

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以電腦模擬輔助電漿濺鍍技術製備太陽能選擇性吸收膜之研究 Solar Selective-absorber Thin Film Prepared by Plasma Sputtering Technology and CFD Computer Simulation

計畫編號：NSC-90-2214-E-034-002-

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：陶惟翰 文化大學化工系

計畫參與人員：楊正旭 楊大泰 張鎮州 文化大學材科所

一、中文摘要

在本計畫中使用 CFD 電腦軟體輔助電漿濺鍍技術製備太陽能特殊薄膜。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。由結果顯示，所備製之多層式太陽能選擇性吸收膜其組成爲 Cu 基材/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 /Cu/ Al_2O_3 ， α 值爲 0.93、 ε 值爲 0.07 及 α/ε 比值爲 13.0。關鍵字：太陽能選擇性吸收膜，電漿濺鍍，CFD

ABSTRACT

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, were prepared by plasma sputtering technology. The total collected solar energy and the highest temperature of the solar selective-absorber are dependent on the ratio of the absorptance (\hat{a}) for sunlight divided by the emittance ($\hat{\varepsilon}$) for thermal infrared at the temperature of the projected use of the selective surface. From the result, the \hat{a} , $\hat{\varepsilon}$ and α/ε ratio of the five layers of solar selective-absorber film, Cu substrate// Al_2O_3 / Cu / Al_2O_3 / Cu / Al_2O_3 , are 0.93, 0.07 and 13.3, respectively.

Keywords: Solar selective-absorber, Plasma sputtering, CFD

二、緣由與目的

利用太陽能作為節約能源的觀念，是源自熱力學原理，由於節約一單位能量的能源比開發同單位能量之能源便宜及簡單，因此能源節約相當必要。由於太陽能之能量密度低，以太陽與地球平均距離為基準，地球大氣層外表面的垂直入射輻射量最大約為 $1367 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ^[1]，較之石化或核能之能量密度

甚低，太陽能選擇性吸收膜就是塗佈在太陽能集熱器上的一層薄膜，它對太陽之輻射能具良好吸收而同時只有少量之熱紅外線輻射。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，由太陽能選擇性吸收膜對太陽輻射能之吸收率 α 及其熱紅外線放射率 ε 之比例而決定。

太陽能選擇性吸收膜之原理

在太陽能選擇性吸收膜中有兩個主要因素是被探討的^[1]，一個是薄膜表面對太陽輻射能之吸收率，另一個是薄膜本身的溫度所產生的放射率。吸收率 (α) 及放射率 (ε) 可由下二式表示之：

$$\alpha(\nu) = \int_0^{\infty} d\lambda A(\lambda) [1 - R(\nu, \lambda)] / \int_0^{\infty} d\lambda A(\lambda) \quad (1)$$

$$\varepsilon(\nu, T) = \int_0^{\infty} d\lambda E(\lambda, T) [1 - R(\nu, \lambda)] / \int_0^{\infty} d\lambda E(\lambda, T) \quad (2)$$

其中， $A(\lambda)$ 為太陽輻射光譜； $E(T, \lambda)$ 為黑體之放射光譜能； $R(\theta, \lambda)$ 其為一個與角度有關的反射率光譜^[2]。由此可知，若得知 $R(\theta, \lambda)$ 可經由計算得知吸收率與放射率之值。光是一種電磁波，當它入射至一薄膜時會產生吸收、反射和透射，其性質取決於折射率、所設計之波長位置、消光係數、薄膜厚度、折射角和入射角。當輻射能入射至材料表面時，會產生反射、透射、吸收，若入射總能為 H ，能量平衡式：

$$H = H\hat{a} + H\hat{n} + H \quad (3)$$

$$\hat{a} + \hat{n} + \hat{o} = 1 \quad (4)$$

\hat{a} 稱吸收率 (absorbance)：吸收能量佔總入射能的百分比； \hat{n} 稱反射率 (reflectance)：反射能量佔總入射能的百分比； \hat{o} 稱透射率 (transmittance)：透射能量佔總入射能的百分比。而在太陽能選擇吸收膜中，因為其為不透

明性的物質，附設波入設置物之，表面時只產生反射與吸收現象，此時

$$\hat{a} + \hat{n} = 1 \quad (5)$$

而放射率 (emittance) ε 是指一個物體與同溫度下黑體 ($\hat{a} = 1$ 的物體) 的總放射輻射能量之比^[3]。

太陽能的收集方法很多，有熱收集、光電收集或光化收集等裝置；收集器的功能主要把太陽輻射能，利用這些收集裝置轉變為可用能的形式。它是太陽能系統中最主要的裝置，也是太陽能應用系統設計的重點。收集器將太陽輻射收集吸收，再傳給作用流體，然後應用到各種轉換裝置中。由於太陽輻射到地面最多只有 $1367 \pm 5 \text{ W/m}^2$ ，能量密度低且隨時變化，因此有時要利用集中收集器 (focusing collector)，當收集器不斷吸收太陽輻射，本身溫度逐漸升高，而自成熱輻射源，最後到達熱平衡，此時收集器之吸收面溫度不再升高，因此吸收之能量大小及可達之最高溫度，由吸收器表面對太陽光的吸收率 α ，及在本身溫度的放射率 ε 而決定^[4]。假如不考慮對流，吸收面到達熱平衡時，吸收之太陽輻射量 ($HA\hat{a}$) 等於吸收面之放射量 ($\varepsilon \sigma AT^4$)，即通常要使太陽能吸收面之溫度提高，必須在最大可能溫度下吸收大量太陽輻射；假如不考慮對流，吸收面到達熱平衡時，吸收之太陽輻射量 ($HA\alpha$) 等於吸收面之放射量 ($\varepsilon \sigma AT^4$)，即：

$$HA\alpha = \varepsilon \sigma AT^4 \quad (6)$$

$$T^4 = \frac{r}{\nu} \times \frac{H}{f} \quad (7)$$

H：太陽輻射能量

A：吸收面面積

α ：吸收面之太陽輻射吸收率

ε ：吸收面之放射率

σ ：Stefan Boltzmann constant
($5.67 \times 10^{-18} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$)

T：表面溫度

由上式可知吸收面之平衡溫度與 (α/ε) 之比有密切關係。以 $H = 0.8 \text{ kw/m}^2$ (年平均太陽輻射量) 為例：

當 (α/ε) = 20 時， $T = 728 \text{ K} = 456^\circ \text{C}$ 。

當 (α/ε) = 10 時， $T = 612 \text{ K} = 340^\circ \text{C}$ 。

當 (α/ε) = 1 時， $T = 343 \text{ K} = 70^\circ \text{C}$ 。

一般而言，(α/ε) = 10 左右為佳。改變吸收膜表面形狀則依需要之 α 及 ε 之比值而定，一般要求 (α/ε) = 10，但在相同比值下以 α 值較高者為佳。

CFD 電腦模擬之原理

CFD 全名為 Computer Fluid Dynamics，即電腦流體力學模擬。此種研究範圍的處理對象是流體與周圍環境的關係，討論主題為可壓

縮與不可壓縮流體在不同的環境、反應器、管路中所產生種種複雜的物理計算與化學變化。電腦模擬的最大好處是可以藉由模擬來找出較佳的操作條件來改善實驗的結果與效率，再者也可以有效的節省實驗上的時間與金錢，並且可以討論許多肉眼所看不見的性質與狀態，如溫度的分佈、電子的反應、磁場的方向分佈與強弱，流體在操作中微觀的流動方式等，這都是非常重要的研究重點，上述研究可借由電腦模擬來捕捉這些資料。

由於 RF 電漿沉積的型態與構造非常的複雜，整個過程與反應器許多操作條件有關。藉由合併數種分析方式的方式來模擬 RF 電漿上銅靶材的濺鍍情形是非常可行的，以多級逐漸逼近的方式來分析銅的 RF 電漿濺鍍。CFD 模型可以表示出工作氣體在反應腔體中的速率與壓力分佈；電漿模型可以使用 CFD 的結果去計算靶材與基材之間的離子能量分布與流場狀態，決定靶材和反射的中性氣體原子能量與碰撞機率的操作條件為反應器背景壓力、溫度、氣體型態及反應器的幾何形狀^[5]。

最後，這些操作結果可以用來推斷薄膜的原子成長情形，也可用來評定表面的組成型態、奈米級的結構形狀、與濺鍍的缺點，這些結果都跟反應器的設計與操作條件有相當大的關係。

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 1 所示。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。其堆疊順序為銅基板/陶瓷層/金屬層/陶瓷層/金屬層/抗反射層。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

4.1 薄膜厚度對吸收率與反射率之影響

圖 2 為銅基板/氧化鋁/銅 薄膜厚度對吸收率與反射率之關係，由圖顯示最高吸收率及最小反射率之位置對薄膜厚度並無絕對的關係，因為太陽能量並非是平均分布，其主要能量強度位於光譜波長 400-1000 nm 之間，吸收膜需在此範圍內有低反射率才有較高的吸收率。

圖 3 為銅/氧化鋁/銅/氧化鋁在不同內層銅膜厚度其氧化鋁薄膜厚度與吸收率之關係。由圖可知內層銅膜厚度並不需要太厚，在銅膜濺鍍時間為 3 分鐘，而外層氧化鋁薄膜之濺鍍時間為 30 分鐘條件下有最高之吸收率 0.87。

圖 4 為五層薄膜結構外層氧化鋁抗反射層濺鍍時間與吸收率之關係圖。理論上可以藉著增加最外層氧化鋁層的厚度降低反射率，但此值有極限值存在，當氧化鋁膜厚超過極限值時將會使吸收率下降。

圖 5 為五層薄膜結構外層氧化鋁抗反射層厚度對吸收率與放射率之影響圖。由圖中可知此薄膜外層氧化鋁抗反射層對放射率的影響與三層薄膜結構比較只提昇了 0.03，放射率提昇是因濺鍍多層金屬-陶瓷薄膜時，光譜於遠紅外光之反射率亦隨之降低。而鍍氧化鋁抗反射層提昇放射率的理由則是因為氧化鋁的膜厚對整體光譜位移有一定的影響值，理論上氧化鋁層越厚光譜就越向高波長方向移動，此值在本次鍍膜中在 90 分鐘時就已達到極限值，外層氧化鋁厚度如若再增加將會提昇其成本與時間上的花費。

圖 6 為銅基材上不同之薄膜結構其吸收率與波長之關係，其結構分別為二層(Cu / Cu / SiO₂)、三層(Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃)、五層(Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃) 三種，最佳化薄膜為五層結構，由圖可知五層薄膜結構之太陽能選擇性吸收膜其吸收率為 0.93，放射率為 0.07。

4.2 CFD 電腦模型與 Ar⁺離子密度分布

圖 7 為 CFD-ACE+ 建立之電漿濺鍍腔體模型，在此模型中其尺寸完全依照實際大小在電腦中以直角座標位置繪製。其原件包括輸送管線、抽氣口、進氣口。

圖 8 為電漿系統內部流場流動情形，箭頭所示即為流動方向。由圖顯示，流體從進氣口進入後，沿一輸送管線進入腔體，再由抽氣孔流出，並在許多角落形成擾流現象。

圖 9 為靶材上方 0.5 公分處的 Ar⁺密度分布情形。Ar⁺在電漿中只有少許部分，在接近靶材部分，Ar⁺有減少趨勢是因為 Ar⁺將能量給予靶材後又回復成 Ar 狀態。

五、結論

本研究所備製之太陽能選擇性吸收膜層數可分為二層(Cu 基材 / Al₂O₃ / Cu)、三層(Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃)、五層三種，最佳化薄膜為五層結構，其膜層順序為 Cu 基板 / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃ / Cu / Al₂O₃，材料吸收率為 0.932，放射率 0.07。由 CFD 2D 模型顯示，可以模擬電漿氣體在腔體中之情形，透過腔體壓力、腔體溫度、基材溫度、靶材與基材之距離等操作條

件，配合實驗不斷反覆修正，有效率地改善電漿濺鍍的操作條件。並改善太陽能選擇性吸收膜之製程。

六、計畫成果自評

本計畫已完成具有高吸收率低放射率之太陽能選擇性吸收膜，目前及未來的研究方向將著重於可耐高溫且具耐久性之測試

七、參考文獻

1. B. Lee, "The progress and prospect of middle / high temperature evacuated tubular solar collector" Renewable energy 24 (2001) 539-544.
2. Q.-C. Zhang, "Recent progress in high temperature solar selective coatings." Solar energy materials & solar cells 62 (2000) 63-74.
3. N.C Bhowmik, "Preparation of selective surfaces and determination of optimum thickness for maximum selectivity." Renewable energy 24 (2001) 663-666.
4. T.Tesfamichael and A. Ross, "Treatment of antireflection on tin oxide coated anodized aluminum selective absorber surface" Solar energy materials & solar cells 54 (1998) 213-221.
5. H. N. G. Wadley, "Multiscale simulations of the RF diode sputtering of copper" Materials research society symposium - proceedings, v538, 1999.

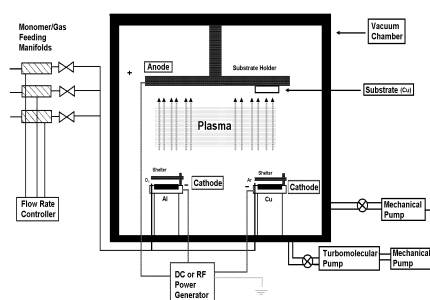


圖 1. 真空濺鍍系統示意圖

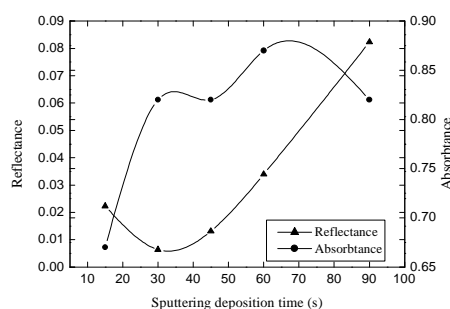


圖 2. 銅基板/氧化鋁/銅 吸收率及最小反射率與銅膜厚度關係

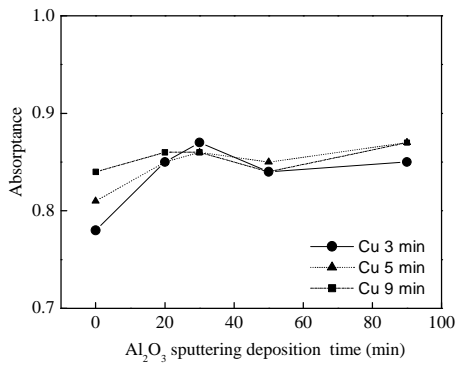


圖 3. 銅/氧化鋁/銅/氧化鋁在不同內層銅膜厚度其氧化鋁薄膜厚度與吸收率之關係

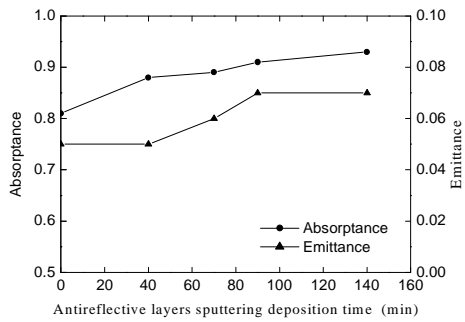


圖 5. 五層薄膜結構外層氧化鋁抗反射層厚度對吸收率與放射率之影響

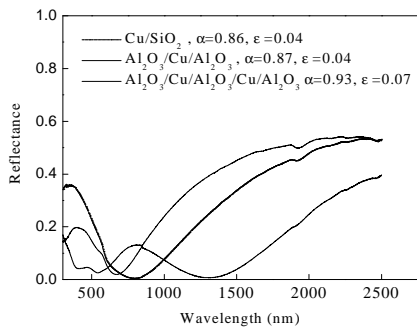


圖 6. 銅基材上不同之薄膜結構其吸收率與波長之關係

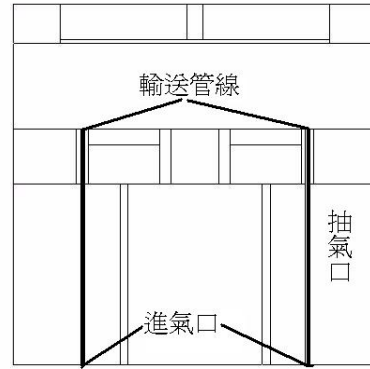


圖 6. 電漿濺鍍系統之模型

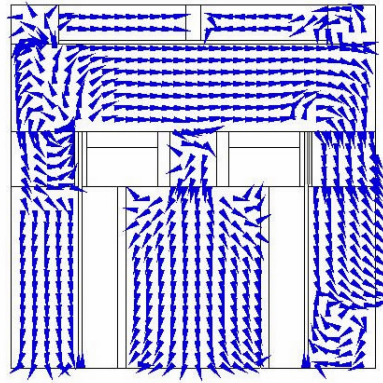


圖 7. 腔體內部氣流流場電腦模型

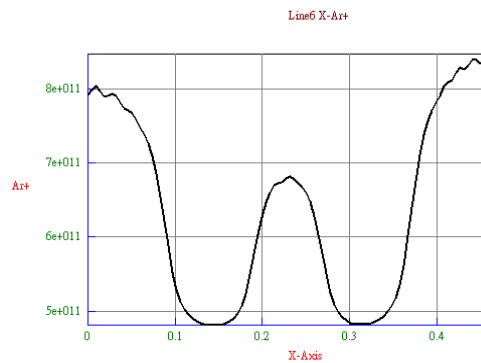


圖 8. 靶材上方 Ar⁺百分率分布情形。