

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760706

研究課題名（和文） 熱電薄膜表面への反射防止構造の作製

研究課題名（英文） Fabrication of anti-reflection structures on thermoelectric thin films

研究代表者

溝尻 瑞枝（MIZOSHIRI MIZUE）

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：70586594

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽光に対して高い反射率を有する熱電薄膜の表面に反射防止構造を作製し、その反射率を低減させた。更には、熱電薄膜発電モジュールの高温部表面に反射防止構造を付与し、均一な強度の光を照射した場合に、高温部と低温部の表面反射率の違いによりモジュール内に温度差が形成され、正の開放電圧が得られることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, anti-reflection structures were fabricated on thermoelectric thin films which have high reflection efficiency of solar light. The reflection efficiency of the thin films could be reduced. Furthermore, the anti-reflection structures were integrated on hot sides of thin film thermoelectric generators. When solar light with uniform intensity was irradiated to the thin film thermoelectric generators, a temperature difference was created by differences of reflection efficiencies of the hot sides and cold sides of pn junctions, resulting that a positive open-circuit voltage was obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料加工・処理

科研費の分科・細目：微細加工

キーワード：微細加工，熱電薄膜デバイス，微細周期構造，リソグラフィ

1. 研究開始当初の背景

太陽光の約 40%は光電変換に利用できない近赤外光である。これを熱エネルギーとして利用するため、太陽電池パネルと熱電変換デバイスを組み合わせたハイブリッドデバ

イスの開発が進んでいる[1]。申請者もまた、近赤外光を効率よく熱に変換するために、微小レンズで集光するハイブリッド型の熱電薄膜デバイスの開発を進めている。しかしながら、熱電薄膜表面での高い反射率が、太陽

光エネルギー変換時の損失となる大きな問題になっている。材料表面での反射光を低減する方法として多層膜の導入があるが、角度依存性が大きく、太陽光のようにデバイスへの入射角が常に変化する場合には有効に機能しないことが問題である。そこで、本研究では、波長以下のサイズを有する微細周期構造を利用した反射防止構造に注目した。物質表面での反射は2つの物質の界面における屈折率の違いから生じる。この反射防止構造は、屈折率変化を疑似的に緩やかにすることで反射率を低減するものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これまで申請者らが培ってきた超短パルスレーザーと半導体プロセスを組み合わせた微細加工技術を熱電薄膜上への反射防止構造形成のために発展させ、太陽光エネルギーを利用した薄膜型熱電発電デバイスを作製することである。

3. 研究の方法

熱電薄膜表面の微細周期構造は、基板表面に予め微細周期構造を作り込み、その上に、熱電薄膜を成膜することで形成した。ガラス基板上への微細周期構造の作製のため、ピコ秒レーザーパルスを集光して描画することで、非線形光吸収によるパターニングの検討及び、Cr酸化膜の直接パターニングによるフォトマスクの作製を行った。熱電薄膜の反射率の違いにより温度差が形成されることを確認するため、熱電薄膜発電モジュールの高温部表面に微細周期構造を付与し、面内に均一な強度の光を照射したときに得られる開放電圧を測定した。

4. 研究成果

(1) 微細周期構造の作製プロセス

SiO₂ 基板上に塗布したレジストに波長1064 nmのピコ秒レーザーパルスを集光し、パターニング特性を調べた。i線用化学増幅型ネガレジストに集光したところ吸収はなく、バイク処理・現像後にレジストパターンは形成されなかったが、photosensitizer と photoacid generator を加えて吸収端を長波長側へシフトさせたところ、非線形な光吸収が生じ、回折限界以下の線幅を有するレジストパターンの形成に成功した。また、Cr酸化膜の直接パターニングによるフォトマスクの作製においては、直接描画した熱酸化膜をマスクとしてCrエッチングを行い、微細周期構造のフォトマスクを作製することで、繰返し簡単にシリカガラス基板表面に微細周期構造を形成することができた。

(2) 熱電薄膜モジュールの作製

熱電薄膜モジュールの高温部のpn接合部

表面に微細周期構造を付与してその効果を検証するための評価用熱電薄膜発電モジュールを作製し、特性評価を行った。Bi-Te系熱電薄膜をリソグラフィプロセスで形成し、モジュールの基本特性を評価した。温度域50-120°Cにおける平均値は、それぞれ130μV/Kと-110μV/Kとなり、幅250μm、厚さ1μmのp、n型各々の熱電薄膜素子を直列にパターニングすることができた。図1に集光した太陽光を用いた熱電発電評価中のIR画像を、図2に発電特性を示す。太陽光を12.5倍に集光した場合、平面内の高温部と低温部のpn接合間に温度差約40°Cが形成され、開放電圧140mV、発電量0.7μWの発電特性が得られた。

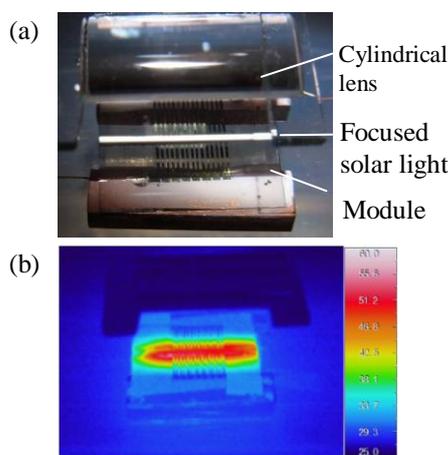


図1 (a)集光した太陽光を熱源とした熱電薄膜発電モジュールと(b)そのIR画像。

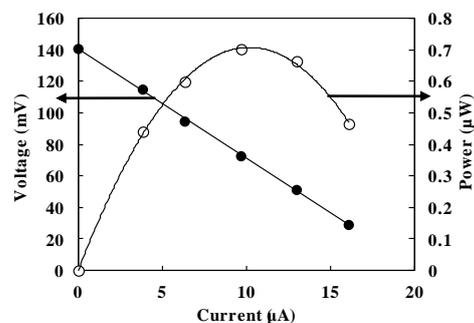


図2 集光した太陽光を熱源としたときの発電特性。

(3) 熱電薄膜の微細周期構造付与

熱電薄膜表面に周期2μmの微細周期構造を作製し、その反射率を測定した。平面基板上に成膜した熱電薄膜表面において、擬似太陽光(A.M.1.5, 100mW/cm²)を照射してその反射率を測定したところ、約60%であった。一方、周期2μmの微細周期構造を形成した熱電薄膜表面では、その反射率は約50%に低減することができた。

熱電薄膜モジュールに均一な強度の光エ

エネルギーを照射したとき、微細周期構造の有無による表面反射率の違いにより温度差が生成されると期待できる。熱電薄膜モジュールの高温部の pn 接合表面に微細周期構造を形成し、擬似太陽光を照射したときのモジュールの開放電圧を測定した。擬似太陽光を照射したとき、正の開放電圧が得られた。この結果は、高温部として微細周期構造を付与した pn 接合部の光吸収が、低温部の光吸収より小さくなり、均一な光源を照射した場合においても熱電薄膜表面の反射率を制御することで温度差が生成されたことを示唆している。

(4) 結論

太陽光に対して高い反射率を有する熱電薄膜の表面に反射防止構造を作製し、その反射率を低減させた。更には、熱電薄膜発電モジュールの高温部表面に反射防止構造を付与し、均一な強度の光を照射した場合に、高温部と低温部の表面反射率の違いによりモジュール内に温度差が形成され、正の起電力が得られることを明らかにした。今後、微細周期構造と反射率との関係を明らかにするとともに、光熱変換効率の検討を行っていく予定である。

参考文献

[1] N. Wang, *et al.*, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3676.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, P-type Sb_2Te_3 and n-type Bi_2Te_3 Films for Thermoelectric Modules deposited by Thermally-assisted Sputtering Method, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 2013, accepted.
- ② M. Mizoshiri, Masashi Mikami, Kimihiro Ozaki, Flexible thin-film thermoelectric generator inserting Cr buffer layer, Proceedings of Power MEMS 2012, pp. 468-471.
- ③ 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, ターゲット加熱型高速スパッタ成膜法による熱電厚膜の作製, Proceedings of the 27th Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied System, pp. 379-383.
- ④ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, Thermal-photovoltaic Hybrid Solar

Generator using Thin-film Thermoelectric Modules, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 51, 2012, pp. 06FL07-06FL07-5.

- ⑤ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, K. Kobayashi, Thin-Film Thermoelectric Modules for Power Generation Using Focused Solar Light, Journal of Electronic Materials, 査読有, Vol. 41, 2012, pp. 1713-1719.

[学会発表] (計 9 件)

- ① 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, 耐熱マスクを用いた熱電厚膜のリフト・オフパターニング, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013/03/29, 神奈川工科大学 (厚木市).
- ② M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, Flexible thin-film thermoelectric generator inserting Cr buffer layer, Power MEMS 2012, 2012/12/03, Atlanta (USA).
- ③ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, P-type Sb_2Te_3 and n-type Bi_2Te_3 films for thermoelectric modules deposited by thermally-assisted sputtering method, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2012), 2012/11/01, 神戸コンベンションセンター (神戸市).
- ④ 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, ターゲット加熱型高速スパッタ成膜法による熱電厚膜の作製, 第 29 回「センサ・マイクログラフと応用システム」シンポジウム, 2012/10/24, 北九州国際会議場および西日本総合展示場 (北九州市).
- ⑤ 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, ターゲット加熱型高速スパッタ成膜法による膜状熱電モジュールの作製, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012/09/12, 愛媛大学 (松山市).
- ⑥ 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, ターゲット加熱型スパッタ成膜法による熱電厚膜の高速作製, 第 59 回応用物理学関連連合講演会, 2012/3/17, 早稲田大学 (東京).
- ⑦ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, Thermal-photovoltaic Hybrid Solar Generator using Thin-film Thermoelectric Modules, 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2011/10/25, ANA Hotel Kyoto (Kyoto).
- ⑧ 溝尻瑞枝, 三上祐史, 尾崎公洋, 太陽光集光型薄膜熱電発電モジュールの作製と評価, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011/8/30, 山形大学 (山形).
- ⑨ M. Mizoshiri, M. Mikami, K. Ozaki, K. Kobayashi, Thin-Film Thermoelectric

Modules for Power Generation Using Focused Solar Light, Journal of Electronic Materials, The 30th International Conference on Thermoelectrics, 2011/7/19, Michigan (USA).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝尻 瑞枝 (MIZOSHIRI MIZUE)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：70586594