

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2013-143510
(P2013-143510A)

(43) 公開日 平成25年7月22日(2013.7.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 23/373 (2006.01)	HO 1 L 23/36 M	5 E 3 2 2
HO 5 K 7/20 (2006.01)	HO 5 K 7/20 D	5 F 0 8 8
HO 1 L 31/02 (2006.01)	HO 1 L 31/02 E	5 F 1 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-3610 (P2012-3610)	(71) 出願人	504157024
(22) 出願日	平成24年1月11日 (2012.1.11)		国立大学法人東北大学
			宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
		(74) 代理人	100076428
			弁理士 大塚 康德
		(74) 代理人	100112508
			弁理士 高柳 司郎
		(74) 代理人	100115071
			弁理士 大塚 康弘
		(74) 代理人	100116894
			弁理士 木村 秀二
		(74) 代理人	100130409
			弁理士 下山 治
		(74) 代理人	100134175
			弁理士 永川 行光

最終頁に続く

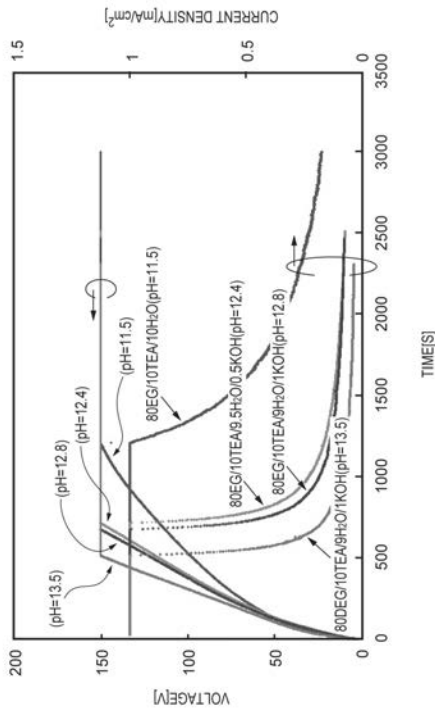
(54) 【発明の名称】 放熱部材とその製造法並びに放熱部材を備えた半導体応用電子デバイス及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】放熱特性に優れ、化学的・物理的耐久性の高い、軽量で地球環境規制強化に適した放熱部材及びその製造法を提供する。

【解決手段】無孔質の酸化マグネシウム膜を最表面に有する放熱部材である。ジエチレングリコール(80%)、トリエチルアミン(10%)、H₂O(9%)、KOH(1%)なる成分の非水溶液内で、Mg金属部材を陽極酸化するMg放熱部材の製造法である。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無孔質の酸化マグネシウム膜を最表面に有することを特徴とする放熱部材。

【請求項 2】

無孔質の酸化マグネシウム膜の自由表面を有する放熱部材を備えた半導体応用電子デバイス。

【請求項 3】

ジエチレングリコール（８０％）、トリエチルアミン（１０％）、 H_2O （９％）、 KOH （１％）なる成分の非水溶液内で、 Mg 金属部材を陽極酸化することを特徴とする Mg 放熱部材の製造法（（ ）内の数値は、質量比である）。

10

【請求項 4】

ジエチレングリコール（８０％）、トリエチルアミン（１０％）、 H_2O （９％）、 KOH （１％）なる成分の非水溶液内で、 Mg 金属部材を陽極酸化して Mg 放熱部材を形成し、該 Mg 放熱部材を半導体応用電子デバイス用のパネルに取り付けることを特徴とする半導体応用電子デバイスの製造法（（ ）内の数値は、質量比である）。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えば、 CPU などが搭載された多層配線部材、半導体デバイス、太陽電池、液晶表示装置、有機 EL 装置、 LED 等の半導体関連技術を利用する機能性電子デバイス（以降、「半導体応用電子デバイス」という）に適用される放熱部材とその製造法並びに放熱部材を備えた半導体応用電子デバイス及びその製造法に関する。

20

【背景技術】

【０００２】

半導体分野においては、トランジスターなどの電子素子の微細化と高集積化によって集積回路部材における素子駆動時の発熱が大きな問題になっている。集積回路部材が、その連続動作に伴って放熱が十分でなくなると電子素子の誤動作や動作不良を来し、集積回路部材が機能を果たさなくなる場合が生ずることがある。この点は、回路基板に多層配線技術を採用すると一層深刻な問題となる。特に、高出力レーザーダイオード用や高出力パワーモジュール用、或いは高出力 LED 照明用の回路基板には、熱伝導率がよくて高い放熱性能が求められる。又、ノートパソコンや携帯電話、ハンディ情報端末デバイスの場合は、小型化と高機能化が加速するに連れて放熱の問題は避けて通れない状況にある。

30

【０００３】

又、昨今、原子力や化石燃料による発電から生じる環境問題から再生エネルギーを利用する発電装置としての太陽電池が脚光を浴びているが、太陽電池は、温度上昇に伴って発電効率が劣化する課題を抱えている。詰り、太陽電池では、発電総量を増すために強力な太陽光に長時間晒したい訳であるが、そうすると太陽電池自体が温度上昇を招き発電効率が低下するため発電量が思うように大きにならない。

【０００４】

更に、太陽電池の場合は、屋外設置が通常であるため酸性雨や車等からの排気ガス等に長年（少なくとも２０年）晒されるため、その表面は、これらに対しても強い耐久性が求められる。

40

【０００５】

熱の問題は、有機 EL 装置においても同様である。有機 EL 装置は、多層構造を有するが、各主たる層は有機材料から成るため必要以上の温度上昇は避けなければならない。温度が上昇すると、各層を構成する個々の有機材料は、熱によって特性が劣化し、強いては分解もしかねない状態になる。

【０００６】

放熱問題を解決する手段として、例えば、機能素子部にフィン構造を持つ Al （アルミニウム）製の放熱部材（ヒートシンク）を導電性の接着剤で接着した半導体応用電子デバ

50

イスがある（特許文献 1、2、3）。

【0007】

しかし、Al は、確かに熱良導体で良熱放射体であり比重も小さい（軽量）という利点があるが、太陽電池や TV 用の有機 EL パネル等は、より一層の大型化が益々望まれ、上記の放熱の問題と重量の問題が一層深刻になってきている中では、Al に代わる更に優れた材料の開発が強く望まれている。その中で、Mg（マグネシウム）が、熱伝導性と重量の点で優れた材質である。しかも、その酸化面の放射率は、約 $1 \sim 14 \mu\text{m}$ の波長帯域で、アルミ酸化面に比べ約 90% も高いという優れた放射特性を有する。

【0008】

更に、比熱が小さく寸法安定性に優れ、再生に要するエネルギーも新材料製造時の 5% 程度と、リサイクル性にも優れ地球環境規制強化に適した材料である。

【0009】

しかし、Mg や Mg 主体の合金は、熱水や塩水、薄い酸に容易に溶解する性質を有し、また、酸素との反応性が高いため空气中で即座に酸化され表面に不働態性の酸化被膜を形成するも酸化が Mg 部材の内部まで進行せず極薄い酸化被膜にとどまる性質がある。

【0010】

従って、空气中での酸化では、物理的耐久性を増すために膜厚を厚くすることは困難である。

【0011】

更に、Mg は、酸化される際に、MgO だけでなく MgO₂（過酸化マグネシウム）も生ずることがあり、MgO と MgO₂ の混合物であることがある。MgO₂ は、酸に溶解するため MgO と MgO₂ の混合物の膜は、酸性雨などには耐性がない。

【0012】

特許文献 4 には、他の方法ではあるが、空气中の酸化より厚い膜厚の Mg 系の酸化膜が得られたことが、記載されている。

【0013】

特許文献 4 の実施例には、Mg 板又は Mg 合金板の表面を酸化すると確かにその表面に約 $20 \sim 25 \mu\text{m}$ の膜厚の酸化被膜が形成され耐腐食性が有ると共に熱放射率が向上した例が記載されている。

【0014】

一方、特許文献 5 には、耐熱性、耐食性、素地表面の光沢を保持しうるマグネシウム被膜を特定の電解液を用いてマグネシウム金属又はマグネシウム合金を陽極酸化することで形成することが記載されてある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】特開 2010 - 141121 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 258368 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 35123 号公報

【特許文献 4】特開 2007 - 42859 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 301297 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかし、特許文献 4 に記載されている火花放電型、或いはノン火花放電型の陽極酸化処理で Mg 又は Mg 合金の表面に形成された被膜は、多孔質構造を有するために封孔処理を施して表面を平滑にしており、膜内部構造は多孔質のままである。そのため、以下のような課題を抱えている。

【0017】

第一に、小面積ならまだしも、太陽電池や有機 EL 装置の様に大面積型が求められる場

10

20

30

40

50

合は、その面積に亘って完全に封孔してピンホールレスとするのは至難の技であり、生産性を著しく低下させる要因となる。

【0018】

第二に、膜内部構造が多孔質であるために、熱伝導性の本質的改善になっていない。

【0019】

第三に、封孔された部分の膜厚（「封孔膜厚」という）は、それ相当の厚みのものから極薄いものまでランダムであり、薄い膜厚の封孔部分は、物理的耐久性に問題を抱える。

【0020】

更に別な技術的視点では、太陽電池のように大面積を有し且つ通常 of 自然環境の中で使用される半導体応用電子デバイスでは、デバイス自体の温度変化による伸縮量が大きいので、備えられる放熱部材の保護膜は伸縮の繰り返しによりクラックが生じない耐性が必要である、という課題がある。この課題解決には、薄膜化が必要であるが、一般に薄膜化すると膜にピンホールが発生し易くなるという新たな課題が発生する。況してや生産性を確保しながら大面積に亘ってピンホールレスとする技術は、これまで確立されていない。

10

【0021】

特許文献5は、装飾用若しくは塗装用としてのマグネシウム製品又はマグネシウム合金製品に関わるもので、太陽電池や有機EL装置のような半導体応用電子デバイスなどに適用される放熱部材用としての放熱特性については何も記載していないし示唆もない。

【0022】

本発明は、上記点に鑑みなされたものであって、放熱特性に優れ、化学的・物理的耐久性の高い、軽量で地球環境規制強化に適した放熱部材及びその製造法を提供することを第一の目的とする。

20

【0023】

本発明の第二の目的は、第一の目的に加えて完全な耐腐食性を備えた超高品質のMg系の酸化膜（MgO）を表面に備えた保護膜を有する放熱部材及びその製造法を提供することである。

【0024】

本発明の別な目的は、第一の又は第二の目的に適った放熱部材を備えた半導体応用電子デバイス及びその製造法を提供することである。

【0025】

本発明の別な側面の目的は、大面積の半導体応用電子デバイスに適した放熱部材及びその製造法を提供することである。

30

【0026】

本発明のもう一つ別な側面の目的は、前記第一の目的に適う放熱部材を備えた大面積の半導体応用電子デバイス及びその製造法を提供することである。

【0027】

本発明の更に別の側面の目的は、前記第一の目的に適う放熱部材を備えた太陽電池を及びその製造法を提供することである。

【0028】

本発明の更にもう一つ別の側面の目的は、前記第一の目的に適う放熱部材を備えた有機EL装置及びその製造法を提供することである。

40

【0029】

本発明のもう一つ更に別の目的は、大面積にも対応できて所望の膜厚で形成でき、放熱特性に優れ、化学的・物理的耐久性の高い、軽量で地球環境規制強化に適した酸化マグネシウム部材及びその製造法を提供することである。

【0030】

本発明のもう一つ更に別の側面の目的は、ピンホールレスで高い生産性をもって大面積に亘って極薄化に形成できる酸化マグネシウム部材の製造法を提供することである。

【0031】

上述の本発明の目的は、多大な実験の繰り返しにより、本発明の目的に適うMgO酸化

50

膜が形成できる、極、限られた特定の強アルカリ性の非水系溶液を見出し、その非水系溶液を用いて行う陽極酸化技術を新たに確立することにより達成されたものである。

【課題を解決するための手段】

【0032】

本発明のMg放熱部材は、無孔質のMgO（酸化マグネシウム）膜の自由表面を有することを特徴とする。

【0033】

本発明のMg放熱部材の製造法は、ジエチレングリコール（80%）、トリエチルアミン（10%）、 H_2O （9%）、KOH（1%）なる成分の非水溶液内で、Mg金属部材を陽極酸化することを特徴とする（（ ）内の数値は、質量比である）。

10

【0034】

本発明の半導体応用電子デバイスは、無孔質のMgO（酸化マグネシウム）膜の自由表面を有するMg放熱部材を備えていることを特徴とする。

【0035】

本発明の半導体応用電子デバイスの製造法は、ジエチレングリコール（80%）、トリエチルアミン（10%）、 H_2O （9%）、KOH（1%）なる成分の非水溶液内で、Mg金属部材を陽極酸化してMg放熱部材を形成し、該Mg放熱部材を半導体応用電子デバイス用のパネルに取り付けることを特徴とする（（ ）内の数値は、質量比である）。

【発明の効果】

【0036】

20

本発明に拠れば、完全な耐腐食性と物理的耐性を有し大面積に亘ってピンホールが全くない酸化マグネシウム（MgO）薄膜を備えた優れた放熱特性の放熱部材（Mg放熱部材）とすることが出来る。

【0037】

本発明に関わるMg放熱部材を備えた太陽電池は、強力な太陽光の照射を受け続けても温度上昇を実質的に招かない放熱機能を備えることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】Mgのプルベイドアグラムを示す図

【図2】本発明に係る陽極酸化時の電圧、電流密度の時間経過依存の例を示す図

30

【図3】本発明に係る光電変換部材の層構造を説明するための模式的構造図

【発明を実施するための形態】

【0039】

本発明で用いる陽極酸化用の非水系電解液組成物の典型例は、ジエチレングリコール（80%）、トリエチルアミン（10%）、 H_2O （9%）、KOH（1%）なる成分と成分比を有する（以後、特別な場合を除いて「本発明の非水系電解液」と記す。但し、「（ ）」内の数値は重量比である）。

【0040】

このような成分および成分比の非水系電解液組成物中に、所望の前処理したMg金属部材を浸漬して陽極酸化すると、印加電圧もスムーズに上昇して200Vにも達し、厚いMgO（酸化マグネシウム）膜を形成することが出来る。

40

【0041】

「本発明の非水系電解液」を使用すると、極薄い膜から厚膜まで、全面的に無孔質で緻密であり、均一なMgO膜を大きな面積に亘って形成することが出来る。

【0042】

その理由の一つが、以下に記される。

【0043】

水溶液の陽極酸化のように水主体の溶液だと、水の比誘電率が80と極めて大きいため、水分子が低い電圧で H^+ と OH^- に解離して仕舞う。Mg表面にある程度の厚みでMgO膜を形成するためには、対抗電極のPt（白金）電極との間に少なくとも200V以上

50

の電圧を印加しなければならない。そのため、本発明においては、比誘電率の小さなエチレングリコールやジエチレングリコールを添加して非水溶液とし、その比誘電率を 5×10^{-4} 位まで下げることが望ましい。このような電解溶液で陽極酸化することを、本発明では「非水溶液の陽極酸化」という。

【0044】

MgO膜は、電解液の比誘電率と陽極酸化の際の印加電圧を調整することで所定の膜厚のものが得られる。

【0045】

本発明に於いて使用される非水系の電解液は、その成分として、誘電率60以下の多価グリコール、有機アンモニウム、水酸化水酸化物、超純水を含み、所定のpHになるように成分比が調整される。

【0046】

多価グリコールの典型例は、ジエチレングリコールであり、有機アンモニウムの典型例は、取りトリエチルアミンである。水酸化物の典型例は、水酸化カリウムである。

【0047】

本発明に於いて使用され得る非水系の電解液には、この他に、本発明の目的が損なわれない範囲であれば、必要な化学成分を含ませることは否定されるものではない。

【0048】

図3を参照して、本発明の放熱部材を適用した太陽電池用の光電変換部材の一例を説明する。

【0049】

図示された光電変換部材1は、複数の光電変換素子10と、光電変換素子10に設けられた放熱部としてのヒートシンク30とを含む。

【0050】

複数の光電変換素子10は電氣的に接続されて光電変換部材1を構成している。図示された光電変換素子10は、ガードガラス12、該カードガラス12上に設置されるガラス基板14、およびガラス基板14上に設けられたナトリウムバリア層(Na拡散防止層)16を含む基体100上に設けられている。

【0051】

ナトリウムバリア層16は、ガラス基板14がNaを含む安価なソーダガラスによって構成される場合に、このソーダガラスからNaが拡散して各素子10を汚染するのを防止する目的で、ガラス基板14上に設けられる。

【0052】

ナトリウムバリア層16は、例えば、表面平坦化塗布液を塗布し乾燥・焼結することで形成される。また、図からも明らかなように、光電変換用の単位セルとしての光電変換素子10は、基体100上において、隣接する光電変換素子(セル)と電氣的に所望の数直列に接続されて所望の出力電圧が得られるようになっている。

【0053】

光電変換素子10を構成する第1の電極層20は、透明導電体電極層(Transparent Conductive Oxide層：以後「TCO層」ともいう)であり、例えば、 $1 \mu\text{m}$ の膜厚を有するZnO層によって構成される(基体100側から太陽光が入射される場合には、少なくともn型半導体層が接触する部分はn型のZnOとされる)。この第1の電極層20(ZnO層)はGaがドープされたn⁺型ZnO層である。また、第1の電極層20を構成するn⁺型ZnO層には、所定の間隔毎に絶縁層201(例えば、SiCNを含む材料で構成)が設けられ、セル単位に区画、区分されている。

【0054】

第1の電極層20上には、発電積層体22の一部を構成するn⁺型a-Si層221が設けられ、n⁺型a-Si層221は第1の電極層20を構成する透明電極と接触している。n⁺型a-Si層221の膜厚は、例えば、 10 nm 程度とされる。

【0055】

10

20

30

40

50

n⁺型 a-Si 層 221 上には、発電積層体 22 を構成する i 型 a-Si 層 222 及び p⁺型 a-Si 層 223 が順次積層されている。

【0056】

i 型 a-Si 層 222 及び p⁺型 a-Si 層 223 の膜厚はそれぞれ、例えば、480 nm 及び 10 nm 程度とされる。

【0057】

図 3 の例では、発電積層体 22 を構成する n⁺型 a-Si 層 221、i 型 a-Si 層 222、及び p⁺型 a-Si 層 223 には、第 1 の電極層 20 の絶縁層 201 の位置とは異なる位置に、ビアホール 224 が設けられ、その内壁には SiO₂ 層 224a が設けられている。

【0058】

上記のように構成される n i p 構造の発電積層体 22 は全体で 500 nm 程度の厚さで太陽光を十分吸収して所定の電力を出力することが出来、単結晶または多結晶シリコンによって構成された光電変換素子に比較して、同出力電力で、100 分の 1 以下の厚さで済み、経済的である。

【0059】

p⁺型 a-Si 層 223 上には、ニッケル層 24 を介して第 2 の電極層 26 が形成されている（第 2 の電極層 26 のうち少なくとも p⁺型 a-Si 層 223 が接触する部分にニッケル層 24 が形成されている）。

【0060】

第 2 の電極層 26 は発電積層体 22 のビアホール 224（内壁は SiO₂ 層 224a で絶縁されている）内にも形成されている。ビアホール 224 内の第 2 の電極層 26 は、隣接する光電変換素子の第 1 の電極層 20 と電氣的に接続されている。

【0061】

さらに、第 2 の電極層 26 上には SiCN（好ましくはアモルファス状）で構成されたパッシベーション層 28 が積層されている。パッシベーション層 28 を形成する絶縁材料（ここでは、SiCN）は、第 2 の電極層 26、ニッケル層 24、p⁺型 a-Si 層 223、を経て、i 型 a-Si 層 222 に達する穴 225 内にも埋設されている。

【0062】

パッシベーション層 28 上には、熱伝導性の良い材料によって構成される接着剤層 29 を介してヒートシンク（放熱部材）30（例えば Al を含む材料によって構成）が取り付けられている。

【0063】

第 1 の電極層 20 を構成する n⁺ZnO 層は、Ga（ガリウム）の代わりに Al（アルミニウム）、In（インジウム）等をドーピングすることによっても形成することができる。

【0064】

SiCN で構成されるパッシベーション層 28 は、例えば SiO₂ 等で構成される他のパッシベーション層と比べて熱伝導性に優れているという特徴がある。

【0065】

従来パッシベーション層に用いられている SiO₂ では熱伝導率が 1.4 W/m/K 程度であるのに対して、SiCN は 70 W/m/K 程度と圧倒的に大きい。従って、高熱伝導率の材料、例えば、熱伝導率の良いプラスチックにカーボンナノチューブを混合したもので接着剤層 29 を構成すれば、25 W/m/K 程度という高熱伝導率のものが得られるので、光電変換部材 1 内部で発生する熱をヒートシンク 30 に効率よく伝えることができ、内部の温度上昇により光電変換部材 1 の発電効率の低下を防ぐことができる。

【0066】

また、SiCN で構成されるパッシベーション層は、例えば SiO₂ 等の他の材料で構成されるパッシベーション層と比べて、水素（H 又は / 及び H₂）を通しにくいいため、発電積層体 22 を構成する Si 層（通常は、水素終端されている）から水素が離脱して光電変換部材 1 の特性を劣化させるのを防止することができる。特に a-Si を採用する場合

10

20

30

40

50

は、a - S i 層表面のダングリングボンドを終端する水素 (H) は 3 0 0 程度で離脱するため、その抑止効果は大きい。

【 0 0 6 7 】

さらに、S i C N は、成膜条件を調整することにより内部応力を実質的に 0 にすることができるため、パッシベーション層に起因する剥がれや、素子の熱応力による電気的特性の劣化を防ぐこともできる。

【 0 0 6 8 】

《実験の準備》

(1) M g のプールベイダイアグラム

図 1 の、所謂、M g のプールベイダイアグラムを用意した。

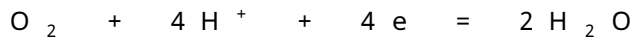
10

【 0 0 6 9 】

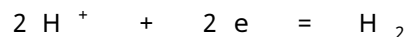
横軸は、溶液の p H 値を示し、縦軸は、水素電極電位 E (単位「 V 」) 値を示す。又、図の右上の「 p p m 」は溶液中の M g (マグネシウム) の濃度を示す。

【 0 0 7 0 】

図 1 の 2 本の斜め点線は、上の点線が



を示し、下の点線が



を示す。

【 0 0 7 1 】

20

図 1 において、上の点線以上の領域では、酸素が発生し、下の点線以下の領域では、水素が発生する。

【 0 0 7 2 】

図 1 に示すように、溶液の p H が 1 1 . 5 以下だと、過酸化マグネシウム (M g O₂) が生成され、p H が 1 1 . 5 ~ 1 3 . 8 では、水酸化マグネシウム (「 M g (O H)₂ 」) が、p H が 1 3 . 8 以上では、酸化マグネシウム (M g O) が生成される。

【 0 0 7 3 】

本発明においては、非水系陽極酸化によって形成される、放熱部を構成する放熱層の成分は、酸化マグネシウム (M g O) であることが好ましいが、本発明の目的を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム (「 M g (O H)₂ 」) を含んでもよい。

30

【 0 0 7 4 】

本発明において使用される陽極酸化用の非水系の電解液の p H は、通常は、1 2 以上、好適には、1 2 . 5 以上、最適には、1 3 以上になるように電解液の各成分を調合するのが望ましい。

【 0 0 7 5 】

(2) 陽極酸化装置

電源、電流計や電圧計等の計器類、その他の電気部品・機械部品等、必要なものを市販品から選択購入し、これらと自主製作の電解浴槽とをアSEMBルし、陽極酸化用の装置 (陽極酸化装置) を製作した。

【 0 0 7 6 】

40

電解液浴槽は、1 m × 2 m サイズの金属板を十分浸漬できる大きさのもの (大型浴槽) と、最大 4 0 c m × 4 0 c m サイズの金属板が十分浸漬出来る大きさのもの (小型浴槽) と、を自主製作した。

【 0 0 7 7 】

前記の陽極酸化装置は、これらの浴槽が交代で取り付けられるように創意工夫した。

【 0 0 7 8 】

[実験 1]

M g 金属表面状態 (対腐食性) の p H 依存性について以下のように実験して確認した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

50

先ず、種々の化学組成の電解液を作成した。表 1 に示すように、エチレングリコール (E G) 又はジエチレングリコール (D E G)、トリエチルアミン (T E A)、K O H (水酸化カリウム)、 NH_4OH (水酸化アンモニウム) 及び水の質量比を変えて試料 N o 1 ~ 17 の電解液を作成した。各電解液の p H は表 1 中に示す。

【0080】

これらの電解液を用いて、M g 板又は M g 合金板 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) (両者を併せて「M g 金属板」という) 表面を以下のようにして陽極酸化した。

【0081】

前述の陽極酸化装置を使用し、該装置の溶槽を所定量の各電解液でその都度満たし、M g 金属板を陽極、白金電極を陰極として、直流電源に接続し、M g 金属板の単位表面積あたり、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の一定電流を流した (定電流モード)。

10

【0082】

酸化膜が形成されて電圧が上昇し、設定電圧である 150 V になったところで、その設定電圧のまま (定電圧モード) で、30 分間、陽極酸化を続けた。

【0083】

その際の、試料 N o . 3、5、6、7 の電流電圧プロファイルを図 2 に示す。

【0084】

この実験により、

(1) p H が高い電解液の方が、設定電圧に到達するまでの時間が短く、かつ定電流モードの 30 分後の電流密度の値も小さくなる

20

(2) p H が高い電解液の方が、定電圧に到達するまでの時間が短く、陽極酸化によるマグネシウムの電解液への溶解が小さい (時間が長いことは電解液への溶解が大きいことを表す)

(3) p H が高い電解液の方が、電流密度が小さい (このことは、p H が高い電解液を使用することにより、膜欠陥が実質的になく且つ平坦性がより高い、高品質の酸化膜を形成できることを表している)

【0085】

【表 1】

No	Mg合金	薬品							pH	液温[°C]	結果
		EG	DEG	TEA	KOH	NH ₄ OH	ADA	H ₂ O			
1	Mg-6%Al	79					1	20	7.6	23°C	電圧上昇せず
2	Mg-6%Al	80		10				10	11.5	23°C	250V上昇
3	AZ91	80		10	0.5			9.5	12.4	23°C	150V上昇
4	AZ91	80			0.5			9.5	12.1	23°C	150V上昇
5	AZ91	80		10	1			9	12.8	23°C	150V上昇
6	AZ91	80		10				10	11.5	23°C	150V上昇
7	AZ91		80	10	1			9	13.5	23°C	200V上昇
8	3N-Mg		80	10	1			9	13.5	23°C	150V上昇
9	3N-Mg		80			19			12.8	23°C	80VでSTOP
10	3N-Mg		80		5	10		15	14.3	23°C	電圧上昇せず
11	3N-Mg		80		5			15	14.1	23°C	電圧上昇せず
12	3N-Mg		80		5			15	14.1	10°C	電圧上昇せず
13	3N-Mg		80		1	19			14.1	23°C	50V上昇後30Vに降下
14	3N-Mg		80	20	1			9	13.6	23°C	200V上昇
15	3N-Mg		80	30	1			9	13.7	23°C	200V上昇
16	3N-Mg		80	1	1			9	13.2	23°C	50V上昇後30V降下
17	3N-Mg		80	5	1			9	13.4	23°C	電圧上昇せず

試料No. 3, 5, 6, 7、……電流電圧プロファイルの試料

【実施例 1】

【0086】

30cm角のMg板の表面を以下のようにして陽極酸化しMgO膜を形成した。

【0087】

各試料の陽極酸化は、次のようにして行った。

【0088】

表1に示す、試料3, 5, 6, 7と同様の組成になるように調合した各電解液（電解液No. 11～14）を小型の浴槽を取り付けた陽極酸化装置の浴槽内に交代で所定量注ぎ、この注いだ電解液に用意したMg板（板No. 11～14）を浸漬して陽極酸化を行い、Mg板表面に所定厚の酸化膜を形成した。

【0089】

このようにして表面に酸化膜を設け各Mg板（試料No. 11～14）について、各酸化膜のバルクの緻密性と均一性、膜厚の均一性、及び、放熱特性、耐候性（耐酸雨・排気ガス）を測定した。

【0090】

その結果、何れの試料も膜バルクの緻密性と均一性及び膜厚の均一性が極めて高く、放熱特性、耐候性に優れていることが確認できた。

【0091】

各測定項目の測定法及び測定条件は、以下の通りである。

【0092】

（1）膜バルクの緻密性と均一性

TEM装置（日本電子社製）にかけて、試料表面の全面積にわたって、20か所の測定点のTEM写真をとって観察する。

【0093】

（2）膜厚の均一性

A M F 装置 (S I I 社製) にかけて、試料表面の全面積にわたっての表面平滑性の写真をとって、膜厚の均一性を測定する。

【 0 0 9 4 】

(3) 放熱特性

(株) ワコン電創製のスーパーソーラシュミレータ (WXS-155S-L2A、M1.5、GMM) を使用して、強制的に太陽光相当の人工光を所定時間連続的に照射し、出力電力若しくは表面温度の照射時間経過依存を測定する。試料は、表面温度が測定できるように予め熱電対を取り付けた上で、シュミレータの所定位置にセットする。

【 0 0 9 5 】

(4) 耐候性

ガソリン車の排気ガスをバブリング法で十分溶存させた水溶液を作成し、該水溶液中に水温 7 0 で一週間浸漬放置後、その表面状態を肉眼で観察する。又、5 0 の空気雰囲気中に前述の排気ガスを十分混入させた環境下一週間放置後、その表面状態を肉眼で観察する。

【 実施例 2 】

【 0 0 9 6 】

放熱部材を除いて図 3 の構造と同様の構造の太陽電池パネル (サイズ 3 c m × 3 c m) を 2 枚製作し、一方に試料 N o . 1 4 と同様に作成した放熱部材 (但し、サイズは 3 c m × 3 c m) を取り付けた。

【 0 0 9 7 】

放熱部材を取り付けた方をパネル 1 、取り付けない方をパネル 2 と便宜上表記する。

【 0 0 9 8 】

この 2 枚のパネルを実施例 1 で使用したスーパーソーラシュミレータの指定位置に交代でセットし、実施例 1 と同様に、シュミレータの人工光を所定時間連続的に照射し、出力電力と表面温度の照射時間経過依存を測定した。

【 0 0 9 9 】

本発明の放熱部材を取り付けたパネル (パネル 1) は、その表面温度の上昇が殆どなく、電力の出力低下が見られなかった。照射開始 1 0 時間経過後でも初期値と同等の値を示した。

【 0 1 0 0 】

これに対し、本発明の放熱部材を取り付けてないパネル (パネル 2) の方は、その表面温度が徐々に上昇し、それに伴って電力の出力低下がみられた。照射開始 1 0 時間経過後の出力電力値は、初期値に対して 1 0 % も低下していた。

【 0 1 0 1 】

上記の実施例では、太陽電池パネルについて記したが、太陽電池に限らず、この他、例えば、有機 E L デバイスに本発明の放熱部材を取り付けても実施例 1 と同様の効果を示しデバイス内部の温度上昇に伴う発光特性の劣化を防止できることは言うまでもない。

【 0 1 0 2 】

この様に本発明の優れた放熱特性を有する放熱部材は、温度上昇を抑える必要があるものの殆どに適用できる。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 3 】

- 1 光電変換部材
- 1 0 光電変換素子
- 1 2 ガードガラス
- 1 4 ガラス基板
- 1 6 ナトリウムバリア層
- 2 0 第一の電極層
- 2 2 発電層
- 2 4 ニッケル層

10

20

30

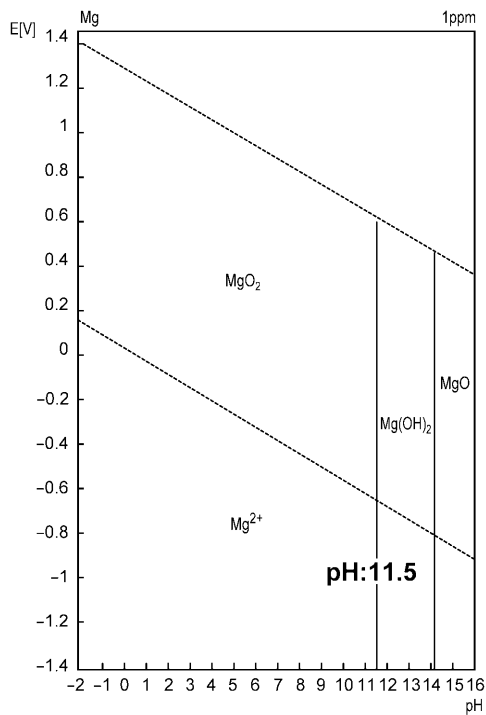
40

50

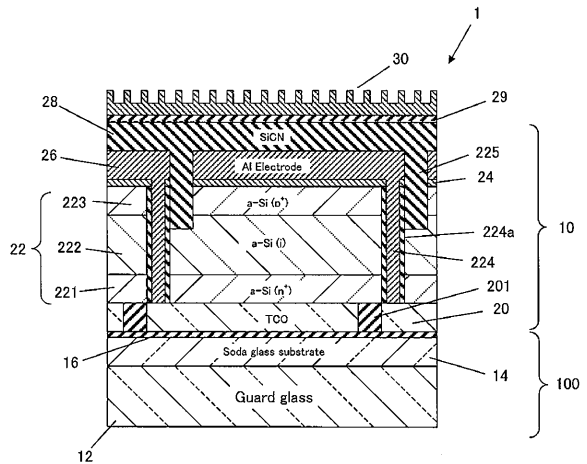
2 6 第 2 の 電 極 層
 2 8 パッシベーション層
 2 9 接着剤層
 3 0 ヒートシンク
 1 0 0 基体
 2 0 1 絶縁層
 2 2 1 n⁺ 型 a - S i 層
 2 2 2 i 型 a - S i 層
 2 2 3 p⁺ 型 a - S i 層
 2 2 4 ビアホール
 2 2 4 a S i O₂ 層
 2 2 5 穴

10

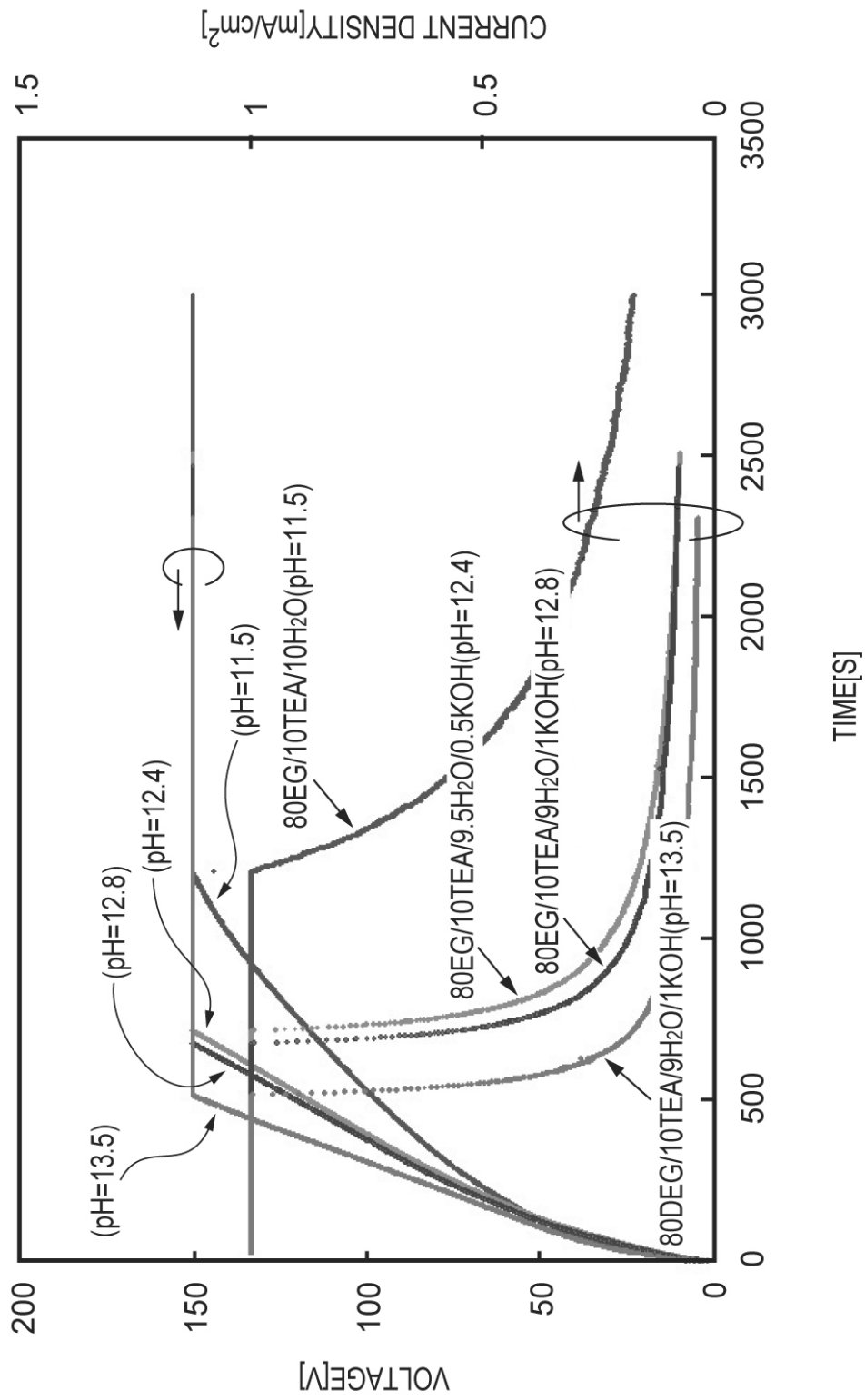
【 図 1 】



【 図 3 】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 大見 忠弘
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 北野 真史
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 後藤 哲也
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- (72)発明者 田原 稔
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
- Fターム(参考) 5E322 AA01 FA09
5F088 AA03 AB05
5F136 BA04 DA33 EA23 FA01 GA40