

ダブルパルス紫外レーザーを用いた非熱的超微細加工システム構築

Construction of non-thermal ultra-fine processing using double-pulse UV lasers

草場 光博 (Kusaba Mitsuhiro)

1. はじめに

現在、IoT/AI による超スマート社会に向けた高性能かつ精密な電子デバイス開発が行われており、同時にレーザー加工技術もより精密な超微細加工の確立とそれによる半導体材料の濡れ性付与が要求されている。半導体材料への濡れ性付与は、材料の機械的衝撃や熱による物理化学的性質を損なわず、容易に微小領域の加工ができる方法の開発が必要不可欠である。そこで今までに解明してきたナノ秒紫外レーザーによる半導体材料表面への非熱的微細構造形成の結果を基に、超解像顕微鏡で利用されているコヒーレント相互作用技術を利用し、2台のナノ秒紫外レーザー（エキシマレーザー）を組み合わせた超微細加工システムを構築し、従来のレーザー加工では達成できていない回折限界を超えた 10 nm 程度の超微細加工を目指す。2023 年度までに発振波長 248 nm の KrF エキシマレーザーを用いて融解閾値 ($F_{th,248} = 0.47 \text{ J/cm}^2$) 以下のレーザーフルエンスでシリコン太陽電池表面を照射することで表面にレーザー波長程度の間隔で大きさ 60 nm～120 nm のナノドット構造が形成されることを見出した。2024 年度はこのナノドット構造を付与したシリコン太陽電池の光学的・電気的特性を調べたので報告する。

2. ナノドット構造を付与したシリコン太陽電池の特性

図 1 にシリコン基板（黒）、未照射（青）およびレーザー照射したシリコン太陽電池（赤）の反射スペクトルを示す。波長 500 nm での反射率がナノドット構造を付与することで 16% から 5% へ 11% 低減することが分かった。反射率の低減量はシリコン太陽電池の表面粗さに関係しており、ナノドット構造を付与したときの反射率の低減量から表面粗さを評価すると 33 nm 程度であり、この値は電子顕微鏡観察から得られたナノドット構造の大きさから評価した表面粗さとほぼ一致していることが分かった。反射スペクトルを用いて Tauc プロットすることでバンドギャップを評価した。図 2 にシリコン基板（黒）、未照射（青）およびレーザー照射したシリコン太陽電池（赤）の Tauc プロットを示す。レーザー照射前と後のバンドギャップはそれぞれ 1.05 eV と 1.08

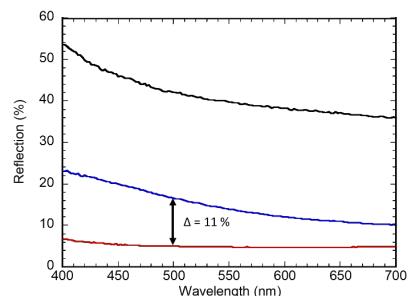


図 1 シリコン基板（黒）、未照射（青）およびレーザー照射したシリコン太陽電池（赤）の反射スペクトル

eV であった。シリコン太陽電池表面にナノドット構造が付与されることでシリコン太陽電池のバンドギャップが 30 meV 程度高くなることが分かった。シリコンナノ結晶のバンドギャップと結晶の大きさ（直径）の関係についての報告があり、その関係を用いてバンドギャップ変化量 (30 meV) からナノ結晶の直径を見積もると 20 nm 程度であった。電子顕微鏡観察からナノドット構造の高さおよび幅は 60 nm~120 nm の分布があり、ナノドット構造の形状は先端が 20 nm 程度の三角形の構造であると考えられる。従ってバンドギャップはナノドット構造の先端部のサイズで決定されると考えている。高効率シリコン太陽電池の開発のためにはナノドット構造の微細化が課題となる。

ナノドット構造が付与されたシリコン太陽電池の結晶格子の歪と結晶性について顕微ラマン分光法で評価した。図 3 に未照射（青）、レーザーフルエンス $0.49 F_{th,248}$ （赤）および $1.0 F_{th,248}$ （黒）で照射したシリコン太陽電池のラマンスペクトルを示す。ナノドット構造を形成させることでラマンスペクトルのピーク波数が高波数側にシフトしていることから、シリコン太陽電池表面に圧縮応力が付与されたことが分かった。融解閾値フルエンスで照射した場合、圧縮応力が付与されるもののスペクトル幅は広がっており、結晶性が低下していることが分かる。しかしながら融解閾値以下の $0.49 F_{th,248}$ 、 $0.61 F_{th,248}$ 、 $0.74 F_{th,248}$ および $0.87 F_{th,248}$ で照射した場合、照射前の結晶性はほぼ保持されたまま、圧縮応力が発生していることが分かった。レーザー照射によるナノドット構造の形成による圧縮応力の発生はバンドギャップが高くなる結果と関係しており、ナノドット構造の形成により圧縮応力が生じ、シリコン原子間の間隔が短くなることでバンドギャップが高くなったのではないかと考えている。レーザー波長 308 nm、400 nm および 532 nm で照射した場合のシリコン太陽電池の顕微ラマン分光の結果は、レーザー照射前後で結晶性は保持されているものの圧縮応力の発生は見られなかった。これはナノドット構造の密度や先端のサイズが関係しているものと考えられる。

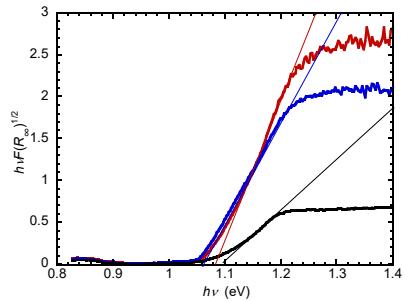


図 2 シリコン基板（黒）、未照射（青）およびレーザー照射したシリコン太陽電池（赤）の Tauc プロット

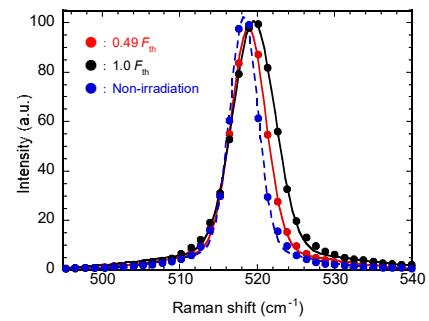


図 3 未照射（青）、レーザーフルエンス $0.49 F_{th,248}$ （赤）および $1.0 F_{th,248}$ （黒）で照射したシリコン太陽電池のラマンスペクトル