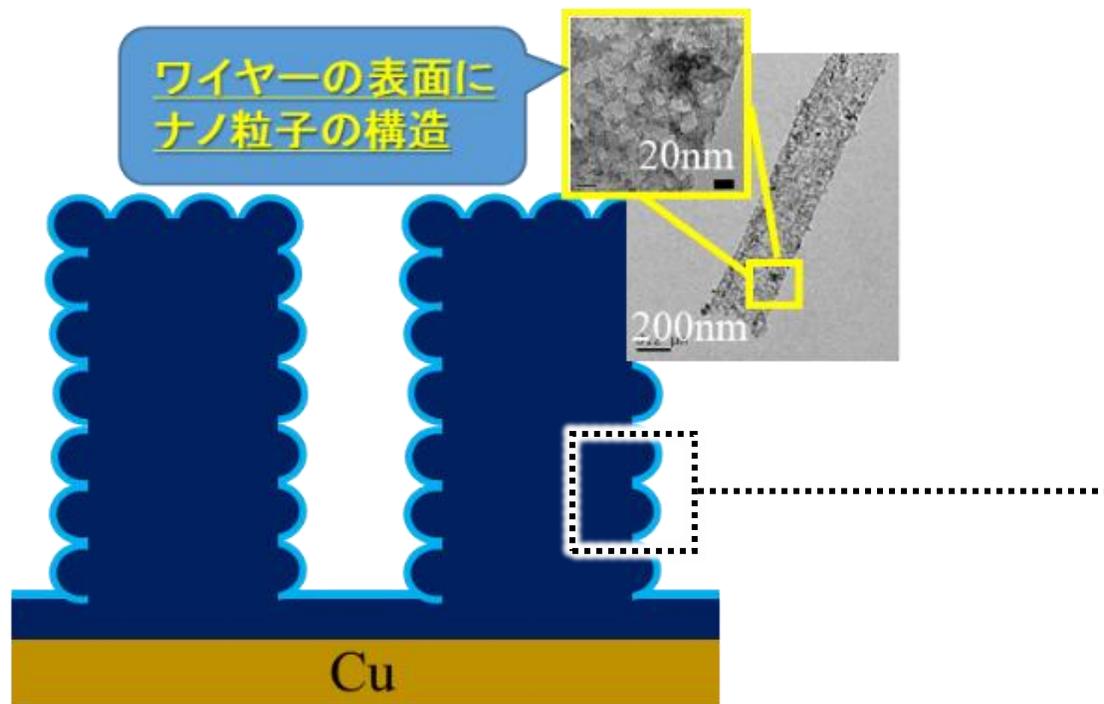
**Inexpensive:** シリコンは酸素の次に地殻に含まれている元素で無毒で安定  
トランジスタや太陽電池で多く使われている

世界のシリコンアノード電池の研究開発は進み、今後も市場規模が拡大していく  
**(2028年 3億3,350万米ドル 見込み)**

# ポーラスシリコンナノワイヤーの性能比較

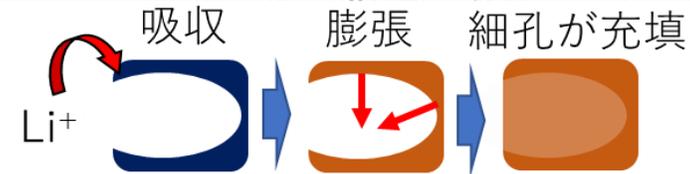
	従来技術		新技術 (研究項目 1)
構造	ナノ粒子/ポーラス	ナノワイヤー	ポーラスナノワイヤー
模式図	 <p>キャリアの移動が難しい</p> <p>Cu</p>	 <p>キャリアの移動が可能</p> <p>Cu</p>	 <p>ワイヤーの表面に ナノ粒子の構造</p> <p>20nm</p> <p>200nm</p> <p>Cu</p>
製造工程	レーザーアブレーション	エッチング	銀堆積 + エッチング + 剥離
導電キャリアパス	× (表面酸化)	○	○
耐久性 (サイクル特性劣化)	○ (膨張収縮で壊れない)	× (膨張収縮で壊れる)	× (膨張収縮で壊れない)

# ポーラスシリコンナノワイヤーは非破壊



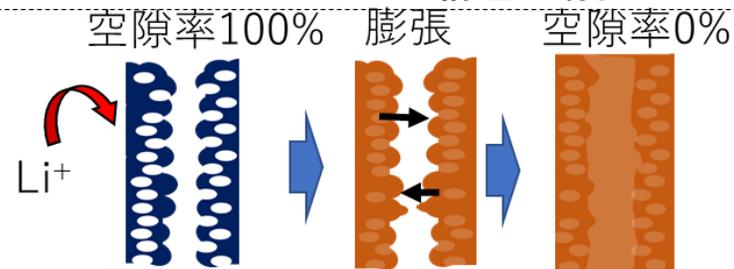
## 非破壊・高容量化のメカニズム

### ポーラス構造の場合



膨張終了時に細孔が丁度、破壊されず充填される構造

### ナノワイヤー構造の場合



膨張終了時に、ワイヤー間が充填され

充電後に、破壊されずに膨張し、隙間が  
すべて埋められて **空間のロスがない**

簡便で大量に作製できる手法でポーラスシリコンナノワイヤーを実現

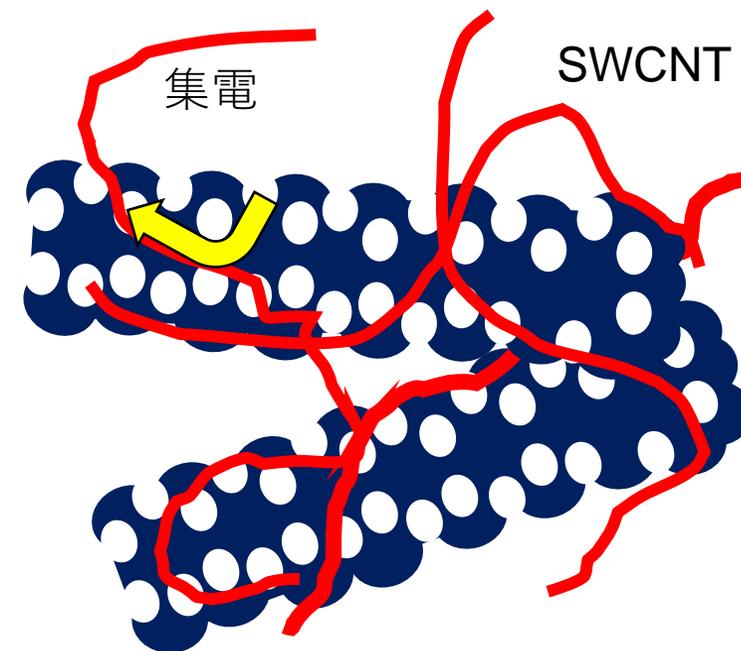
# SWCNTとの複合負極材料の作製



ポーラスシリコンナノワイヤーは粉体としても利用可能



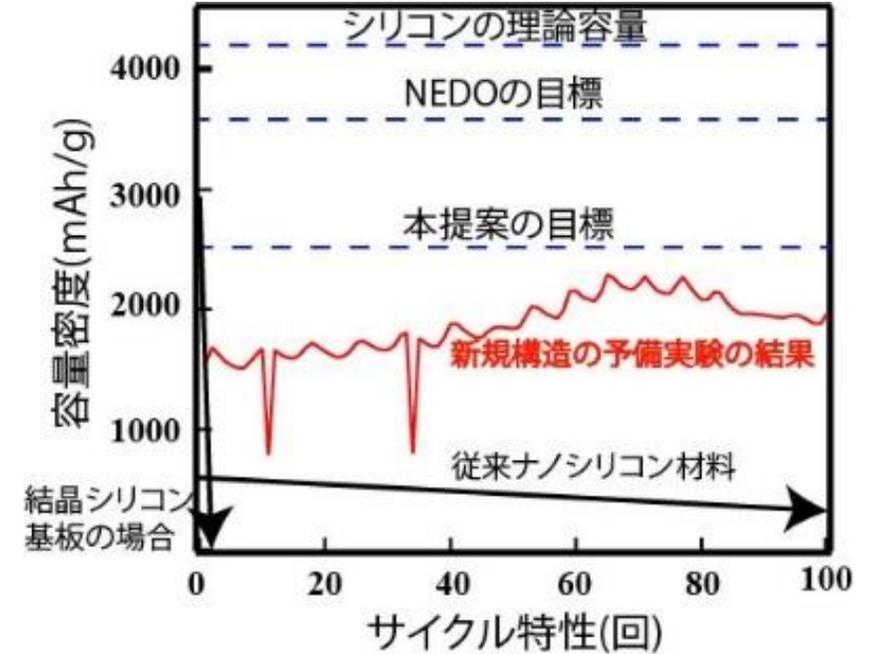
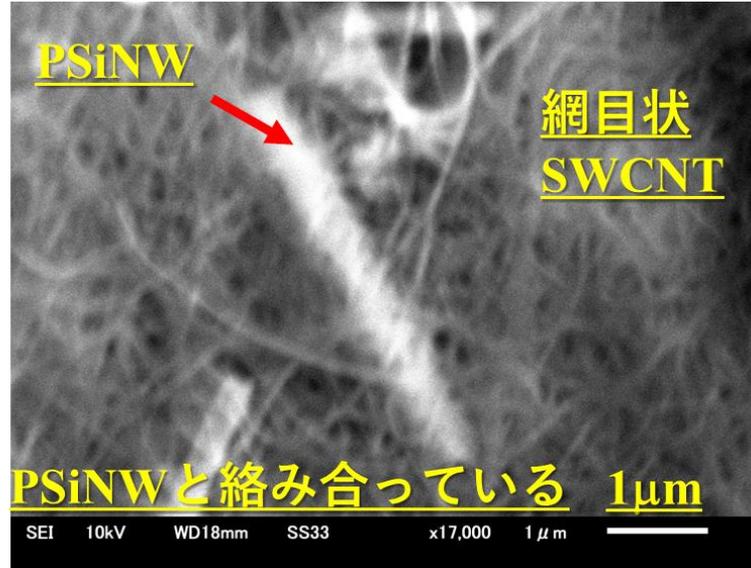
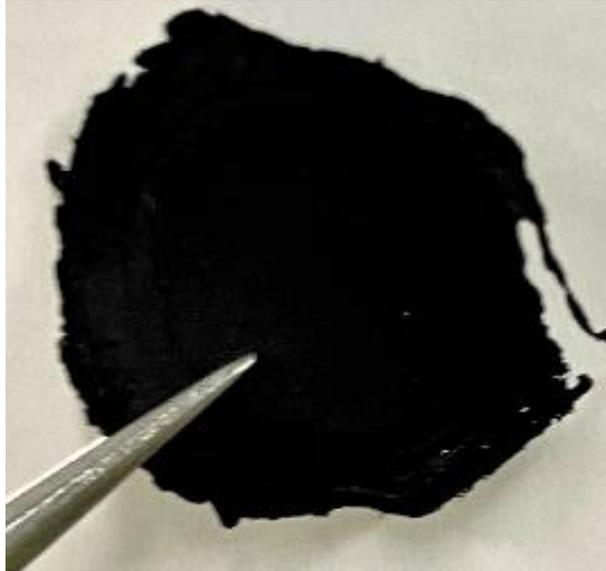
カーボンナノチューブとの複合



絡み合う

## ポーラスナノシリコン材料の負極材料を作製

# SWCNTとの複合負極材料の評価



現状、導電パスをカーボンナノチューブに役割分担することで特性が大幅に向上

**ポーラスナノシリコン材料は二次電池の高容量化を実現できる新規構造**

# 主な装置

グローブボックス付き  
プラズマ焼結装置



3元RF・DCスパッタリング装置

ビーズミリング装置



熱電3物性測定装置



細孔・比表面積測定装置



粒形・ゼータ電位測定装置



段差計



# まとめ

## 今後の展望

ナノ粒子  
10nm以下の粒径への挑戦

ナノワイヤー  
廃棄物シリコンウエハからの作製技術を確立する

リチウムイオン電池  
放電容量の増加および全固体電池への適用

太陽光発電  
現状のプロセスへの適用

熱電変換素子  
 $ZT > 0.1$  および大面積デバイスの検討

本技術は、これまでにない新しいシリコンナノ構造を、資源循環で低コスト・大量に作製できる技術です。現状、太陽光発電・リチウムイオン電池の負極・熱電変換に応用しています。下記の研究・開発をするための企業との連携を希望します。

### 【デバイス側で連携したい】

太陽電池: 結晶シリコン太陽電池の光マネジメント用、  
ペロブスカイト太陽電池の電子、正孔輸送層

熱電変換素子: バルク型シリコン熱電変換素子は超低コストでできるため断熱材として利用可能  
シリサイド化前駆体として利用したい。

リチウムイオン電池: 集電体金属、集電体炭素材料など負極への注力  
シリコン負極を全固体電池へ適用を目指している

### 【シリコンナノ材料で連携したい。】

上記のデバイス以外に、シリコンナノ材料の有用性がありながらも、コスト面であきらめていた方。  
少量のためあきらめていた方。

例えば、水素発生などはこちらでも取り組んでいます。

また、現状特許取得予定ですが粒子に加工も可能で、用途によって処理可能です。

