

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月26日(26.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/204309 A1

(51) 国際特許分類:
H02S 10/30 (2014.01) *C23C 24/08* (2006.01)
C23C 24/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015991

(22) 国際出願日: 2023年4月21日(21.04.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-070623 2022年4月22日(22.04.2022) JP

(71) 出願人: 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研

究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 澁谷 泰蔵(SHIBUYA Taizo); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 渋谷 明信(SHIBUYA Akinobu); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 宮崎 孝(MIYAZAKI Takashi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 篠田 健太郎(SHINODA Kentaro); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1 国立

(54) Title: CERAMIC FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, EMITTER, AND THERMOPHOTO-VOLTAIC GENERATOR

(54) 発明の名称: セラミックス膜及びその製造方法、エミッタ、熱光起電力発電装置

[図2]

20

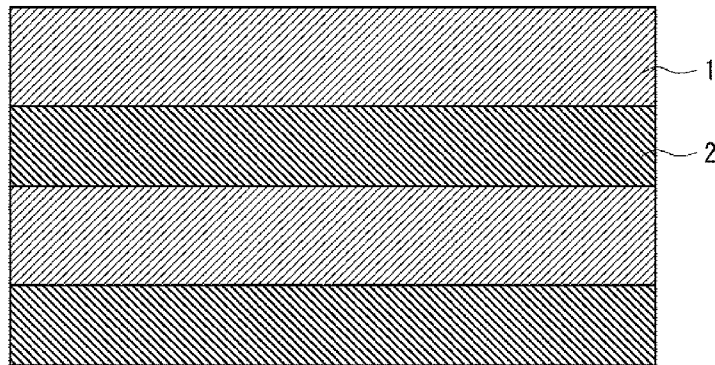


Fig. 2

(57) Abstract: Provided is a ceramic film for a thermophotovoltaic (TPV) generator, the ceramic film having sufficient strength and making it possible to obtain a desirable radiation spectrum. A ceramic film (20) according to one embodiment comprises a substrate with holes formed therein. The substrate includes: a high-density region (1) which has a density higher than the average density of the entire ceramics film; and a low-density region (2) which has a density lower than the average density of the entire ceramics film. The high-density region (1) and the low-density region (2) are stacked in

[続葉有]



WO 2023/204309 A1

研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 明渡 純(AKEDO Jun); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山田 ムハマドシャヒン(YAMADA Mohammed Shahien); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 番 8 アーバンセンター横浜ウエスト 5 階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

layers. The ceramic film is composed of an oxide ceramic containing a rare-earth element.

(57) 要約: 十分な強度を有し、望ましい放射スペクトルを得ることが可能な T P V 発電装置用のセラミックス膜を提供する。実施形態に係るセラミックス膜(20)は、基材上に形成された空孔を有するセラミックス膜であって、該セラミックス膜全体の平均密度よりも大きい複数の高密度領域(1)と、該セラミックス膜全体の平均密度よりも小さい複数の低密度領域(2)とを含む。また、高密度領域(1)と低密度領域(2)とは層状に重なっている。セラミックス膜は、希土類元素含有の酸化物セラミックスからなる。

明 細 書

発明の名称：

セラミックス膜及びその製造方法、エミッタ、熱光起電力発電装置

技術分野

[0001] 本開示は、セラミックス膜及びその製造方法、エミッタ、熱光起電力発電装置に関する。

背景技術

[0002] 熱光起電力 (Thermo-Photo-Voltaic (TPV)) 発電は、熱放射を光電変換セルで電気に変換する技術であり、放射スペクトルを制御することにより高効率発電が期待できる。また、TPV発電は、種々の熱源を利用可能であるため応用範囲が広く、また重量当たりのエネルギー密度が大きい発電技術として注目されている。

[0003] 図14にTPV発電装置の基本構成を示す。図14に示すTPV発電装置100は、燃焼装置で発生させた熱や太陽光集光により発生させた熱をエミッタ101で赤外線に変換し、放射された赤外光を光電変換 (Photo-Voltaic (PV)) 素子102に入射して電力に変換する。

[0004] エミッタ101の材質は、種々のものが報告されている。熱光起電力発電の高効率化のためには、エミッタ101が放射する赤外線のスペクトルを光電変換素子102に適合した波長に絞ることが必要となる。エミッタとしてはフォトリソニック結晶やメタマテリアルの研究が進んでいるが、大型化、耐熱性、低コスト化に課題があった。それらを解決する手段の一つとしてセラミックスからなるエミッタが報告されている。

[0005] 特許文献1には、組成 $R_3Al_5O_{12}$ 又は $R_3Ga_5O_{12}$ (R: 希土類元素) のガーネット構造を有する多結晶体を備え、多結晶体内部に空孔率20%以上40%以下の空孔を有するセラミックスエミッタが開示されている。該空孔は連結しているが、直線的に連続していない部分を含む。セラミックスエミッタの熱供給面から放射面に至るまで空孔が直線的に連続した部分を含ま

ないことで、良好な波長選択性が得られる。

- [0006] また、非特許文献1及び非特許文献2では、TPV発電装置のエミッタとしてセラミックス膜を応用した例が報告されている。非特許文献1には、プラズマプレイコーティング（プラズマ溶射）により $\text{Er}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ セラミックス膜を MoSi_2 基板上に成膜したエミッタが記載されている。非特許文献2には、ゾルゲル法により $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ セラミックス膜を SiC 基板上に成膜したエミッタが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第6620751号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：W.J. Tobler et al., “High-performance selective Er-doped YAG emitters for thermophotovoltaics”, Applied Energy 85, 483-493 (2008)
- 非特許文献2：A. Licciulli et al., “Porous Garnet Coatings Tailoring the Emissivity of Thermostructural Materials”, Journal of Sol-Gel Science and Technology 32, 247-251 (2004)

発明の概要

- [0009] 例えば、燃料燃焼型TPV発電装置の燃焼器表面にエミッタとしてセラミックス膜をコーティングできると、熱源の効率的なエミッタへの伝熱が可能となり、発電装置としての高効率化が期待できる。このように、様々な形態の熱源との組み合わせが容易になるエミッタの成膜技術が望まれている。しかし、一般的に、セラミックス膜は、温度変化による破壊や基材からの剥離という強度に関する問題がある。
- [0010] また、非特許文献1に記載のセラミックス膜は、基材上に成膜されるものの、緻密であり、基材からの放射を透過してしまうという問題がある。非特許文献2に記載のセラミックス膜は多孔質であるが、ゾルゲル法では空孔率

制御が困難であり、空孔率は57%と非常に大きなものとなっている。そのため、エミッタに含まれる波長選択放射を生じるためのE_rイオン濃度が小さくなり、放射強度が小さくなってしまうという問題がある。

[0011] このように、セラミックスエミッタは、熱源の形態に合わせた膜形成をする場合に、強度の問題や空孔率制御が困難であるため望ましい放射スペクトルが得られないという問題がある。

[0012] 本開示の目的は、十分な強度を有し、望ましい放射スペクトルを得ることが可能なセラミックス膜及びその製造方法、エミッタ、熱光起電力発電装置を提供することにある。

[0013] 一態様に係るセラミックス膜は、基材上に形成された空孔を有するセラミックス膜であって、該セラミックス膜全体の平均密度よりも大きい複数の高密度領域と、該セラミックス膜全体の平均密度よりも小さい複数の低密度領域とを含むものである。

[0014] 一態様に係るセラミックス膜の製造方法は、プラズマ援用エアロゾルデポジション法により、上記セラミックス膜を基材上に形成する。

[0015] 一態様に係るエミッタは、熱源からの熱を赤外線に変換する、前記熱源上に形成された上記セラミックス膜からなるものである。

[0016] 一態様に係る熱光起電力発電装置は、熱源からの熱を赤外線に変換するエミッタと、前記エミッタから放射された前記赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備え、前記エミッタは、前記熱源上に形成された上記セラミックス膜からなるものである。

[0017] 実施形態によれば、十分な強度を有し、望ましい放射スペクトルを得ることが可能なセラミックス膜及びその製造方法、エミッタ、熱光起電力発電装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施形態に係る熱光起電力発電装置の構成を示す概略図である。

[図2]実施形態に係るセラミックス膜の構造の一例を説明する図である。

[図3]実施形態に係るセラミックス膜の構造の他の例を説明する図である。

[図4]実施形態に係るセラミックス膜の構造の他の例を説明する図である。

[図5]プラズマ援用エアロゾルデポジション装置による、実施形態に係るセラミックス膜の製造方法を説明する概略図である。

[図6]プラズマ援用エアロゾルデポジション装置による、実施形態に係るセラミックス膜の製造方法を説明する概略図である。

[図7]実施例1に係る、窒化珪素ヒータ上に $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ セラミックス膜を成膜した時のセラミックス成膜ヒータの外観写真（成膜時）と、該セラミックス成膜ヒータを加熱した時の外観写真（加熱時）である。

[図8]実施例1のセラミックス成膜ヒータ上に成膜された $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ セラミックス膜からの熱放射光をFT-IR測定して得た放射率スペクトルを示す図である。

[図9]実施例2に係る、インコネル基板上に成膜された $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ セラミックス膜の断面を示すSEM像である。

[図10]図9のセラミックス膜の厚み方向中心近傍の拡大像である。

[図11]図10をさらに拡大した拡大像である。

[図12]図9のセラミックス膜の表面近傍の拡大像である。

[図13]図9のセラミックス膜の基板界面近傍の拡大像である。

[図14]熱光起電力発電装置の基本構成を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下では、本開示の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。各図面において、同一又は対応する要素には同一の符号が付されており、説明の明確化のため、必要に応じて重複説明は省略される。

[0020] 実施形態は、熱光起電力（TPV）発電装置の波長選択エミッタに用いられるセラミックス膜に関する。図1は、実施形態に係るTPV発電装置100の構成例を示す概略図である。図1に示すように、実施形態に係るTPV発電装置100は、エミッタ101Aと光電変換素子102とを備える。エミッタ101Aは、熱源からの熱を熱放射光（赤外線）に変換する。

[0021] 熱源は、例えば、燃料及び空気を混合して燃焼し、熱を発生する燃焼装置

であり、その機構や構造は限定されない。燃料としては、液体燃料やガスが用いられ得る。また、熱源は、空気に換えて、酸素等を供給できる構造であってもよい。エミッタ 101A の表面からは、変換後の赤外線が放射される。

[0022] 光電変換素子 102 は、エミッタ 101A から放射された赤外線を電力に変換する。光電変換素子 102 は、特定の波長帯の光に感度を有し、光電変換できる光の波長帯を有する。そのため、エミッタ 101A から放射される赤外線の波長帯は、光電変換素子 102 の感度が高い領域と一致することが望ましい。光電変換素子 102 には、シリコン半導体や化合物半導体等が用いられる。光電変換素子 102 によって発電された電力は、図示しない配線を介して集電される。

[0023] エミッタ 101A は、熱源の表面を被覆するように設けられる波長選択性熱放射体である。エミッタ 101A は、光電変換素子 102 の感度の高い特定の波長帯の光を選択的に放射する。光電変換素子 102 の感度の高い特定の波長帯の光を選択的に放射する材料でエミッタ 101A を構成すれば、TPV 発電装置 100 の発電効率を向上できる。

[0024] エミッタ 101A の材料として、例えば、図 2 に示されるセラミックス膜 20 が用いられる。図 2 は、実施形態に係るセラミックス膜 20 の構造の一例を示す図である。このセラミックス膜 20 は、基材（不図示）上に形成され、空孔を有する。ここでは、セラミックス膜 20 は、基材としての熱源上に形成される。

[0025] 図 2 に示すように、セラミックス膜 20 は、同一組成の膜中に、セラミックス膜 20 全体の平均密度よりも大きい複数の高密度領域 1 と、セラミックス膜 20 全体の平均密度よりも小さい複数の低密度領域 2 とを含む。換言すると、高密度領域 1 はその空孔率がセラミックス膜 20 全体の平均空孔率よりも小さく、低密度領域 2 はその空孔率がセラミックス膜 20 全体の平均空孔率よりも大きい。

[0026] なお、高密度領域 1 と低密度領域 2 とは、それぞれ複数含まれることが必

要であるが、分布の状態は制限されるものではなく、また、それぞれの領域の大きさも制限されない。セラミックス膜20を形成する粒子のサイズは一般に0.1 μm ～5 μm 程度である。高密度領域1、低密度領域2は粒子の集合体から成るため、各領域のサイズは数 μm 以上のサイズであることが望ましい。

[0027] また、セラミックス膜20の厚みは特に限定されるものではなく、例えば、30 μm 以上1 mm以下とすることができる。なお、各領域のサイズの上限は、セラミックス膜20の膜厚よりも小さくなる。

[0028] セラミックス膜20中に、空孔率が平均空孔率よりも大きい層（低密度領域2）が設けられることにより、加熱、冷却時に熱膨張、収縮があっても、低密度領域2が応力緩和層となり、セラミックス膜20の剥離や破壊の発生を抑制することができる。低密度領域2 応力緩和層として作用するために、低密度領域2の厚みは数 μm 以上あることが望ましい。ただし、低密度領域2のサイズが大きくなりすぎるとその部分の機械的強度が劣化してしまうので、そのサイズは20 μm 以下、好ましくは10 μm 以下であることが望ましい。

[0029] また、低密度領域2のセラミックスの粒径は、1 μm 以下であることが望ましい。その理由は、空孔率が大きい領域では一般的に機械的強度は小さくなるが、当該領域をセラミックスの粒径が1 μm 以下である表面エネルギーが大きい粒子で構成することにより、強度を保つことができるようになるからである。

[0030] セラミックス膜20の平均空孔率は、20%以上であることが望ましい。セラミックス膜20に照射された熱源からの熱放射光は空孔により散乱されるため、熱放射光がセラミック膜を透過する量が抑制される。その一方で、セラミックス膜20から放射される赤外線はピーク波長で十分な放射強度を有する。この結果、セラミックス膜20による波長選択熱放射が得られる。

[0031] また、セラミックス膜20の平均空孔率は、40%以下であることが望ましい。その理由は、セラミックス膜20の空孔率が大きくなると、波長選択

放射を生じるためのイオン濃度が低下し、赤外線のパーク波長の放射強度が低下すると考えられるからである。

[0032] また、セラミックの空孔率が40%以上では、空孔が連結されて直線的な空間が形成され、熱源からの熱放射光が透過される。これにより、エミッタ101Aの波長選択性が損なわれてしまう。さらに、セラミックの空孔率が40%以上では、機械的強度が小さくなり、TPV発電装置100のエミッタ101Aとしての使用に適さなくなる。したがって、熱源からの不要な熱放射光を抑制するとともに、所望のパーク波長の放射強度を得るために空孔率は20%以上40%以下が望ましい。

[0033] 図2に示すように、高密度領域1と低密度領域2とは層状に重なっていることが望ましい。図2に示す例では、一定の厚みの高密度領域1と低密度領域2とが交互に層状に重なっている。なお、各層の界面は平滑でなくてもよい。例えば、図3に示すように、高密度領域1と低密度領域2との界面が波型であってもよい。

[0034] また、図4に示すように、一方の領域の層中に他方の領域が含まれていてもよい。図4に示す例では、高密度領域1と低密度領域2とが層状に重なっており、高密度領域1の層中には断面が楕円状の複数のサイズが異なる低密度領域2が含まれ、低密度領域2の層中には断面が楕円状の複数のサイズが異なる高密度領域1が含まれている。

[0035] セラミックス膜20の組成は特に限定されるものではない。TPV発電装置100の光電変換素子102としての使用を目的としているため、セラミックス膜20は希土類元素を含む酸化物セラミックスからなることが望ましい。より好ましくは、セラミックス膜20の組成は、 $R_3Ga_5O_{12}$ 又は $R_3Al_5O_{12}$ （R：希土類元素）である。

[0036] 次に、図5、6を参照して、実施形態に係るセラミックス膜20の製造方法について説明する。セラミックス膜20の製造方法としては、特に限定されるものではないが、プラズマ援用エアロゾルデポジション法を用いた成膜方法が好適である。図5、6は、プラズマ援用エアロゾルデポジション装置

200による、実施形態に係るセラミックス膜の製造方法を説明する模式図である。

[0037] プラズマ援用エアロゾルデポジション法は、プラズマによるエネルギーの援用を行いながら、エアロゾルデポジション法（AD法）による成膜を行う方法である。ここで、「エアロゾル」とは、気体中に浮遊している固体や液体の微粒子のことをいう。「AD法」とは、原料粉末を含むエアロゾルを生成し、それをノズルから基材に向けて噴射することにより粉体を堆積させる成膜方法である。

[0038] 図5には、プラズマ援用エアロゾルデポジション装置200の構成の一部が示されている。図5に示すように、プラズマ援用エアロゾルデポジション装置200は、ノズル3、高周波（RF）コイル4を含む。成膜するセラミックス膜20と同じ組成のセラミックス粉末が収容された容器（不図示）にガスを吹き込むことで、セラミックス粉末エアロゾル5が生成される。セラミックス粉末エアロゾル5は、RFコイル4を備えたノズル3から噴射される。

[0039] RFコイル4は、プラズマ発生装置の一部である。セラミックス粉末エアロゾル5はRFコイル4中に導入されることでプラズマ化して、プラズマ部通過エアロゾル6となる。プラズマ部通過エアロゾル6は減圧されたチャンバ（不図示）内に設置された基材7に衝突し、室温で基材7上にセラミックス膜20が成膜される。

[0040] セラミックス粉末エアロゾル5及びプラズマ部通過エアロゾル6を搬送するガスは限定されないが、例えば、ArやHeを用いることができる。ノズル3は、その吐出口の形状が円形のもの等、任意の形状のものを使用することができる。ノズル3の吐出口の中心部が基材7上を走査するように、基材7を設置したステージ（不図示）を移動させることで、基材7全面にわたってセラミックス膜20が形成される。なお、基材7を固定して可動式のノズル3を用いてもよく、基材7及びノズル3の両方が可動式であってもよい。

[0041] セラミックス膜20の平均空孔率は、各種成膜パラメータ（ガス流量、チ

ャンバ圧力、プラズマパワー、ステージ移動速度等）で制御することができる。また、セラミックス膜20中の空孔率が小さい部分（高密度領域1）と大きい部分（低密度領域2）は、例えば、成膜中に上記成膜パラメータを変化させることによって得られる。

[0042] また、基材7を設置したステージを移動させ、ノズル3の吐出口の中心部で基材7上を走査することにより、高密度領域1及び低密度領域2を形成することも可能である。図6には、基材7上のノズル中心部軌跡8が示されている。図6に示す例では、ステージが移動することで、ノズル3が基材7の左上から+X方向に向かって進んだ後に、基材7の右端で所定のステップだけ-Y方向に移動して折返し、-X方向に向かって進む。これを繰り返すことで、図6に示すノズル中心部軌跡8が得られる。

[0043] ノズル3から噴射されたプラズマ部通過エアロゾル6は通常直径10mm以上のサイズであるが、プラズマ部通過エアロゾル6中のプラズマ強度及び粒子濃度は空間分布を有する。そのため、基材7に最初に付着するセラミックス膜20は密度が大きい部分と小さい部分を有する。

[0044] このように密度が大きい部分と小さい部分がある状態で、プラズマ部通過エアロゾル6が移動して順次堆積するため、セラミックス膜20の厚み方向においても密度が大きい部分と小さい部分が生じる。さらに、図6のノズル中心部軌跡8で示されるように、成膜時には、基材7を移動させることでノズル3が-Y方向にステップ移動する。この-Y方向へのステップ移動の距離は、基材7に噴射されるプラズマ部通過エアロゾル6のサイズよりも十分に小さい。このため、さらに空孔率の大きい部分と小さい部分の分布を生じさせることが可能となる。

[0045] このように、実施形態によれば、プラズマ援用エアロゾルデポジション法を用いた成膜方法により容易に同一組成のセラミックス膜20中に、平均空孔率に対して空孔率が小さい領域（高密度領域1）と小さい領域（低密度領域2）を容易に形成することができる。

[0046] 以下、TPV発電装置100のエミッタ101Aの具体的な実施例について

て説明する。

(実施例1)

実施例1では、 Er_2O_3 粉末試薬と Ga_2O_3 粉末試薬の固相反応により合成し、ボールミルにより粉砕した $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 粉末を原料としてプラズマ援用エアロゾルデポジション法により成膜した。原料粉末の平均粒径は $0.7\mu\text{m}$ である。成膜条件は、 Ar ガスを流量 $20\text{L}/\text{min}$ 、プラズマ出力 2kW 、チャンバ圧力 105Pa 、 X 方向ステージ移動速度 $10\text{mm}/\text{sec}$ 、 Y 方向ステージ移動ステップ 1mm とした。

[0047] ステージ移動を繰り返して、厚み $40\mu\text{m}$ 及び厚み $160\mu\text{m}$ の $\text{Er}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (ErGG) セラミックス膜を得た。図7に、窒化珪素ヒータ上に厚み $40\mu\text{m}$ の ErGG セラミックス膜を成膜した時のセラミックス成膜ヒータの外観写真(成膜時)と、該セラミックス成膜ヒータを約 1000°C に加熱した時の外観写真(加熱時)を示す。

[0048] 加熱後においても ErGG セラミックス膜には、クラックや剥離の発生はなかった。また、厚み $160\mu\text{m}$ の ErGG セラミックス膜についても同様に窒化珪素ヒータ上に成膜し、加熱した時の外観を観察したが、外観に違いはほとんど認められなかった。

[0049] 図8に、実施例1の窒化珪素ヒータ上に成膜された ErGG セラミックス膜からの熱放射光をFT-IR測定して得た放射率スペクトルを示す。図8は、窒化珪素ヒータにより ErGG セラミックス膜の表面温度を約 1000°C に加熱して測定した放射率スペクトルを示す。図8に示すように、厚み $40\mu\text{m}$ 、厚み $160\mu\text{m}$ いずれの ErGG セラミックス膜においても波長選択性熱放射が確認できる。

[0050] ErGG セラミックス膜は、 GaSb 光電変換素子に対応したエミッタとして選定される。 GaSb のバンドギャップ波長は $1.7\mu\text{m}$ であるが、製造した ErGG セラミックス膜は、その波長に適合した波長選択性を示している。なお、厚み $160\mu\text{m}$ の ErGG セラミックス膜の方が、厚み $40\mu\text{m}$ のものより高い波長選択性を示している。

[0051] (実施例 2)

実施例 1 と同様の成膜条件で、基材としてのインコネル合金基板上に E r G G セラミックス膜を成膜し、イオンポリッシングによる断面加工をした後、S E M 観察した結果を図 9 から図 1 1 に示す。図 9 は低倍率の S E M 像である。図 9 中には、インコネル合金基板 1 1 とコントラストが明るい部分である高密度領域 1 とコントラストが暗い部分である低密度領域 2 が存在することがわかる。

[0052] 図 1 0 は図 9 のセラミックス膜の厚み方向中心近傍の拡大像である。図 1 0 から、高密度領域 1 と低密度領域 2 が層を成していることがわかる。それぞれの層の厚みは、概ね $4\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 程度となっている。

[0053] 図 1 1 は、図 1 0 をさらに拡大した拡大像である。低密度領域 2 は粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子からなっており、高密度領域 1 は粒子の焼結が進み、粒径が $1\ \mu\text{m}$ を超えた粒子からなっていることがわかる。これらの構造はプラズマ援用エアロゾルデポジション装置 2 0 0 を用い、基板をノズル 3 に対して相対的に移動させながら成膜することにより得られたと考えられる。また、図 1 1 の S E M 像の画像解析により空孔率を計算したところ、空孔率は 4 0 % であった。

[0054] 図 1 2 は図 9 のセラミックス膜の表面近傍の拡大像である。また、図 1 3 は図 9 のセラミックス膜の基板界面近傍の拡大像である。これらの S E M 像の画像解析により計算された空孔率はそれぞれ空孔率が 3 8 %、3 3 % であった。

[0055] 以上説明したように、実施形態に係る高密度領域 1 と低密度領域 2 とを含むセラミックス膜 2 0 は、T P V 発電装置 1 0 0 のエミッタ 1 0 1 A に適した波長選択性熱放射を有すると共に、耐熱性に優れることが確認できた。また、S E M 観察により、実施形態の高密度領域 1 と低密度領域 2 とを有するセラミックス膜 2 0 は、プラズマ援用エアロゾルデポジション法により得られることも確認できた。実施形態のセラミックス膜 2 0 が高耐熱を示すのは、膜中に低密度領域 2 を有することに起因すると考察できる。

- [0056] このように、実施形態によれば、加熱と冷却のサイクルを加えても基材からの剥離や破壊のないセラミックス膜からなる波長選択性に優れるTPV発電用のエミッタを提供できる。また、上記セラミックス膜からなるエミッタを製造する方法を提供できる。
- [0057] なお、本発明は上記実施形態に限られたものではなく、趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。
- [0058] 以上、実施の形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記によって限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、発明のScope内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。
- [0059] この出願は、2022年4月22日に提出された日本出願特願2022-070623を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0060]
- 1 高密度領域
 - 2 低密度領域
 - 3 ノズル
 - 4 RFコイル
 - 5 セラミックス粉末エアロゾル
 - 6 プラズマ部通過エアロゾル
 - 7 基材
 - 8 ノズル中心部軌跡
 - 9 粒子
 - 10 空孔
 - 20 セラミックス膜
 - 100 TPV発電装置
 - 101 エミッタ
 - 101A エミッタ
 - 102 光電変換素子

200 プラズマ援用エアロゾルデポジション装置

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に形成された空孔を有するセラミックス膜であって、
該セラミックス膜全体の平均密度よりも大きい複数の高密度領域と、
、
該セラミックス膜全体の平均密度よりも小さい複数の低密度領域と、
、
を含む、
セラミックス膜。
- [請求項2] 前記高密度領域と前記低密度領域とは層状に重なっている、
請求項1に記載のセラミックス膜。
- [請求項3] 前記セラミックス膜は、希土類元素を含む酸化物セラミックスからなる、
請求項1又は2に記載のセラミックス膜。
- [請求項4] 前記セラミックス膜に組成は、 $R_3Ga_5O_{12}$ 又は $R_3Al_5O_{12}$ （
R：希土類元素）である、
請求項3に記載のセラミックス膜。
- [請求項5] 前記低密度領域のセラミックス粒子の粒径が $1\mu m$ 以下である、
請求項1又は2に記載のセラミックス膜。
- [請求項6] プラズマ援用エアロゾルデポジション法により、請求項1又は2に
記載のセラミックス膜を基材上に形成する、
セラミックス膜の製造方法。
- [請求項7] 原料粉末を含むエアロゾルを噴出するノズルに対して、前記基材を
相対的に移動させて、前記セラミックス膜を前記基材上に形成する、
請求項6に記載のセラミックス膜の製造方法。
- [請求項8] 熱源からの熱を赤外線に変換する、前記熱源上に形成された請求項
1又は2に記載のセラミックス膜からなる、
エミッタ。
- [請求項9] 熱源からの熱を赤外線に変換するエミッタと、

前記エミッタから放射された前記赤外線を電力に変換する光電変換セルと、を備え、

前記エミッタは、前記熱源上に形成された請求項 1 又は 2 に記載のセラミックス膜からなる、

熱光起電力発電装置。

[図1]

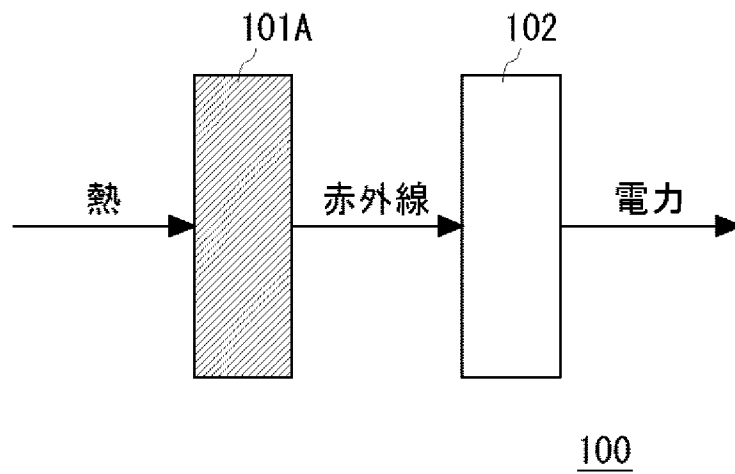


Fig. 1

[図2]

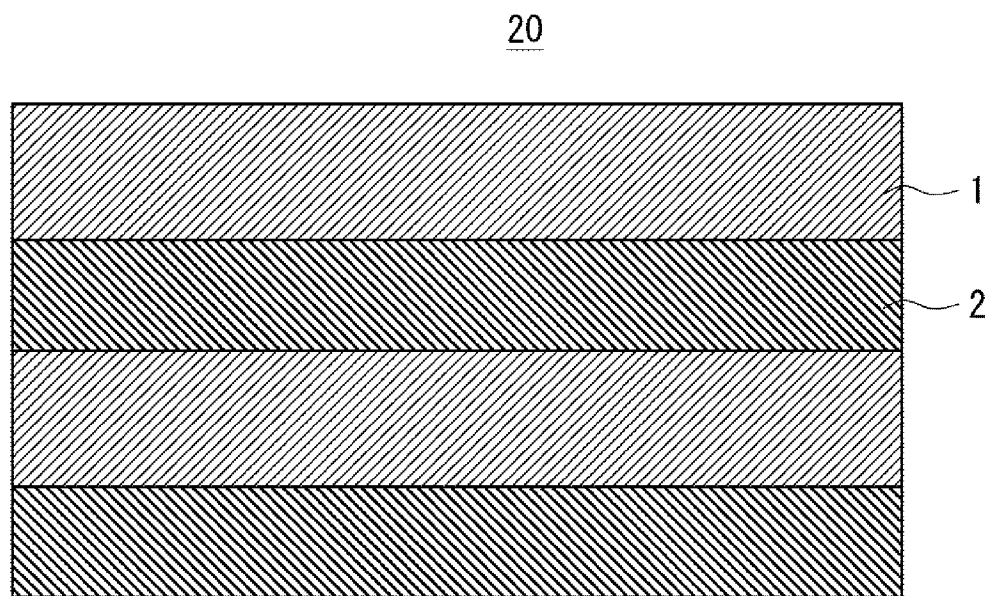


Fig. 2

[図3]

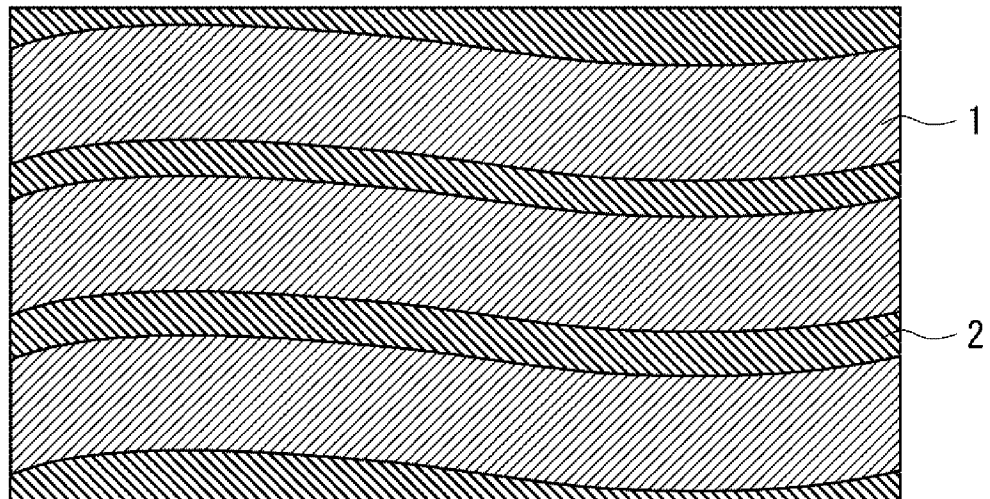
20

Fig. 3

[図4]

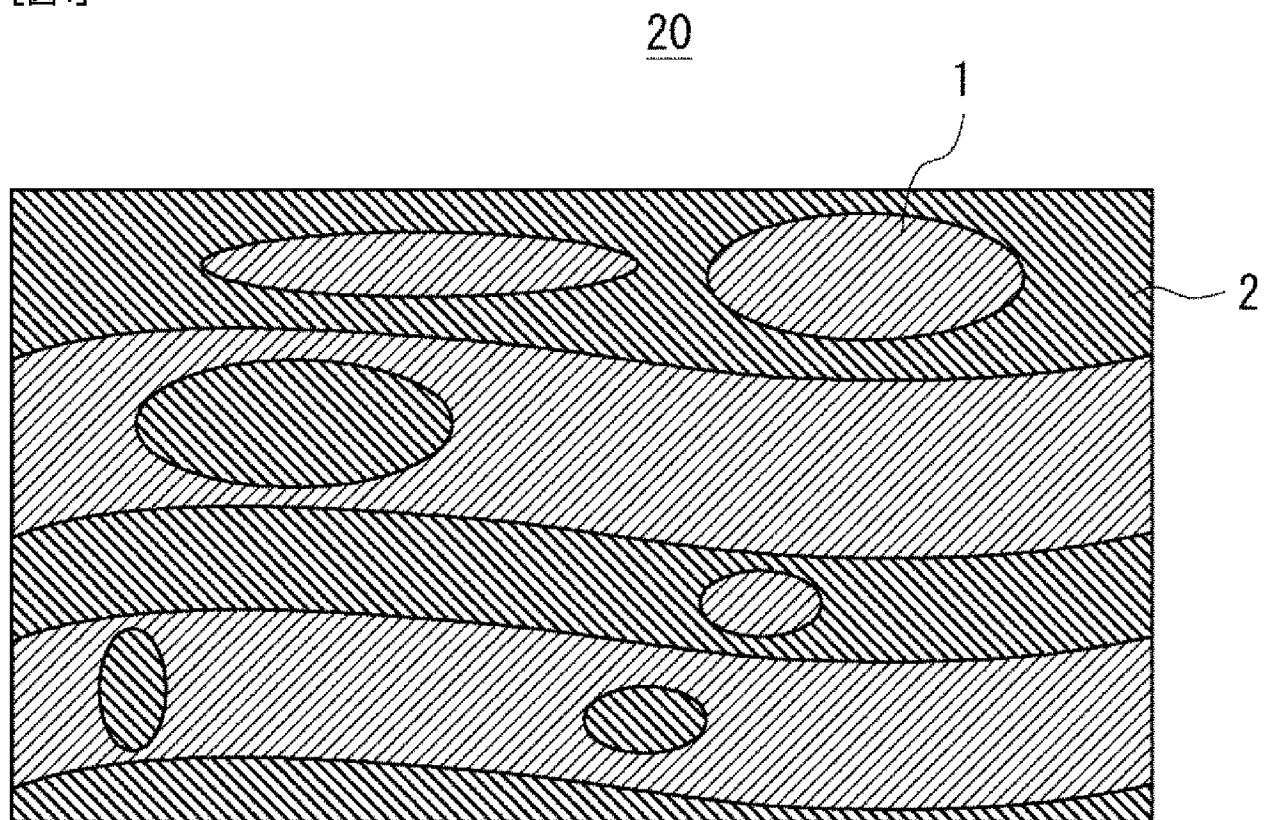


Fig. 4

[図5]

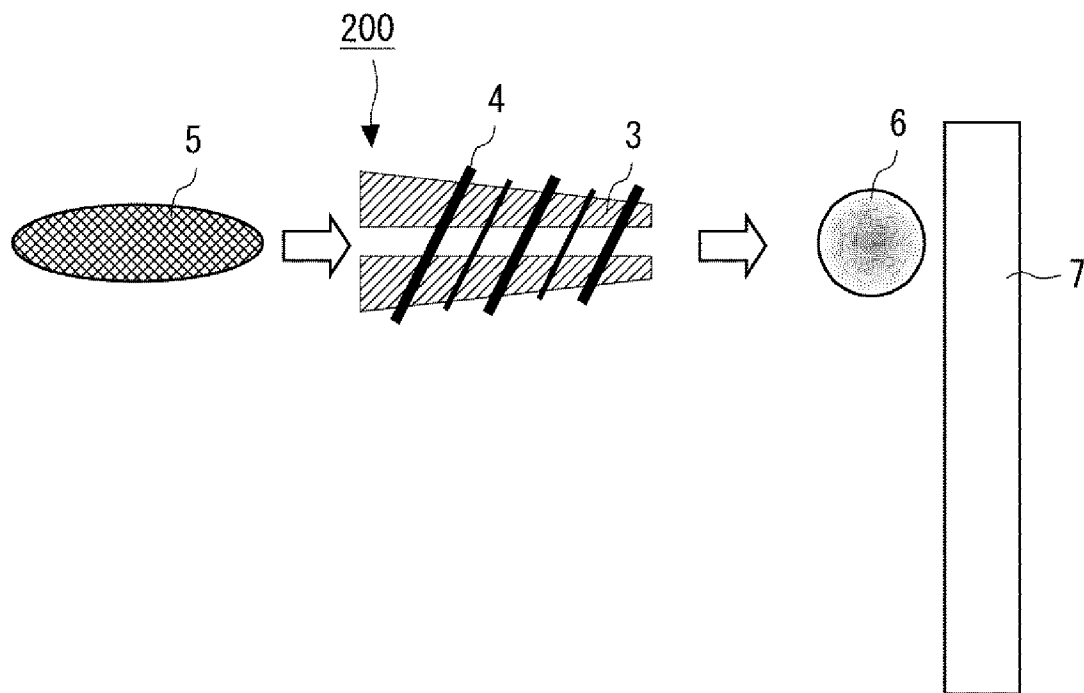


Fig. 5

[図6]

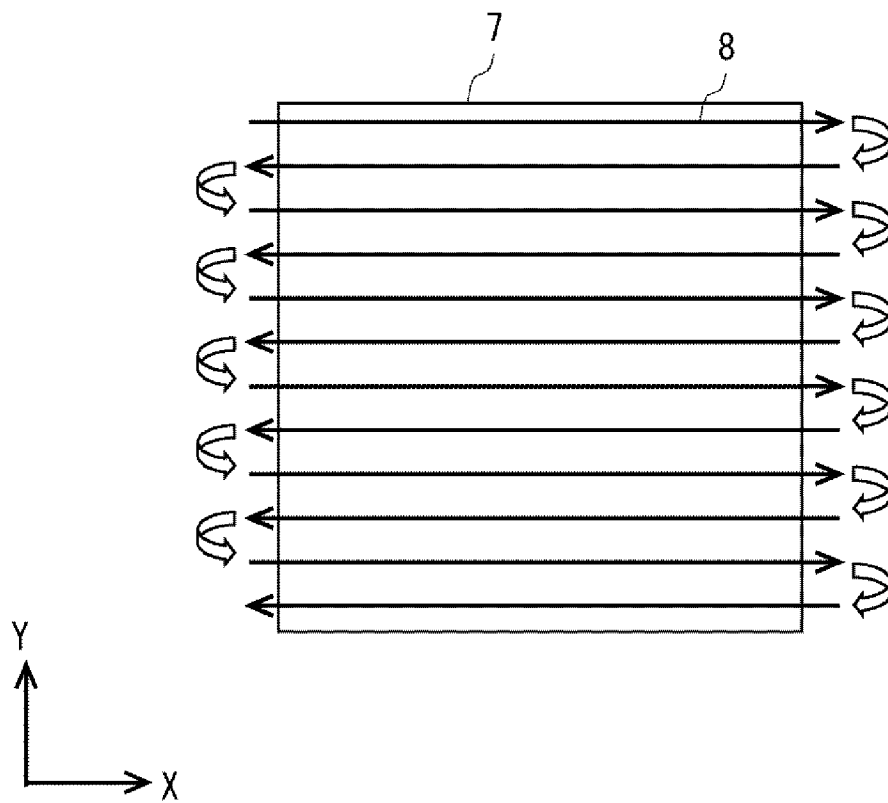


Fig. 6

[図7]

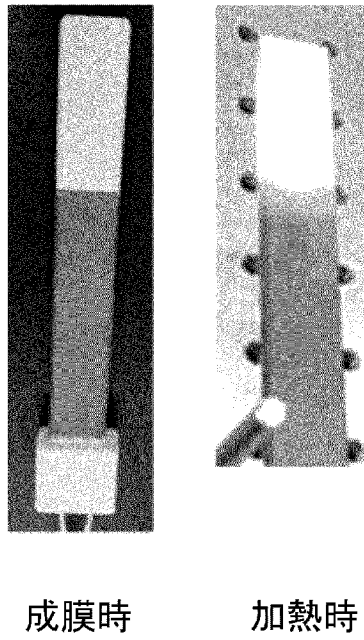


Fig. 7

[図8]

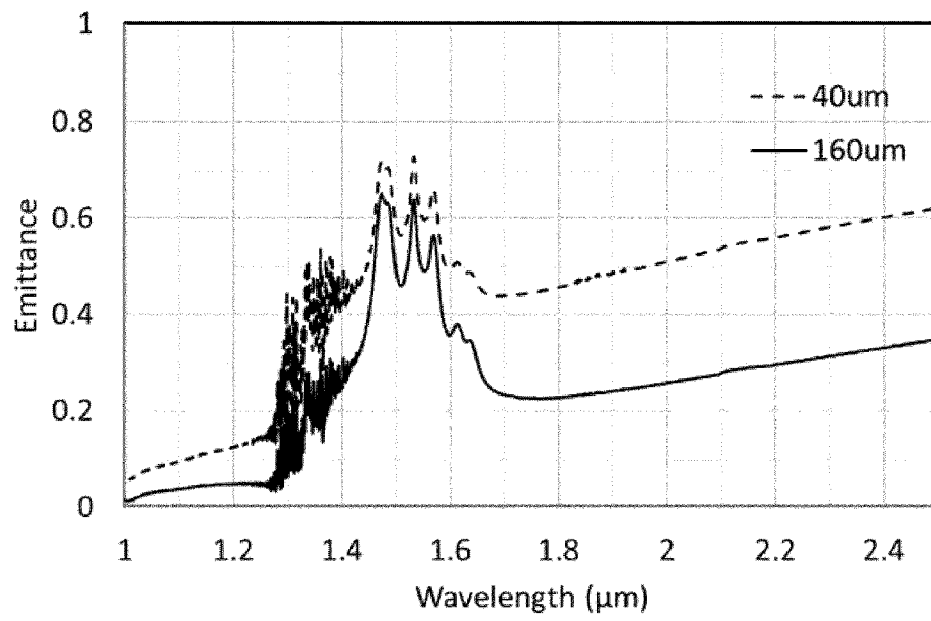


Fig. 8

[図9]

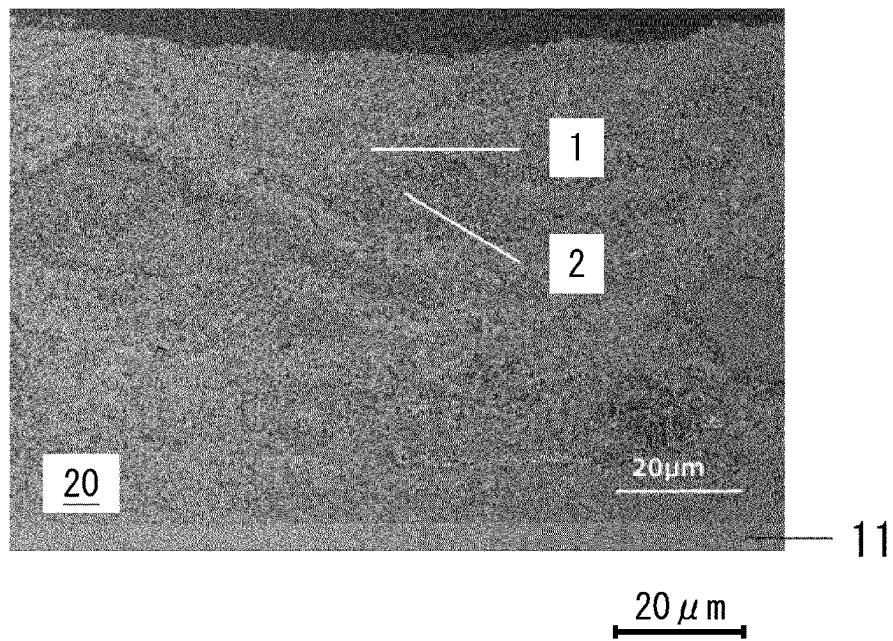


Fig. 9

[図10]

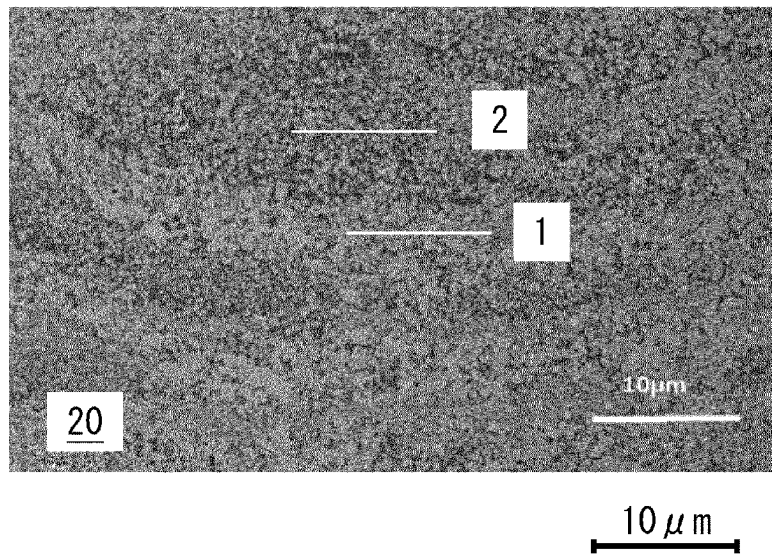


Fig. 10

[図11]

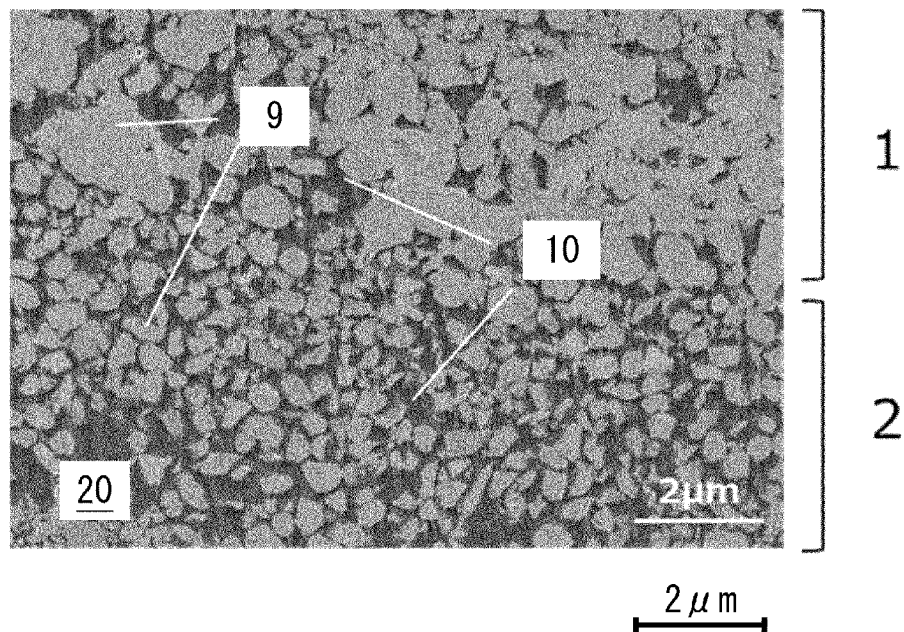


Fig. 11

[図12]

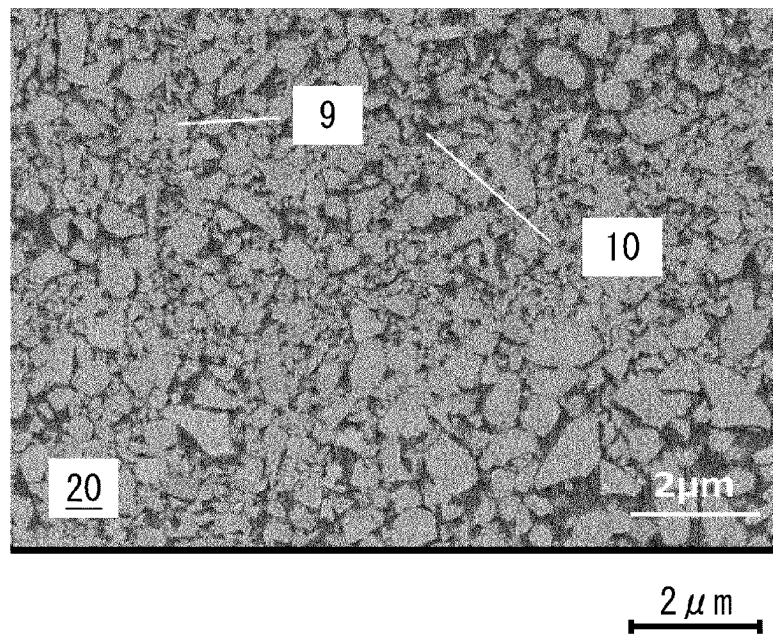


Fig. 12

[図13]

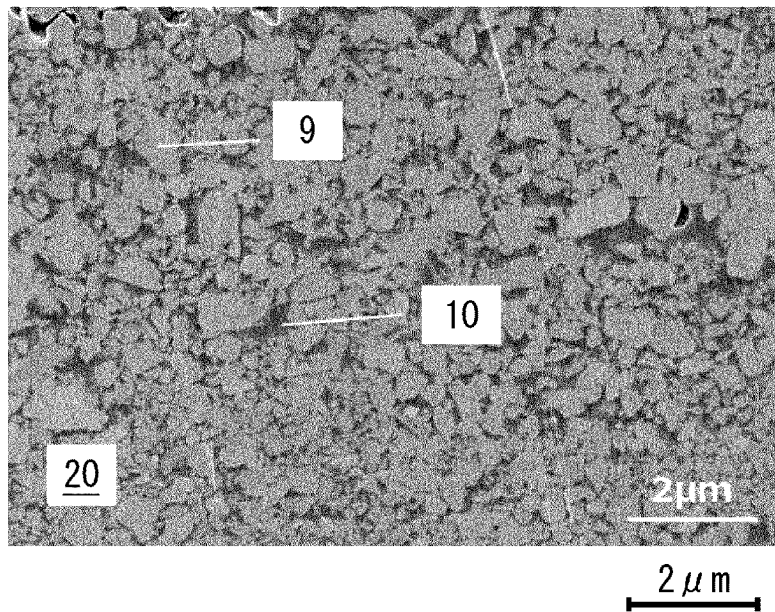


Fig. 13

[図14]

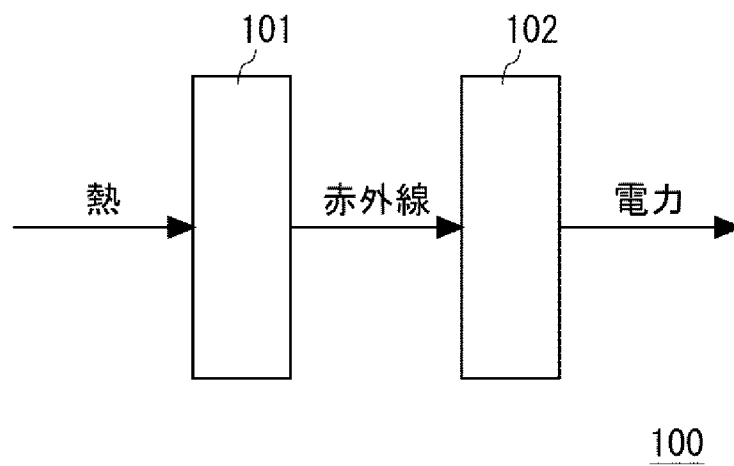


Fig. 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H02S 10/30**(2014.01)i; **C23C 24/04**(2006.01)i; **C23C 24/08**(2006.01)i

FI: H02S10/30; C23C24/04; C23C24/08 C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H02S10/30; C23C24/04; C23C24/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-90463 A (NEC CORPORATION) 14 June 2018 (2018-06-14) paragraphs [0018]-[0075], fig. 1-7	1-5, 8-9
Y		6-7
Y	CN 109295451 A (HARBIN INSTITUTE TECHNOLOGY) 01 February 2019 (2019-02-01) paragraphs [0021]-[0039], fig. 1-3	6-7
X	JP 11-264059 A (UNITED TECHNOL. CORPORATION) 28 September 1999 (1999-09-28) paragraphs [0027]-[0034], fig. 1-4	1-3
X	JP 2020-57522 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0017]-[0023], fig. 3	1, 3, 5
A	JP 2014-512160 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIESALTERNATIVES) 19 May 2014 (2014-05-19)	1-9
A	WO 2016/042749 A1 (NEC CORPORATION) 24 March 2016 (2016-03-24)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2023

Date of mailing of the international search report

04 July 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/015991

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-90463	A	14 June 2018	(Family: none)	
CN	109295451	A	01 February 2019	(Family: none)	
JP	11-264059	A	28 September 1999	US 6057047 A	
				column 4, line 55 to column 6, line 18, fig. 1-4	
				EP 916635 A2	
				KR 10-0631447 B1	
JP	2020-57522	A	09 April 2020	(Family: none)	
JP	2014-512160	A	19 May 2014	US 2014/0166085 A1	
				WO 2012/136800 A1	
				KR 10-2014-0017625 A	
WO	2016/042749	A1	24 March 2016	US 2017/0253797 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H02S 10/30(2014.01)i; C23C 24/04(2006.01)i; C23C 24/08(2006.01)i FI: H02S10/30; C23C24/04; C23C24/08 C		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H02S10/30; C23C24/04; C23C24/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-90463 A（日本電気株式会社）14.06.2018（2018-06-14） [0018] - [0075]、図1-7	1-5, 8-9
Y		6-7
Y	CN 109295451 A（HARBIN INST TECHNOLOGY）01.02.2019（2019-02-01） [0021] - [0039]、図1-3	6-7
X	JP 11-264059 A（ユナイテッド テクノロジーズ コーポレーション）28.09.1999 （1999-09-28） [0027] - [0034]、図1-4	1-3
X	JP 2020-57522 A（トヨタ自動車株式会社）09.04.2020（2020-04-09） [0017] - [0023]、図3	1, 3, 5
A	JP 2014-512160 A（コミッサリア ア レネルジー アトミック エ オ ゼネルジ ザル タナテイヴ）19.05.2014（2014-05-19）	1-9
A	W0 2016/042749 A1（日本電気株式会社）24.03.2016（2016-03-24）	1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.06.2023		国際調査報告の発送日 04.07.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐竹 政彦 2K 2911 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/015991

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-90463	A	14.06.2018	(ファミリーなし)	
CN	109295451	A	01.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	11-264059	A	28.09.1999	US 6057047 A	
				第4欄第55行～第6欄第18行、図1-4	
				EP 916635 A2	
				KR 10-0631447 B1	
JP	2020-57522	A	09.04.2020	(ファミリーなし)	
JP	2014-512160	A	19.05.2014	US 2014/0166085 A1	
				WO 2012/136800 A1	
				KR 10-2014-0017625 A	
WO	2016/042749	A1	24.03.2016	US 2017/0253797 A1	