

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以光學薄膜模擬輔助電漿濺鍍技術製備太陽能選擇性吸收
膜之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2214-E-034-003-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：中國文化大學化學工程學系

計畫主持人：陶惟翰

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 6 日

以光學薄膜模擬輔助電漿濺鍍技術製備太陽能選擇性吸收膜之研究

陶惟翰、楊正旭
(NSC91-2214 -E034 -003)
文化大學化工系

一、摘要

本研究以電漿濺鍍技術製備太陽能選擇性吸收膜，此太陽能選擇性吸收膜就是對太陽之輻射能具有良好之吸收性而同時只有少量之熱紅外線輻射能離開此太陽能選擇性吸收膜。此太陽能選擇性吸收膜所吸收之能量大小及可達之最高溫度，則由太陽能選擇性吸收膜對太陽光之吸收率 α 及其溫度熱紅外線放射率 ε 之比例而決定。本研究主要工作由供給電力型式(DC 或 RF)、輸出功率、操作壓力等操作參數來製備太陽能選擇性吸收膜並探討其性能。本研究最佳化之吸收膜為以氧化鋁與銅所製備之選擇性吸收膜，其吸收率為 0.932，放射率為 0.07， α/ε 可達 13.0 以上。

In this project, the solar selective-absorber, which can collect as much radiant energy from the sun to reach the absorber as possible while at the same time reducing to a minimum the thermal infrared radiant energy escaping from the absorber, will be prepared by plasma sputtering deposition technology. The total collected solar energy and the highest temperature of the solar selective-absorber will be dependent on the ratio of the absorptance (α) for sunlight divided by the emittance (ε) for thermal infrared at the temperature of the projected use of the selective surface. In this work, many experiment operation parameters, which are DC or RF power generator, powers, operation pressures, various target compositions will be used to design the solar selective absorbers. The absorptance, emittance and α/ε ratio performances of the solar selective-absorber thin films are 0.932, 0.07 and 13.0, respectively.

二、緒論

面對化石燃料存量的快速減少，人類面臨到能源缺乏的極大挑戰，而太陽能的利用正是最佳解決方案。太陽能的收集相當不易(能量密度相對較低)，但是太陽能優點乃是環保且為再生之能源，所以太陽能的利用與開發越形重要。

太陽能選擇性吸收膜是一種收集太陽能的方式，主要是在收集基板上塗佈選擇性吸收薄膜(selective absorber film)，此薄膜對太陽之輻射能具有良好的吸收能力，並且只允許少量之熱紅外線再輻射(IR re-radiation)。太陽能選擇性吸收膜所吸收之能量大小及可達之最高溫度，可由吸收率(α)及放射率(ε)之比值決定[1-2]。高的吸收率(α)及低的放射率(ε)為高效率太陽能選擇性吸收膜的基本要求。

$$\alpha(\lambda) = \frac{\int_0^{\infty} dA(\lambda) [1 - R(\lambda, \lambda)]}{\int_0^{\infty} dA(\lambda)} \quad (1)$$

$$\varepsilon(\lambda, T) = \frac{\int_0^{\infty} dE(\lambda, T) [1 - R(\lambda, \lambda)]}{\int_0^{\infty} dE(\lambda, T)} \quad (2)$$

其中， $A(\lambda)$ 為太陽輻射光譜、 $E(\lambda, T)$ 為黑體(black body)放射光譜能、 $R(\lambda, T)$ 為與角度有關的反射率光譜[3-4]，經由 $R(\lambda, T)$ 的量測可計算吸收率與放射率值。

當輻射能入射至材料表面時，會產生反射、透射、吸收等現象，若入射總能

為 H ，能量平衡式則為[5]：

$$HA\tau = \nu fAT^4 \quad (3)$$

$$T^4 = \frac{\tau}{\nu} \cdot \frac{H}{f} \quad (4)$$

其中， H 為太陽之輻射能量、 A 為吸收面積、 τ 為吸收率、 ν 為放射率、 f 為 Stefan Boltzmann 常數、 T 為吸收膜表面溫度。

由上式可知吸收面之熱平衡溫度(thermal equilibrium)與 τ/ν 之比例有密切關係，為了降低吸收膜表層之反射率，一般在選擇性表面上會增加一層或多層的抗反射材料，或是將吸收膜表面給予粗糙化(textured structure)。

在 1980 年代間，Harding 等人提出具有漸變金屬分率的陶瓷金屬合金結構[6]，大幅提昇太陽能選擇性吸收膜之吸收率；1992 年，Zhang 等人[7-13]認為漸變金屬分率的陶瓷金屬合金結構雖然可以得到相當高的吸收率(>0.95)，但是卻同時使放射率大幅提昇，於是發展出雙層陶瓷合金搭配抗反射層結構，製備出高吸收及低放射的太陽能選擇性吸收膜，此製程已經具有相當商業潛力，惟此兩種結構均牽涉到共濺鍍製程，需準確控制兩種材料濺鍍所沉積的比例，兩靶材置於同一濺鍍腔體內，亦容易產生互相污染的問題。

本研究則採用氧化鋁/氧化矽薄膜與銅金屬薄膜交替鍍覆之低成本選擇性吸收膜，並無使用雙靶材共濺鍍製程，避開靶材互相污染的問題，進行真空濺鍍實驗製備太陽能選擇性吸收膜，探討吸收/放射效率與多種多層薄膜結構的關係。

三、實驗方法

本研究是以真空濺鍍系統製備選擇性吸收膜，此系統如圖一所示：

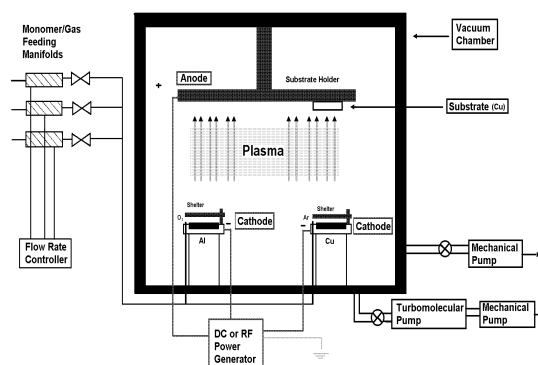


圖 1.真空濺鍍系統示意圖

本研究所使用之基材為銅金屬薄片，進行實驗製備前，須先清潔基材表面，而製備之選擇性吸收膜結構，是以各種不同薄膜層堆疊而成，其薄膜結構如包括：[1]陶瓷層：由氧化鋁或其他陶瓷所組成，最外層之陶瓷層為抗反射層。[2]金屬層：以銅為主之金屬層，可視為吸收層。[3]基板：薄銅片。最簡易之設計為陶瓷-金屬-陶瓷結構。

製程中的控制參數包括電源功率、氣體流量、操作壓力、濺鍍時間等，濺鍍之選擇性吸收膜，先量測放射率再利用光譜儀(spectrophotometer)量測反射率光譜(reflectance spectrum)，並計算吸收率。

四、結果與討論

為有效地探討薄膜厚度及層數對吸收膜性能之影響，本研究主要探討堆疊式

多層膜之結構，如圖 2 所示，其組成為以銅片為基材，於其上分別堆疊銅層及氧化鋁層，並討論各層薄膜對吸收膜性能之關係。本實驗中採用電漿濺鍍技術分別濺鍍 Al 與 Cu 使沉積於銅基板上，鋁金屬使用 110W 之功率，Cu 靶材使用 80W 之功率，其餘操作參數為操作壓力：30 mtorr、進氣流量：Ar：40sccm，當濺鍍氧化鋁層時所用 O₂ 流量為 10sccm。薄膜鍍膜速率採用 alpha-step 量測薄膜厚度後換算而得，銅薄膜鍍膜速率為 10 nm/min；氧化鋁薄膜鍍膜速率為 3 nm/min。

4.1 薄膜層數對 α 與反射率之影響

本研究設計兩層、三層及五層堆疊式吸收膜，探討其銅基材上不同之薄膜結構其 α 與波長之關係，結果如圖 3 所示，當結構為二層(Cu 基材/Al₂O₃/ Cu)、三層(Cu 基材/ Al₂O₃ / Cu/ Al₂O₃)及五層 (Cu 基材/ Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃) 等三種組成時，其 α ； ϵ 及 α/ϵ 依序分別為 0.86、0.87、0.93；0.04、0.04、0.07 及 21.5、21.8、13.3。造成此種吸收性能之差異，應為當太陽輻射能量通過最外層第一層抗反射層後輻射能量會被第二層的吸收層吸收，接著第二層吸收層未能吸收並以穿透現象穿透之其他太陽輻射能量，會透過第三層的抗反層進入第四層吸收層被吸收，並且其反射作用會被抗反射層所抑制，故當吸收膜與抗反射膜之組合越多層時，就會有更多能量被吸收，更少能量被反射出去，故層數可使太陽能吸收膜之 α 增加。但金屬層之比例增加對 α 會造成增加的趨勢，故當層數越多時，會因此而增加 α 。

若以 α 為主要考量點，則五層薄膜為較佳之結構，若以 α/ϵ 之比值為考量，則三層薄膜其 α/ϵ 比值為最高，且三層薄膜其結構與組成亦較五層薄膜結構簡單，製程簡化，成本亦可降低，應可視為最佳化之薄膜結構組成。

4.2 多層堆疊式吸收膜之耐熱性能

在太陽能熱水器設備中，吸收膜是作為光熱交換裝置之重要介面元件，故吸收膜必須能在耐熱並長時間工作。在本研究中以 200°C 加熱溫度，在大氣下以不同加熱時間下對多層堆疊式吸收膜進行耐熱測試，其耐熱測試之光譜變化如圖 4 所示，在加熱 1 小時後，薄膜之反射光譜曲線逐漸呈現向上偏移之趨勢，並且如圖 5 所示，其 α 則由未加熱前的 0.93 降至 0.74，最後 200°C 加熱 8 小時後，吸收膜之 α 降至 0.63。此種變化之原因可由圖 6 吸收膜表面歐傑電子能譜儀(Auger Electronic Spectroscopy, AES)縱深分析所示，在未加熱前，表層抗反射層 Al₂O₃ 中，其銅原子分率平均約為 10%，當經 100°C 加熱後，薄膜表面之氧原子氣體及原生氧化物，經由熱擴散而進入抗反射層表層，故而氧原子分率呈現增加之趨勢，由原先的 70% 增加到約 75%，然而銅原子分率並無明顯的增加，表示銅原子尚未有由下層擴散至上層之現象。

然而增加其耐熱測試溫度至 200°C 時，表層之銅原子分率亦開始明顯出現增加之趨勢，由原先平均約 10% 銅原子分率急速增加到 40%，其原因應為下層銅原子大量擴散至抗反射層內，並因而造成鋁原子分率遞降至約 10%。而最表層之反射層之氧原子分率達到最大值，此一結果導致原本所設計之多層膜光學結構被完全破壞，其氧化鋁抗反射層變成 Al-O-Cu 之混合層結構，故而使吸收膜之性能改變並降低其 α 值。

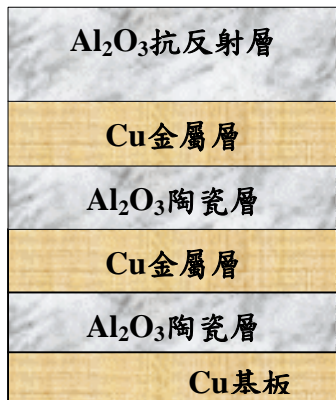
五、結論

多層式吸收膜經 200°C 加熱 2hr 後,Cu 有明顯的擴散現象.其分率由 10% 增加到 40%。可見因著加熱的緣故，銅原子擴散至抗反射層內，並其 α 值則由未加熱前

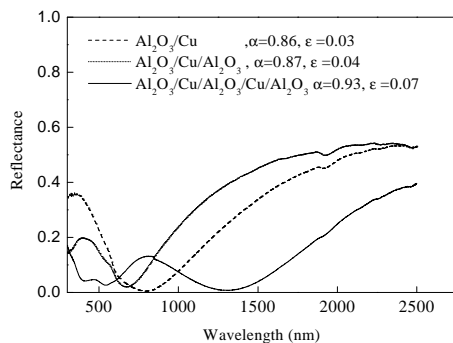
的 0.93 降至 0.74，導致原本已設計好的多層膜光學結構被破壞，變成一混合層結構。

六、參考文獻

1. 張志純譯，太陽能之理論及應用，徐氏基金會出版，民國 67 年。
2. J. P. Holman 著，王鎮雄等譯，熱傳遞學，麥格羅希爾出版，民國 84 年。
3. Q.-C. Zhang, "Recent progress in high-temperature solar selective coatings." *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **62** (2000) 63-74.
4. 業倍宏編著，薄膜光學-電腦輔助與模擬分析，台灣復文興業股份有限公司，民國 81 年。
5. Aden B. Meinel and Marjorie P. Meinel, Applied Solar Energy/An Introduction, WESLEY, 1979.
6. G. L. Harding, Y. Zhiqiang, S. Craig, and S. P. Chow, *Solar Energy Materials*, **10** (1984) 187-207
7. Q.-C. Zhang and D. R. Mills, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 3013-3021
8. Q.-C. Zhang and D. R. Mills, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 545-547
9. Q.-C. Zhang, Y. Yin and D. R. Mills, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **40** (1996) 43-53
10. Q.-C. Zhang, *Australian and New Zealand Physicist*, **35** (1998) 16-21
11. Q.-C. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol Cells*, **52** (1998) 95-106
12. Q.-C. Zhang, K. Zhao, B.-C. Zhang, L.-F. Wang, Z.-L. Shen, Z.-J. Zhou, D.-Q. Lu, D.-L. Xie and B.-F. Li, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A16** (1998) 628-632
13. Q.-C. Zhang, *Solar Energy Materials and Solar Cell*, **62** (2000) 63-74.

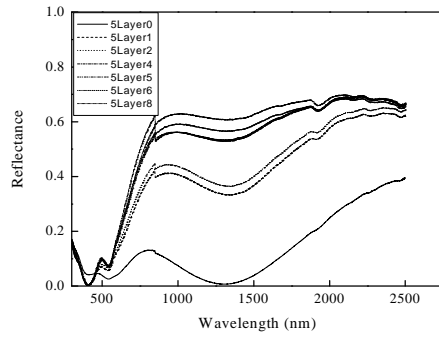


圖二 多層式吸收膜之結構

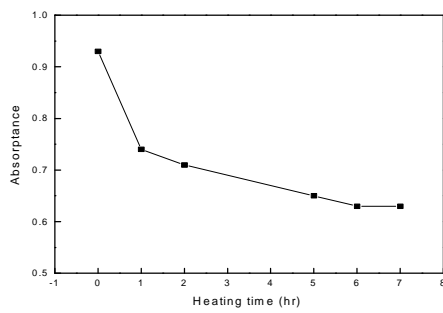


圖三 銅基材上不同之薄膜結構其 α 與波

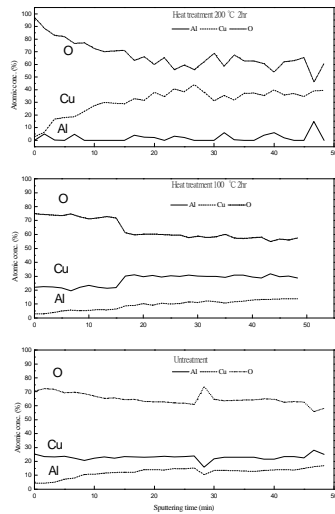
長之關係



圖四 Cu Substrate/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 吸收膜在 200°C 熱處理下加熱時間對反射光譜之影響



圖五 Cu Substrate/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 吸收膜在 200°C 熱處理下加熱時間對 α 之影響



圖六 Cu Substrate/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 吸收膜表面歐傑電子能譜儀(Auger Electronic Spectroscopy, AES)縱深分析圖譜(Sputtering rate : $3\text{A}^\circ/\text{min}$)