

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-332607
(P2003-332607A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 31/042		H 0 1 L 31/04	R 5 F 0 5 1

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-131833(P2002-131833)

(22) 出願日 平成14年5月7日 (2002. 5. 7)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年11月8日～9日 日本太陽エネルギー学会 日本風力エネルギー協会 併催の「平成13年度 日本太陽エネルギー学会 日本風力エネルギー協会 合同研究発表会」において文書をもって発表

(71) 出願人 391012394

東北大学長

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号

(72) 発明者 湯上 浩雄

宮城県仙台市太白区八本松2丁目8-12-509

(72) 発明者 齋 均

宮城県岩沼市下野郷字北谷地128

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

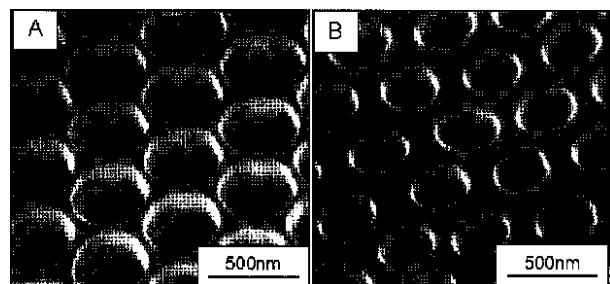
Fターム (参考) 5F051 BA02 BA18 CB22 JA12 JA16

(54) 【発明の名称】 波長選択性太陽光吸収材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性に優れ、高温での長期間の使用に耐えることができる高効率の波長選択性太陽光吸収材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムの太陽受熱器に用いられる波長選択性太陽光吸収材料であって、耐熱性基板からなり、入射面に二次元配列されて周期的な表面微細凹凸パターンを形成する多数のキャビティ15, 26b, 31, 31Aを有し、キャビティは太陽光の特定波長と実質的に同じ長さの開口径および所定の深さに形成され、かつ所定のスペクトル拡散反射率、スペクトル吸収率、スペクトル放射率を備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムに用いられる波長選択性太陽光吸収材料であって、耐熱性基板からなり、入射面に二次元配列された周期的な表面微細凹凸パターンを形成する多数のキャビティを有し、前記キャビティは可視光および近赤外線の波長領域での特定波長太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径および所定の深さに形成され、かつ所定のスペクトル拡散反射率、所定のスペクトル吸収率、所定のスペクトル放射率を備えていることを特徴とする波長選択性太陽光吸収材料。

【請求項 2】 前記キャビティは、平面視野において入射面に格子状に配列されていることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】 前記キャビティの開口比を 0.5 ~ 0.8 の範囲とすることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 4】 前記キャビティのアスペクト比を 0.7 ~ 3.0 の範囲とすることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 5】 前記耐熱性基板は、入射する太陽熱により前記スペクトル拡散反射率、前記スペクトル吸収率および前記スペクトル放射率をそれぞれ劣化させない高融点金属からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 6】 前記耐熱性基板は、融点が 1700 以上の高融点金属からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 7】 前記耐熱性基板は、タングステン、タングステン合金、モリブデン又はモリブデン合金のいずれかからなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 8】 太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムに用いられる波長選択性太陽光吸収材料の製造方法において、金属アルミニウムシートを陽極酸化し、さらに所定のエッチング法を用いて前記陽極酸化シートを処理することにより規則配列された多数の孔を有するアルミナ膜からなるマスクを得る工程と、前記アルミナ膜マスクを耐熱性基板の上に載置し、所定のエッチングガスを用いるドライエッチングエッチング法により前記耐熱性基板の表面に二次元配列された周期的な表面微細凹凸パターンを転写形成する工程と、所定のエッチング法を用いて前記基板から前記アルミナ膜マスクを除去し、前記表面微細凹凸パターンを太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径をもつ多数のキャビティとし、これらのキャビティが前記基板の表面において周期的に二次元配列されたものとする工程と、を具備することを特徴とする波長選択性太陽光吸収材料の製造方法。

【請求項 9】 前記マスク作製工程は、

金属アルミニウムシートの表面を酸溶液により陽極酸化し、前記金属アルミニウムシートからアルミナ層を除去した後に、さらに前記陽極酸化条件と実質的に同じ条件で前記シートの表面を陽極酸化する二段陽極酸化処理工程と、

所定のエッチング法により前記シートから金属アルミニウム部分を除去して表面凹凸アルミナ膜を得る分離工程と、

所定のエッチング法を用いて、前記表面凹凸アルミナ膜の裏面側からバリア層を除去して該凹凸アルミナ膜の凹部を貫通させることにより多数の孔を形成するとともに、これらの貫通孔をさらに拡張して規則配列された孔とする開口拡張処理工程と、を具備することを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 前記パターン転写工程のドライエッチング法には S F₆ ガスの高速原子線 (Fast Atom Beam) エッチング法を用いることを特徴とする請求項 8 又は 9 のいずれか一方に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽熱を利用して発電や給湯を行う太陽エネルギー利用産業分野および宇宙環境での熱利用機器を開発する宇宙産業分野において用いられる波長選択性太陽光吸収材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽熱エネルギーの有効利用を図るために、種々の波長選択性をもつ太陽光吸収材料が研究されており、例えばブラッククロムなどの酸化物の物性を利用した太陽光吸収材料が実用化されている。ブラッククロム酸化物は低コストであるという理由から様々な分野に広く普及している。ブラッククロム酸化物は例えば E. Wackelgard, Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chloride aqueous solution, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 56(1998)35-44 などの文献に記載されている。

【0003】しかし、ブラッククロム酸化物は高温での耐性が無く、また放射率の波長変化が急峻でないため、給湯などの低温熱利用のみに使用範囲が限られている。例えば T.H. Destifano, G. D. Pettit et al. Conformal antireflective coatings on a textured tungsten surfaces, Applied Physics Letters 32(1978)676-677. には、タングステン酸化物の表面にランダムな構造体を作成することにより選択的な太陽光吸収材料を実現しようとする提案がなされているが、その構造は周期性が無く、光の波長より十分大きいいため、単に光の乱反射を用いることにより太陽光を吸収させている。この場合も耐熱性や放射率の波長依存性から、中温度領域以下での使用に限定される。

【0004】また、例えば、W.F. Bogaerts and C.M. La

mpert, Materials for photothermal solar energy conversion, J. Mater. Sci. 18(1983)2847-2875.には、誘電体多層膜からなる太陽光吸収材料が提案されている。しかし、誘電体多層膜は耐熱性が低いので、この場合も使用範囲がせいぜい中温度領域以下に限定される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、熱安定性に優れ、高温での長期間の使用に耐えることができる高効率の波長選択性太陽光吸収材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】表面に光と同程度の周期構造を有する物質は、その光学特性が構造に依存して変化することがわかっている。このような表面周期構造の光学特性に着目して本発明者らは下記(1)~(4)を模索している。

【0007】(1)高融点金属の表面形状をデザインするだけで機能が発現できるので、高温での使用が可能である。

【0008】(2)放射率の波長選択性がこれまでに実用化されているものより良好であり、高温での性能が良い。

【0009】(3)従来より太陽受熱器が省体積で設計できるため、コンパクトなシステムが構築できる。

【0010】(4)平面で受熱器が形成できるので、太陽追尾精度が低くてもシステム構成が可能であり、宇宙ステーション実験やシステムの信頼性向上やコストダウンに有効である。

【0011】上記の表面周期構造の具体的な用途として図1に示す太陽熱光起電力発電(TPV発電)システムがある。TPV発電システム1は、集中太陽光2などにより高温(1500K程度)に加熱されたエミッタ3から出る熱放射光2aをフィルタ4に通過させ、その通過光2bを光電変換(Photovoltaic;PV)セル5に入射して電力を得るシステムである。

【0012】このようなTPV発電システムは稼働部が無く小型で高密度なシステムとして、可搬型電源や住宅用コージェネレーションの応用が検討されている。PVセル5にはSiのほか、より長波長側に感度があるGaSbなどが用いられている。エミッタ3の熱放射スペクトルとPVセル5の感度波長域をマッチングさせると、発電効率が大きく向上する。PVセル5の感度波長でのみ高い放射率を持つエミッタ3を選択エミッタと呼び、システムの高効率化を図る上で重要な役割を担う部材である。

【0013】熱源として太陽熱を用いる場合は、効率的な加熱を行う上で選択的太陽光吸収材料は、太陽熱光起電力発電(TPV発電)システムに必要な不可欠な構成要素の1つである。TPV発電の選択的太陽光吸収材料に

要求される特徴は、高い太陽光吸光度 α_s 、低い熱放射率 ϵ 、環境の耐久性、その他である。高い光熱変換効率を達成するために、高い α_s は動作温度に関係なく重要であるが、熱放射損失は T^4 に比例することから、低い ϵ の貢献は温度の増加と共により重大になる。

【0014】適度な温度($T < 500\text{K}$)システムにおいて、可視光および近赤外線領域では高いスペクトル吸収率 α を有し、近赤外線領域では低いスペクトル放射率 ϵ を有するスペクトル選択のコーティングは、高い α および低い ϵ を同時に得るために用いられる。これまでに多数の種類を選択膜が報告されており、実際に適用されてきた。太陽光スペクトルをプランク(Planck)の式に由来する熱放射スペクトルと比較すると、スペクトル吸収率 α 上で鋭角的な変化を有するそれらを開発できる場合、1200Kであってもそれらスペクトル間の重複はわずかであることがわかる。これは本発明の太陽光選択吸収材料がこのような高温でさらに有用なことを意味する。しかし、温度が上昇するにしたがって大部分の選択膜はそれらの低い熱安定性および不十分なスペクトル選択性を原因として役立たなくなる。

【0015】本発明者らの知る限りにおいて、ピーターソンらが $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo-Al}_2\text{O}_3$ サーメット選択吸収材料について文献(R.E.Peterson and J.W.Ramsey, Thin film coatings in solar-thermal power systems, J.Vac.Sci.Tech nol.12(1975)174-181)に報告して以来、1000K以上の高温で良好な熱安定性を有する実際の選択膜についての報告はこれまでにほとんど発表されていない。

【0016】効率的な高温選択吸収材料に関しては多くの文献(①Q.-C.Zhang, Recent progress in high-temperature solar selective coatings, Sol.Energy Mater. Sol.Cells 62(2000)63-74; ②T.Eisenhammer, A.Haugender, A.Mahr, High-temperature optical properties and stability of selective absorbers based on quasi-crystalline AlCuFe, Sol.Energy Mater. Sol.Cells 54(1998)379-386; ③J.H.Schon, E.Bucher, Computer modeling of the performance of some metal/dielectric multilayers for high-temperature solar selective absorbers, Sol.Energy Mater. Sol.Cells 43(1996)59-65)に報告されているが、いずれの文献の選択吸収材料においても高温での使用に十分な耐熱性を有することが実験により確認されていない。

【0017】適切な選択吸収材料が欠けているために、キャビティ形の吸収材料が、回転する放物線状の太陽熱収集器を備えた太陽光スターリングエンジンのような高温($T > 800\text{K}$)太陽熱システムに多用されていた。しかし、小さい開口部および大きいキャビティ容積を用いた巨視的なキャビティ内部での光捕獲に基づくこの方法は、いくつかの欠点を有する。すなわち、比較的大きな体積および質量のキャビティにより、複雑な設計および低いエネルギー密度を引き起こすこと、また、キャビティ

の開口径 a が小さいために、太陽熱収集器の精密な湾曲および正確な太陽光追跡システムを必要とすることである。さらに、キャビティ開口部からの大きい熱損傷は必然的である。これらの欠点は、適切なスペクトル選択性および耐熱性を有する選択吸収材料を使用することによって回避できる。軽くてシンプルな太陽光吸収材料は、特に宇宙環境下での応用において重要である。

【0018】本発明に係る波長選択性太陽光吸収材料は、太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムに用いられる波長選択性太陽光吸収材料であって、耐熱性基板からなり、入射面に二次元配列されて周期的な表面微細凹凸パターンを形成する多数のキャビティを有し、前記キャビティは可視光および近赤外線の波長領域での特定波長太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径および所定の深さに形成され、かつ所定のスペクトル拡散反射率、所定のスペクトル吸収率、所定のスペクトル放射率を備えていることを特徴とする。

【0019】キャビティは、平面視野において入射面に格子状に配列されていることが好ましい。また、キャビティの開口比 a/d を $0.5 \sim 0.8$ の範囲とすることが好ましい。さらに、キャビティのアスペクト比 d/a を $0.7 \sim 3.0$ の範囲とすることが望ましい。

【0020】耐熱性基板は、入射する太陽熱により前記スペクトル拡散反射率および前記スペクトル放射率を劣化させない高融点金属からなることが望ましく、具体的にはタングステンW、モリブデンMo、ニオブNb、タンタルTa及びこれらを主成分とする合金からなることが好ましい。

【0021】本発明に係る波長選択性太陽光吸収材料の製造方法は、太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムの太陽受熱器に用いられる波長選択性太陽光吸収材料の製造方法において、(a) 金属アルミニウムシートを陽極酸化し、さらに所定のエッチング法を用いて前記陽極酸化シートを処理することにより規則配列された多数の孔を有するアルミナ膜からなるマスクを得る工程と、(b) 前記アルミナ膜マスクを耐熱性基板の上に載置し、所定のエッチングガスを用いるドライエッチング法により前記耐熱性基板の表面に二次元配列された周期的な表面微細凹凸パターンを転写形成する工程と、(c) 所定のエッチング法を用いて前記基板から前記アルミナ膜マスクを除去し、前記表面微細凹凸パターンを太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径をもつ多数のキャビティとし、これらのキャビティが前記基板の表面において周期的に二次元配列されたものとする工程と、を具備することを特徴とする。

【0022】この場合に、上記のマスク作製工程は、(a1) 金属アルミニウムシートの表面を酸溶液により陽極酸化し、前記金属アルミニウムシートからアルミナ層を除去した後に、さらに前記陽極酸化条件と実質的に同じ条件で前記シートの表面を陽極酸化する二段陽極酸

化処理工程と、(a2) 所定のエッチング法により前記シートから金属アルミニウム部分を除去して表面凹凸アルミナ膜を得る分離工程と、(a3) 所定のエッチング法を用いて、前記表面凹凸アルミナ膜の裏面側からバリア層を除去して該凹凸アルミナ膜の凹部を貫通させることにより多数の孔を形成するとともに、これらの貫通孔をさらに拡張して規則配列された孔とする開口拡張処理工程と、を具備することが好ましい。

【0023】とくにマスク作製において、2段階の陽極酸化方法(二段陽極酸化処理工程a1)を用いることが重要である。また、エッチング条件をコントロールすることにより貫通孔の径を最適サイズにすることも重要である(開口拡張処理工程a3)。

【0024】また、パターン転写工程のドライエッチング法には、エッチングガスとしてSF₆を用いる高速原子線(FAB)エッチング法を選択することが好ましい。

【0025】スペクトル選択性を実現する他の方法は、表面テクスチャー化(surface texturing)である。テクスチャー化された選択的太陽光吸収材料についての若干の報告において、いくつかの微細構造は化学蒸気沈澱、電気メッキ、一方向性凝固などによって作製されてきた。しかし、必要とするスペクトル選択性を有するテクスチャー表面は、これまで実現されていない。

【0026】近時、マイクロ-またはナノ-加工技術の開発にともない、多くの研究者たちが、周期的な表面微細構造(例えば微細回折格子構造、狭帯域用あるいは広帯域用反射防止微細構造、およびフォトリソグラフィ)を用いた光学的制御について研究を行ってきた。光学的設計における広い自由度および自由な材料選択ようなくつかの利点を有するので、この構造は高温対応のための理想的なスペクトル選択性を有する選択吸収材料を生産するという十分な可能性を有する。

【0027】二次元の周期的な微細構造化された表面からの熱放射についての最近の報告によれば、この構造が高温でのスペクトル制御に適用されることができると確認された。

【0028】本発明者らは、高温使用のための選択的太陽光吸収材料を開発するために、耐火性金属基板上のサブマイクロ周期を有する二次元周期的な表面微細構造のスペクトル特性および熱安定性を調査した。ここで基板材料にはタングステンWを選択した。これは可視光および近赤外線領域の高い融点および固有の吸収バンドを有する。Wのこれらの特徴は我々の目的に適するが、これを酸化から回避させることが必要である。サブマイクロ周期を有する二次元W微細構造が、高温で太陽光選択吸収材料に適する良好なスペクトル選択性および熱安定性を有することは、数値解析および実験によって確認される。

【0029】W微細構造のスペクトル特性をシミュレー

シオンするために、RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis) 法に基づく数値解析を実施した。その結果はマイクロキャビティを有する微細構造が高温対応に適している良好なスペクトル選択性を有することを示す。

【0030】一方、マイクロ・ピラミッドを有する微細構造は0.92以上の高い太陽吸収率が実現される。サブミクロンの孔を有する二次元表面微細構造を、高周期性の多孔アルミナ・マスクを有する高速原子線エッチングにより、W基板に作製した。それらは、真空雰囲気下で1170Kでは良好なスペクトル選択性および充分な熱安定性を示した。観測された吸収バンドは、電磁界間の定常波反響および孔内部で発生する定常波モードから始まると考えられる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【0032】実験に先立ち、RCWA法に基づいた数値解析を行ない、周期的微細構造を有するWの吸収率を算出し、熱光起電力発電に用いる高温用太陽受熱器として最適なパラメータを検討した。

【0033】[数値解析] 周期的な表面微細構造により波長選択的な吸収特性が得られる現象は、周期構造により誘起される表面プラズモンによる吸収やキャビティ構造による定在波モードの吸収などで説明されているが、材料物性も関係してくる複雑な事象であるため、定量的な説明はまだ為されておらず、解析的に特性を評価することは困難である。

【0034】そこで本発明では、マクスウェル方程式の厳密解法であるRigorous Coupled-Wave Analysis (以下、RCWA法という)に基づく数値解析によって表面にサブミクロン周期構造を持つ材料の光学特性をシミュレーション評価した。RCWA法では材料の誘電率分布をフーリエ級数展開により表現するため、任意の周期構造の解析が可能である。幾何形状及び材料の光学定数(複素屈折率)を入力し、マクスウェル方程式を厳密に解くことにより入射波の応答を求めることができる。RCWA法は一般的な三次元の回折格子問題を分析する方法である。微細構造領域での誘電率分布は、フーリエ展開によって表現される。解析精度は電磁場の空間的な調和展開項の数に依存する。本発明では2次元周期構造が解析対象であるが、x軸とy軸方向にそれぞれプラスマイナス7次まで、合計で225個の回折波を考慮して計算を行い、解が十分収束することを確認した。

【0035】プラスマイナス7次までの回折次数はx軸およびy軸方向に考慮され、従って、本発明では225個の各回折次数についての回折効率を各波長について計算した。本発明者らはこれらの条件で解が充分収束することを確認した。入力データには、入射波の条件、構造上のプロファイル、および材料の光学定数(n, k)の状態のみが含まれ、可変パラメータは計算に用いない。各回折

次数のための回折効率は、D.W.Lynch and W.R.Hunter, Optical constants of metals, in: E.D.Palik, ed., Handbook of Optical Constants of Solids I (Academic Press, New York, 1985) 334-341において報告された室温でのWの光学定数を用いて計算される。

【0036】その計算モデルを図2に示す。計算の簡素化のために、表面に単純な矩形のキャビティの2次元配列を有するタングステンに関して計算を行い、構造の周期A、開口径a、深さd、入射角 θ_i をパラメータとして吸収特性を求めた。入射波は直線偏光の平面波であり、偏光角 ϕ_i は45°、方位角 ψ_i は0°で固定とした。キャビティ31は、周期的に、かつ左右対称のx軸およびy軸の方向に対して配置される。なお、タングステンの光学定数は上記の公知文献によった。

【0037】図中に記号で示したパラメータはそれぞれ次に該当する。

【0038】 ; 構造上の周期

a ; 開口サイズ、 d ; 深さ

θ_i ; 入射角、 ψ_i ; 方位角、 ϕ_i ; 偏光角

但し、 $\phi_i = \tan^{-1}(A_{s,i} / A_{p,i})$

ここで、 $A_{s,i}$ および $A_{p,i}$ は入射波のs-およびp-偏光要素の振幅を示す。なお、以下の全ての計算において、 $a_x = a_y = a$ 、 $\psi_i = 0^\circ$ 、 $\phi_i = 0^\circ$ に設定した。

【0039】アスペクト比d/aはこれまでの研究から1程度あれば十分であることが分かっているので、これを1に固定して開口aをパラメータとした解析を行なった。

【0040】図3は各種材料及び構造のスペクトル吸収特性を比較して示す特性線図である。平滑なタングステン板(特性線C)、 $a/\lambda = 0.8$ 、 $d/a = 1.0$ 、ならびに $\theta_i = 0^\circ$ の条件で、 $\lambda = 0.4 \mu\text{m}$ (特性線A1)、 $0.5 \mu\text{m}$ (特性線A2)、 $0.6 \mu\text{m}$ (特性線A3)、 $0.8 \mu\text{m}$ (特性線A4)を有するW上に形成された矩形マイクロキャビティの各々の計算値をそれぞれ示した。最も一般的な選択膜の1つであるBlack Ni吸収材料(E. Wackelgard, Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chloride aqueous solution, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 56 (1998) 35-44)のスペクトル吸収率をもまた、比較のために特性線Bとして図中に描かれている。

【0041】図から明らかなように、全てのWマイクロキャビティが、赤外線波長においてスペクトル吸収率を低く保ちながら、 $0.3 \mu\text{m} < \lambda < 2.0 \mu\text{m}$ の範囲で著しいピークを示した。Black Niと比較すると、スペクトル吸収率の急激な変化は、高温における太陽光選択吸収材料にとってより有益であること、また、カットオフ波長 λ_c の増加と共に徐々に長くなることが確認された。

【0042】また、矩形キャビティを有するWのスペクトル吸収率は、波長 $2.0 \mu\text{m}$ 以下の領域では開口

径 a が大きくなるにしたがって0.9程度まで増大しており、高性能な選択エミッタを実現できる可能性を示している。このような特性を持つエミッタが実現できれば、近赤外線に高い感度を持つPVセルと組み合わせることにより高効率なTPV発電システムを構築することが可能である。なお、JIS規格の標準太陽光スペクトルから図3中のBlack Ni及び微細加工Wの η を求めたところ、それぞれ0.91と0.83であった。

【0043】次に、深さ d を変化させながらマイクロキャビティのスペクトル吸収率 η を計算した。他のパラメータは $\lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、 $a/\lambda = 0.8$ 、 $\theta_i = 0^\circ$ に固定して計算した。その結果を図4にプロットして3つの特性線D1, D2, D3を得た。図から明らかなように、可視光から近赤外線までの領域におけるスペクトル吸収率 η は、アスペクト比 d/a を0.5から1.0まで増加させた場合には明らかに上昇することが認められた。一方、アスペクト比 d/a を1.0から2.0まで増加させたとしても、スペクトル吸収率 η は僅かに変化するだけであり、スペクトル吸収率 η の上昇は実質的に飽和している。さらに、より短い波長でのいくつかのピークは、キャビティが深まると共により鈍い傾向にある。

【0044】しかし、図3の結果に反して、カットオフ波長は、アスペクト比 d/a 上でほぼ独立している。他方、開口径 a が変化する計算の結果によれば、ピークは、可視光から近赤外線までにおいて開口径 a に比例して増大する。このことから、この幾何学形状において開口比 a/λ を0.8以下とすることが最も好ましい。なぜなら極めて薄い壁を実際に作ることは困難であり、それらが高温環境において耐えられそうにないからである。

【0045】図5は、入射角 θ_i を種々変えたときの $\lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、 $a/\lambda = 0.8$ 、 $d/a = 1.0$ を有するWマイクロキャビティのスペクトル吸収率 η の角度依存性を示す特性線図である。図中にて特性線E1~E5は入射角 θ_i を 0° 、 20° 、 40° 、 60° 、 80° としたときのスペクトル吸収特性をそれぞれ示す。

【0046】図から明らかなように、スペクトルのプロファイルは $\theta_i < 40^\circ$ ではほとんど変わらないが、 θ_i が 60° を超えると急速に悪化することが判明した。この特性は他の文献(T. Tesfamichael and E. Wackelgard, Angular solar absorptance and incident angle modifier of selective absorbers for solar thermal collectors, Sol. Energy 68(2000)335-341)に見られる太陽光選択吸収材料コーティングのそれにほぼ符合する。キャビティがより深くなるにしたがって角度依存性は弱くなる傾向がある。図5から明らかなように、アスペクト比 $d/a = 1.0$ のマイクロキャビティの角度依存性は、集光角度が通常の場合 60° 未満である太陽熱集光器(例えば樋(トラフ)型集光器または回転放物面(ディッシュ型)集光器)を備えている高温太陽熱システムでの使用

に、十分低いことが確認された。

【0047】太陽光選択吸収材料の性能は、 η および η_{int} によって基本的に特徴づけられる。本発明者らは、垂直入射に対する矩形のWマイクロキャビティの η および η_{int} を、計算値 η_{calc} および太陽光スペクトル(AM1.5)を用いて計算した。 η_{calc} の計算では、 η_{calc} はキルヒホフの法則に基づく η_{calc} と等しく、温度依存性を有しないと仮定した。

【0048】スペクトル吸収率の計算値 η_{calc} は、3つの異なるアスペクト比 d/a に対する関数 η_{calc} として図6に黒三角、黒丸、黒四角の各記号を用いてプロットし、特性線F1, F2, F3として表示した。図から明らかなように、0.85以下のスペクトル吸収率 η_{calc} は $\lambda > 0.5\mu\text{m}$ かつ $d/a > 1.0$ の条件で得られる。スペクトル吸収率 η_{calc} は、全体的に構造の周期 λ またはアスペクト比 d/a の増加とともに上昇するが、その増加は $\lambda > 0.5\mu\text{m}$ または $d/a > 1.0$ の条件下では顕著ではない。

【0049】また、2つの異なる温度でのスペクトル放射率の計算値 η_{calc} も併せて図6に白三角、白丸、白四角の各記号を用いてプロットし、特性線G1, G2, G3として表示した。図から明らかなように、W矩形キャビティのスペクトル放射率 η_{calc} は低温で非常に低く抑制され(400Kでは $\eta_{\text{calc}} < 0.04$)、上昇した温度でも低いレベルを依然として保つ。たとえば、800Kでは $\eta_{\text{calc}} = 0.061$ および1200Kでは $\eta_{\text{calc}} = 0.137$ が、 $\lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、 $a/\lambda = 0.8$ 、および $d/a = 1.0$ で得られる。

【0050】上述したようにRCWA演算において、1200Kでは二次元W矩形のマイクロキャビティが $\eta_{\text{calc}} = 0.85$ 以下のスペクトル吸収率 η_{calc} ($\eta_{\text{calc}} = 0.85$)と 0.137 のスペクトル放射率 η_{calc} ($\eta_{\text{calc}} = 0.137$)とを同時に実現させることができると予測される。しかし、スペクトル吸収率 η_{calc} が0.85以下の場合、他の選択膜(通常、 $\eta_{\text{calc}} > 0.9$)をわずかに下回ることが判明した。

【0051】次いで本発明者らは、矩形のキャビティを除いて他の幾何学形状を用いてタングステン表面微細構造についてのRCWA計算を実施した。種々の幾何学形状のうちから反-反射のためのサブ波長(subwavelength)表面微細構造において用いられるようなピラミッド形状を選択した。

【0052】図7は、構造の周期 $\lambda = 0.5\mu\text{m}$ 、基礎長さ $l = 0.5\mu\text{m}$ 、および高さ $h = 0.5$ および 1.0 (したがって縦横比 $h/l = 1.0$ および 2.0)を有するマイクロ・ピラミッドの二次元配列を有する微細構造のW表面の η_{calc} を示す図である。図中にピラミッド形状のキャビティモデルを併せて示した。

【0053】これらは、矩形のキャビティに比較してより長い波長で、高いスペクトル吸収率 η_{calc} を持続させる。さらに、吸収バンドは、縦横比 h/l の増加と共にさらに広がる。このピラミッドキャビティの挙動は、矩形のキャビティとは異なり、文献(S. J. Wilson, M. C. Hu

tely, The optical properties of 'moth eye' antireflection surfaces, Opt. Acta 29(1982)993-1009)に見られるように反射防止のためのサブ波長微細構造において観測されるものと同じ現象であると推測した。 $s = 0.927$ および 0.948 はそれぞれ、 $h/i = 1.0$ および 2.0 で得られる。しかし、 () は同時にまた、赤外線領域で増加し、高い を必然的にもたらす。

【0054】図7に示す結果から、400 K、800 K、1200 Kの各温度において、 $h/i = 1.0$ のときに スペクトルはそれぞれ 0.079 、 0.168 、 0.316 となり (特性線 H 1)、 $h/i = 2.0$ のときに スペクトルはそれぞれ 0.170 、 0.357 、 0.562 となる (特性線 H 2) ことが判明した。

【0055】以上の結果から、ピラミッドの二次元配列を有する微細構造のタングステン表面は1000 K以上に上昇した高温域での使用には適していないが、400 K ~ 800 Kの中程度の温度域では有用であることが判明した。

【0056】

【実施例】(1) 試料の作製

上述のように、 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 、 $a/i \sim 0.8$ 、 および $d/a > 1.0$ の二次元配列タングステン表面マイクロキャビティが、高温選択吸収材料として使用するに適切な良好なスペクトル選択性を有することが確認された。それを実験的に証明するために、高速原子線 (Fast Atom Beam) エッチング技術により、バルクのW基板のサブミクロンの孔を用いて二次元表面微細構造を作製した。高速原子線エッチング技術は Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai and H. Yugami, 100nm period silicon antireflection structures fabricated using a porous alumina membrane mask, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 142-143 などの文献に記載されている。

【0057】高速電子線は電気的に中性な原子または分子の線であるため、試料上に蓄積された電荷のために、エッチング形を変形させることなく、ナノメートル級の微細なパターンを得ることが可能である。エッチング・マスクとして、H. Masuda, K. Yada and A. Osaka, Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid, Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998)L1340-L1342) などの文献に記載されている高度な周期性をもつポーラスアルミナ膜を使用した。ハニカム構造の孔の自動配列は、陽極酸化プロセスにおいていくつかの適当な条件で起こる。それを使用することにより、ナノスケールの周期的構造を、少ない費用で大きい面積を製作することが可能である。孔と孔の (interpore) 相互間距離 (構造の周期 と一致する) は、上記文献によれば約 $0.5 \mu\text{m}$ である。

【0058】次に、図8を参照して二次元W微細構造の作製方法の一例について説明する。ポーラスアルミナ・マスクの準備には次の2段階の陽極酸化方法を用いた。

【0059】まず、電気化学的に研磨された金属アルミ

ニウムシート 11 (純度99.999%) を、 0.2mol/l リン酸溶液中で、電圧195V、0 で4時間、陽極酸化し、図8の (a) に示すようにアルミニウムシート 11の表面上に周期的に配置されたシード 12 を生成した。60 で4時間、クロム酸およびリン酸の混合溶液中でアルミナ層を除去した後、1回目の陽極酸化と同様の条件下で2回目の陽極酸化を行った。

【0060】次いで、 HgCl_2 飽和溶液に浸漬させることによって図8の (b) に示すようにアルミニウムシート 11 からアルミナ膜 12 を分離した。

【0061】次いで、アルミナ膜 12 を 0.5 重量% リン酸溶液中に浸漬し、40 の温度で40 ~ 60 分間処理した。この孔拡張処理によりアルミナ膜の孔 13 a が拡張され、所望のアルミナ膜マスク 12 a となる。一方で、バリア層は除去し、図8の (c) に示すように孔 13 a を貫通させる。孔 13 a の直径はエッチング時間を変化させることによって調整することができる。

【0062】次いで、図8の (d) に示すように、アルミナ膜マスク 12 a を、 $10 \times 10 \times 0.5 \text{mm}$ のサイズを有する機械的に磨かれたW基板 14 の上に載置し、 SF_6 ガスを用いた高速原子線エッチングをFABシステム (EBARA (FAB-60 ML)) により実施し、バルクのW上に周期的なポーラス配列を転写した。

【0063】最後に、クロム酸およびリン酸の混合溶液において2時間60 で、残存したマスクを除去した。このようにして図8の (e) に示すサブミクロンの孔 15 を有する二次元W表面微細構造 14 a を作製した。

【0064】次に、図11を参照して他の実施例の波長選択性太陽光吸収材料を製造するための方法について説明する。

【0065】図11の (a) に示すように、W基板 21 の上にEBレジスト 22、A1薄膜 23、フォトレジスト 24 を重ねた2層レジストを作製する。図11の (b) に示すようにEBリソグラフィによりパターン 24 a、25 を作製したのち、図11の (c) に示すように SF_6 ガスを用いた高速原子線エッチング法によりA1膜 23 に転写し、さらに図11の (d) に示すように O_2 ガスを用いた高速原子線エッチング法によりフォトレジスト 22 に順次転写し、高アスペクト比のレジストマスク 22 a を作製した。マスク 22 a 作製後、図11の (e) に示すように SF_6 ガスを用いた高速原子線エッチング法によりタングステン基板 21 をパターンニングし、最終的に図11の (f) に示す微細加工選択エミッタ 21 a を作製した。

【0066】(2) スペクトル特性の評価

作製した試料につき光学的測定を通してポーラスW表面のスペクトル特性を評価するために、図12に示す拡散反射スペクトル測定装置 60 を用いた。装置 60 は、分光器 61 と、測定試料 3 がセットされた拡散反射測定ユニット 62 と、検出器 63 とを備えている。作製した試

料につき光学的測定を通してポーラスW表面のスペクトル特性を評価した。測定において、図12に示す分光器61として次の2種類を用いた、すなわち、可視光および近赤外線領域に対応する回折格子分光器(Perkin-Elmer(Lambda 900))、赤外線波長に対応するフーリエ変換分光器(Perkin-Elmer(GX2000))を使用した。検出器63として、赤外領域ではTGS及びInSb検出器を用いた。前者は広い範囲の波長を検出するのに適しており、後者は高感度の検出に適している。可視光領域の検出器としては光電子増倍管を用いた。

【0067】スペクトル反射率が既知のアルミニウムミラーを参照として用いる。スペクトルの吸収率を厳密に測定するためには、本発明では $\lambda < \sim 0.5 \mu\text{m}$ の条件で微細構造は回折波を発生することから、半球状の空間に分散する全ての反射率構成要素を測定することが必要である。しかしRCWA計算から、ここで考慮されたより短い波長においてさえもプラスマイナス1を上回る高い回折次数に当てられるエネルギーはほとんどない。よって、本発明者らは、積分球(integral sphere)の代用として、中心角度からの約 $\pm 20^\circ$ 範囲内の反射光線を集める拡散反射光学系を用いた。なお、入射角度は 30° に設定される。

【0068】図9は、多孔アルミナ膜マスクの表面を拡大して示す走査型電子顕微鏡写真である。円筒形の孔がハニカム状に配置される。大きいスケールで見ると、膜は多くの領域からなり、この領域内で孔がそれらの境界の近くで周期的にまたは不規則に配置される。図9において、interpore距離、孔径a、および膜の厚さは、それぞれ約 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.37 \mu\text{m}$ 、および $1.5 \mu\text{m}$ である。

【0069】図10の(A)および(B)は、異なる開口径aを有する2つの試料A、Bの多孔タングステン表面を拡大してそれぞれ示す走査型電子顕微鏡写真である。各試料A、Bの表面構造は、放電圧 3.0 kV を $40 \sim 50$ 分間印加するとともに流量 5.6 SCCM の SF_6 ガス流で高速原子線エッチングすることにより作製

した。試料Aは、キャビティの開口径aを $0.45 \mu\text{m}$ 、深さdを $0.3 \mu\text{m}$ 以下とした。試料Bは、キャビティの開口径aを $0.35 \mu\text{m}$ 、深さdを $0.25 \mu\text{m}$ 以下とした。各試料A、Bにおいて、ハニカム配列内の円筒型キャビティは、エッチングパターンを変えることなくタングステン表面にそのまま良好に転写される。

【0070】図13は多孔タングステン板および平坦タングステン板の拡散反射率スペクトルをそれぞれ示す特性線図である。図中にて特性線P1は多孔タングステン試料Aの拡散反射率スペクトル分布を、特性線P2は多孔タングステン試料Bの拡散反射率スペクトル分布を、特性線P3は比較例として平坦タングステン試料の拡散反射率スペクトル分布をそれぞれ示す。図から明らかのように、平滑タングステン板と比較すると、ポーラスWの反射率は、近赤外線領域では高い反射率を保つにもかかわらず、 $2.0 \mu\text{m}$ より短い波長ではかなり減少する。また、試料Aは試料Bよりも広い吸収率を示す。図13に示されるスペクトルから、試料Aでは $s_s = 0.82$ 、試料Bでは $s_s = 0.76$ を得た。他方、角度 30° については、試料Aは 400 K では 0.057 、 800 K では 0.090 、 1200 K では 0.159 、試料Bは 400 K では 0.050 、 800 K では 0.076 、 1200 K では 0.134 と評価される。これらの結果は数値解析で得られたものより若干わずかに劣るにもかかわらず、ポーラスW表面が高温において高い s_s および低い s_{ref} を同時に実現することを実験的に証明することができる。

【0071】これらの s_s は材料の選択的太陽光吸収材料としての能力を数値的に説明するために好都合である。上記のようにして得られた s_s および s_{ref} の値を表1に示す。実際のな利用では、太陽光の光熱変換効率 s_g がより重要な意味を有する。 s_g は、一般的に次式によって表される。

【0072】

【表1】

表1 本発明において得られた二次元W表面構造の α_s および ϵ

形状	Λ [μm]	a/ Λ (l/ Λ)	d/a (h/l)	α_s	ϵ (ノーマルまたは30°*)			ϵ (半球)		
					400K	800K	1200K	400K	800K	1200K
矩形 キャビティ	0.4	0.8	0.5	0.767	0.0327	0.0514	0.110	0.0526	0.0752	0.143
			1.0	0.826	0.0374	0.0586	0.127			
			2.0	0.830	0.0382	0.0599	0.130			
	0.5	0.8	0.5	0.787	0.0331	0.0550	0.129			
			1.0	0.846	0.0369	0.0610	0.137			
			2.0	0.852	0.0374	0.0620	0.140			
	0.6	0.8	0.5	0.788	0.0335	0.0595	0.136			
			1.0	0.851	0.0367	0.0651	0.157			
			2.0	0.860	0.0370	0.0659	0.156			
	0.8	0.8	0.5	0.782	0.0344	0.0746	0.177			
			1.0	0.844	0.0369	0.0806	0.202			
			2.0	0.862	0.0372	0.0817	0.207			
ピラミッド	0.5	1.0	1.0	0.927	0.0794	0.168	0.316			
			2.0	0.948	0.170	0.357	0.561			
筒状 キャビティ*	0.5	0.7	0.71	0.76	0.0495	0.0764	0.134			
		0.9	0.78	0.82	0.0567	0.0904	0.159			

備考:表中の*は実験値を示す。

【0073】

【数1】

$$\eta_s = \alpha_s - \frac{\int \epsilon_{\lambda s}(\lambda, T) E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda}{C \times \int E_{s\lambda}(\lambda) d\lambda}$$

【0074】ここで、 h はスペクトルの半球放射率を、 E_b は黒体の放射スペクトルパワーを、 E_s は太陽光スペクトル照射を、 T は温度を、 C は太陽光照射の集中要因をそれぞれ示す。 h を計算するために、 0° から 89° までの可変値 θ を用いて一連の h を計算し、それらの h 値を半球内で平均化した。この手順は、多大な計算時間およびコストがかかるため、 $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $a/\Lambda = 0.8$ 、および $d/a = 1.0$ を有するキャビティについてのみ限定的に行った。 h は、赤外線波長において、通常方向での h と同様に極めて低いレベルを維持し、400 K では $h = 0.052$ 、800 K では $h = 0.075$ 、および 1200 K では $h = 0.142$ であった。計算値 α_s および h を用いて、種々の T および C についてタングステン表面の α_s を計算した。なお、計算において α_s および h の温度依存性は無視した。

【0075】図15は、 $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $a/\Lambda = 0.8$ 、および $d/a = 1.0$ の矩形キャビティを有するW表面微細構造の、太陽集中度 C の関数としての温度依存性 α_s を示す。熱放射損失が低いために、高温で高い α_s を保持する。 $C = 100$ (特性線 R1) において、1000 K では $\alpha_s = 0.787$ が得られる。これらの値は数値解析によって得られた参照データと比較して若干悪いが、微細構造の幾何学形状の最適化によって、 α_s をさらに増加させることが可能である。

【0076】(3) 熱安定性の評価

試料の熱安定性を評価するために、CaF₂ viewポートを有する真空容器内で電気炉を用いた1170 Kまでの加熱試験を実施した。試料温度は、微細構造の試料と同時に加熱した平滑なW基板の温度を計ることによって放射温度計で決定された。加熱試験の後、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびスペクトル測定を実施し、試料の熱安定性を評価した。

【0077】各試料に対し、 1×10^{-2} Paの真空雰囲気下で1170 K (897 °C) \times 5時間の熱安定性試験を実施した。加熱後、注目に値する変化は、走査型電子顕微鏡観察による試料表面では見出せなかった。

【0078】さらに、加熱後の反射率スペクトルは、図14に示すように加熱前後でほとんど同じであることが判明した (特性線 Q1, Q2)。この結果により、ポラスW表面が1170 Kの高温での選択的太陽光吸収材料に適用できることが確認された。

【0079】(4) 総合評価

周期的な表面微細構造によるスペクトルの制御は、微細構造の幾何学形状および光学定数によっていくつかのグループに分類される。波長とほぼ等しい構造周期 Λ を有する浅い金属回折格子の場合、表面微細構造により誘起される表面プラズモン共鳴のために、比較的鋭角的な吸収が起こる。この効果はウッズ (Wood) の変則として周知であり、強い角度依存性を有する。他方、金属 (または金属的な) 微細構造が導波管のように深い溝またはキャビティからなる場合、入射光は幅広い波長領域に吸収される。これは、おそらく、その溝またはキャビティ内に形成される定常波モードと電磁場間の共鳴に由来している。光波長より小さい周期の場合 (サブ波長の微細構造)、微細構造領域は、広帯域の反射防止膜のように振る舞う。周期 Λ を減少させ、深さ d を増大させること

で、反射防止特性を向上させる。微細構造が垂直方向に沿って先細りになったプロファイルを有する場合、反射防止特性は非常に改善される。この構造は、誘電材料にとって特に効果的である。後者2つの方法ではスペクトル特性は入射角度に強く依存しない。

【0080】本発明において、実施した数値解析および実験により、サブミクロンの孔を有する二次元W微細構造が可視光および近赤外線波長において、はっきりとした吸収バンドを有することを確認した。この領域でタングステン基板は、その誘電定数の実数部分がマイナス(negative)ではないので、表面プラズモン機構を支持しない。さらに、吸収バンド幅は、細孔の深さを増しても広がらない。このことから、この吸収が主にサブミクロンの孔に起因する定常波共鳴によりW固有の吸収の増加によりもたらされると考えられる。換言すれば、本発明は、定常波共鳴を使用することは良好なスペクトル選択性を実現させるのに効果的であるということを証明した。

【0081】他方、本発明者らが図7においてすでに示したように、吸収バンドは、ピラミッドのような先細りの構造を有する微細構造を使用することによって広げることができる。また、これら2つの構造の組合せ又は融合、キャビティによる定常波共鳴、およびサブ波長構造による反射防止により、太陽光利用を含む様々な分野における最適なスペクトル特性をもたらすことも期待される。

【0082】以上詳述したように、本発明者らは、二次元W表面微細構造が高温での太陽光選択吸収材料に適用できることを実証した。RCWAアルゴリズムに基づく数値解析により、矩形キャビティを有する微細構造が高温使用のための良好なスペクトル選択性を有することが確認された。0.85を上回る s で800 Kでは $h = 0.075$ 、および1200 Kでは $h = 0.142$ を得た。ピラミッド配列からなるW微細構造は、中程度の温度で太陽光選択吸収材料として用いるのに好ましい広い吸収バンドのために、0.92以上の高い s を有することも明らかである。

【0083】高度に周期的な多孔アルミナマスクを用いたFABエッチングによって、W基板上にサブミクロンの孔を有する二次元表面微細構造を作製した。これらは真空雰囲気下で良好なスペクトル選択性および1100 K以上の十分な熱安定性を示した。観測された吸収バンドは、電磁場と孔内部で発生する定常波モード間の共鳴によって、Wの固有の吸収バンドを強化することにより生じていると考えられる。表面構造の変更によりスペクトル特性の更なる改良を期待できる。

【0084】図16を用いて本発明の波長選択性太陽光吸収材料を従来のキャビティ効果を利用した受熱器と比べてみてその長所を説明する。従来のキャビティ効果を利用した受熱器100は、図16の(a)に示すようにキャビティ101を大きくしようとすると受熱器100

が大型化して体積が増加する。また、キャビティ101からの熱放射を抑制するためには、開口部を小さくする必要があり、高いポインティング精度が要求される。これに対して本発明の波長選択性太陽光吸収材料3は、図16の(b)に示すように、薄型、軽量であり、スペース占有率が小さいので、設計の自由度が増大するという利点がある。また、ポインティング安定性要求が緩和されるので、集光器の姿勢制御が容易になり、宇宙ステーションなどの軌道上実験で有利である。

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、次の効果が得られる。

【0086】(1)太陽光選択吸収材料として有効な表面幾何学形状を特定できる。

【0087】(2)1000 Kまでの高温状態での安定な構造を実現できる。

【0088】(3)過去の実施例を上回る、高温での光学特性を実現できる。

【0089】(4)コンパクトな受熱器構造を実現できる。

【0090】材料表面に太陽光と同程度の周期を持つ微細構造を作製することにより、太陽スペクトル分布に対応した急峻な放射率変化をもつ波長選択性太陽光吸収材料を開発できた。この方法では、材料の物性に依存しないで表面の形状をデザインすることにより、熱放射特性を制御可能である。また、高温での使用に耐えることができる。また、従来よりもコンパクトな高温太陽受熱器が製作可能であり、宇宙機器への応用などが期待される。

【0091】最適な形状を選択することにより太陽光吸収係数0.82、800 K及び1200 Kにおいて放射率0.09、0.16がそれぞれ実験的に得られた。

【0092】また、1170 Kで5時間の熱安定性評価試験を行い、特性に変化が無いことを確認した。

【0093】RCWA解析の結果、Wを材料とする周期0.5 μm 、アスペクト比1.0程度の周期構造で良好なスペクトル特性が得られることが分かった。高周期性かける。ポーラスアルミナ膜と高速原子線エッチングを組み合わせ、バルクのW表面に周期450nmのハニカム型キャビティ構造を作製した。反射率測定の結果、作製した試料は波長選択的な吸収特性を持ち、太陽選択吸収材料として振舞うことが示された。

【0094】高融点金属材料を用いた表面微細加工選択エミッタの作製と光学特性評価や熱放射特性の評価をおこない、ソーラーTPV発電用として近赤外領域での波長選択性熱放射現象を確認した。本発明は、周期制御によって種々の熱源温度に対応することが可能であるので、ソーラーTPVのみならず広範な太陽熱利用プロセスに応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱光起電力発電システム(TPV発電システ

ム)の概要を示す分解斜視図。

【図2】コンピュータシミュレーション数値解析法(RCWA法)に用いた解析モデル図。

【図3】構造の周期を変えたときの各解析モデルについて数値解析して得た波長/スペクトル吸収率の相関をそれぞれ示す特性線図。

【図4】アスペクト比 d/a を変えたときの各解析モデルについて数値解析して得た波長/スペクトル吸収率の相関をそれぞれ示す特性線図。

【図5】入射角を変えたときの各解析モデルについて数値解析して得た波長/スペクトル吸収率の相関をそれぞれ示す特性線図。

【図6】アスペクト比 d/a を変えたときの各解析モデルについて数値解析して得た構造の周期/スペクトル吸収率の相関および構造の周期/熱放射率の相関をそれぞれ示す特性線図。

【図7】ピラミッドの二次元配列をもつ微細構造について、高さ底辺比率 h/l を変えたときの各解析モデルについて数値解析して得た波長/スペクトル吸収率の相関をそれぞれ示す特性線図。

【図8】(a)~(e)は本発明の波長選択性太陽光吸収材料の製造方法を説明するために製造工程の各段階における材料の断面をそれぞれ示す工程図。

【図9】多孔アルミナ膜マスクの表面を拡大して示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真。

【図10】(A)は本発明の実施形態に係る波長選択性太陽光吸収材料(試料A)の表面を拡大して示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真、(B)は本発明の実施形態に係る波長選択性太陽光吸収材料(試料B)の表面を拡大して示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真。

【図11】(a)~(f)は本発明の波長選択性太陽光吸収材料の製造方法を説明するために製造工程の各段階における材料の断面をそれぞれ示す工程図。

【図12】性能評価に用いた拡散反射スペクトル測定装置の概要を示す構成ブロック図。

【図13】各種材料について拡散反射率と波長との相関を比較した特性線図。

【図14】加熱前後の材料について拡散反射率と波長との相関を比較した特性線図。

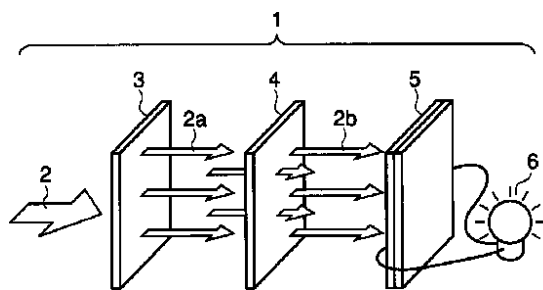
【図15】各種材料の光吸収効率 η_s の温度依存性を示す特性線図。

【図16】(a)はキャビティ効果を利用した従来の受熱器を示す模式図、(b)は本発明の波長選択性太陽光吸収材料を示す模式図。

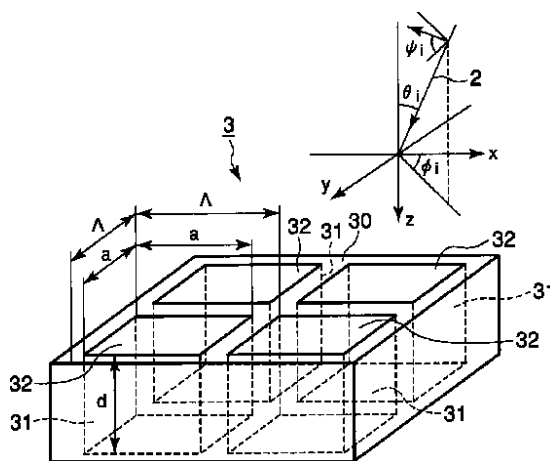
【符号の説明】

- 1...熱光起電力発電システム、
- 2...太陽光(入射光)、2a, 2b...透過光、
- 3...波長選択性太陽光吸収材料(エミッタ)、
- 30...表面(入射面)、
- 31, 31A...キャビティ、
- 32, 32A...開口、
- 4...フィルタ、
- 5...PVセル、
- 6...負荷、
- 11...A1基板、
- 12...初期アルミナ膜、
- 12a...アルミナ膜マスク、
- 13...初期開口、
- 13a...拡張開口、
- 14...W基板(耐熱性基板)、
- 14a...二次元周期構造(波長選択性太陽光吸収材料)、
- 15...キャビティ(周期構造)、
- 21...W基板(耐熱性基板)、
- 21a...二次元W周期構造(波長選択性太陽光吸収材料)、
- 22, 22a, 22b...EBレジスト膜、
- 23, 23a...アルミナ膜、
- 24, 24a...フォトリジスト膜、
- 25, 25a, 26, 26a...パターン開口、
- 26b...キャビティ(周期構造)、
- 60...拡散反射スペクトル測定装置、
- 61...分光器、
- 62...拡散反射測定ユニット、
- 63...検出器、
- 2c...入射光、
- 2d...拡散反射光、
- 100...受熱器、
- 101...キャビティ、
- ...構造の周期、
- a...開口径、
- d...深さ。

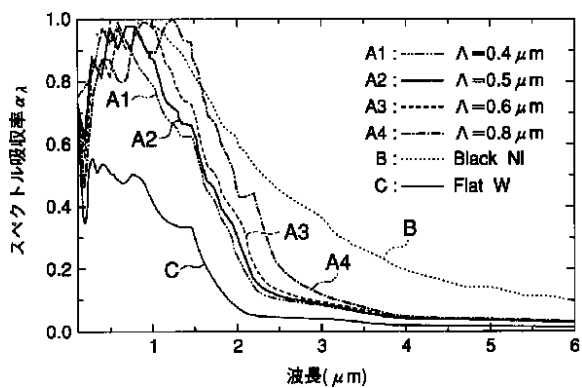
【図1】



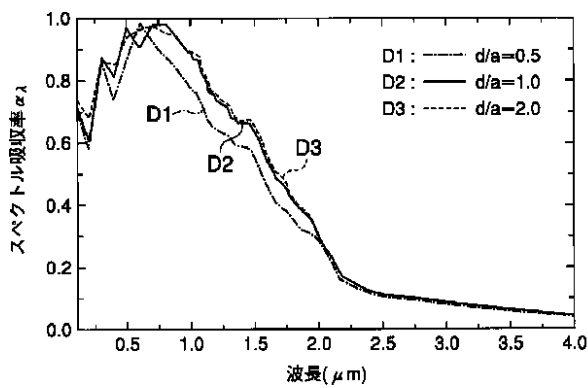
【図2】



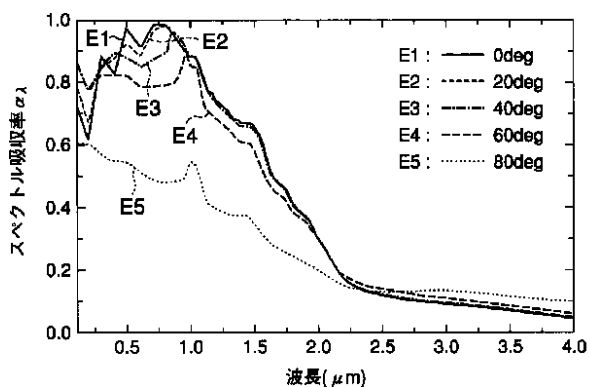
【図3】



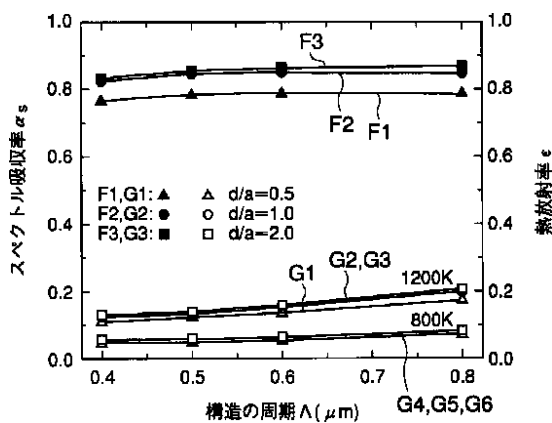
【図4】



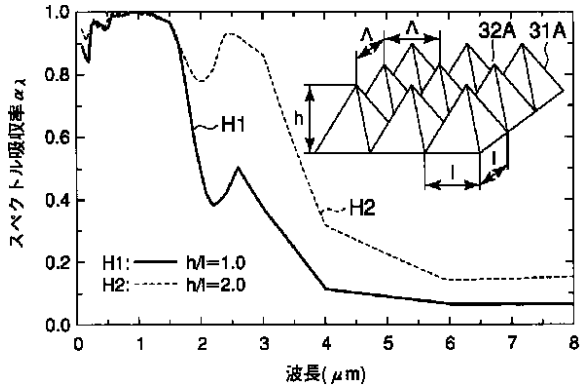
【図5】



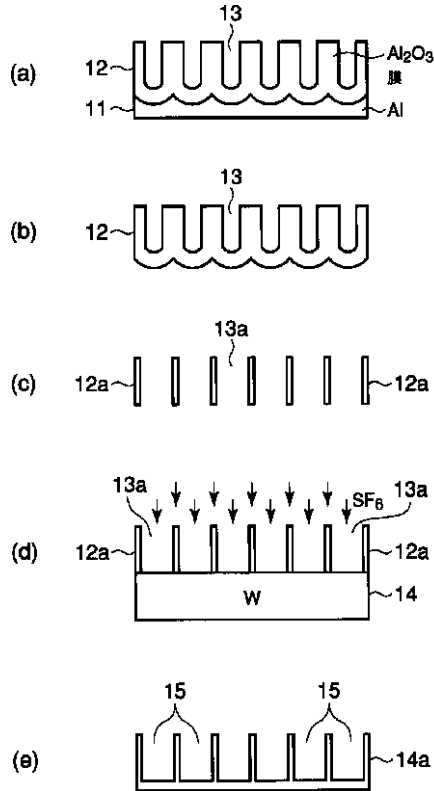
【図6】



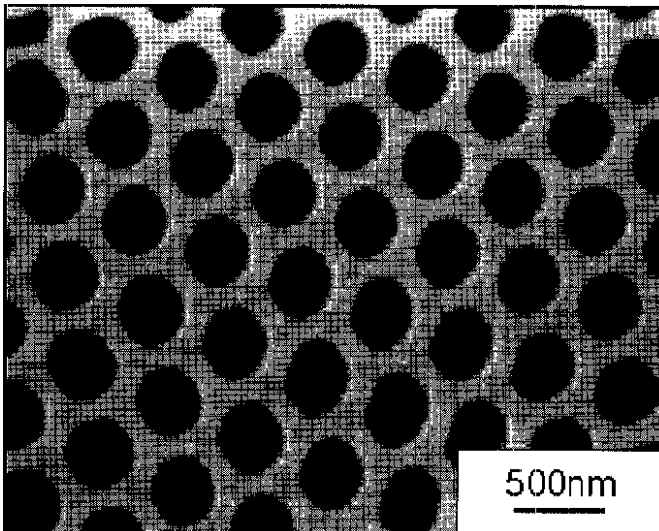
【図7】



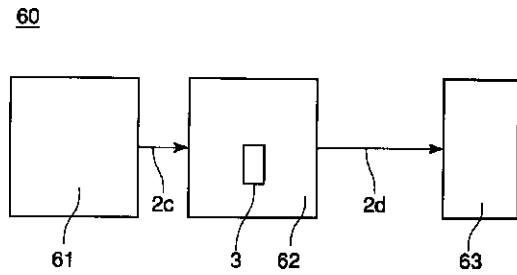
【図8】



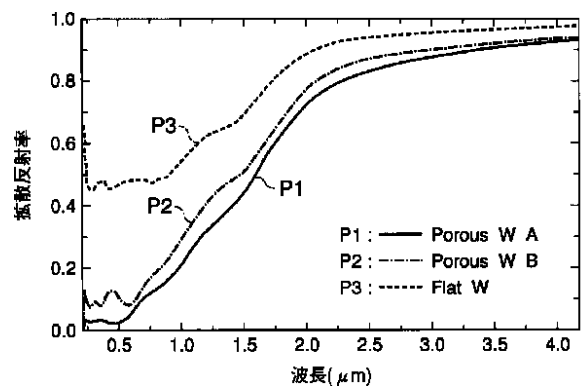
【図9】



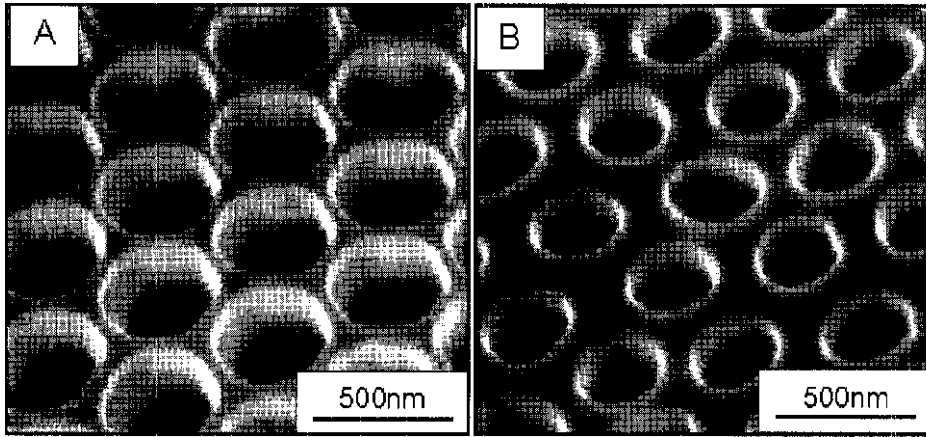
【図12】



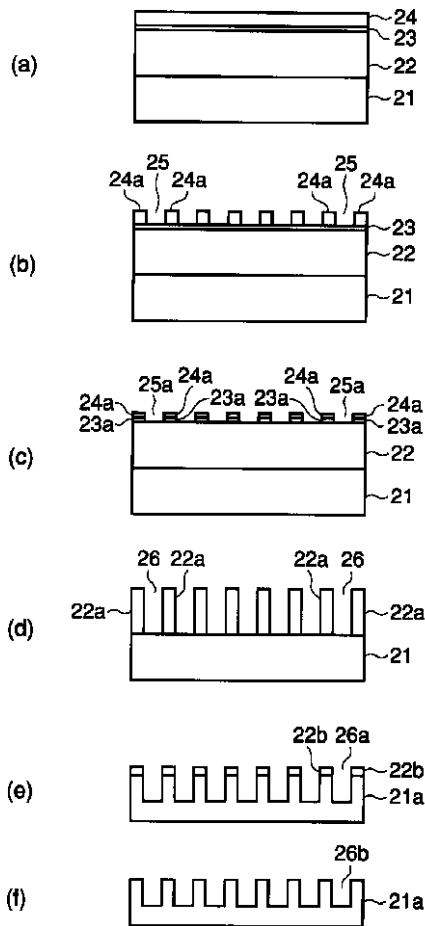
【図13】



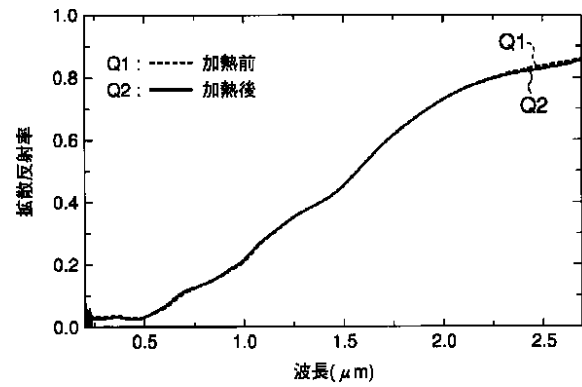
【図 10】



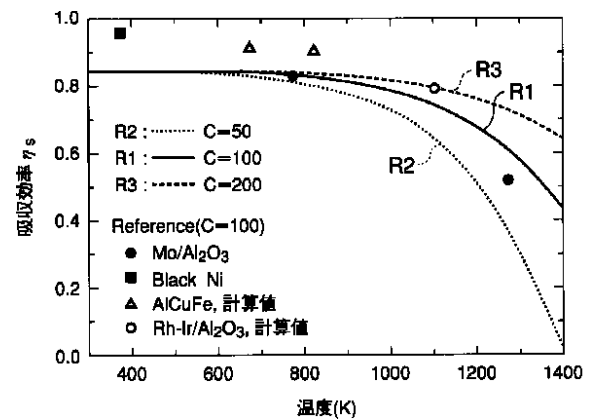
【図 11】



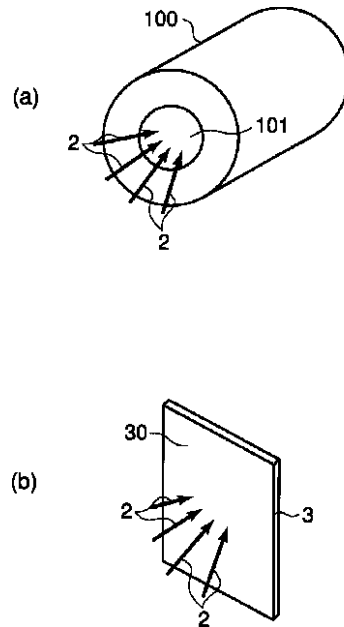
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【手続補正書】

【提出日】平成 15 年 6 月 25 日 (2003.6.25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムに用いられる耐熱性基板からなる波長選択性太陽光吸収材料であって、この耐熱性基板の太陽光入射面に、可視光および近赤外線の波長領域での特定波長太陽光の波長と実質的に同じ周期構造を有する二次元配列された周期的な表面微細凹凸パターンを形成してなり、この表面微細凹凸パターンを構成する多数のキャビティは、可視光および近赤外線の波長領域での特定波長太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径および所定の深さに形成され、かつ所定のスペクトル拡散反射率、所定のスペクトル吸収率、所定のスペクトル放射率を備えていることを特徴とする波長選択性太陽光吸収材料。

【請求項 2】 前記キャビティは、平面視野において入射面に格子状に配列されていることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】 前記キャビティの開口比を $0.5 \sim 0.8$ の範囲とすることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 4】 前記キャビティのアスペクト比を 0.7

~ 3.0 の範囲とすることを特徴とする請求項 1 記載の材料。

【請求項 5】 前記耐熱性基板は、入射する太陽熱により前記スペクトル拡散反射率、前記スペクトル吸収率および前記スペクトル放射率をそれぞれ劣化させない高融点金属からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 6】 前記耐熱性基板は、融点が 1700 以上の高融点金属からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 7】 前記耐熱性基板は、タングステン、タングステン基合金、モリブデン又はモリブデン基合金のいずれかからなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 記載の材料。

【請求項 8】 太陽熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱光起電力発電システムに用いられる耐熱性基板からなる波長選択性太陽光吸収材料の製造方法において、金属アルミニウムシートを陽極酸化し、さらに所定のエッチング法を用いて前記陽極酸化シートを処理することにより規則配列された多数の孔を有するアルミナ膜からなるマスクを得る工程と、前記アルミナ膜マスクを耐熱性基板の上に載置し、所定のエッチングガスを用いるドライエッチングエッチング法により前記耐熱性基板の太陽光入射面に、可視光および近赤外線の波長領域での特定波長太陽光の波長と実質的に同じ周期構造を有する二次元配列された周期的な表面微細凹凸パターンを転写形成する工程と、

所定のエッチング法を用いて前記基板から前記アルミナ膜マスクを除去し、前記表面微細凹凸パターンを太陽光の波長と実質的に同じ長さの開口径をもつ多数のキャビティとし、これらのキャビティが前記基板の表面において周期的に二次元配列されたものとする工程と、を具備することを特徴とする波長選択性太陽光吸収材料の製造方法。

【請求項 9】 前記マスク作製工程は、金属アルミニウムシートの表面を酸溶液により陽極酸化し、前記金属アルミニウムシートからアルミナ層を除去した後に、さらに前記陽極酸化条件と実質的に同じ条件で前記シートの表面を陽極酸化する二段陽極酸化処理工程と、

所定のエッチング法により前記シートから金属アルミニウム部分を除去して表面凹凸アルミナ膜を得る分離工程と、

所定のエッチング法を用いて、前記表面凹凸アルミナ膜の裏面側からバリア層を除去して該凹凸アルミナ膜の凹部を貫通させることにより多数の孔を形成するとともに、これらの貫通孔をさらに拡張して規則配列された孔とする開口拡張処理工程と、を具備することを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 前記パターン転写工程のドライエッチング法には SF₆ガスの高速原子線 (Fast Atom Beam) エッチング法を用いることを特徴とする請求項 8 又は 9 のいずれか一方に記載の方法。