

ナノ秒紫外レーザー誘起ナノドット構造を付与した 機能性材料開発

大阪産業大学 工学部 電気電子情報工学科
教授 草場 光博

2025年3月13日

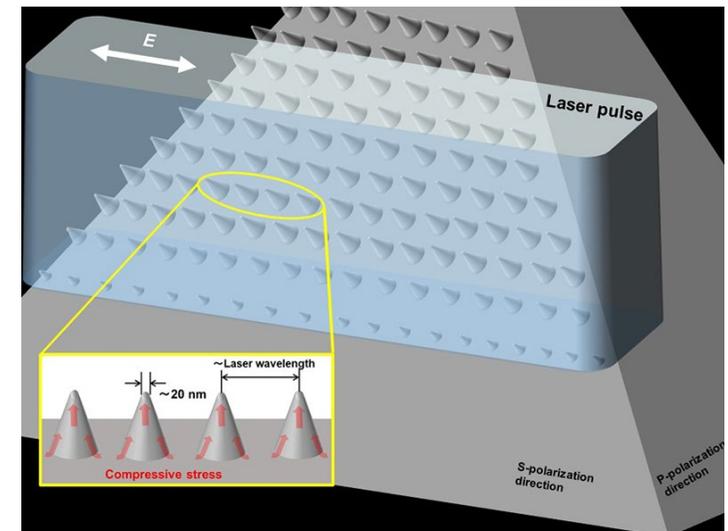
内 容

ナノ秒紫外レーザーによるナノ微細構造形成

- 材料表面に微細構造を形成
→ 材料に機能性(撥水性、抗菌性や無反射性など)を付与
バイオミメティクス

材料: シリコン太陽電池

- ① 表面にナノドット構造形成
結晶性を保持した状態で先端が約20nm
のナノドット構造を作製
- ② 光学特性の改善
反射率が5%以下に低減
- ③ 圧縮応力付与
表面に圧縮応力が付与
- ④ バンドギャップ変化
高エネルギー側へバンドギャップが変化



従来技術とその問題点

● 光学特性の改善

シリコン太陽電池の材料表面にテクスチャ構造を形成させることで材料の光学特性（反射率）の改善が図られている。

→モスアイ構造、ポーラス構造など

金型の作製や溶液使用などの課題がある。

加工前後の結晶性の保持、ドライ、短時間、大面積加工が課題

● 圧縮応力付与

球状微粒子を材料表面に衝突させることで材料の耐摩耗性や疲労強度の向上が図られている（ショットピーニング）。

→結晶性が重要とされるシリコン太陽電池のような半導体材料や誘電体材料などには物理的衝撃を与えるため適用できない。

新技術の特徴・従来技術との比較

シリコン太陽電池表面にナノ秒紫外レーザーを照射することで先端が約20nmのナノドット構造を形成

加工前後の結晶性の保持、ドライ、短時間、大面積加工可能

特長

- 結晶性を保持した状態で加工可能
- 反射率が5%以下に改善(無反射も可能)
- 表面に圧縮応力を付与
- バンドギャップが高エネルギー側へ変化
→ 高効率シリコン太陽電池が期待

シリコン太陽電池への微細構造付与

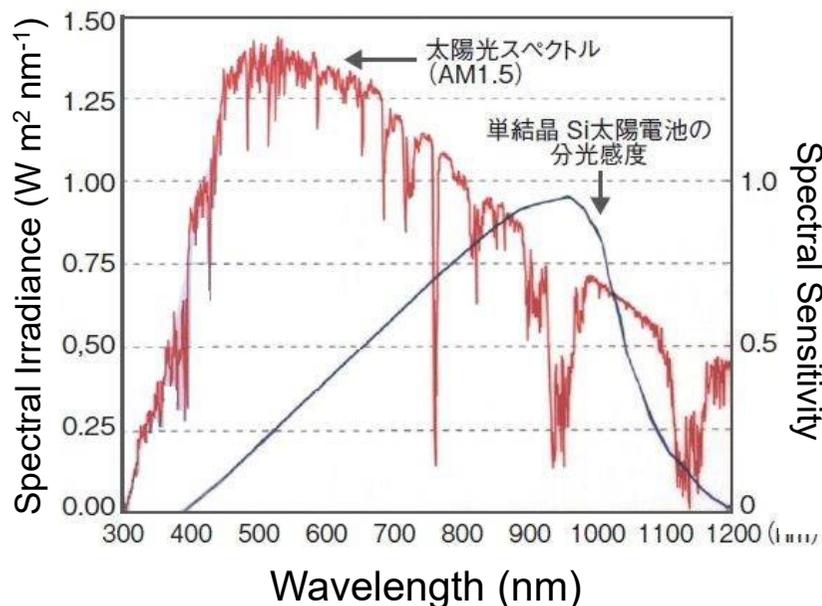
再生可能エネルギーの導入が増加

太陽電池の導入が最も多い

現在の太陽電池の変換効率は20%程度

更なる普及には太陽電池の変換効率向上が重要

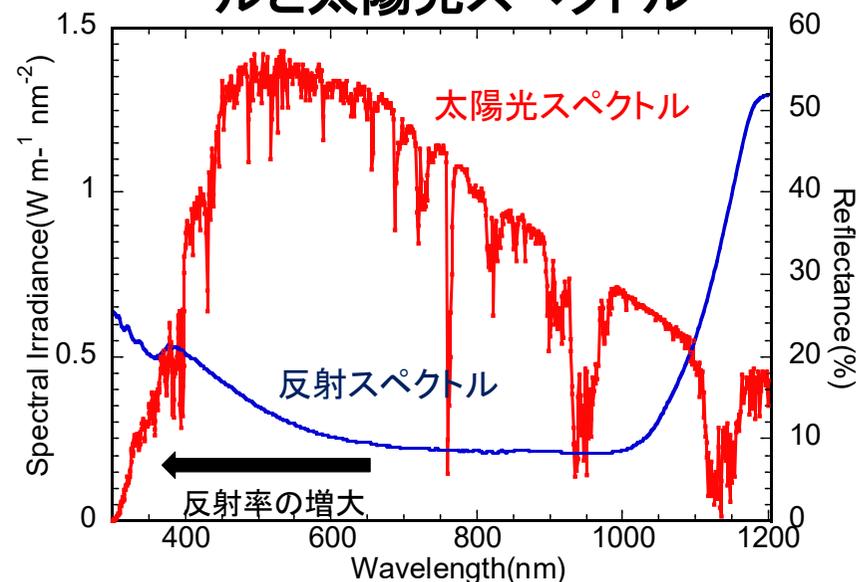
単結晶Si太陽電池の分光感度と太陽光スペクトル



変換効率の向上

→ 分光感度の短波長側へのシフトと600nm以下の反射率の低減

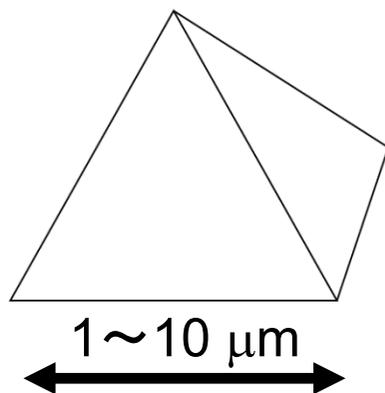
単結晶Si太陽電池の反射スペクトルと太陽光スペクトル



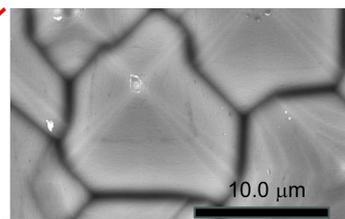
シリコン太陽電池の変換効率改善

(現状)

- ・ 太陽光スペクトルの反射率を約20%低減
- ・ 発電効率が10~15%向上



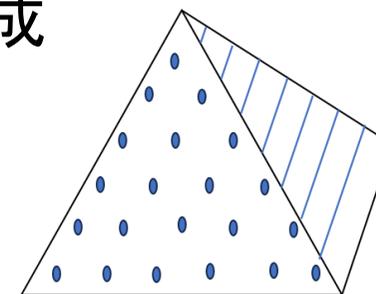
単結晶Si太陽電池表面の
ピラミッド構造



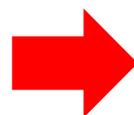
Si太陽電池セル表面の1~10 μm
のピラミッド構造

(本研究の目標)

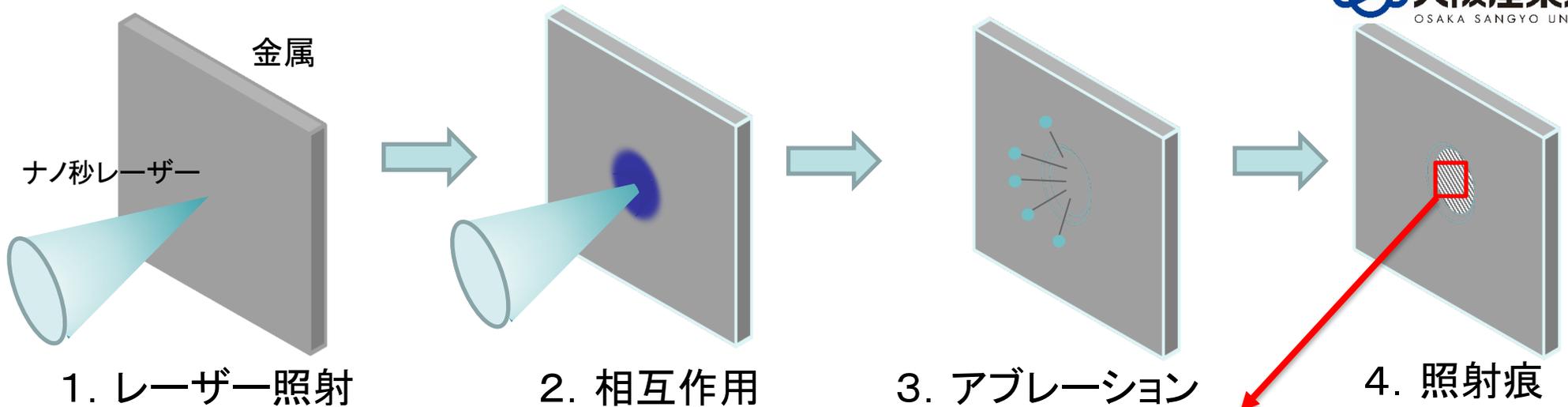
- ・ 太陽光スペクトルの600 nm以下の領域の**反射率改善**
- ・ ピラミッド構造表面にナノ微細構造の形成



レーザー照射後の単結晶Si太陽電池



レーザーでナノ微細構造を形成させるには
→ アブレーション閾値(融解閾値)よりもわずかに低い
レーザーフルエンスで照射



ナノ秒パルスレーザーアブレーションは

1. 自由電子による光の吸収
2. 電子-イオン相互作用によるエネルギー伝達
3. プラズマ化領域や沸点以上の温度領域で飛散
4. 照射痕の形成

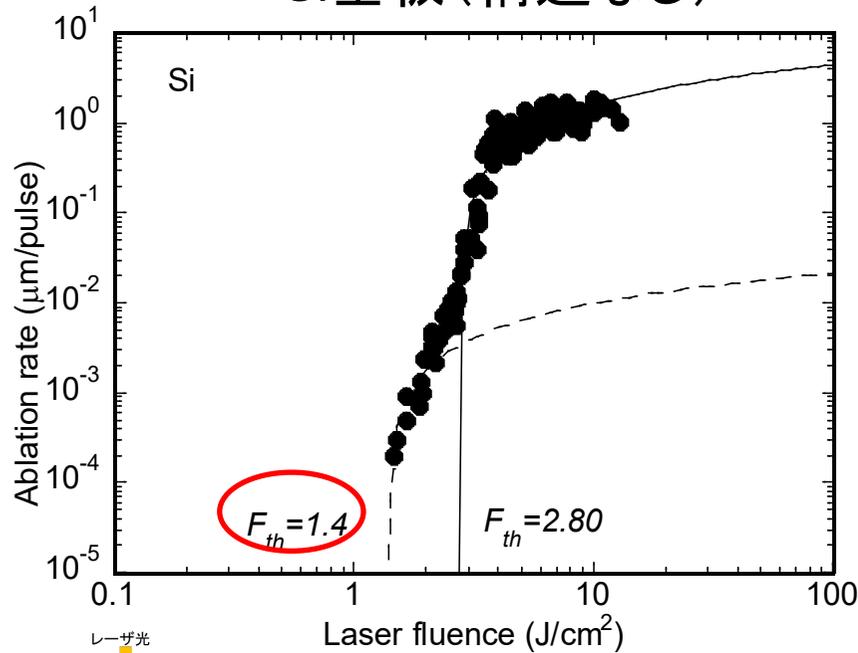
として理解されている。

ナノ微細構造形成
 $F_{th} \cong \text{ナノ秒レーザー}$
材料: Ge, Al, Si, Brassなど

熱的な過程

表面に構造があることで融解閾値が低下

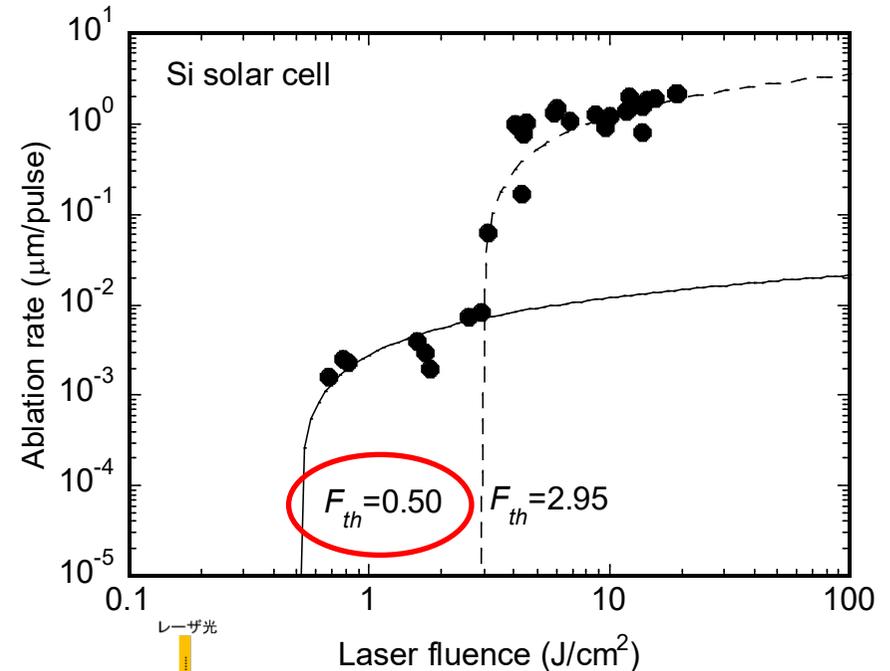
Si基板(構造なし)



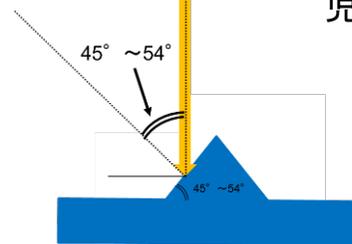
レーザー光
入射角: 0°



Si太陽電池(構造あり)



レーザー光



児子ら, レーザー研究, 47 (2019)160.

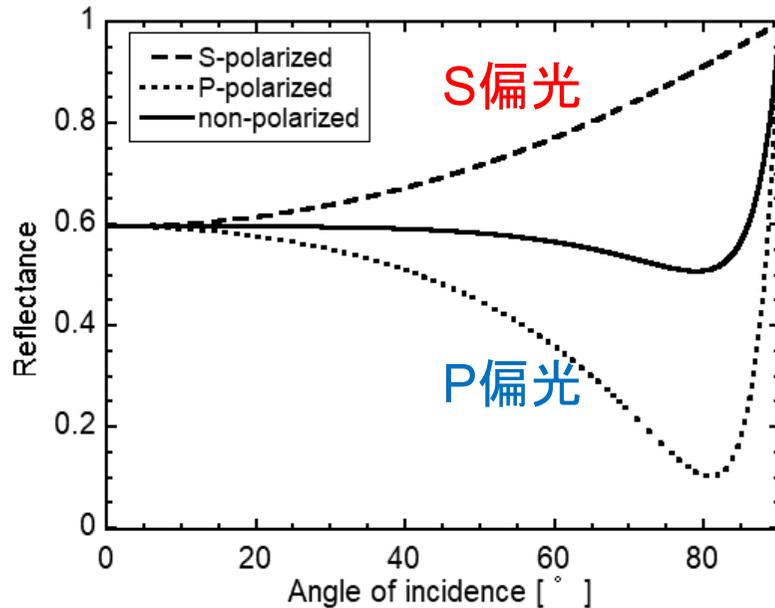
構造があることで閾値が約35パーセント下がった。
低下の原因としては構造があることで入射角度の影響が考えられるが調べられていない。

P偏光とS偏光レーザーの入射角度に対するシリコンの反射率と融解閾値の関係

融解閾値： S偏光 > P偏光

→ P偏光のレーザーに対する融解閾値近傍以下での照射で融解させずにナノ微細構造を形成

Siの反射率の入射角度依存性
(S偏光 > P偏光) $\lambda = 308 \text{ nm}$

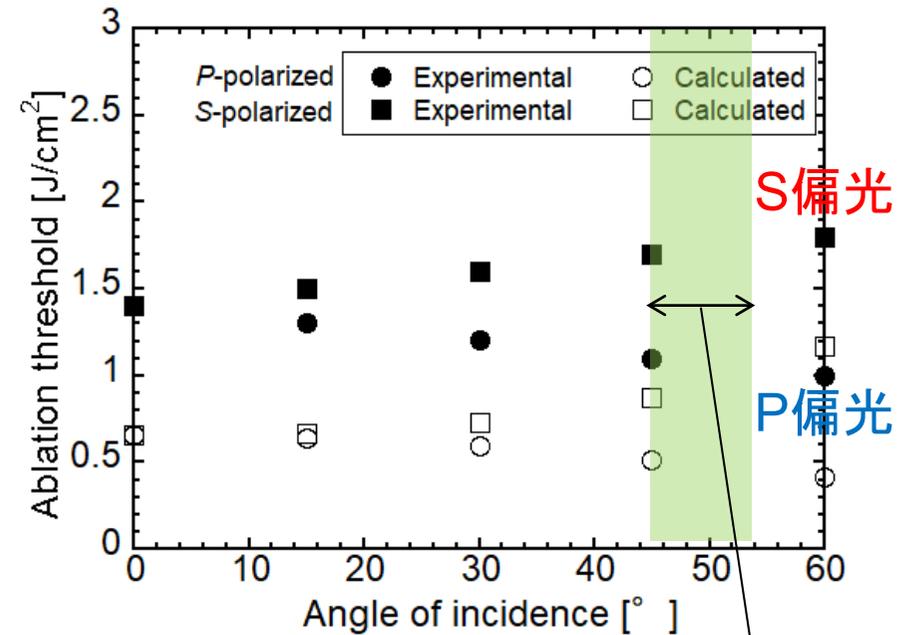


The threshold F_{th} calculated by one dimensional thermal diffusion model

$$F_{th} = \frac{(T_m - T_0) \sqrt{\pi C_i k}}{2A} \sqrt{\tau_L}$$

T_m : Melting point (K), T_0 : Initial temperature (K),
 C_i : Heat capacity (J/cm³/K), k : Thermal conductivity (W/cm/K), τ_L : Laser pulse width (s),
 A : Absorption factor ($A = 1 - R$), R : Reflectance

融解閾値の入射角度依存性



ピラミッド構造での入射角

草場ら、電気学会論文誌A, 143(2023)314.

照射条件

使用レーザー：
XeClエキシマレーザー
発振波長：308 nm
パルス幅：20 ns
ビームサイズ：

X=130 μm (FW $e^{-1}M$)

Y=7 mm

照射フルエンス：

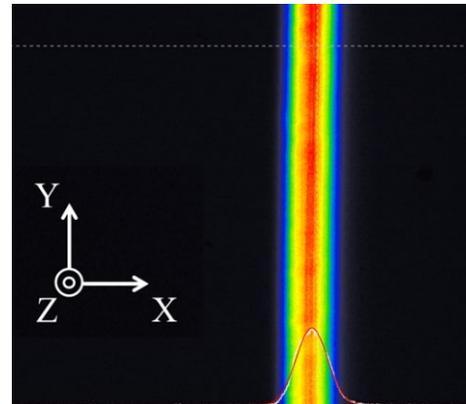
0.2~0.7 J/cm²

照射回数：2~100 pulses

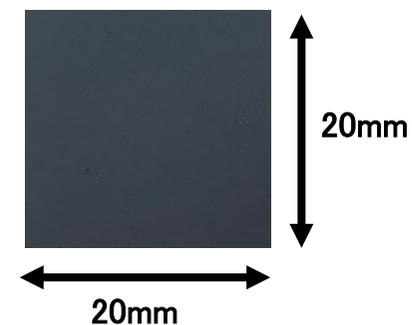
偏 光：直線

入射角度：0°

エネルギー安定度：12%

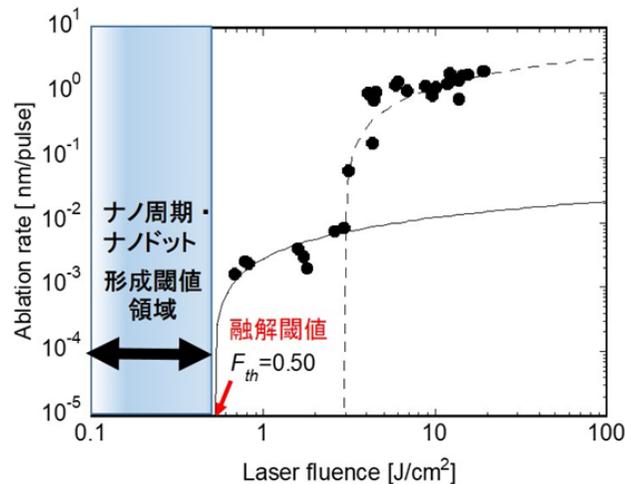
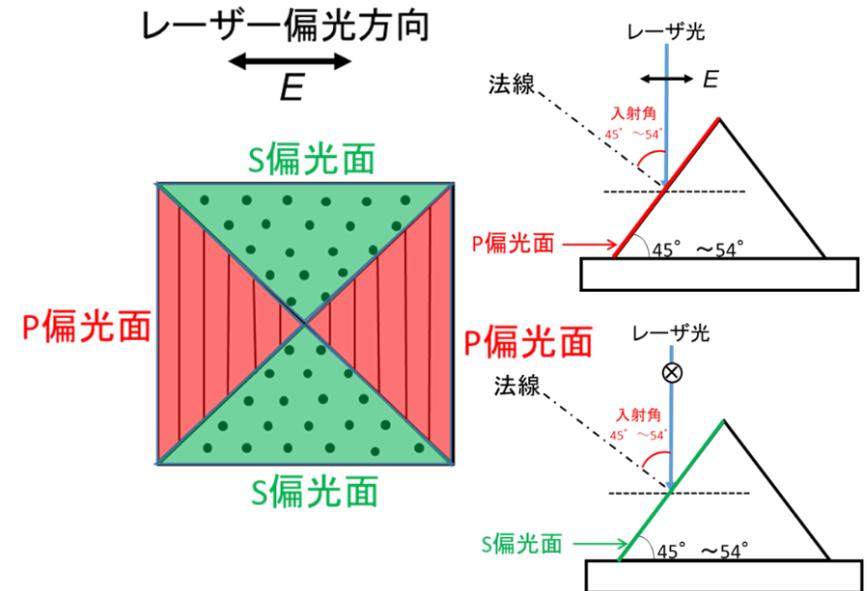
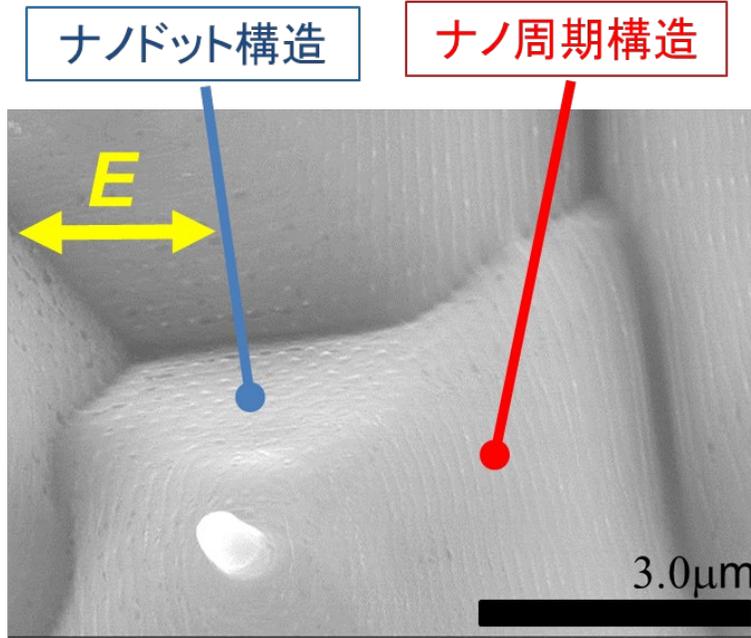


エキシマレーザー



材料：シリコン太陽電池
大きさ：20mm × 20mm

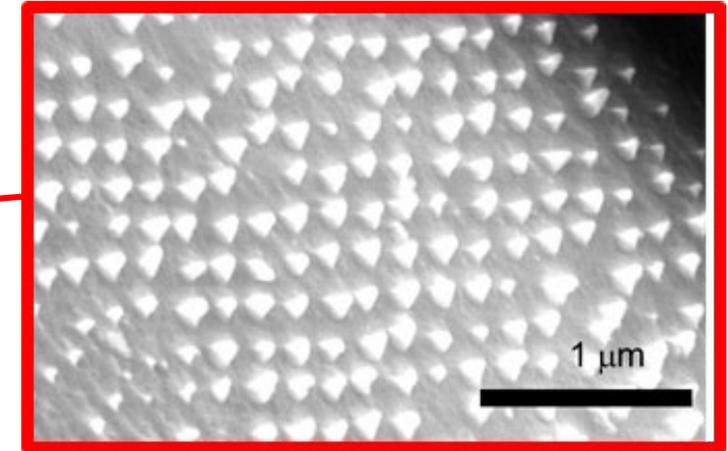
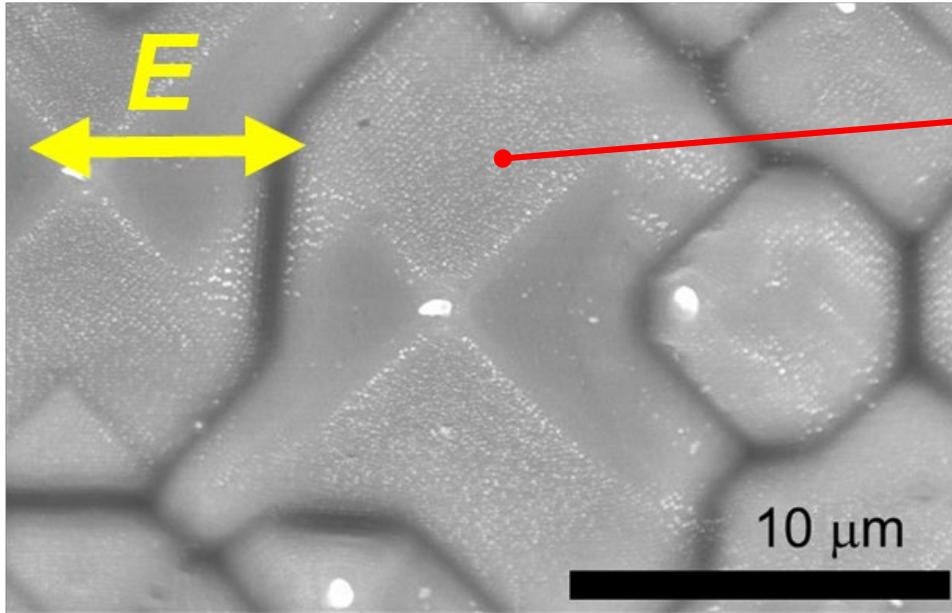
融解閾値 (0.50 J/cm^2) 近傍以下のレーザーフルエンスで照射
→ ナノ周期構造 (P偏光面)、ナノドット構造 (S偏光面) 形成



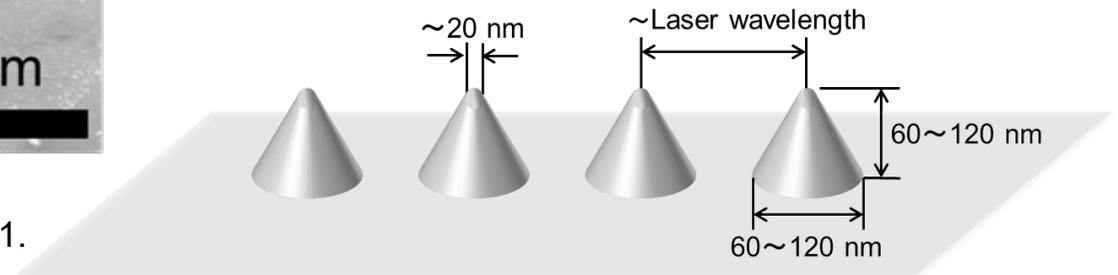
- ・ ドットおよび周期間隔: レーザー波長程度
→ ドット構造の高密度化には短波長レーザーが有利
- ・ 融解閾値以下にナノ周期・ナノドット構造の形成閾値があることを示唆

KrFエキシマレーザー(248nm)照射による高密度ナドット構造形成

S偏光面: ナドット構造形成
P偏光面: 形成なし



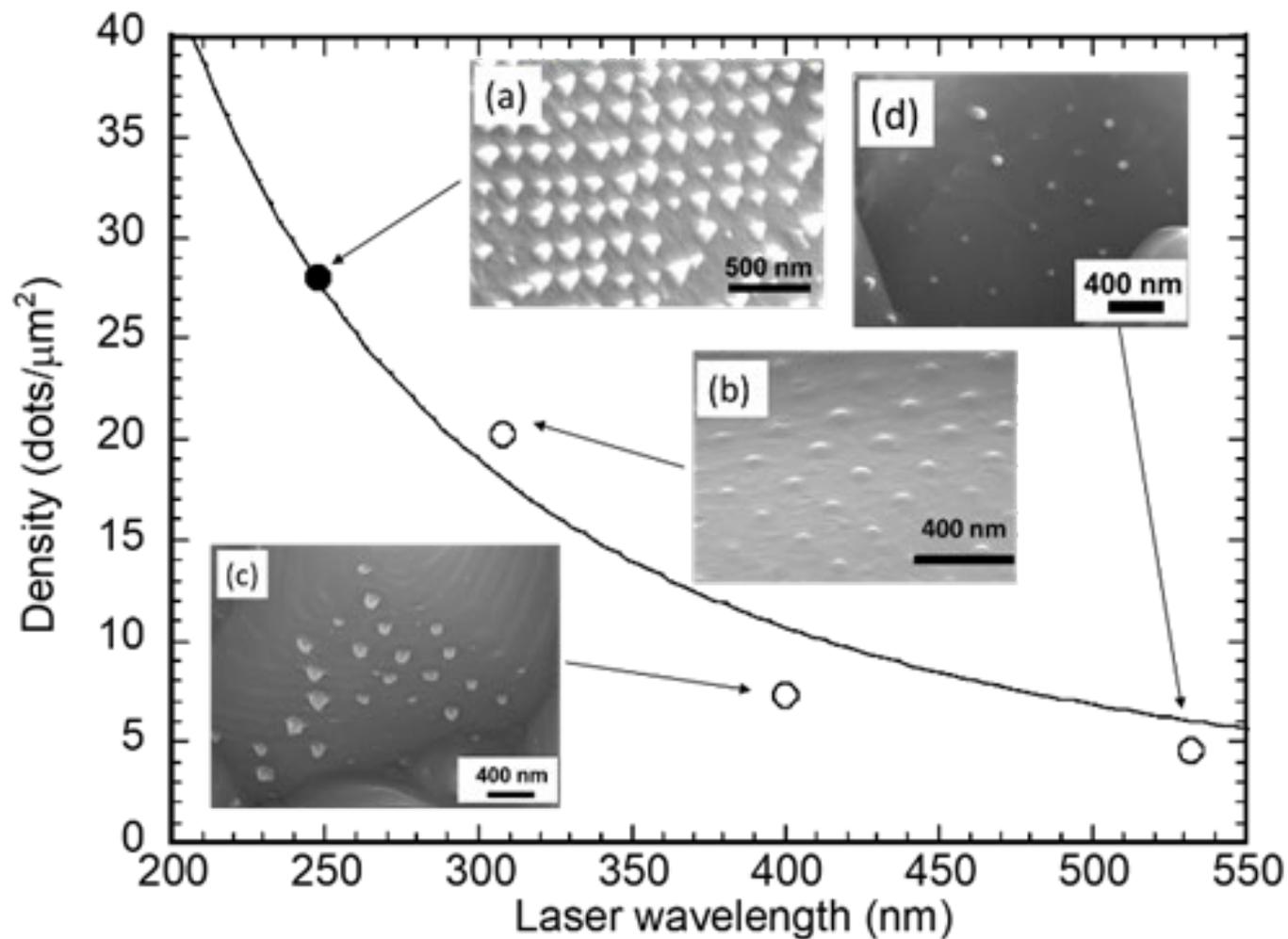
$$F = 0.87F_{th} \quad F_{th} = 0.47 \text{ J/cm}^2 \text{ (@ 248 nm)}$$



K. Hirai, et al, J. Phys. D: Appl. Phys., 57(2024) 385101.

- ・ ドット間隔: レーザ波長程度
- ・ ナドットの大きさ: 60 nm ~ 120 nm
- ・ ナドット密度は、29 dots/ μm^2

短波長レーザー照射→ナンドット構造の高密度化

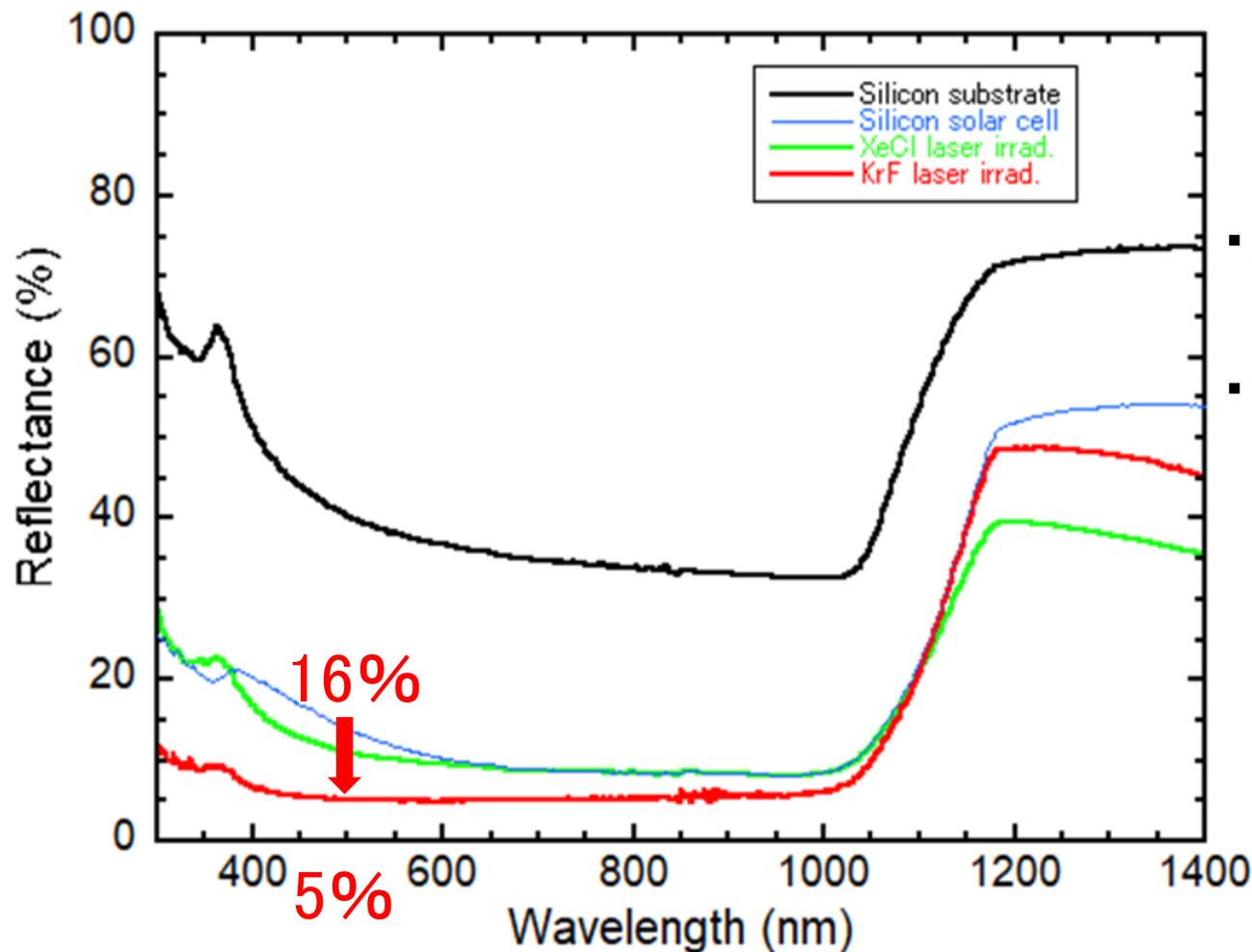


$$N \propto \frac{1}{\lambda^2}$$

N : ドット密度 (dots / μm^2)
 λ : レーザ波長 (nm)

K. Hirai, et al, J. Phys. D: Appl. Phys., **57**(2024) 385101.

ナノドット構造付与のシリコン太陽電池の反射スペクトル



- ・未照射のSi太陽電池
16%@500 nm
- ・ナノドット付与Si太陽電池
5%@500 nm

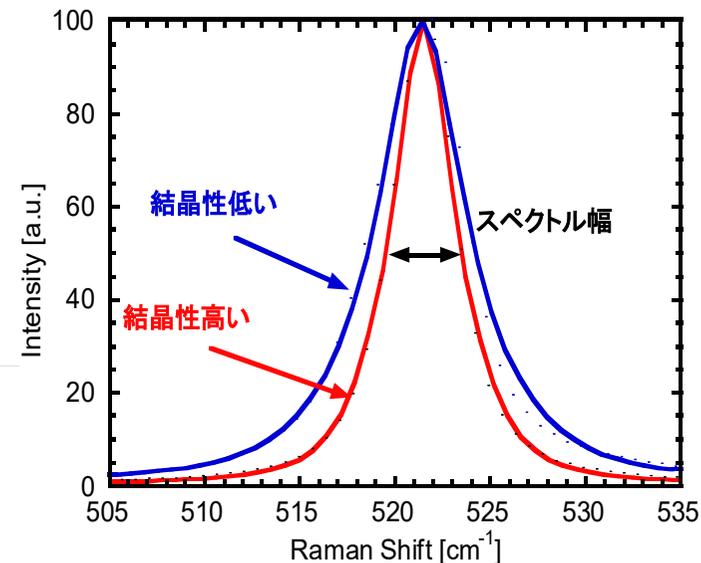
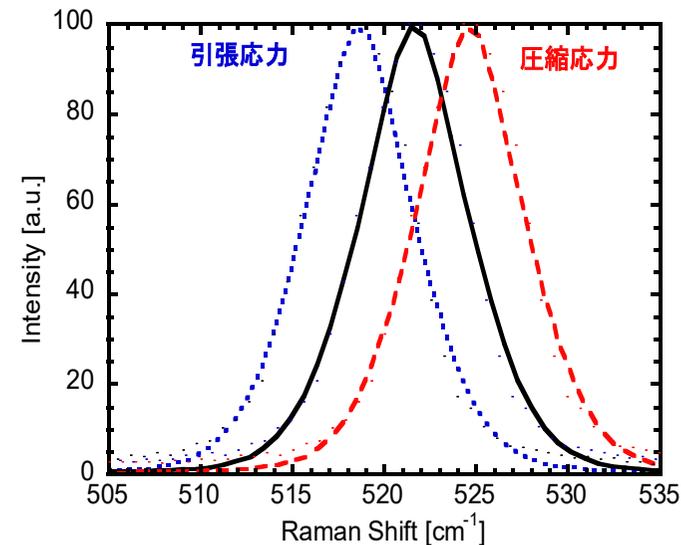
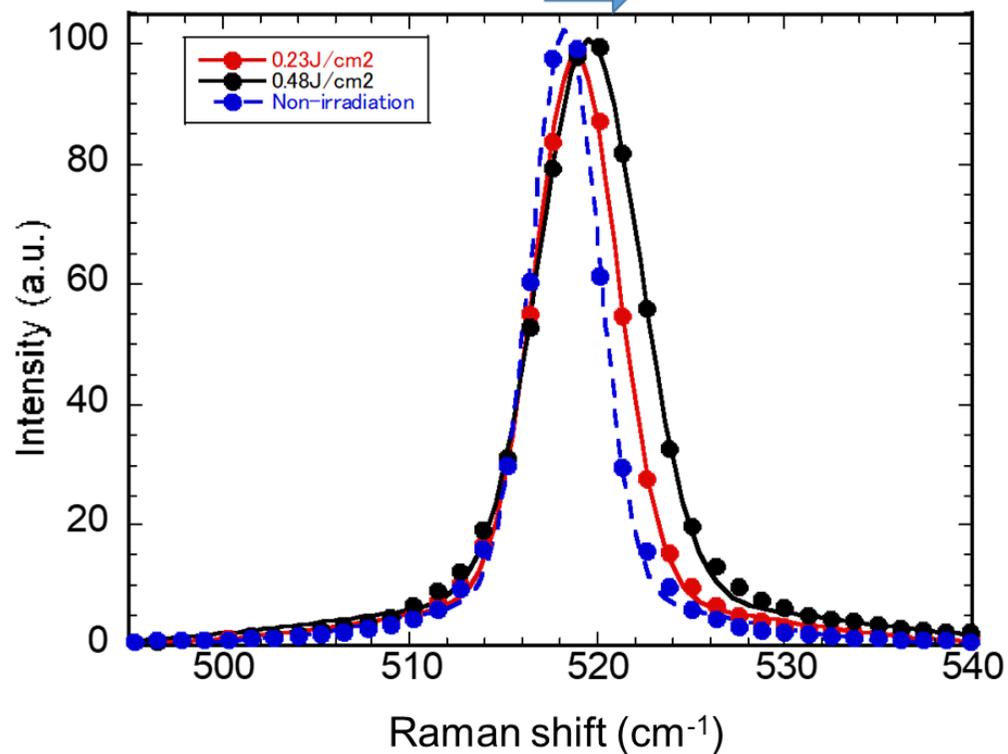


無反射化可能

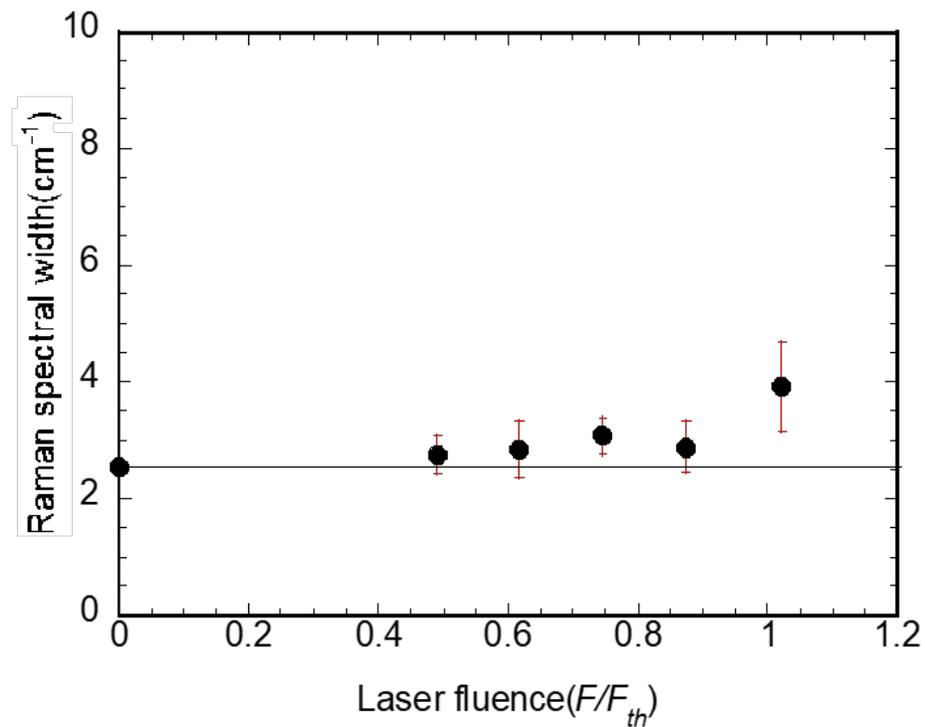
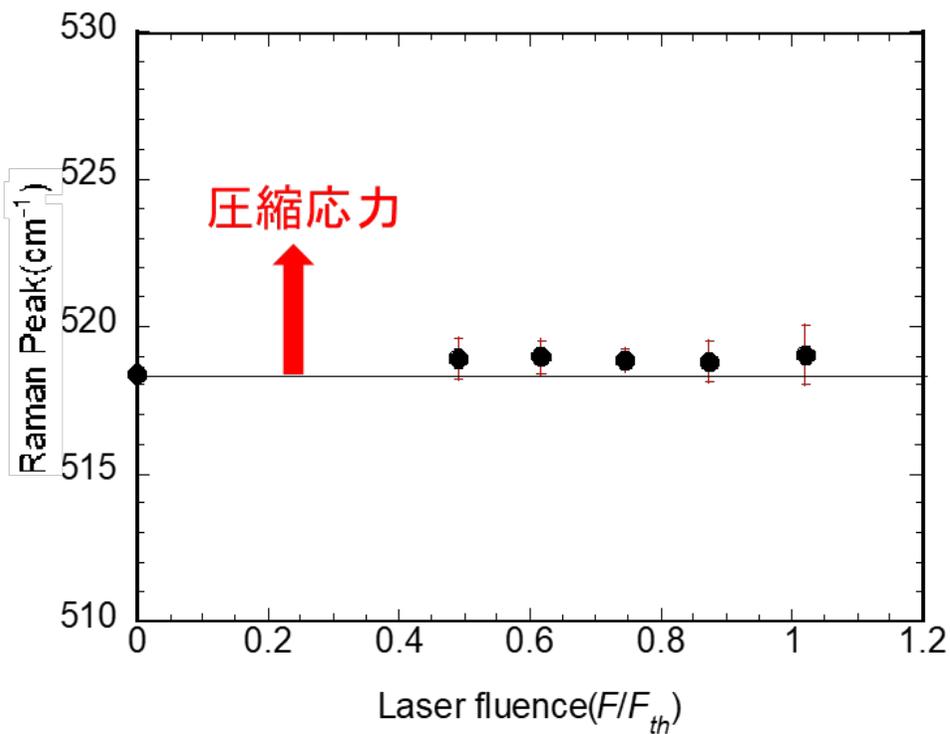
結晶性の評価

0.23と0.48 J/cm²で照射したときの太陽電池のラマンスペクトル(レーザー照射すると圧縮応力付与)

レーザーパルス:1500 pulses

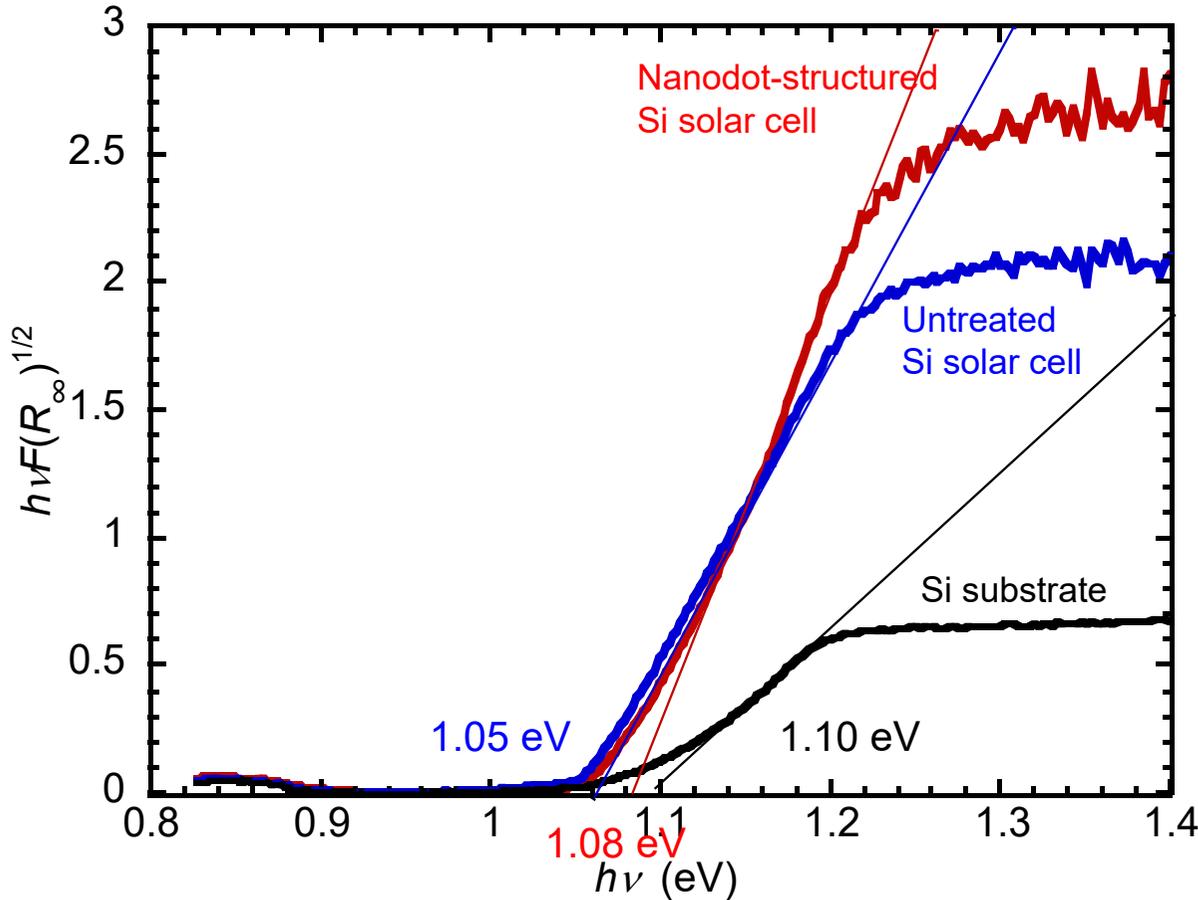


ナドット構造の形成でSi太陽電池の表面に圧縮応力が付与され結晶性はほぼ保持



バンドギャップの評価

反射スペクトルからTaucプロットによりバンドギャップを評価



K. Hirai, et al, J. Phys. D: Appl. Phys., 57(2024) 385101.

$$(a \cdot h\nu)^{1/\gamma} = A(h\nu - E_g)$$

a : absorption coefficient ($=F(R_\infty)$), h : Planck constant, ν : photon's frequency, E_g : band gap energy, A : constant, γ : 2, R_∞ : measured reflectance data

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = A(h\nu - E_g)$$

P. Makula, et al, J. Phys. Chem. Lett., 9 (2018)6814.

Si substrate: 1.10 eV

Untreated Si solar cell: 1.05 eV

Nanodot-structured Si solar cell:
1.08 eV

Siナノ結晶のバンドギャップ E_g と直径 d との関係

$$E_g = 1.16 + 11.8d^{-2} \quad \text{より}$$

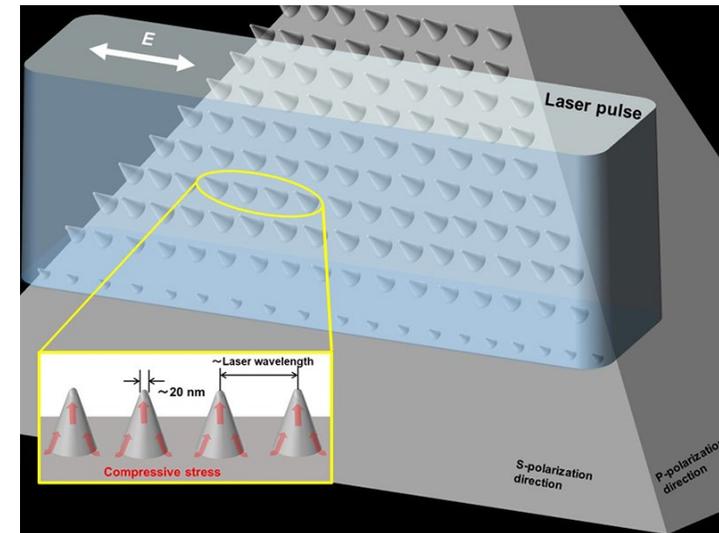
T. Kim, et al, Appl. Phys. Lett., 85(2004)5355.

B. Delley, et al, Phys. Rev. B, 47 (1993)1397.

ナノドット構造の先端がおよそ20 nmと推測

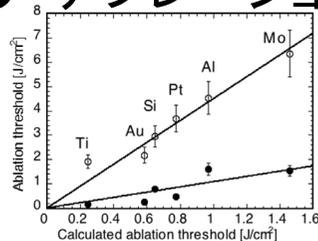
まとめ

- ・ シリコン太陽電池に融解閾値以下のパルス紫外レーザーを照射することで回折限界以下の先端が約20 nmで大きさが60 nm~120 nmのナノドット構造を高密度に形成
 - **高密度化には短波長レーザーが有利**
- ・ 融解閾値フルエンス以下の領域に新しいナノ微細構造形成メカニズムの存在を示唆
- ・ 波長500 nmでの反射率が約5%に低減
 - **無反射化可能**
- ・ 結晶性はほぼ保持した状態で**圧縮応力が付与**
- ・ バンドギャップの高エネルギー化の可能性
 - 分光感度ピークを短波長化 → 高効率シリコン太陽電池



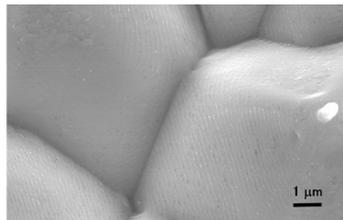
研究成果のまとめ

● アブレーション閾値(融解閾値)測定



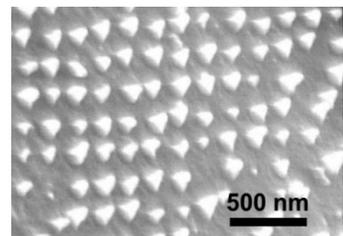
- M. Kusaba, M. Hashida, S. Sakabe, “Extremely Low Ablation Rate of Metals Using XeCl Excimer Laser”, J. Laser Micro/Nanoeng., **13**(2018) pp.17-20.
- 草場光博, 児子史崇, 橋田昌樹, ”シリコンのアブレーション閾値のレーザー入射角依存性”, 電気学会論文誌A, **143**(2023)pp.314-319.

● 非熱的ナノ周期構造形成



- 児子史崇, 橋田昌樹, 阪部周二, 草場光博, “エキシマレーザー非熱的加工によるシリコン太陽電池表面ナノ微細構造形成”, レーザー研究, **47**(2019)pp.160-163.
- 児子史崇, 橋田昌樹, 塚本雅裕, 阪部周二, 草場光博, “紫外フェムト秒レーザー照射されたシリコン太陽電池の表面粗さと結晶構造”, 電気学会論文誌A, **140**(2020)pp.401-406.
- F. Nigo, M. Hashida, M. Tsukamoto, S. Sakabe, M. Kusaba, “Reflectance and crystallinity of silicon solar cells with LIPSS produced by XeCl excimer laser pulses”. Appl. Phys. A, **126**(2020)129.

● ナノドット構造形成

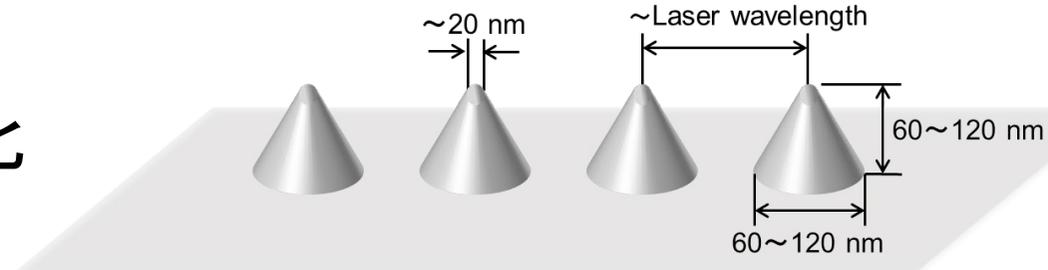


- K. Hirai, T. Tanaka, D. Tsutsumi, M. Hashida, H. Sakagami, M. Kusaba, “High-density nanodot structures on silicon solar cell surfaces irradiated by ultraviolet laser pulses below the melting threshold fluence”, J. Phys. D: Appl. Phys. **57**(2024)385101.
- 草場光博, 橋田昌樹, “Si太陽電池性能向上のためのナノドット構造形成”, レーザー研究, **53** (2025)pp.15-19.

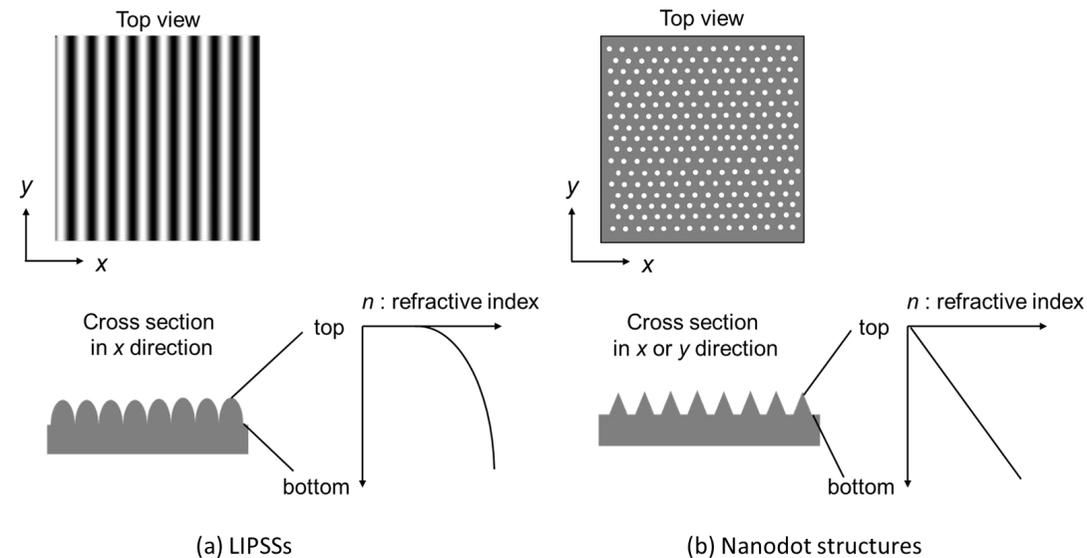
- 2024年8月8日 日刊工業新聞 科学技術・大学
- 2024年7月31日 プレスリリース <https://www.osaka-sandai.ac.jp/news/topics/53169/>

想定される用途

- シリコン太陽電池の高効率化
反射率低減、バンドギャップ変化



- ナドット構造付与
無反射材料開発
超撥水性付与
抗菌効果付与など



- 圧縮応力付与

→ 原子力、医療、宇宙分野への用途を半導体材料開発に展開することも可能と思われる。

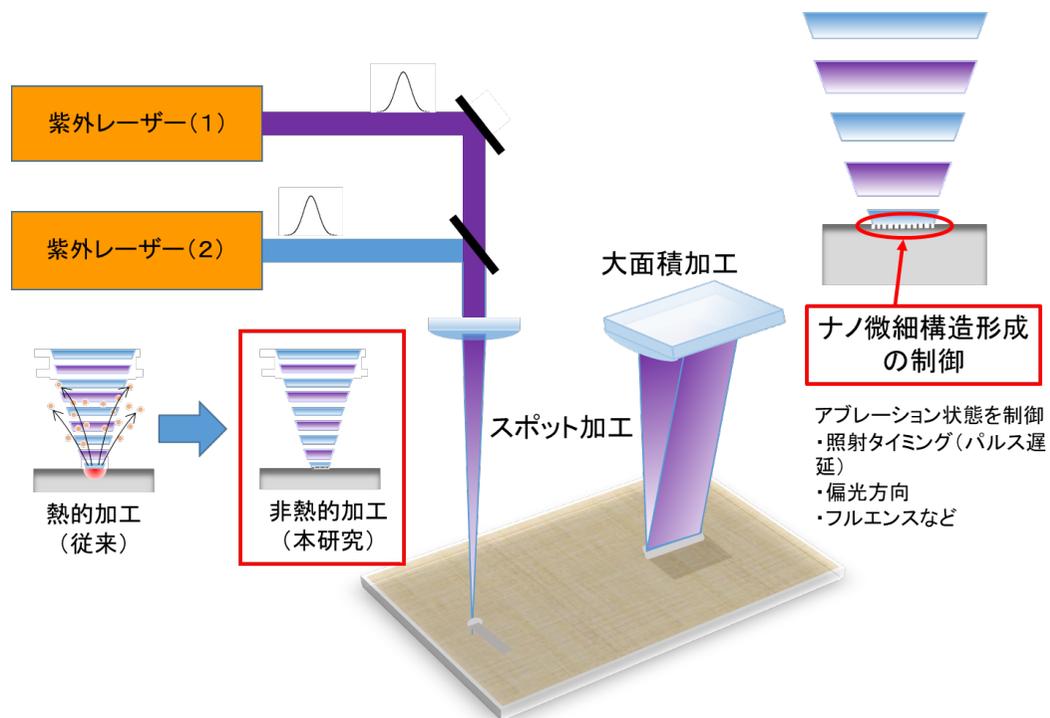
草場ら, レーザー研究, 53 (2025) 15.

実用化に向けた課題

高効率シリコン太陽電池

- 変換効率の測定
- ナノドット構造の高密度化および微細化

短波長レーザー照射
ダブルパルス照射



企業への期待

- ・ シリコン太陽電池の性能評価技術およびナノサイズของ材料の圧縮応力測定技術を持つ企業との共同研究を希望
- ・ ナノドット構造を付加した無反射材料、撥水材料、抗菌効果材料の開発中の企業やそれらの分野への展開を考えている企業には、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

本技術の導入にあたり、材料の融解閾値などの基礎データの取得のための予備実験は可能

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 表面処理方法
- ・ 出願番号 : 特願2023-217247
- ・ 出願人 : 学校法人大阪産業大学
- ・ 発明者 : 草場光博

お問い合わせ先

大阪産業大学

社会連携・研究推進センター 産業研究所事務室

〒574-8530

大阪府大東市中垣内3丁目1番1号

Tel : 072-875-3001 (代)

Fax : 072-875-6551

Email : sangaku@cnt.osaka-sandai.ac.jp

ご清聴ありがとうございました。