



2017年7月20日

報道関係者各位

慶應義塾大学

レーザ照射によるシリコンマイクロピラーの形成に成功 — 一次世代リチウムイオン電池負極製造へ期待 —

慶應義塾大学理工学部機械工学科の閻 紀旺（やん じわん）教授の研究グループは、半導体デバイスや太陽電池の生産過程で大量に発生する廃シリコン粉末（※1）を主原料にバインダーや導電助剤などを添加し、銅箔表面へ塗布した後、特定条件下でのレーザ照射技術を用いて大きさ数ミクロンの単結晶シリコンピラー（※2）の形成に世界で初めて成功しました。本手法はピラーの形状や大きさ、傾斜角度および分布密度などを制御することでシリコンの体積膨脹（※3）を完全に緩和できるため、高容量、長寿命かつ低コストのリチウムイオン電池負極（※4）を作るための新しい製造プロセスの可能性を示すものとして期待されます。

本研究成果の一部は、2017年7月8日に、国際生産工学アカデミー（CIRP）の機関誌『CIRP Annals - Manufacturing Technology』のオンライン版で公開されました。

1. 本研究のポイント

- ・ピラー構造によるシリコン体積膨脹の緩和、電極破壊の防止と電池の長寿命化
- ・高速レーザスキャンによる大面積ピラーシート電極の効率的製造
- ・国内太陽電池シリコンの廃棄原料をリチウム電池用へリサイクル

2. 研究背景

現在、携帯端末や電気自動車、スマートハウスなどの増加に伴ってリチウムイオン電池の高容量化が求められています。そのため、従来の炭素電極の代わりに、高容量化の見込めるシリコン電極に関する研究が進められています。しかし、シリコン電極はリチウムイオンを吸蔵すると3倍以上の体積膨脹が発生するため、充放電を繰り返すと膨脹収縮により電極の割れや集電体からの脱離が起こる問題があります。その結果、導電経路が崩壊し、電池寿命の低下につながっています。

一方、半導体デバイスや太陽電池の生産において単結晶シリコンインゴット（※5）をワイヤソー（※6）でシリコンウエハ（※7）へ切断する段階で、粒径サブミクロン～数ミクロン程度のシリコン粉末が大量に発生します。現在そのシリコン粉末は、砥粒などの不純物を含むことから再びインゴット生産に再利用されることはなく、産業廃棄物として廃棄されています。すなわち、莫大なエネルギーを消費して製造された単結晶シリコンインゴットの約半分程度は粉末として廃棄されてしまうのが現状です。

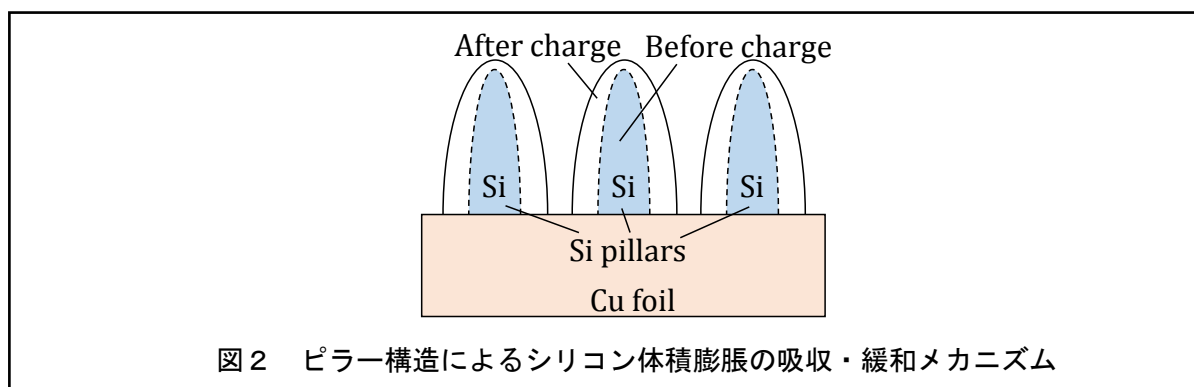
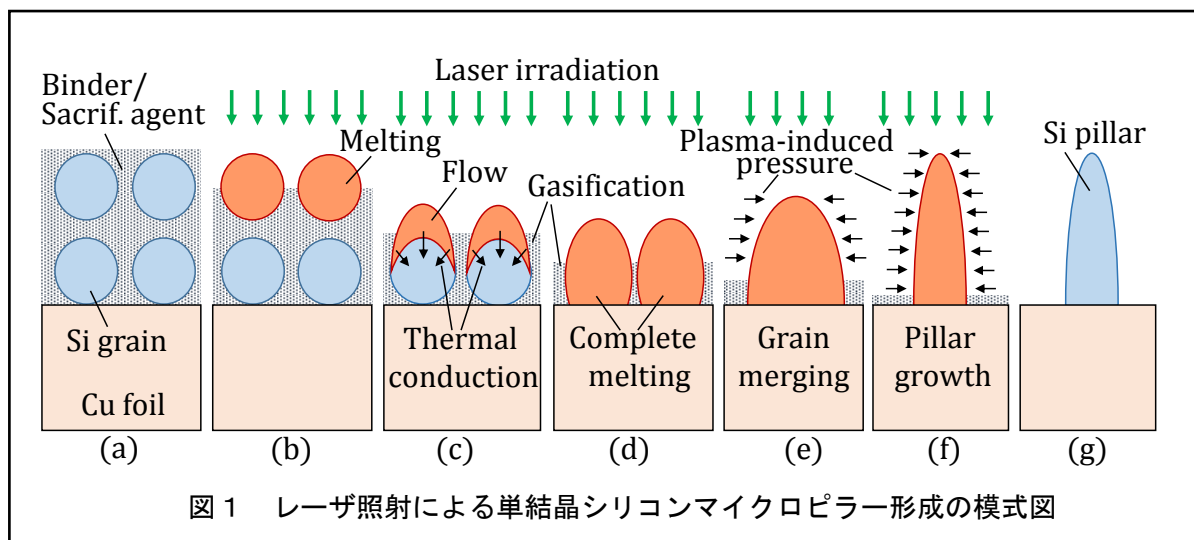
3. 研究内容・成果

本研究は、以上の2つの背景から、廃シリコン粉末を再利用しリチウムイオン電池負極を製造することを目的として行われました。

図1に示すように、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリイミドを加えた廃シリコン粉末を集電体（※8）としての銅箔上に塗布し、それに対してレーザ照射を行います。レーザを吸収した最表面のシリコン粒子は加熱され、融点を超えると熔融します。このとき、粒径が小さ

い粒子は素早く蒸発しますが、大きい粒子は溶融し液相となります。液相となった粒子は周囲の粒子を取り込みながら沈殿していき、凝集しつつ銅箔表面に達します。また、アセチレンブラックはレーザー照射により燃焼および気化し、高圧プラズマとなります。プラズマの圧力により、液相のシリコンはピラー状に成長します。そして、液相シリコンの再凝固により、シリコンマイクロピラーが形成されます。

このように形成されたマイクロピラーの周りには十分な空間が存在するため、充電時のシリコンの体積膨張を完全に緩和・吸収できます（図 2）。そのため、電極の破壊を防止することが可能であり、シリコン負極のリチウムイオン電池の飛躍的な長寿命化が期待できると考えられます。



様々な条件でレーザー照射実験を行った結果、図 3 に示すような異なる形状や大きさ、傾斜角度を有するシリコンマイクロピラーの形成に成功しました。また、集束イオンビームを用いてピラーを切断し、透過電子顕微鏡や電子線回折などにより、シリコンピラーは単結晶構造を有していることを見いだしました。

さらに、本研究で製作したシリコンピラーシートをリチウムイオン電池負極として実際に充放電実験を行いました。その結果、従来の炭素負極に比べて、初期段階において約 10 倍、190 サイクル後は約 16 倍の容量を保持していることを確認しました（図 4）。

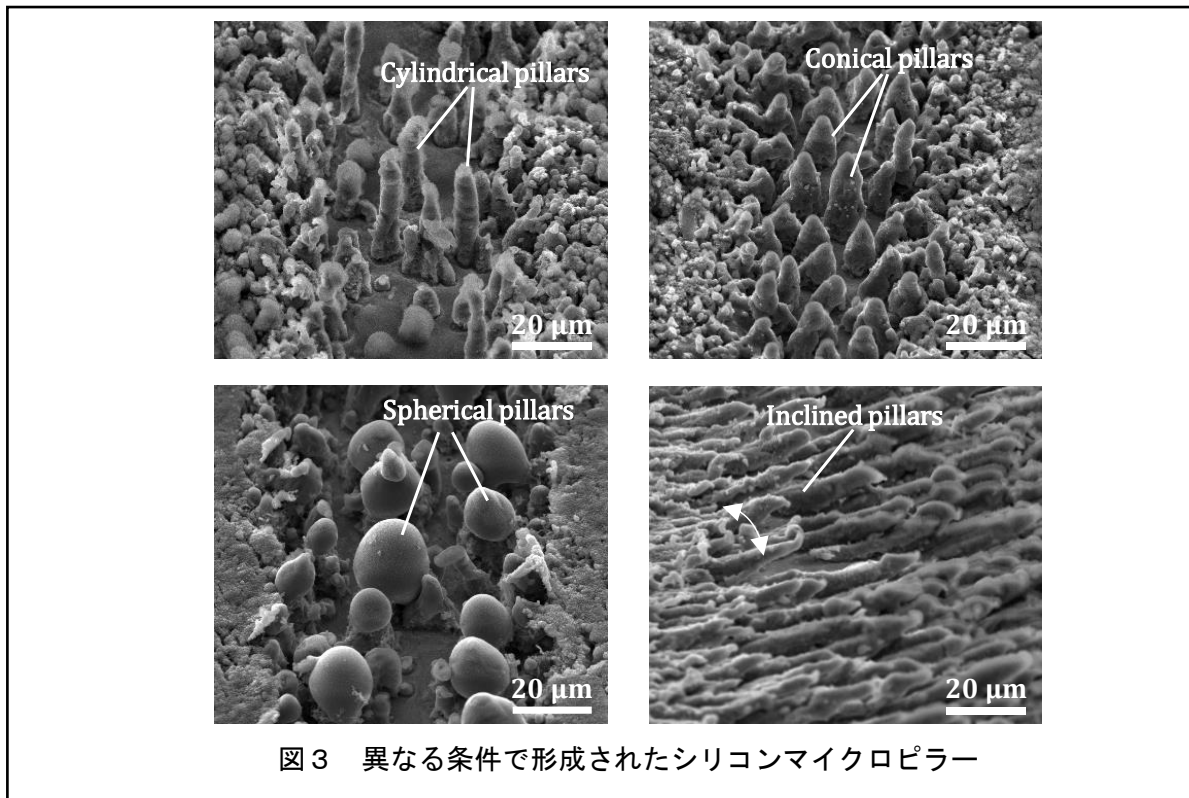


図3 異なる条件で形成されたシリコンマイクロピラー

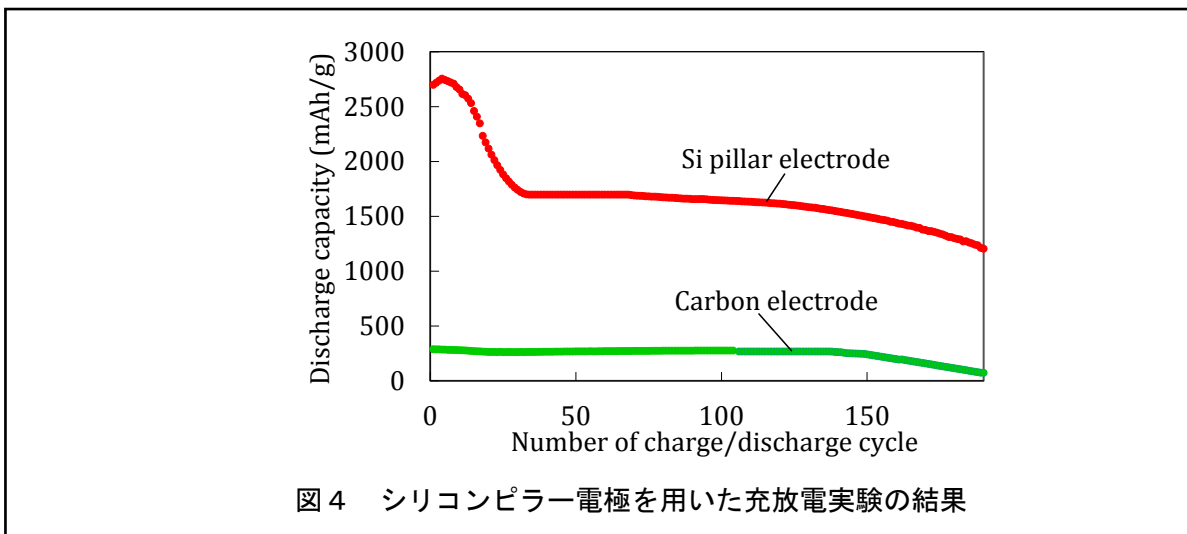


図4 シリコンピラー電極を用いた充放電実験の結果

4. 本研究成果の意味

リチウムイオン電池分野において、従来の炭素負極の約10倍の理論容量を持つシリコン負極の研究が盛んに行われていますが、シリコン負極はリチウムイオンを吸蔵すると3倍以上の体積膨張が発生するため、充放電を繰り返すと膨張収縮により電極の割れや集電体からの脱離が起こるといった大きな課題があります。その結果、導電経路が崩壊し、電池寿命は急激に低下していきます。また、高価なポーラスシリコンナノ粒子やシリコン薄膜などが原料として使用されているため、生産コストが高いことも問題として指摘されています。

本研究はまず、産業廃棄物である廃シリコン粉末を電極製造に再利用するため、省資源、省エネ、低コストの生産技術として優位性があります。また、ピラー構造を用いることで、シリコンの体積膨張を完全に吸収・緩和すると同時に、ピラーと銅箔の間に強固な界面結合を形成させることで電極の

割れを防ぎ、電池の長寿命化を可能にします。さらに、製造方法として、高速レーザスキャンを用いることで高い生産能率と大面積電極シートの製造を実現します。

5. 今後の展開

今後は開発したシリコンピラーシートをリチウムイオン電池負極として使用する際の電池性能のさらなる向上のため、廃シリコン粉末の前処理技術や銅箔への塗布技術、シリコンピラーをアモルファス構造にするなどの結晶性制御技術について研究を行い、本技術の実用化に向けての開発を進めていきます。

※本研究の一部は平成 29-30 年度日本学術振興会科学研究費助成事業（挑戦的萌芽研究）より助成を受けて行われています。

<用語説明>

※1 廃シリコン粉末

単結晶あるいは多結晶シリコンのインゴット（※5）をワイヤソー（※6）などでシリコンウエハ（※7）へ切断する際に形成される粉末状の切りくず。粒径はサブミクロン～数ミクロン程度。

※2 シリコンピラー

シリコンで作る微小柱。通常、シリコンウエハへのウェットエッチングや反応性イオンエッチングを用いて作製されており、銅箔表面上へのピラー作製は困難とされています。

※3 体積膨脹

シリコンはリチウムイオンを吸蔵すると、体積が膨張し、3～4倍と大きくなる現象。

※4 リチウムイオン電池

非水電解質二次電池の一種で、電解質中のリチウムイオンが電気伝導を担います。現在電極材料として、正極にリチウム金属酸化物、負極にグラファイトなどの炭素材を用いるものが主流です。近年、負極をシリコンに置き換える研究が数多く行われています。

※5 シリコンインゴット

単結晶あるいは多結晶シリコンで作られた円柱状あるいはブロック状の塊のことです。CZ法などの結晶成長技術によって製造されています。

※6 ワイヤソー

シリコンインゴットからウエハを切り出すスライシングの工程で用いられる直径150 μm 程度のピアノ線のことで、ワイヤによる切り代は、170～200 μm 程度です。

※7 シリコンウエハ

半導体デバイスや太陽電池の基板材料で、不純物の濃度を精密に制御した単結晶あるいは多結晶シリコンで作られたインゴットを薄くスライスした板です。

※8 集電体

電気を集める電池電極の一部で、電気伝導性を有します。リチウムイオン電池の正極集電体としてアルミニウム箔、負極集電体としては銅箔（厚さ数十 μm ）が多く使用されます。

<原論文情報>

J. Yan, J. Noguchi, Y. Terashi: Fabrication of single-crystal silicon micro pillars on copper foils by nanosecond pulsed laser irradiation, CIRP Annals – Manufacturing Technology, 66 (2017) 253-256.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2017.04.134>

※ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。

※本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・ 研究内容についてのお問い合わせ先

慶應義塾大学 理工学部 機械工学科 教授 閻 紀旺 (やん じわん)

TEL: 045-566-1445 FAX: 045-566-1495

E-mail: yan@mech.keio.ac.jp

<http://www.yan.mech.keio.ac.jp/>

・ 本リリースの配信元

慶應義塾広報室 (竹内)

TEL: 03-5427-1541 FAX: 03-5441-7640

Email: m-koho@adst.keio.ac.jp <http://www.keio.ac.jp/>