

シリコンスラッジのリサイクル技術の開発

- β -SiAlON への適用 -

稲垣 順一^{*}, 阪西 浩志^{**}, 山岡 隆^{**}

Development of Silicon Recycling Technique to Make β -SiAlON

Jun-ichi INAGAKI, Koji SAKANISHI and Takashi YAMAOKA

1. はじめに

β -SiAlON (β サイアロン) は窒化ケイ素(Si_3N_4) に Al と O が置換固溶した構造を持っており、その特徴として高硬度・電気絶縁性・低熱膨張係数であり、さらに耐摩耗性・高温強度に優れるといった特性を持っている。このことから特殊鋼より硬くセラミックスより軽い素材として自動車・産業機械などへの普及が期待されている。しかし、 β -SiAlON はこのような優れた特性を有するものの、特殊鋼などと比較すると原料コストが高く、製造コストが高価になることが問題となっている。

一方、太陽電池に使われる高純度のシリコンウェハーをシリコンインゴットから切り出す際にインゴットの半分程度がスラッジとなって廃棄される。シリコンスラッジを洗浄し再利用することで β -SiAlON のようなシリコンベースの物質の製造コストを下げることができる。

本研究の目的は、太陽電池用ウェハーを切り出す際に得られるシリコンスラッジを利用して β -SiAlON を作製し、その製造コストの低減を図ることである。ダイヤモンド固定砥粒ワイヤーを使用したワイヤソーでカットするとシリコンウェハー(厚さ 150 μm)と同程度の量のシリコンスラッジが発生する。発生したシリコンスラッジには、インゴット加工部の冷却材として使われるクーラントを始めとした様々な不純物が混入するため通

常廃棄されている。一方、固定砥粒ワイヤーを用いたスラッジのシリコン粉末は市販のシリコン粉末等に比べて極めて微細であり、微細粉末を用いることで焼結温度の低下などの効果が期待される。本報告書では、まずシリコンスラッジに含まれる不純物をフィルタープレスによる濾過と水洗洗浄によって除去することで、シリコン粉末として再利用するために十分な不純物濃度に低減できることを確認した。さらにそこから得られたリサイクルシリコンを原料として β -SiAlON を作製した。

2. 実験方法

2.1 シリコンスラッジの不純物除去

再利用するシリコンスラッジ(以下スラッジ)はワイヤソーで切削の際に用いられるクーラントに混入している。ここからフィルタープレスによってシリコンスラッジからクーラントの大半を除去し、さらにシリコン粉末中に含まれる不純物(クーラント、微量金属等)を除去した試料を作成し、 β -SiAlON の原料とした。図 1 に本研究で行ったシリコンスラッジの不純物除去の手順を示す。

再生したシリコンスラッジは、ICP による不純物分析、レーザー粒度解析装置による粒度分析を実施した。

2.2 β -SiAlON 試料の作製

β -SiAlON の基本組成は $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z=0\sim 4$) である。各材料の混合比率(z)を変えることによって基本組成を変化させることができる。

本研究ではシリコン(Si)、酸化アルミニウム

* 窯業研究室

** 株式会社 安永

(Al_2O_3), 窒化アルミニウム(AlN)を $z=3$ となるように調合した。合成には直接窒化法を用いた。また、焼結助剤として酸化イットリウム (Y_2O_3) を 5% 加えた。

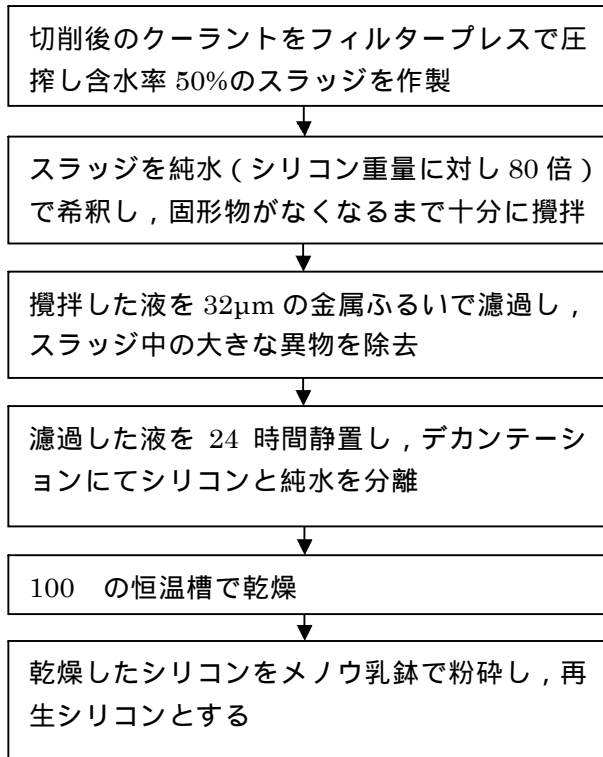


図 1 不純物除去プロセス

混合した材料を 7 g 秤量し，ステアリン酸を 2 mass% 加え， $\phi 30$ mm の金型に入れて 412 MPa で 1 分間加圧してペレットを作製し， N_2 雰囲気下で 1650 °C，1 時間の条件で常圧焼結を行った。

3. 結果と考察

3.1 再生シリコンの評価

ICP 発光分光分析による水洗前のスラッジと水洗後のスラッジの不純物濃度を比較したものを表 1 に示す。表 1 の結果から水洗前後を比較すると，鉄 (Fe)，カリウム (K)，ニッケル (Ni) が水洗処理により大きく減少することが確認できた。スラッジに含まれる他の元素に関しても十分に少なくなっていることが確認できた。またカリウムはクーラント由来の成分であることが判明している為，カリウムの減少量をクーラント成分の減少量の目安とすれば，水洗前に比べてクーラント由来の成分は 20 % 程度になっていることがわかる。

これらの分析の結果より，スラッジの不純物量

はフィルタープレスによる圧搾と水洗を経ることによって，シリコン粉末として再利用可能な濃度まで低減できることが分かった。

3.2 粒度分析結果

レーザー粒度分析装置を用いて，水洗後のスラッジに含まれる 1 次粒子の粒径を計測した(図 2)。粒度分布は 0.5 μm 付近を中心とした明瞭なピークを示し，ワイヤソーによって切削されたシリコンの 1 次粒子は粒径 0.5 μm の微細粒子になっていることが確認できた。

3.3 焼結結果

酸化イットリウムを 5% 添加した場合， $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ が効率よく合成できることが確認できた(図 3)。図 3 で，() は， $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ を示し，() は焼結助剤由来の $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ を示す。また、微少成分として $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ も析出した。

Si のリファレンスとして，メジアン径が 150 μm の試薬も用いた。スラッジ由来の Si は，試薬に比べ焼結製が良く，理論組成に対する相対密度は 98% 程度まで向上した。

これは再生シリコンスラッジのメジアン径が 0.5 μm と，非常に微細であるためであると考えられる。

また，実験方法で示したようにペレット作製時に大きな圧力が必要であったのは，シリコン粒子が微細であること，および分布がシャープであるため，成形性が悪いものであると考えられる。

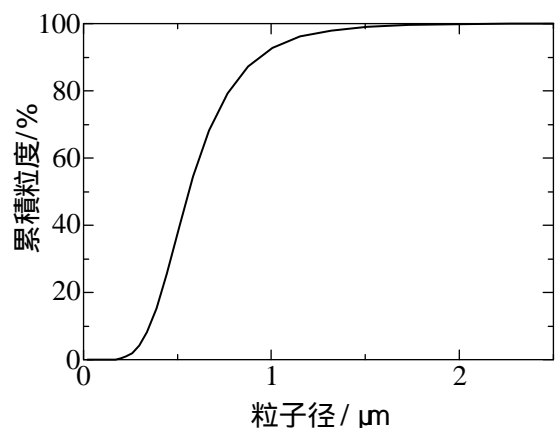


図 2 累積粒度

表 1 . シリコンスラッジの水洗前と水洗後の ICP 発光分光分析結果

	Al	Fe	K	Ni	Cu	Cr	Mg	Mn	Sn
水洗前	37	107	867	166	7	1	25	1	1
水洗後	32	64	173	46	12	1	21	0	0

ppm

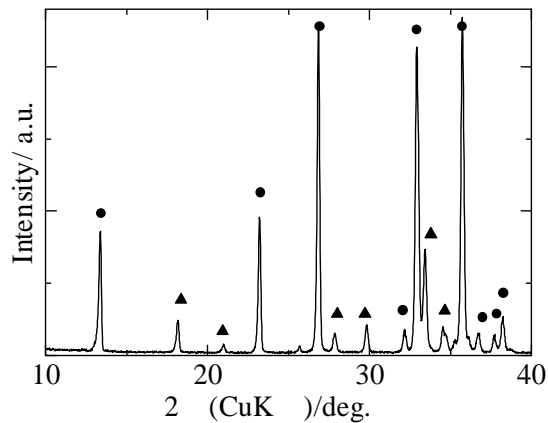


図 3 $z=3$, Y_2O_3 を 5% 添加した焼結体の回折パターン

4 . まとめ

高純度シリコンインゴットをワイヤソーで切断した際の廃棄物であるスラッジは、クーラントの除去や濾過、洗浄により不純物を 300ppm 以下にすることが可能であった。

また、水洗を行うと鉄やニッケルのような磁性金属の除去が可能である。

再生シリコンは、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒子で、メジアン径が $0.5\mu\text{m}$ のため、微粒子な高純度シリコンとして利用可能であることがわかった。

シリコンスラッジを用いて、緻密な $\beta\text{-SiAlON}$ を合成することが可能であることがわかった。