

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6059952号
(P6059952)

(45) 発行日 平成29年1月11日(2017.1.11)

(24) 登録日 平成28年12月16日(2016.12.16)

(51) Int.Cl.

F 2 4 J 2/48 (2006.01)

F I

F 2 4 J 2/48

H

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-237295 (P2012-237295)	(73) 特許権者	000003218
(22) 出願日	平成24年10月26日(2012.10.26)		株式会社豊田自動織機
(65) 公開番号	特開2014-85099 (P2014-85099A)		愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(43) 公開日	平成26年5月12日(2014.5.12)	(73) 特許権者	000173522
審査請求日	平成27年4月14日(2015.4.14)		一般財団法人ファインセラミックスセンタ ー
			愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱変換部材及び熱変換積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

太陽光を吸収して熱に変換する熱変換部材であって、少なくとも1種の半導体と少なくとも1種の金属材料とのコンポジット材を含み、前記半導体中に前記金属材料が内包されて分散されており、

前記金属材料が粒子形態である、

前記熱変換部材。

【請求項 2】

前記金属材料が、A g 材料、M o 材料、及びC u 材料のいずれかである、請求項 1 に記載の熱変換部材。

【請求項 3】

前記半導体がF e S i _X (X = 0.5 ~ 4) を含む、請求項 1 又は 2 に記載の熱変換部材。

【請求項 4】

前記F e S i _XのXが2である、請求項 3 に記載の熱変換部材。

【請求項 5】

膜状である、請求項 1 から 4 のいずれか1項に記載の熱変換部材。

【請求項 6】

前記膜状が1 n m から 1 0 μ m の厚さである、請求項 5 に記載の熱変換部材。

【請求項 7】

少なくとも、請求項 5 又は 6 に記載の熱変換部材を含む少なくとも1つの層と、金属層

とが積層されてなる、熱変換積層体。

【請求項 8】

少なくとも、金属層と、請求項 5 又は 6 に記載の熱変換部材を含む少なくとも 1 つの層と、透明誘電体層とが、この順序で積層されてなる、熱変換積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱変換部材及び熱変換積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽光を熱に変換して、その熱を利用して発電を行う太陽光発電システムが知られている。このようなシステムでは、集光部で太陽光を集光し、そして集光した太陽光によって、容器又は流路内の熱媒体（オイル、溶解塩、熔融ナトリウム等）を加熱することが知られている。そして、容器又は流路の表面に被覆物、薄膜等を提供し、それによって集光した太陽光による熱媒体の加熱を促進することが検討されている。

【0003】

例えば、非特許文献 1 では、容器又は流路の表面に被覆物を提供し、この被覆物によって、集光した太陽光の吸収を促進し、かつ、容器又は流路から外部への熱輻射による放熱を抑制することが検討されている。また、例えば、特許文献 1 には、内部が真空であって、外部から太陽光が入射する第 1 のガラス管と、この第 1 のガラス管の内側に設けられ表面に選択吸収膜を具備する第 2 のガラス管又は金属管とを有し、前記選択吸収膜が前記第 2 のガラス管又は金属管に接する金属膜とこの金属膜上に被着される誘電体薄膜とで構成される太陽コレクターの製造方法において、前記金属膜がニッケル、コバルト、銀又は銅のうちから選ばれた一種類の無電解メッキ法により形成され、前記誘電体薄膜が二酸化チタン、五酸化タンタル、又は五酸化ニオブのうちから選ばれた一種類あるいはそれらの混合物の溶液からの塗布法により塗膜した後、酸化性雰囲気中で 500 以上の熱処理を施すことにより形成されることを特徴とする太陽熱コレクターの製造方法が提案されている。さらに、特許文献 2 には、太陽光吸収率が大きくかつ赤外線をよく透過する顔料と、ポリメチルペンテンと、このポリメチルペンテンを溶解する溶剤とを含む太陽熱コレクタの集熱面用塗料組成物が提案され、特許文献 3 には、太陽光エネルギーを利用する太陽熱集熱装置であって、前記太陽光の少なくとも一部を吸収して異なる波長の光に変換する波長変換部と、前記波長変換部から発せられる光を吸収して発熱する蓄熱部とを備える、太陽熱集熱装置が提案されている。さらにまた、特許文献 4 には、太陽光吸収特性及び低放射率を有する太陽光選択的吸収コーティングであって、金属、誘電体またはセラミック材料の支持体（1）と、この支持体（1）上に堆積された中～遠赤外線高反射性の少なくとも 1 つの金属層（2）と、この金属反射層（2）上に堆積された、交互になった誘電体層（5）及び金属層（6）から構成される多層吸収構造体（3）と、この多層吸収構造体（3）上に堆積された少なくとも 1 つの反射防止誘電体層（4）とから構成され、多層吸収構造体（3）の誘電体層（5）が互いに同じまたは異なる厚さ及び／または組成になり得て、多層吸収構造体（3）の金属層（6）が互いに同じまたは異なる厚さ及び／または組成を有し得て、多層吸収構造体（3）の金属層（6）及び誘電体層（5）のそれぞれの厚さが 10 nm 未満、好ましくは 1 nm 未満であり、多層吸収構造体（3）の総厚が 5 ～ 1000 nm であり、太陽光選択的吸収コーティングの誘電体質の層が、誘電体層が堆積されるチャンバまたはチャンバの一部に不活性ガス及び反応ガスを含んだ反応性スパッタリングによって堆積され、太陽光選択的吸収コーティングの金属層が、金属シートが堆積されるチャンバまたはチャンバの一部に不活性ガスだけを導入して DC スパッタリングによって堆積されることから他に類をみない太陽光選択的吸収コーティングが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開昭 59 - 056661 号公報
 【特許文献 2】特開昭 58 - 001760 号公報
 【特許文献 3】特開 2010 - 002077 号公報
 【特許文献 4】特表 2012 - 506021 号公報
 【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】July 2002, NREL / TP - 520 - 31267, "Review of Mid - to High - Temperature Solar Selective Absorber Materials", C.E. Kennedy

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、集光した太陽光による熱媒体の加熱を促進して、更に効率的に、光を熱に変換することが望まれているのが現状である。

【0007】

本発明は、光を熱に効率的に変換することができる熱変換部材を提供することを目的とする。さらに、本発明は、光を熱に効率的に変換することができる熱変換部材を含む熱変換積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

上記目的を達成するための手段は、以下の第(1)項～第(8)項である。

(1) 少なくとも 1 種の半導体と少なくとも 1 種の金属材料とのコンポジット材を含む、熱変換部材。

(2) その金属材料が粒子形態である、第(1)項に記載の熱変換部材。

(3) 前記半導体が FeSi_x ($x = 0.5 \sim 4$) を含む、第(1)項又は第(2)項に記載の熱変換部材。

(4) その FeSi_x の x が 2 である、第(3)項に記載の熱変換部材。

(5) 膜状である、第(1)項から第(4)項のいずれか 1 項に記載の熱変換部材。

(6) その膜状が 1 nm から 10 μm の厚さである、第(5)項に記載の熱変換部材。

(7) 少なくとも、第(5)項又は第(6)項に記載の熱変換部材を含む少なくとも 1 つの層と、金属層とが積層されてなる、熱変換積層体。

30

(8) 少なくとも、金属層と、第(5)項又は第(6)項に記載の熱変換部材を含む少なくとも 1 つの層と、透明誘電体層とが、この順序で積層されてなる、熱変換積層体。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、光を熱に効率的に変換することができる熱変換部材が提供される。さらに、本発明によれば、光を熱に効率的に変換することができる熱変換部材を含む熱変換積層体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

40

【図 1】図 1 は、本発明の熱変換積層体の 1 つの実施態様である、熱変換積層体 1 を示す断面模式図である。

【図 2】図 2 は、 Ag - FeSi_2 メタセミ単層膜の吸収特性の結果を示す図である。

【図 3】図 3 は、 Mo - FeSi_2 メタセミ単層膜の吸収特性の結果を示す図である。

【図 4】図 4 は、 Cu - FeSi_2 メタセミ単層膜の吸収特性の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(1) 熱変換部材

本発明による熱変換部材は、少なくとも 1 種の半導体と少なくとも 1 種の金属材料とのコンポジット材を含むことを特徴とする、熱変換部材である。本発明による熱変換部材は

50

、少なくとも１種の金属材料の含有量（添加率）を調節することによって太陽光の吸収特性を変化させることが可能であるので、光学選択性を向上させて光を熱に効率的に変換することができる。ここで、光学選択性とは、ある波長又はある波長域で反射率等の光学特性が劇的に変化することをいう。

【００１２】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材（複合材とも言う。）の少なくとも１種の半導体は、１種の半導体でもよいし、２種以上の半導体の混合物でもよい。

【００１３】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材の半導体は、特に限定されることなく、例えば、 FeSi_x （ $x=0.5\sim 4$ ）等が挙げられる。

10

【００１４】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材の少なくとも１種の金属材料は、１種の金属材料でもよいし、２種以上の金属材料の混合物でもよい。

【００１５】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材の金属材料は、特に限定されることなく、例えば、 Ag 材料、 Mo 材料、 Cu 材料等が挙げられる。

【００１６】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材の少なくとも１種の金属材料は、任意の形態でよいが、粒子形態であることが好ましい。少なくとも１種の金属材料が粒子形態であれば、金属粒子でもよいし、金属微粒子でもよい。金属材料の粒子形態の粒子径は、 $1\sim 100\text{nm}$ であることが好ましい。

20

【００１７】

本発明による熱変換部材に含まれるコンポジット材の少なくとも１種の半導体は、 FeSi_x （ $x=0.5\sim 4$ ）を含むことが好ましく、 FeSi_2 を含むことがより好ましい。

【００１８】

本発明による熱変換部材は、任意の形態でよく、例えば膜状、筒状、板状等の形態が挙げられるが、膜状であることが好ましい。本発明による熱変換部材の膜状の厚みは本発明の効果を奏すれば任意の厚みでよいが、本発明による熱変換部材の膜状が $1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ の厚さであることが好ましく、 $5\sim 100\text{nm}$ の厚さであることがより好ましい。

【００１９】

本発明による熱変換部材に含まれる少なくとも１種の金属材料の含有率は任意でよいが、例えば、 $1\sim 50\text{vol}\%$ が挙げられる。

30

【００２０】

本発明による熱変換部材には、少なくとも１種の半導体と少なくとも１種の金属材料とのコンポジット材以外の任意の材料を含んでもよい。例えば SiO_2 等の透明誘電体を粒子状または微粒子状に混合させてもよい。

【００２１】

本発明による熱変換部材は、公知である任意の製造方法で得ることができる。例えば、物理気相堆積（ PVD ）、スパッタリング等によって、本発明による熱変換部材は製造され得る。

40

【００２２】

（２）熱変換積層体

本発明による熱変換積層体は、本発明による膜状の熱変換部材を含む少なくとも１つの層と、金属層とが積層されてなることを特徴とし、金属層と、本発明による膜状の熱変換部材を含む少なくとも１つの層とが、この順序で積層されてもよいし、その順序とは逆の順序で積層されてもよい。

【００２３】

また、本発明による熱変換積層体は、少なくとも、金属層と、本発明による膜状の熱変換部材を含む少なくとも１つの層と、透明誘電体層とが、この順序で積層されてなることを特徴とする。

50

【0024】

本発明による熱変換積層体の、本発明による膜状の熱変換部材を含む少なくとも1つの層は、光吸収層として構成されてよく、少なくとも1種の金属材料の含有量を調節することによって太陽光の吸収特性を変化させることが可能であるので、光学選択性を向上させて光を熱に効率的に変換することができる。本発明による熱変換積層体の膜状の熱変換部材を含む少なくとも1つの層の厚みは、本発明の効果を奏すれば任意の厚さでよいが、5～100nmの厚さであることが好ましい。本発明による熱変換積層体の膜状の熱変換部材を含む層は、1層でもよいし、複数層でもよい。本発明による熱変換積層体の膜状の熱変換部材を含む少なくとも1つの層には、膜状の熱変換部材以外の任意の材料を含んでもよい。

10

【0025】

本発明による熱変換積層体の金属層は、赤外線反射層として構成されてよい。本発明による熱変換積層体の金属層は、特に限定されることはないが、例えば、モリブデン(Mo)層、タングステン(W)層、銀(Ag)層、金(Au)層、銅(Cu)層等が挙げられるが、モリブデン(Mo)層が好ましい。本発明による熱変換積層体の金属層の厚さは本発明の効果を奏すれば任意の厚さでよいが、少なくとも100nm以上の厚さであることが好ましい。

【0026】

本発明による熱変換積層体の透明誘電体層は、反射防止層として構成されてよい。本発明による熱変換積層体の透明誘電体層は、特に限定されることはないが、例えば、SiO₂層、Al₂O₃層、AlN層等が挙げられるが、SiO₂層であることが好ましい。本発明による熱変換積層体の透明誘電体層の厚さは本発明の効果を奏すれば任意の厚さでよいが、10nm～500nmの厚さであることが好ましい。

20

【0027】

本発明による熱変換積層体は、光吸収層として本発明の熱変換部材以外の吸収層を含んでもよい。

【0028】

本発明による熱変換積層体は、公知である任意の製造方法で得ることができる。例えば、物理気相堆積(PVD)、スパッタリング等によって、本発明による熱変換積層体は製造され得る。

30

【0029】

以下、図1を参照しながら、本発明による熱変換積層体について更に詳細に説明をする。なお、本発明による熱変換積層体は、本発明の目的及び主旨を逸脱しない範囲内で、図1の本発明の実施の形態に限定されるものではない。

【0030】

図1は、本発明の実施の形態に係る熱変換積層体の1つの態様である、熱変換積層体1を示す図である。本発明の実施の形態に係る熱変換積層体1は、透明誘電体層11、熱変換部材を含む層(光吸収層)12及び金属層13から構成される。そして、熱変換部材を含む層(光吸収層)12は、金属微粒子121と半導体122とから構成される。図1に示すように、金属微粒子121は、半導体122中に内包されて分散される。

40

【実施例】

【0031】

以下、本発明をより具体的に説明するための実施例を提供する。なお、本発明は、その目的及び主旨を逸脱しない範囲で以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】

《熱変換部材の吸収特性評価》

熱変換部材の吸収特性評価を、実施例1～3及び比較例1を用いて実施した。

【0033】

(実施例1)

本発明による熱変換部材の吸収特性評価を、Ag-FeSi₂メタセミ単層膜を用いて

50

実施をした。メタセミは、「Metal(金属) + Semiconductor(半導体) = Meta Semi(メタセミ)」の意味である。

【0034】

[Ag - FeSi₂メタセミ単層膜の作製方法]

室温状態の石英基板に、FeSi₂とAg(銀)とを同時にスパッタリングすることによって成膜した。成膜後、真空炉中で温度800以下で1時間アニールした。Ag(銀)の添加率別に2種類(4.0vol%、8.6vol%)のAg - FeSi₂メタセミの試料を作製した。

【0035】

得られた試料を分光エリプソメータによる測定データ、並びに分光光度計で測定した反射率特性及び透過率特性から、Ag - FeSi₂メタセミの光学定数(屈折率n、消衰係数k)を算出した。

10

【0036】

算出された、Ag - FeSi₂メタセミの光学定数(n, k)を基にして、多層膜近似を用いて、Ag - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収率(膜厚30nm相当)を計算した。Ag - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収特性の結果を図2に示す。

【0037】

(実施例2)

本発明による熱変換部材の吸収特性評価を、Mo - FeSi₂メタセミ単層膜を用いて実施をした。

20

【0038】

[Mo - FeSi₂メタセミ単層膜の作製方法]

温度700以下に加熱した石英基板に、FeSi₂とMo(モリブテン)とを同時にスパッタリングすることによって成膜した。Mo(モリブテン)の添加率別に2種類(4.2vol%、9.4vol%)のMo - FeSi₂メタセミの試料を作製した。

【0039】

得られた試料を分光エリプソメータによる測定データ、並びに分光光度計で測定した反射率特性及び透過率特性から、Mo - FeSi₂メタセミの光学定数(屈折率n、消衰係数k)を算出した。

30

【0040】

算出された、Mo - FeSi₂メタセミの光学定数(n, k)を基にして、多層膜近似を用いて、Mo - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収率(膜厚30nm相当)を計算した。Mo - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収特性の結果を図3に示す。

【0041】

(実施例3)

本発明による熱変換部材の吸収特性評価を、Cu - FeSi₂メタセミ単層膜を用いて実施をした。

【0042】

[Cu - FeSi₂メタセミ単層膜の作製方法]

温度700以下に加熱した石英基板に、FeSi₂とCu(銅)とを同時にスパッタリングすることによって成膜した。Cu(銅)の添加率(8.1vol%)のCu - FeSi₂メタセミの試料を作製した。

40

【0043】

得られた試料を分光エリプソメータによる測定データ、並びに分光光度計で測定した反射率特性及び透過率特性から、Cu - FeSi₂メタセミの光学定数(屈折率n、消衰係数k)を算出した。

【0044】

算出された、Cu - FeSi₂メタセミの光学定数(n, k)を基にして、多層膜近似を用いて、Cu - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収率(膜厚30nm相当)を計算した。Cu - FeSi₂メタセミ単層膜の吸収特性の結果を図4に示す。

50

【0045】

(比較例1)

FeSi₂単層膜の吸収特性を評価した。

【0046】

[FeSi₂単層膜の作製方法]

温度700 以下に加熱した石英基板に、FeSi₂をスパッタリングすることによって成膜した。FeSi₂の試料を作製した。

【0047】

得られた試料を分光エリプソメータによる測定データ、並びに分光光度計で測定した反射率特性及び透過率特性から、FeSi₂の光学定数(屈折率n、消衰係数k)を算出した。

10

【0048】

算出された、FeSi₂の光学定数(n, k)を基にして、多層膜近似を用いて、FeSi₂単層膜の吸収率(膜厚30nm相当)を計算した。FeSi₂単層膜の吸収特性の結果を図2～図4に示す。

【0049】

<評価結果>

図2を参照すると、Ag(銀)の添加率が増加するにしたがって(0vol% 4.0vol% 8.6vol%)、吸収特性曲線が長波長側へシフトすることが理解できる。これにより、Ag-FeSi₂メタセミ単層膜は、Ag(銀)材料の含有量(添加率)を調節することによって太陽光の吸収特性を変化させることができるので、光学選択性を向上させて光を熱に効率的に変換することができる。

20

【0050】

図3を参照すると、Mo(モリブテン)の添加率が増加するにしたがって(0vol% 4.2vol% 9.4vol%)、吸収特性曲線が長波長側へシフトすることが理解できる。これにより、Mo-FeSi₂メタセミ単層膜は、Mo(モリブテン)材料の含有量(添加率)を調節することによって太陽光の吸収特性を変化させることができるので、光学選択性を向上させて光を熱に効率的に変換することができる。

【0051】

図4を参照すると、Cu(銅)の添加率が増加するにしたがって(0vol% 8.1vol%)、吸収特性曲線が長波長側へシフトすることが理解できる。これにより、Cu-FeSi₂メタセミ単層膜は、Cu(銅)材料の含有量(添加率)を調節することによって太陽光の吸収特性を変化させることができるので、光学選択性を向上させて光を熱に効率的に変換することができる。以上、図2～4に示すようにFeSi₂単層膜に対して吸収特性曲線を長波長側へシフトが可能で、シフト後も光学選択性を維持している。したがって、FeSi₂単層膜に代えて本発明の熱変換部材を用いる事が可能である。この場合赤外線反射層としての金属層の上に本発明の熱変換部材を積層し、さらに反射防止層としての透明誘電体層を設けることができる。

30

【0052】

(実施例4)

本発明による積層体の特性を評価した。

40

【0053】

金属層と、メタセミ層(光吸収層)と、透明誘電体層とを、この順に積層した積層体について、同様に多層膜近似を用いて吸収率を計算し特性を評価したところ、単層膜と同様に、特性が長波長側へシフトすることを確認した。

【符号の説明】

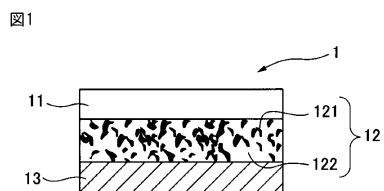
【0054】

- 1 熱変換積層体
- 11 透明誘電体層
- 12 熱変換部材を含む層(光吸収層)

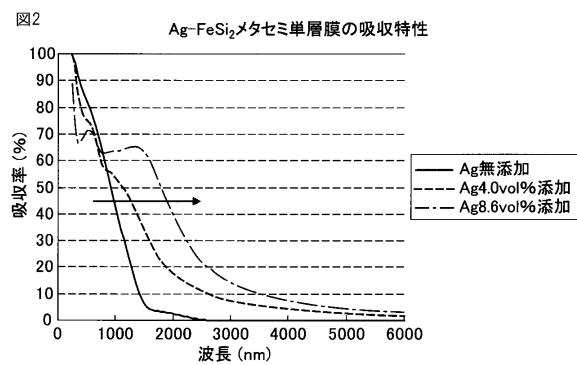
50

- 1 3 金属層
 1 2 1 金属微粒子
 1 2 2 半導体

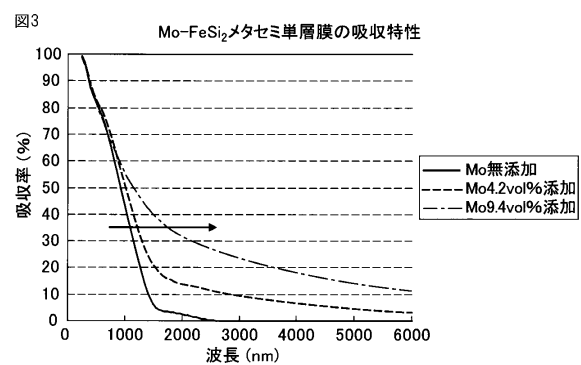
【図 1】



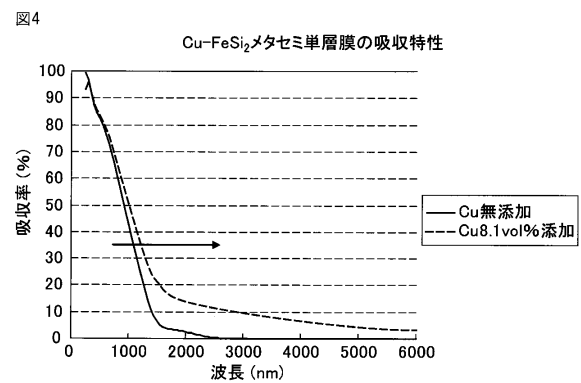
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147142

弁理士 石森 昭慶

(72)発明者 竹内 範仁

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 則武 和人

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 笹谷 亨

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 筒井 琢仁

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

(72)発明者 奥原 芳樹

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内

(72)発明者 須田 聖一

愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団法人ファインセラミックスセンター内

審査官 仲村 靖

(56)参考文献 特開昭49-058442(JP,A)

特開平10-153704(JP,A)

特開2006-229168(JP,A)

特開2010-002077(JP,A)

特開2006-214654(JP,A)

特表2012-506021(JP,A)

特開2013-104617(JP,A)

米国特許第04312915(US,A)

米国特許出願公開第2012/0265122(US,A1)

特開昭58-060166(JP,A)

特開昭59-089956(JP,A)

米国特許第04334523(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F24J 2/48