

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「CO<sub>2</sub>フリー水素利用アンモニア製造・

貯蔵・輸送関連技術の開発」

研究題目「高温高効率集熱管の開発」

研究開発期間：平成 26 年 7 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者：赤塚 裕哉

所属研究機関：株式会社豊田自動織機

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	6
3. 研究開発実施内容	9
3-1. 光学選択膜の検討	
3-2. 反射防止膜の検討	56
3-3. 集熱管構造の検討	70
3-4. プロセス技術（装置導入）	78
3-5. 実証試験	98
3-6. まとめ	104
3-7. 今後の課題	106
4. 外部発表実績	106
5. 特許出願実績	107
6. 参考文献	107

## 図表一覧

図1-1. 集熱管の外観
図1-2. 集熱管の作製工程フロー図
図3-1-1. 光学選択膜の選択吸収性
図3-1-2. 光学選択膜の構成
図3-1-3. スパッタ法の模式図
図3-1-4. スパッタ成膜時における微粒子の拡散・凝集
図3-1-5. 良い結晶性の膜が得られない成膜法
図3-1-6. 小型スパッタ成膜試験装置
図3-1-7. スパッタ時の放電の様子
図3-1-8. モリブデンの反射特性
図3-1-9. スパッタ装置の概念図
図3-1-10. スパッタ法による放電・成膜
図3-1-11. ターゲット材からの電子放出
図3-1-12. ターゲット材近傍での電子捕獲
図3-1-13. 放電状態
図3-1-14. 高出力カソード電極放電時の温度変化
図3-1-15. 新カソード電極外観（上部）
図3-1-16. 新カソード電極放電時の温度変化
図3-1-17. 成膜試験配置
図3-1-18. Ag 成膜時間と反射率

- 図 3-1-19. 今後の成膜時間短縮予定
- 図 3-1-20. JFCC が開発した光学選択膜 (T 系)
- 図 3-1-21. JFCC が開発した光学選択膜 (W 系)
- 図 3-1-22. 当社が提案した膜構成 (Mo 系)
- 図 3-1-23. Mo の反射率の高温信頼性
- 図 3-1-24. 分光エリプソメーターによる光学定数測定のご概念図
- 図 3-1-25. 室温での  $\alpha$ ,  $\beta$  の実測値とフィッティング結果
- 図 3-1-26. TS の室温での光学定数
- 図 3-1-27. 試料加熱用ヒーターユニット
- 図 3-1-28. 高温 in-situ での  $\alpha$ ,  $\beta$  の実測値
- 図 3-1-29. TS 膜の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-30. T 膜の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-31. Ag+T 添加層の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-32.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-33.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> の光学定数
- 図 3-1-34. SiO<sub>2</sub> の光学定数
- 図 3-1-35. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の光学定数
- 図 3-1-36. W の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-37. Ag+Si の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-38. Mo の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-39. T 系の膜厚値詳細
- 図 3-1-40. T 系の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の多層膜近似と実測値
- 図 3-1-41. T 系の高温 in-situ での光学定数
- 図 3-1-42. T 系の  $T_0=600^\circ\text{C}$  での  $\epsilon(\lambda, T_0, \theta)$
- 図 3-1-43. T 系の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$
- 図 3-1-44. W 系の膜詳細
- 図 3-1-45. W 系の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の多層膜近似と実測値
- 図 3-1-46. W 系の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$
- 図 3-1-47. Mo 系の最適化した膜厚
- 図 3-1-48. Mo 系の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$
- 図 3-1-49. 保護層機能確認用の層構成
- 図 3-1-50. 保護層の特性結果
- 図 3-1-51. 信頼性事前試験の層構成
- 図 3-1-52. 熱処理後の特性
- 図 3-1-53. 信頼性の事前評価結果
- 図 3-1-54. Si 添加効果確認用の層構成
- 図 3-1-55. Si 添加量による信頼性の変化
- 図 3-1-56. Si 添加した積層構成
- 図 3-1-57. Si 添加した積層膜の信頼性事前評価
- 図 3-1-58. Mo 層の光学定数
- 図 3-1-59. AlN 層の光学定数
- 図 3-1-60.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Si 層の光学定数
- 図 3-1-61.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> 層の光学定数

- 図 3-1-62. SiO<sub>2</sub> 層の光学定数
- 図 3-1-63. Mo 系の膜構成
- 図 3-1-64. Mo 系の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の多層膜近似と実測値
- 図 3-1-65. Mo 系の高温 in-situ での  $\alpha(\lambda, T_0)$
- 図 3-1-66. Mo 系の  $T_0=400^\circ\text{C}$  での  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$
- 図 3-1-67. Mo 系の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$
- 図 3-1-68.  $750^\circ\text{C}$  加熱での  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  変化
- 図 3-1-69.  $750^\circ\text{C}$  加熱での吸収率  $a(T_0=室温)$  変化
- 図 3-1-70.  $800^\circ\text{C}$  加熱での  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  変化
- 図 3-1-71.  $800^\circ\text{C}$  加熱での吸収率  $a(T_0=室温)$  変化
- 図 3-1-72. 各温度  $T$  での劣化速度  $v(T)$
- 図 3-1-73. 膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$  の劣化
- 図 3-1-74. 加熱試験による膜の表面状態の変化
- 図 3-1-75. 斑点部分の断面観察
- 図 3-1-76. 4m 管に成膜した Mo 系の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の測定結果
- 図 3-1-77. 4m 管の吸収率  $a(T_0=室温)$  のバラつき確認
- 図 3-1-78. 光学選択膜の構成
- 図 3-1-79. 従来成膜制御装置の成膜後の表面状態
- 図 3-1-80. 安定成膜制御装置の成膜後の表面状態
- 図 3-1-81. T の X 線回折結果の例
- 図 3-1-82. X 線回折結果の  $60^\circ$  近傍の解析例
- 図 3-1-83. 保護機能確認用の層構成
- 図 3-1-84. 保護機能確認用試料の X 線回折結果
- 図 3-1-85. 保護機能確認用試料の X 線回折結果 ( $800^\circ\text{C}$ )
- 図 3-1-86. Ag+T 添加層の高温信頼性確認用の層構成
- 図 3-1-87. Ag+T 添加試料の反射特性の変化
- 図 3-1-88.  $2000\sim 2500\text{ nm}$  の波長範囲の平均反射率の変化
- 図 3-1-89. CrSi<sub>2</sub> 層の成膜条件①～④の光学定数
- 図 3-1-90. T 層の光学定数
- 図 3-1-91. Ag+T 添加層の光学定数
- 図 3-1-92. CrSi<sub>2</sub> 層の光学定数
- 図 3-1-93. CrSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> 層の光学定数
- 図 3-1-94. SiO<sub>2</sub> 層の光学定数
- 図 3-1-95. S<sub>1</sub> 層の光学定数
- 図 3-1-96.  $\alpha(\lambda, T_0)$  の温度依存性
- 図 3-1-97.  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  の角度依存性
- 図 3-1-98.  $\eta(\kappa, T_0)$  の温度依存性
- 図 3-1-99.  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の実測と計算の比較
- 図 3-1-100. 多層膜近似した層構成
- 図 3-1-101.  $750^\circ\text{C}$  の信頼性結果
- 図 3-1-102.  $800^\circ\text{C}$  の信頼性結果
- 図 3-1-103.  $2000\sim 2500\text{ nm}$  の波長範囲の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の平均値の変化

- 図3-1-104. 劣化速度 $v_E$ のアレニウスプロット
- 図3-1-105. 劣化した試料の断面
- 図3-1-106. 太陽光積算吸収率の変化
- 図3-1-107. 劣化速度 $v_A$ のアレニウスプロット
- 図3-1-108. No. 7.5 の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ と多層膜近似
- 図3-1-109. 4m 管の熱処理日とその気温
- 図3-2-1. ガラスの屈折率と光反射の模式図
- 図3-2-2. ハイブリット構造反射防止膜の利点
- 図3-2-3. ディップコート法の概略図
- 図3-2-4. メニスカスを用いた種々の塗布方式
- 図3-2-5. 塗布不均一の場合の概略図
- 図3-2-6. 塗布方式の動作確認試験概略図
- 図3-2-7. 測定位置と透過率の結果
- 図3-2-8. 精密塗布試験の様子
- 図3-2-9. コーティングのパラメーター
- 図3-2-10. コーティングの模式図
- 図3-2-11. 周速度条件 vs 反射防止膜の膜厚分布
- 図3-2-12. 反射防止膜成膜装置の概要
- 図3-2-13. 塗布・乾燥部の構想図面
- 図3-2-14. 内面および外面塗布のフローチャート
- 図3-2-15. 装置全体写真
- 図3-2-16. 塗布・乾燥部写真（側面）
- 図3-2-17. 両面塗布試験結果：位置に対する日射透過率分布
- 図3-2-18. 実証試験用ガラス管 20 本の日射透過率
- 図3-2-19. 試験装置
- 図3-2-20. 試験方法の概略図
- 図3-2-21. 耐摩耗試験結果
- 図3-2-22. 内外反射防止膜の透過寄与率
- 図3-2-23. サンドストーム試験装置
- 図3-2-24. サンドストーム試験結果
- 図3-3-1. 集熱管構造
- 図3-3-2. 集熱管設計フロー
- 図3-3-3. 最大伸長量と運転時伸縮量
- 図3-3-4. 650°C仕様集熱管構造と試作品写真
- 図3-3-5. 各要因応力
- 図3-3-6. 設計応力 vs 耐久回数
- 図3-3-7. ベローズ耐久試験装置
- 図3-3-8. 試験装置概要
- 図3-3-9. ベローズ耐久結果の一例
- 図3-4-1. 光学検査装置の構想図
- 図3-4-2. 光学検査装置の (a) 外観と (b) 測定部
- 図3-4-3. 集熱管構成
- 図3-4-4. 希薄気体の熱伝達

- 図 3-4-5. 事前評価装置概要
- 図 3-4-6. ガストーチ封止作業
- 図 3-4-7. 直接通電(抵抗)加熱の装置構成概略図
- 図 3-4-8. 直接通電加熱事前評価装置
- 図 3-4-9. 真空封止装置用電極構想図
- 図 3-4-10. ガラス管ヒータ構想図(開放状態)
- 図 3-4-11. 真空封止中の状況写真
- 図 3-4-12. 7分00秒加熱後の封止完了時イメージ図
- 図 3-4-13. 冷却システム構想
- 図 3-4-14. 真空封止装置構想設計まとめ
- 図 3-4-15. 真空封止装置外観写真
- 図 3-4-16. 脱気ヒータ部写真
- 図 3-4-17. 真空封止ヒータ
- 図 3-4-18. 冷却システム全体写真
- 図 3-4-19. 吸接管長さ方向の温度分布(全長 4060mm)
- 図 3-4-20. 真空ポンプ接続による放熱量試験模式図
- 図 3-4-21. 真空ポンプ接続による放熱量試験結果
- 図 3-4-22. ガラス管加熱時の真空圧力変化
- 図 3-4-23. 通電加熱時の SUS 湾曲板の温度
- 図 3-4-24. 加熱時の吸接管伸びに対するベローズ負荷
- 図 3-4-25. 改良後の電極構造(斜視図)
- 図 3-4-26. 通電加熱時の吸接管の温度分布
- 図 3-4-27. 真空圧力を変化させるための実験系
- 図 3-4-28. 放熱量の真空圧力依存性
- 図 3-5-1. ENEA の試験プラント(Casaccia, ITALY)
- 図 3-5-2. 試作した集熱管の放熱特性結果【JFCC 測定結果】
- 図 3-5-3. 実装した位置と試験方法の概略
- 図 3-5-4. ENEA PCS プラントでの試験(2018.8月撮影)
- 図 3-5-5. 日射量(8/28)
- 図 3-5-6. 外気温(8/28)
- 図 3-5-7. 風速
- 図 3-5-8. 熱媒体流量
- 図 3-5-9. 熱媒体温度(8/28)
- 図 3-5-10. 放熱評価時の熱媒体温度(8/28)
- 図 3-5-11. 取得熱量(8/28)
- 図 3-5-12. 集光集熱効率(8/28)

- 表 3-1-1. 装置仕様
- 表 3-1-2. 成膜テストの条件
- 表 3-1-3. 放電状態での電力と電圧
- 表 3-1-4.  $\kappa$ を決めるパラメーター
- 表 3-1-5.  $\kappa$ を決めるパラメーター

- 表 3-1-6.  $\kappa$ を決めるパラメーター
- 表 3-1-7. 試作のプロセスと結果
- 表 3-2-1. 低屈折率材料
- 表 3-2-2. コート法の比較
- 表 3-2-3. 塗布方式の比較
- 表 3-2-4. 不均一性と相対入射量との関係
- 表 3-2-5. 膜厚とパラメーターの関係
- 表 3-2-6. 成膜装置の仕様
- 表 3-3-1. 熱媒管の熱に対する伸長量
- 表 3-3-2. 400°C仕様ベローズ耐久試験と CAE 解析
- 表 3-3-3. 650°C仕様ベローズ安全率
- 表 3-3-4. 集熱管仕様温度に対するベローズ外形仕様
- 表 3-3-5. ベローズ各応力変動要因の抽出結果
- 表 3-4-1. 分光器タイプとその特長
- 表 3-4-2. 光学検査装置の精度確認項目および結果
- 表 3-4-3. 通電加熱による温度不均一の対策
- 表 3-4-4. 真空封止プロセス工程と時間
- 表 3-4-5. 封止試験結果
- 表 3-4-6. 放熱試験結果
- 表 3-5-1. 実証試験場所調査結果
- 表 3-5-2. 実証試験結果まとめ

## 1. 本研究の目的

### 1-1. 研究開発期間終了以降から事業化までのシナリオ

エネルギーキャリアとしてのアンモニア、有機ヒドライドを生産するには、多量の水素を安価に製造する必要がある。この水素は地球温暖化対応として再生可能エネルギーで製造することが求められている。

再生可能エネルギーの中で究極の持続可能な一次エネルギー源は無尽蔵な太陽エネルギーである。地球に吸収される太陽光エネルギー量は人類が消費している1次エネルギー量の約1万倍も大きい。地上で実際に利用可能な量としても現在の人類のエネルギー消費量の約50倍と言われている<sup>1)</sup>。

太陽エネルギー利用の中でも太陽熱利用は、蓄熱という安価な形で昼夜を問わず24時間の熱供給が可能である。太陽エネルギーを化学エネルギーに変換（エネルギーキャリアを製造）する化学プロセス（プラント）は24時間稼働させるのが最も効率が良いことから、太陽熱利用は最有力な方式である。

太陽熱利用は、2010年頃からスペインや米国において発電用として普及が始まっているが、その方式として最も多く導入されているのがトラフ型と呼ばれる方式である。トラフ型とは雨どい型の反射鏡を用いて太陽光を線状に集光し、その焦点に配置した集熱管により熱に変換し、管に流れる熱媒を加熱する線集光方式の1つである。現状では約400℃の熱を取り出して水蒸気タービンを回すことにより発電が行われている。線集光方式をエネルギーキャリア（水素）製造に適用するには、さらに高温（～650℃）でかつ高効率に集光集熱システムコストを抑えることが必須である。その高温高効率な集光集熱システムを構成する部材の中でも集熱管は、高温下での放熱を抑え、かつ太陽光を多く吸収できる機能を持つことから基幹部材として位置づけられる。

エネルギーキャリアのうち、例えばアンモニアを古典的な製造方法であるハーバーボッシュ法で製造する標準的なプラントの能力は2,000t/日と言われている。なお、国内エネルギー消費量の25%をアンモニア燃焼火力発電で賄うには、このプラントが約340基、国内エネルギー消費量の80%では約1,100基必要とされる。このプラント1基に供給するための水素を、現在実用化されている水蒸気電解で生産する仮定すると、電力換算で約800MWの能力を持つ集光集熱システムが必要となる。スペインや米国等で導入されている太陽熱発電プラントの能力は50MWが一般的であるが、アンモニア製造にはその16倍もの集光集熱システムが必要となり、そこに使用される集熱管はおよそ40万本（2,500本/50MWプラントで計算）となる。これらを安価に製造・供給できる大量生産体制を構築する必要がある。

本研究の目的は、上記のごとく高温高効率集光集熱システムの基幹部材である集熱管に

ついて～650℃という高温にて高効率かつ高耐久な性能を実現できる要素技術の開発を実施するとともに大量生産に対応できるプロセス技術による試作ラインを構築、試作した集熱管の実証評価することによりその性能を確認することにある。

## 1-2. 研究開発期間内に取り組む課題

### 1-2-1. 集熱管の基本構造と機能

本研究で取り組む課題を述べる前に、開発する集熱管の一般的な構造とその機能を説明する。

太陽熱集熱管は、集光集熱ユニットの反射鏡の焦点に位置し、吸収管とガラス管との真空2重管構造で、ガラス管を透過し入射した太陽光を吸収管で吸収し、その中を流れる熱媒を加熱する（図1-1参照）。

#### 1) 吸収管/光学選択膜

吸収管は、集光集熱ユニットの持つ反射鏡により集められた太陽光を吸収、熱変換して管の中に流される熱媒体に効率良く伝える機能を有する。そのサイズは一般的には外径が70～90mmφ、肉厚が2～3mm、長さは4～5mである。材質は、耐熱性耐腐食性が必要であることから一般的にはステンレス鋼材が用いられている。又、その外周表面には、光学選択膜が形成される。

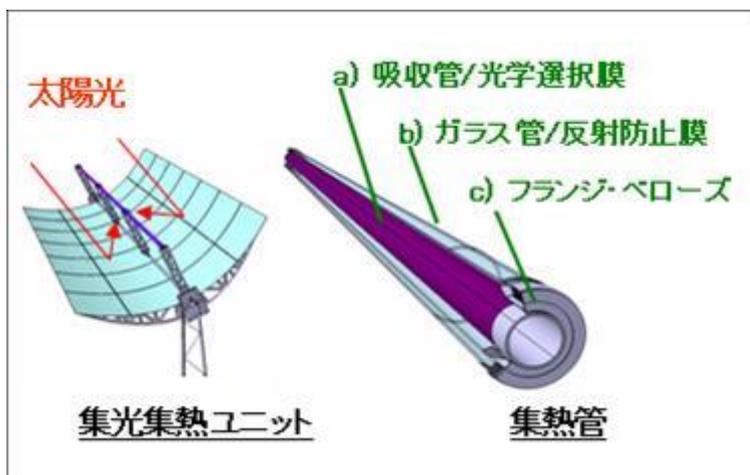


図1-1 集熱管の外観

光学選択膜は、集熱管の構成においてその性能を決める重要部位である。全体で数百nmという薄膜であるが、その中には異なる機能を持つ3つの層（反射防止層、太陽光吸収層、赤外反射層）で構成されており、それぞれがnmオーダーでの膜厚設計がなされ半導体や液晶ディスプレイの薄膜形成に広く用いられているスパッタリング等の薄膜形成技術により成膜されている。

#### 2) ガラス管/反射防止膜

ガラス管は、真空2重断熱構造を形成する外側の構造体となり外径は120～125mmφ、肉厚3mm、長さ4～5mが一般的である。構造体としての強度に加え、吸収管に効率よく光を透過させる機能が求められる。このため、ガラス自身の透過率が高い材料を用いることと、その内外表面での光の反射によるロス（空気とガラスの屈折率差に起因）を最小限

に防ぐべく 100 nm 程度の反射防止膜という光学薄膜が形成されており、約 96%以上の透過率が得られる様、設計されている。

又、真空 2 重管構造を形成するには、内側にある上記吸収管との間で気密性を保ち溶接する必要があるためガラス管端部にはコバルト金属（線膨張係数の低い金属）のリングが取り付けられており、さらに組み立て後に内部を高真空にするための排気口となるチップ管が取り付けられている。

### 3) フランジ・ベローズ

集熱管では前述のごとく太陽光から変換された熱を効率良く熱媒体に伝えるためガラス管と吸収管により真空 2 重断熱構造を形成する必要がある。内側の吸収管の温度が高温（約 400~650℃）でかつ一日のうち昼夜で変化することから、その長さも材料の線膨張係数に従い変化する。一方、ガラス管は上記の如く高透過性能を有しているため光の吸収はなくその温度は、数十℃でありその全長はほとんど変化しない。この 2 つの管の長さ変化を吸収するために設けられるのがベローズであり、吸収管とガラス管の間にフランジを介して接続される。

## 1-2-2. 本研究の課題

以下に各部材、機能における課題を示す。

### 1) 光学選択膜

光学選択膜は、上記の如く、膜表面から反射防止層、吸収層、赤外反射層の大きく 3 つの機能から構成される。反射防止層は入射する太陽光を効率よく膜内部に透過させ、吸収層は太陽光を吸収、赤外反射層は内側の吸収管から放射される放射光（赤外光）を反射する役割を持つ。高温型集光集熱システムにて吸収管（熱媒体）の温度が上昇すると放射も増加し、さらに短波長の赤外光が放射されることにより熱ロスが増加する。熱ロスを低減するため、太陽光の吸収率を上げる吸収層と同時に高い反射率を有する赤外反射層の材料探索、選定が必要になる。

### 2) 反射防止膜

集熱管に用いるガラス管は、長尺大口径（4~5m L, 120~135mm φ）、かつ高透過率でなければならない。ガラスと空気の間となる屈折率を持つ材料を用いて、光の干渉を利用することで反射防止性能が発現される。ガラス単体では 8%の反射が生じ、光透過率は 92%であるが、ガラス両面に反射防止膜を成膜することで光透過率を向上できることがわかっている。高透過率を実現するためにガラス管表面に反射防止膜を形成するが、膜厚と屈折率を最適化するための材料と膜をガラス管内外の表面に均一に形成するプロセス技術の開発が必要となる。さらにプラントでの使用を考慮すると風で飛ばされる小石、砂等や洗浄時に用いられるブラシに対して剥がれ難い十分な強度確保も必要である。

### 3) 集熱管構造(ベローズ、フランジ他)

集熱管構造の開発では、まず、使用温度が高温（~650℃）であることより、熱媒体によ

って吸収管が腐食し耐久性が保てないことが懸念される。想定される熱媒体を用いた際の材料の腐食速度を把握し、強度、コストを考慮した材料選定が必要となる。又、ガラスと吸収管との膨張係数の差を吸収するため用いるベローズは、650℃では約 40mmのストローク（ベローズの稼動部）が必要と予想される。

これらベローズ・フランジは金属部品であるため高温時の外気への放熱を防ぐため断熱材にて被覆する必要がある。被覆部では光を熱に変換することは困難であるため太陽光を熱に変換する効率を上げるにはこれらはできる限り小さく（短く）設計する必要がある。また、集熱管の二重構造の気密性を確保しながら、プラントの耐用年数を25年とすると昼夜で約10,000回伸縮しても壊れない耐久性も必要となる。

#### 4) プロセス技術

集熱管を作製するための工程フローを図 1-2 に示し、以下に各工程での本研究における課題について順に説明する。

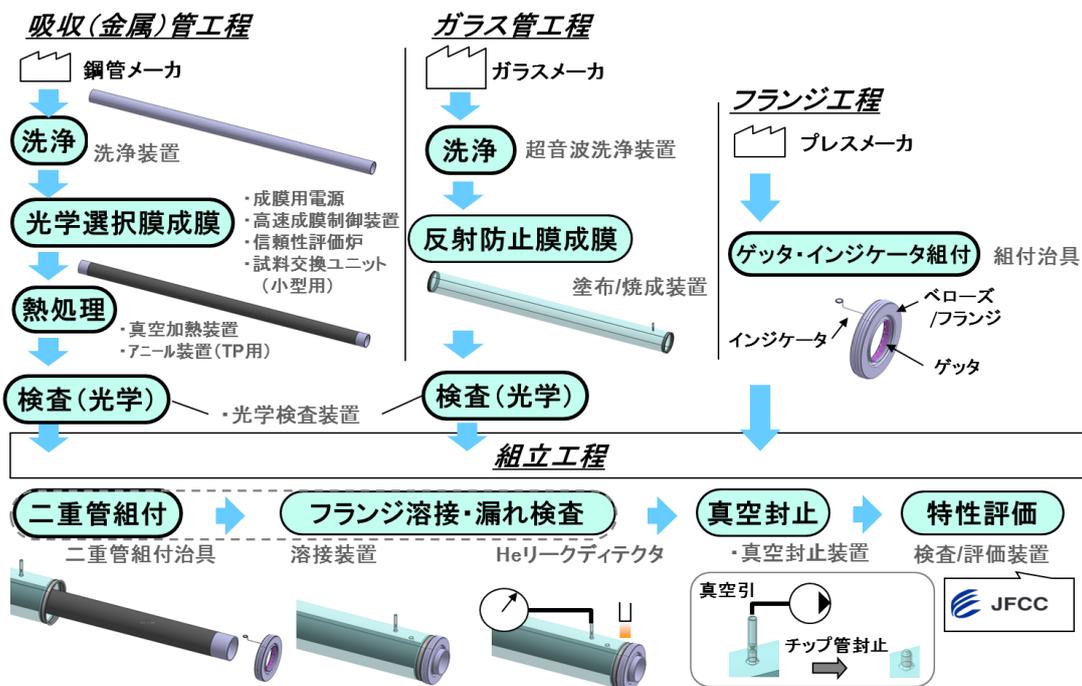


図 1-2 集熱管の作製工程フロー図

##### ① 洗浄工程

各部材メーカーより受け入れた吸収管及びガラス管を洗浄しそれぞれ光学選択膜、反射防止膜が成膜可能な表面の清浄度を得るためのプロセスである。具体的には、各部材の加工途中で付着した汚れや搬送中に付着したゴミを除去する。各膜は光学的機能を発揮するには前述の如く数十ナノメートルオーダーでの制御が必要になりゴミのレベルも厳しく管理する必要がある。又、汚れは、高温下での信頼性を担保する上でその密着性に影響を与えるため確実に取り除く必要がある。

## ② 光学選択膜成膜工程

太陽光を熱に変換する光学選択膜は、太陽光を 90%以上吸収する半導体分散セラミックス層と表面反射抑制セラミックス層、さらに 650°C高温下での赤外放射損失を低減させる金属層から構成される。その変換効率は、太陽光吸収と赤外放射の境界波長でのカットオフ性能すなわち選択吸収性で決まり、膜質（膜厚・組成・粒子分散構造など）の僅かなずれによって大きく低下してしまう。そのため、量産レベルでの成膜プロセスにおいて、長さ 4~5m におよぶ集熱管全体にわたって膜質の均一性を確保しなければ総合効率を実現できない。その膜質均一性を確保しつつ、十分な生産性を達成できるプロセス開発が必要となるが、650°Cでの高温での耐久性を確保するには膜構成、特に膜の層数が増加する可能性があり、成膜時間が長くなる。したがって、高速成膜も生産性の確保には課題となる。

## ③ 反射防止膜成膜工程

反射防止膜の形成には生産性向上とコスト低減の観点から、湿式プロセスを利用する。湿式プロセスでは塗布・乾燥・焼成工程を経る。反射防止膜は 100 nm 程度の非常に薄い膜であり、膜厚と膜質が光透過性能を左右する。ガラス管は 4m以上の長尺管であることと、管外面と内面の両面に成膜することから、塗布工程では高い膜厚均一性が得られる成膜プロセスを開発する。さらに、長尺ゆえの乾燥ムラや焼付け時の温度ムラが膜質を低下させる要因となるため、所望の屈折率を得られるような乾燥・焼成プロセスが必要である。

## ④ 組立て・フランジ溶接工程

吸収管とガラス管とをベローズ・フランジを介して、繋げて真空二重断熱構造を形成する工程である。長尺大口径であり、その真円度や直線的な精度の確保が難しいガラス管とベローズ・フランジを欠陥なく溶接する必要がある。

## ⑤ 真空封止工程

ガラス管と光吸収管との空間を真空断熱構造とするために、ガラス管の排気口（チップ管）より真空ポンプにて所定の真空圧力（ $10^{-2}$  Pa 以下）まで排気した後、チップ管を溶断する工程である。その真空圧力が低いほど集熱管からの放熱損失を下げるができるため、この集熱管が650°C以上の高温下に晒される環境でも低い真空圧力を保持できる必要がある。空気成分を対象とした場合、熱伝導率は1.0 Pa 以上で急増するためそれ以下の真空圧力に留めることが有効である。一般的に構成部材の温度が上がることによって吸着ガス成分の脱離や拡散などによって真空圧力を上げる危険性が高く、この高温環境は未開拓な温度領域であるため、この影響を把握して必要に応じて対策を施すことが課題となる。また、長さ4mを超える集熱管に対して単純な真空引きのみでは、長期真空断熱に必要な $10^{-2}$  Pa 以下への到達に 24 時間以上を要するため、生産効率が極めて低い。量産プロセスでは高速化も課題となる。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

### 2-1. 研究開発目標

平成30年度(最終年度)末までに達成する研究開発目標は、～650℃向けに開発する要素技術の光学選択膜及び反射防止膜を完成させ、同時開発するプロセス技術(装置)を用いて試作した集熱管により、既存熱媒体(～550℃)で運転されている屋外集光設備にて上記の世界トップクラスの効率を実証する。さらに開発した集熱管のコスト試算を実施し、その結果を千代田化工建設が実施する経済性評価に反映する。

以下に、重要と考えられる各項目での目標及び計画を示す。

#### 2-1-1. 光学選択膜

初年度では開発を加速するために、テストピースレベルでの実験を短期間で可能にする小型成膜装置を導入する。続いてアニール装置、信頼性試験炉、小型成膜装置用資料交換ユニットを導入し、テストピースでの評価環境を整える。大型(管)試作装置では、高速成膜するための電極の高出力化とそれに伴う冷却能力を向上させるとともに、磁場解析により最大磁場強度の向上(3倍程度)とその位置制御で電極外周の内側になるよう設計する(2年目)。3年目には、ファインセラミックスセンターとともに検討した構造と成膜条件を反映させ試作、効率、信頼性の評価結果を構造へフィードバックし最適化する。又、大型(管)試作装置ではテストピースレベルで得られたプロセス条件をもとにその条件最適化を実施する(平均膜効率83%以上@400～600℃、ばらつき2ポイント以下の達成)。

以降、既存熱媒体(～550℃)で運転しているプラントを想定した300～550℃の温度範囲で世界トップレベルの変換効率を達成する膜構造を開発し、実証試験に対応できる数の集熱管を製作、屋内・屋外の試験にてその性能を確認する。

性能目標としては、平均膜効率88%(先行他社品相当)以上@300～550℃を29年度に開発、試作を実施し、翌年には試作を完了させ実証試験にて性能を確認する。

光学選択膜の構造決定はファインセラミックスセンターが実施し、集熱管でのプロセス開発、試作を豊田自動織機が実施する。

#### 2-1-2. 反射防止膜

開発においては96%以上の透過率を達成できる材料によりその塗布方式、条件が異なるため、まずは材料選定を実施し塗布方式の決定を行い、続けて試作装置仕様を検討、導入を行い、96%以上の透過率が集熱管(ガラス管)全体で得られるプロセス条件の検討を実施する。又、ハイブリット反射防止膜としてガラス管の内外面に湿式の塗布方法で成膜するため、材料(液)をガラス管の壁面に連続的に広げレベリングすることにより均一な膜を形成する。光学選択膜の如く外部から材料を飛ばし成膜する方法では、小片を装置内に設置しモニターとしてその上に形成された膜の評価が可能であるが、反射防止膜の場合には、ガラス管に塗布された製品形態でしか評価できない。したがって、反射防止膜成膜装

置導入の前に管状態で膜を評価できる光学検査装置導入を実施する。尚、この装置は、光学選択膜の特性も管状態で評価できるものとし、試作時の工程内で品質管理に使用する。

### 2-1-3. 集熱管構造

集熱管を構成する部品として熱媒体を流す熱媒管設計では、高温での腐食が問題となることが予想されており、腐食試験の実施や鋼材種の選定等で関連他機関と連携しながら実施する。又、外形形状についても前チーム内の線集光型システムを検討している他機関との連携により決定し、熱媒管の材料が決定した後、ベローズ、フランジ等の他部品の設計を実施し、2年目に設計を完了させる。その後、後述のプロセス技術検討において抽出される問題への対策を必要に応じフィードバック、改良しシステム効率 70%以上@650℃を満たす集熱管構造とする。その後、既存熱媒体(～550℃)で運転しているプラントを想定した 300～550℃の温度範囲での最適な集熱管構造を開発、4年目に相当数の試作を実施し、最終年度に屋内・屋外実証評価を完了する。

### 2-1-4. プロセス技術

真空封止工程において従来の 400℃仕様で実施した実験用治具による簡易的な手法では長期真空断熱に必要な 1Pa 以下への到達に 24 時間以上を要する。したがって、高速処理プロセスができる要素技術を盛り込んだ試作装置が早急に必要である。その構想設計と導入までを初年度に実施し、まずは現状技術レベルである 400℃でその技術の有効性を確認する(～2年度)。その後、高温化に伴って変更が予想される集熱管の構造・材料に対応する装置の改造とプロセス条件の探索を段階的に実施し試作体制を構築し最終年の 550℃仕様集熱管の実証に向けて真空度 1Pa 以下を達成する。

その他上述の光学選択膜および反射防止膜の成膜装置、光学検査装置と合わせて各プロセス条件を最適化し 600℃仕様、550℃仕様の集熱管を試作、最終年度での性能実証に対応する。さらには、構築したプロセスにて将来的な量産を視野にいたしたコスト試算を実施し商用プラントにおける経済性評価に繋げる。

## 2-2. マイルストーン

H26 年度：

- a) 光学選択膜の材料探索及び構造・構成の候補を決定する(シミュレーション)。
- b) 真空封止装置の導入完了と光学選択膜成膜の高速化関連設備及び反射防止膜の塗布方式を検討する

H27 年度：

- a) 光学選択膜の基材となる熱媒管や二重管構造を構成する部材の材料・構造候補を決定する。
- b) 封止工程のプロセス条件を決定する。
- c) 反射防止膜成膜装置の仕様を決定する。

H28 年度 :

- a) 光学選択膜の試作・信頼性評価とプロセス条件決定。  
(吸収管での平均膜効率 83%以上@400~600℃を達成)
- b) 反射防止膜塗布条件の決定 (透過率 96%以上)

H29 年度 :

- a) 550℃仕様、集熱管の設計、試作を実施する。
  - ・ 光学選択膜の平均効率 : 88%以上@300~550℃
- b) 実証試験場所の調査
  - ・ 実証試験場所(委託先)の決定

H30 年度 :

- a) 既存熱媒体(~550℃)で運転されている屋外プラント設備にて世界トップクラスの効率を有する集熱管の特性を測定・評価し、広く世界にその成果を示す。
  - ・ 光学選択膜の平均効率 : 88%以上@300~550℃
- b) 集熱管のコスト試算による経済性評価の実施完了

### 3. 研究開発実施内容

#### 3-1. 光学選択膜の開発

##### 3-1-1. 小型スパッタ成膜試験装置の導入

太陽光を熱に変換する光学選択膜は、太陽光のスペクトル強度の強い可視～近赤外の波長領域を吸収し、黒体輻射のスペクトル強度の強い赤外の波長領域を吸収しない（＝輻射しない）特性を持つことで、高い太陽光-熱変換効率（以下、膜効率）が得られる（図 3-1-1）。

そのような特性を得るために、光学選択膜は反射防止層、太陽光吸収層、赤外反射層という異なる機能を持つ 3 種類の層で構成される（図 3-1-2）。3 種類の層はそれぞれ膜厚が数 10～数 100 nm という微小な膜状となっており、その厚みにより膜効率が敏感に変化するため、高効率化のためには成膜プロセスによって狙い通りの膜厚を得るようコントロールが必要である。加えて 3 種類の層はそれぞれ材料系が異なるため、各々の層に応じて最適な成膜プロセスが異なり、プロセス確立には多くの時間が必要となる。よって最終的な目標の膜効率（83%@400～650℃）の達成に向け、初年度は小型のスパッタ成膜試験装置の導入を進めた。この装置は光学選択膜の試験片を成膜する装置であり、小型のため真空排気・成膜の時間が短く、開発のスピードアップが可能である。また、この装置を光学選択膜の高温耐久性の確保、高速成膜プロセス開発といった課題の解決にも活用し、得られた知見を 4 m 管用の大型スパッタ装置へ適用できる。

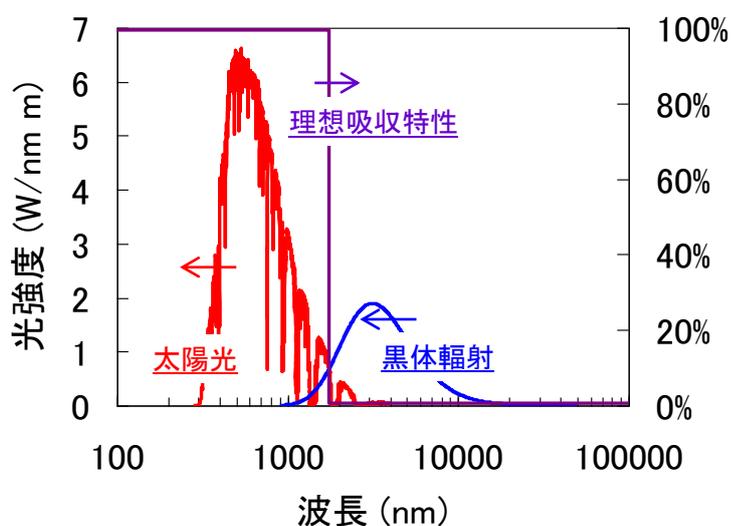


図 3-1-1. 光学選択膜の選択吸収性

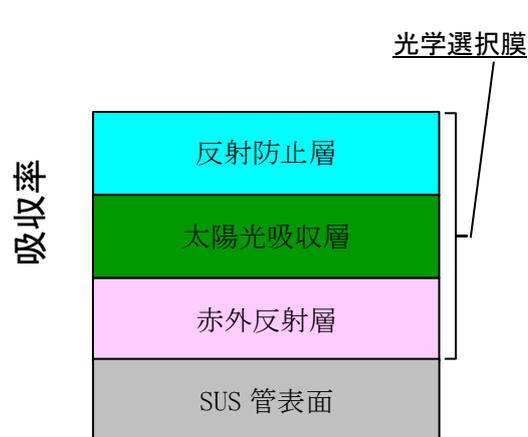


図 3-1-2. 光学選択膜の構成

#### 1) 装置仕様の検討

スパッタ（スパッタリング）法とは、真空雰囲気中にアルゴンを注入し、カソード電極上のターゲットとよばれる材料に電圧を加えることにより、イオン化したアルゴンがターゲットに叩き付けられ、その衝撃でターゲットから微粒子が飛び出し基板に付着するという成膜プロセスである（図 3-1-3）。

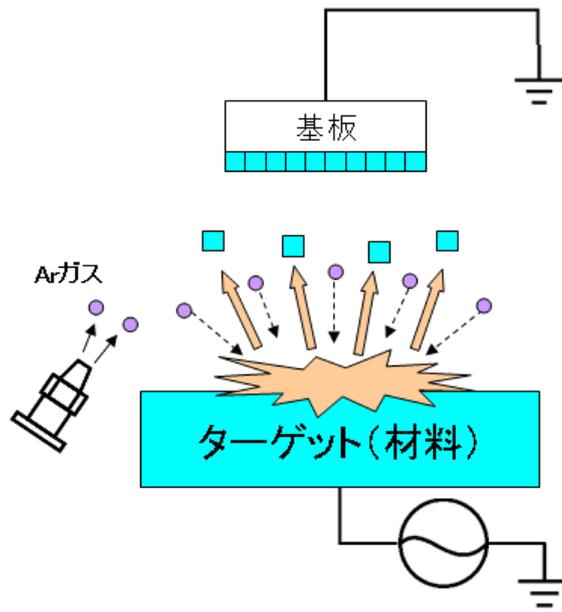


図 3-1-3. スパッタ法の模式図

高効率な光学選択膜を得るためには、狙い通りの厚みにコントロールするだけでなく、一様に結晶化された膜を得る必要がある。スパッタ法において結晶化した膜は、運動エネルギーを持った微粒子が基板表面上を拡散・凝集することによって形成される(図 3-1-4)。仮に微粒子の運動エネルギーが低すぎる場合は表面での拡散が不十分となり結晶化が進まず(図 3-1-5(a))、反対に微粒子の運動エネルギーが高すぎる場合は表面に微粒子が強く叩き付けられ既存の膜の結晶が傷ついてしまう(図 3-1-5(b))。このように微粒子の運動エネルギーが高すぎても低すぎても結晶の良い膜が得られないため、最適な運動エネルギーに調整する必要がある。

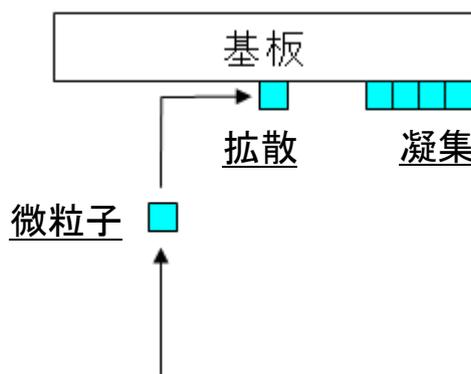


図 3-1-4. スパッタ成膜時における微粒子の拡散・凝集

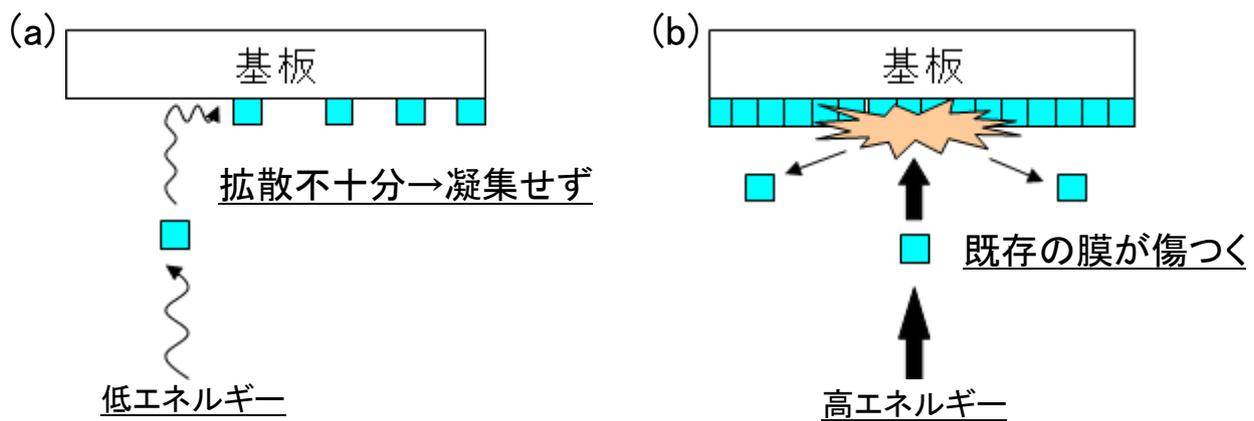


図 3-1-5. 良い結晶性の膜が得られない成膜法

(a) 微粒子の運動エネルギーが低すぎる場合 (b) 微粒子の運動エネルギーが高すぎる場合

微粒子の運動エネルギーを調整する方法として、以下の5つが必要となる。

① ターゲット出力

スパッタの微粒子は電荷を帯びているため、ターゲット - 基板間での電圧差が直接微粒子の運動エネルギーに繋がる。つまり、ターゲットに印加する電圧を高いほど微粒子の運動エネルギーが上昇することを意味する。ターゲット電圧は電源の出力を変えることで、簡単に調整可能である。

② 基板のバイアス電圧

基板にバイアス電圧をかけることで飛んでくる微粒子の運動エネルギーを調整することができる。

③ アルゴン分圧

アルゴンも微粒子と同様に電荷を帯びているため、飛び出した微粒子にとってアルゴンは障害物となる。つまり、分圧が高いほど微粒子がアルゴンに奪われる運動エネルギーが高くなり、その分微粒子の運動エネルギーが低下することを意味する。アルゴン分圧は、マスフローコントロールを用いて調整可能である。

④ ターゲット - 基板間距離

考え方が3)と同様であるが、ターゲット - 基板間が長くなれば微粒子がアルゴンに奪われる運動エネルギーが高くなり、それに伴い微粒子の運動エネルギーが低下する。ターゲット - 基板間距離は、基板位置を可変にすることによって調整可能である。

⑤ 基板温度

基板温度が高いほど物質が激しく運動する、つまり微粒子が基板上で拡散し結晶化が起きやすくなることを意味する。基板近くにヒータを設置することで、基板温度は調整可能である。

上記5項目についての調整可能範囲を設定し (表 3-1-1)、仕様として盛り込みメーカー選定を進め、平成 26 年 12 月に発注した。

表 3-1-1. 装置仕様

ターゲット出力	交流 0～500 W
基板のバイアス電圧	直流 0～250 V
アルゴン分圧	0.01 Pa以上
ターゲット - 基板間距離	50～150 mm
基板温度	室温～300°C

## 2) 装置の導入・立上げ

装置は、平成27年3月に納入、設置を完了した(図3-1-6)。引き続き導入した装置の動作確認のため、暫定条件で赤外反射層の成膜テストを実施した。材料としては、赤外反射層として汎用的に用いられるモリブデンを選定した。この材料にて表3-1-2の条件にて成膜を試みたところ、正常に放電されていることを確認した(図3-1-7)。

成膜後、その反射特性を測定したところ(図3-1-8)、反射率が最大90%に達し、また波長800～900 nmで反射率が急峻に変化している特性が得られた。文献値<sup>2)</sup>に比べ若干反射率が低い結果であるが、今後の成膜条件最適化の中で向上させることは可能と考える。本結果より、装置は問題なく動作していることを確認できた。

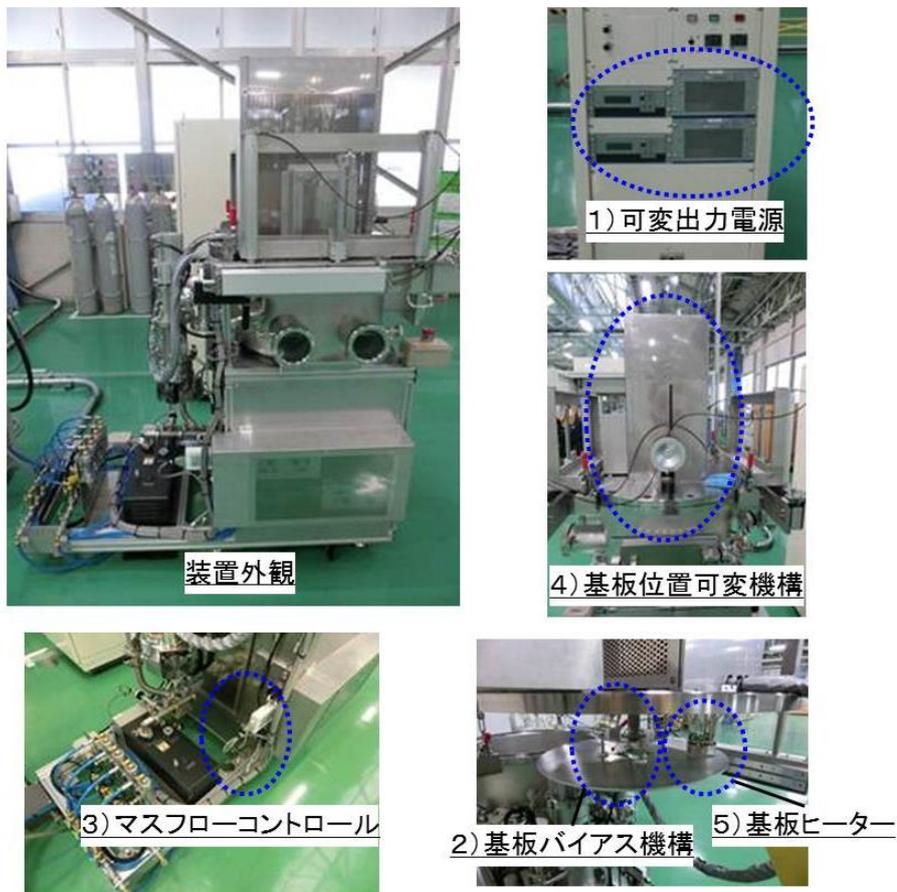


図 3-1-6. 小型スパッタ成膜試験装置

表 3-1-2. 成膜テストの条件

ターゲット出力	交流 100 W
基板のバイアス電圧	直流 0 V
アルゴン分圧	0.1 Pa
ターゲット - 基板間距離	90 mm
基板温度	室温

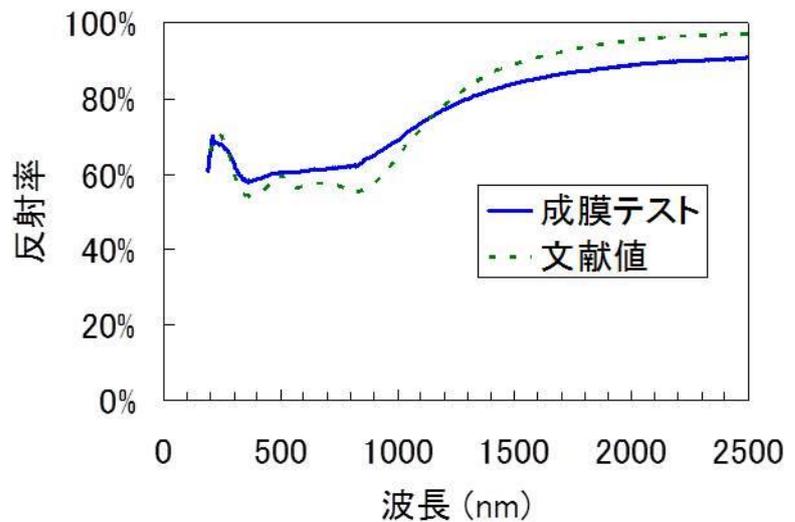


図 3-1-7. スパッタ時の放電の様子

図 3-1-8. モリブデンの反射特性

### 3-1-2. 高出力制御装置の導入

太陽光を熱変換する光学選択膜は、SUS 管に成膜する方法としてスパッタ法を利用している。スパッタ法での成膜速度を上げて成膜工程の時間を短縮していくには、光学選択膜の構成材料であるターゲット材に高エネルギーを与える必要がある。しかし、当社にてすでに導入済みの長尺用大型スパッタ装置は、 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ の光学選択膜の成膜用であり、その出力は最大 1200W である。本研究で目標とする $\sim 650^{\circ}\text{C}$ の高温に対応した光学選択膜は、高効率、高信頼性に対応するため膜の層数及び膜厚の大幅な増加が予測されるため最大限にその出力を上げることが求められる。現時点では、小片（テストピース）での膜構成の検討を進めているが、早期に管への成膜プロセスを確立するために今回高出力を可能にする制御装置の導入を検討した。

#### 1) スパッタリングによる成膜方法

スパッタ装置は、真空槽内にターゲット材に負電圧を印加するカソード電極と正電圧を印加するアノード電極（SUS 管）、そしてアルゴンガスの導入管から構成されている（図 3-1-9）。以下に上記構成のスパッタ装置でターゲット材を SUS 管に成膜するプロセスを順に説明する。

まず、真空槽の圧力が  $10^{-4}$ Pa 台になるまで槽内の空気を排気する。その後、アルゴンガスを 1Pa 前後の圧力になるまで槽内に導入する。カソード電極（ターゲット材）とアノード電極（SUS 管）の間に数 100V の高電圧を印加することにより導入したアルゴンガス（Ar 原子）は、正の電荷をもつアルゴンイオン（Ar イオン）と電子に分離される（電離作用）。Ar イオンは、負電位のカソード電極（ターゲット材）に引き込まれて衝突し、ターゲット原子と電子を叩き出す。叩きだされたターゲット原子がアノード電極（SUS 管）に飛翔して付着することで膜が形成される。

一方、ターゲット材から同時に叩き出された電子は、カソード-アノード電極間の電圧によりアノード側に飛翔する途中でアルゴンガス（Ar 原子）と衝突することにより継続して Ar イオンを生成し、その結果、Ar イオンと電子が電極間電圧でエネルギーを与えられて飛翔することにより放電を維持することができる（図 3-1-10）。

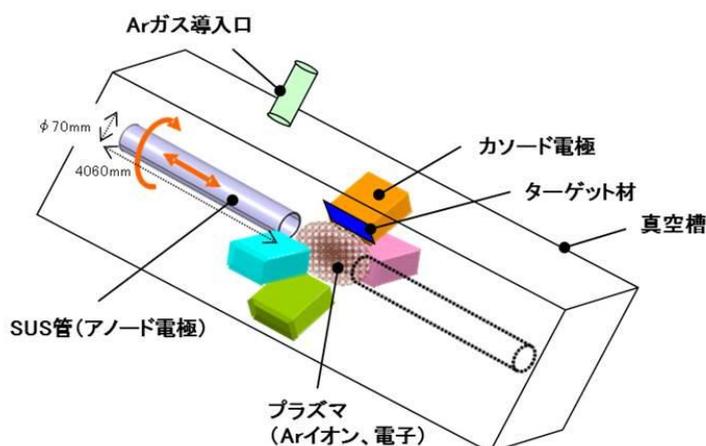
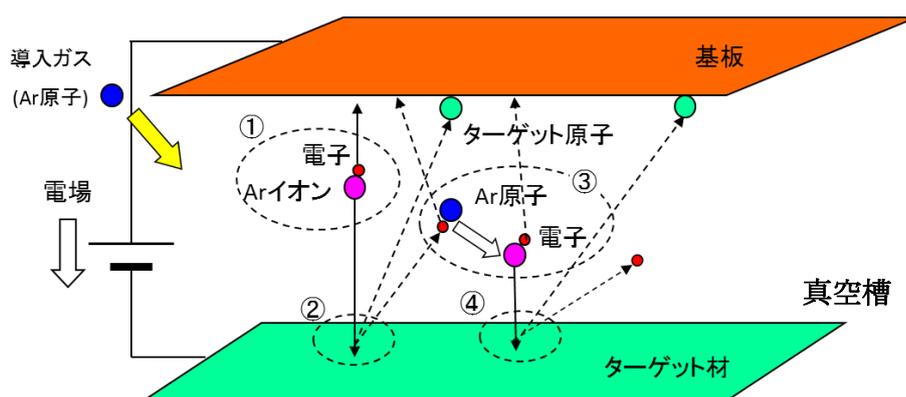


図 3-1-9. スパッタ装置の概念図



- ① Ar原子が電場でイオンと電子に電離する
- ② Arイオンがターゲット表面に衝突し、電子とターゲット原子をスパッタリングする
- ③ ターゲットから飛び出した電子とAr原子が衝突し、Arイオンと電子を生成する
- ④ 生成されたArイオンがターゲットを再度スパッタリングし、電子は再度Arイオンを生成する

図 3-1-10. スパッタ法による放電・成膜

## 2) 高出力対応方策

成膜速度を上げるには、Ar イオンがターゲットに衝突する過程（図 3-1-10 の②）で電極間電圧（電力）を上げて Ar イオンのエネルギーを増加させ、ターゲット材から飛翔するターゲット原子数を増加させていくことが必要になる。しかし、電極間電圧が上がるとターゲット材から同時に飛び出す電子（図 3-1-10 の②過程）の速度が早くなることにより、アノード電極に到達する電子数が増加し、継続的な放電状態維持に必要な Ar 原子に衝突する電子（図 3-1-10 の③過程）の数が減少する。その結果、生成される Ar イオン数が減り最終的にターゲット原子数が減少（成膜速度が低下）する。

上記の Ar 原子に衝突する電子数を増やすために、ターゲット材下面に N 極と S 極の磁石を配置し、磁束線がターゲット材に平行になるようにした磁場回路を組み込んだ（図 3-1-12）。この方策によりターゲット材近傍で電子を捕獲・閉じ込めて密度が高まり（図 3-1-12）、Ar イオンとの衝突（図 3-1-10 の③過程）確率を増やすことができる。但し、磁場回路を組み込んだ背反としては、ターゲット材に衝突する Ar イオンが増加による電極温度の上昇が起これ、ターゲット材とカソード電極に熱歪みが生じ制御不能が懸念される。したがって、ターゲット材と磁石の間に冷却機構を設け、熱伝導により熱源であるターゲット材を冷却する構造とした。

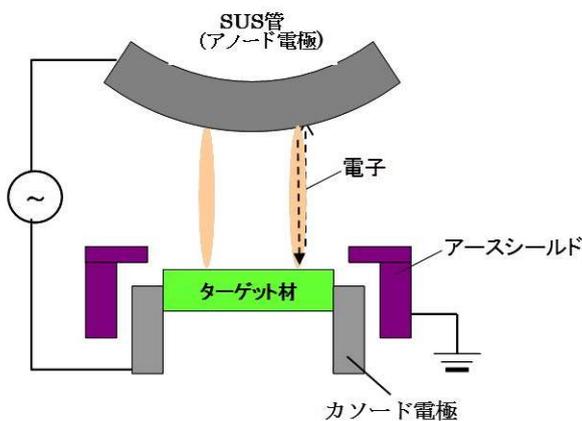


図 3-1-11. ターゲット材からの電子放出

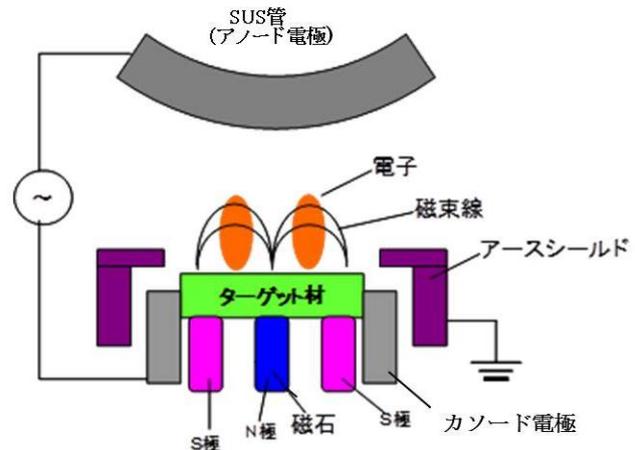


図 3-1-12. ターゲット材近傍での電子捕獲

## 3) 高出力放電試験（動作確認）

図 3-1-12 の装置でカソード電極とアノード電極間にアルゴンガス圧力 1pa を導入し、電極間へ電力投入した。その際の放電状態を図 3-1-13 に示す。

また、放電状態での電極間投入電力と電圧値の実測結果を表 3-1-3 に示すが、本装置により 2500 W（従来 1200W の約 2 倍）までの放電を確認することができた。

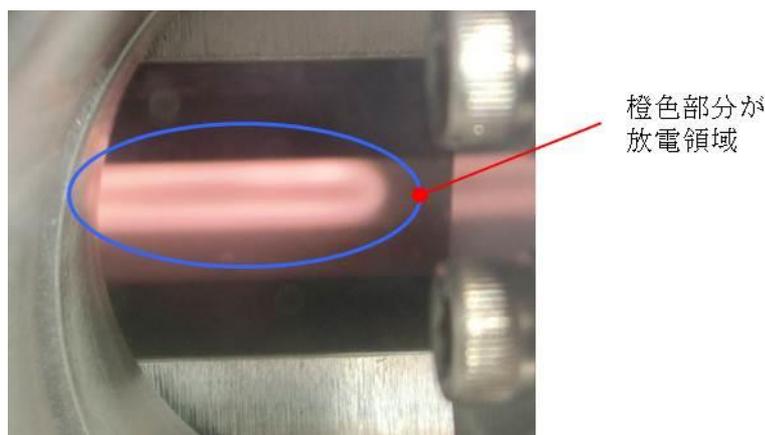


図 3-1-13. 放電状態

表 3-1-3. 放電状態での電力と電圧

カソード-アノード間電極電力(W)	カソード-アノード間電極電圧(V)
200	236
400	255
800	283
1000	299
1500	306
2000	313
2500	331

### 3-1-3. 新カソード電極（装置）構造の検討

#### 1) 高出力スパッタの課題

スパッタ成膜では、ターゲット（材料）表面に Ar イオンを衝突させるが、その際、Ar イオンが持つエネルギーにより、ターゲット表面の温度が放電（成膜）時間の経過に伴い上昇する。又、ターゲット（材料）は、一般的にバックングプレートと呼ばれる銅板にインジウムにて接着されており、材料交換の際は加熱し溶かすことにより取り外しが可能である。従って、ターゲットの温度が上昇しインジウムの融点である 140℃を越えるとインジウムが溶け出し装置に悪影響（異常放電や放電不良により成膜不可）を及ぼすため、その温度は 140℃以下に抑える必要がある。ターゲット表面温度は高出力化により衝突する Ar イオン数が増加するため、さらに上昇することが予測されるため、まず、導入したカソード電極でのターゲット表面の温度上昇を把握することにした。

実験での出力は、一般的な金属成膜での最大電力密度が 7W/cm<sup>2</sup> で、ターゲット面積 250cm<sup>2</sup> であることから、1,750W とした。又、温度測定に関しては、ターゲット表面が、高電圧印加のため直接測定は不可能（熱伝対が配置できない）ためバックングプレート部 (①)、外周部 (②) の 2 点で実施した。その結果を図 3-1-14 に示す。

測定結果より、今回の測定点では、ターゲット表面から離れた位置にあるにも関わらず、140℃近くまで上昇することが判明した。よって、ターゲット上では、140℃以上になっていることはほぼ確実と考えられる。したがって、成膜を高速化するためには、この温度上昇対策が必要と判断し冷却機構強化の検討を実施することとした。

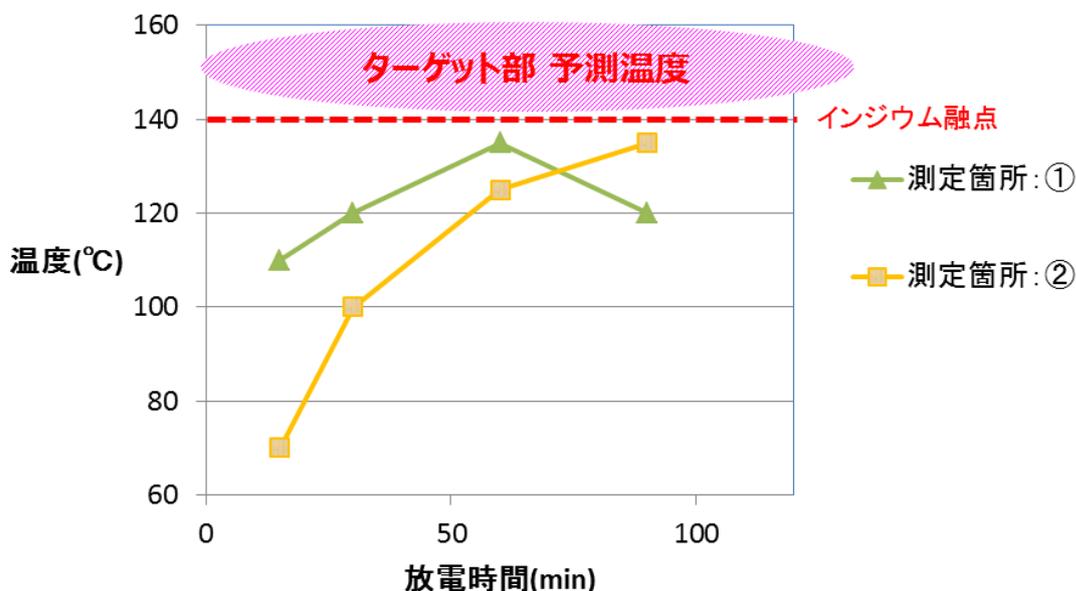


図 3-1-14. 高出力カソード電極放電時の温度変化

## 2) 新カソード電極（装置）の改良(図 3-1-15)

装置冷却機構強化のため導入済みのカソード電極に対し以下の内容で改良を実施した。

### ① 冷却水路

：従来、磁石の内側に設けていた冷却水路を外側に移動させることにより、断面積を 2.2 倍にし、冷却能力を増強した。

### ② 冷却プレート

：従来の SUS 材より、熱伝導率が約 20 倍の Cu 冷却プレートに変更。

以上を盛り込んだ新規カソード電極を製作し完成したカソード電極を用いて放電試験による温度を調べた。前電極と同様に電力 1750W を投入し、バックングプレート部 6 箇所（長手方向）での放電時の温度変化を測定した。測定結果を図 3-1-16 に示す。

その結果、6 箇所すべてにおける温度は、最大でも 97℃となり、ターゲット表面も 140℃ 以下に抑えられると判断した。

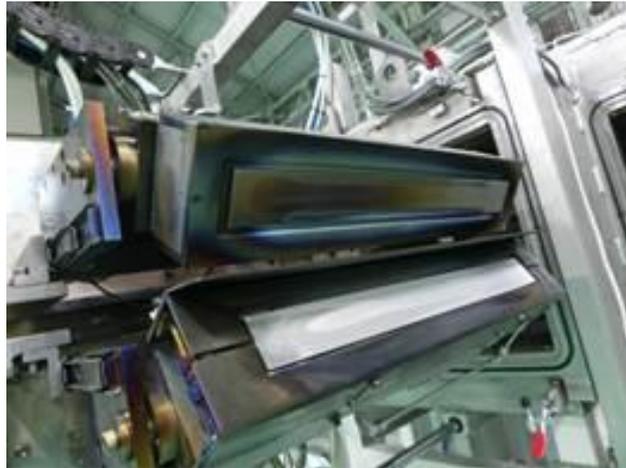


図 3-1-15. 新カソード電極外観(上部)

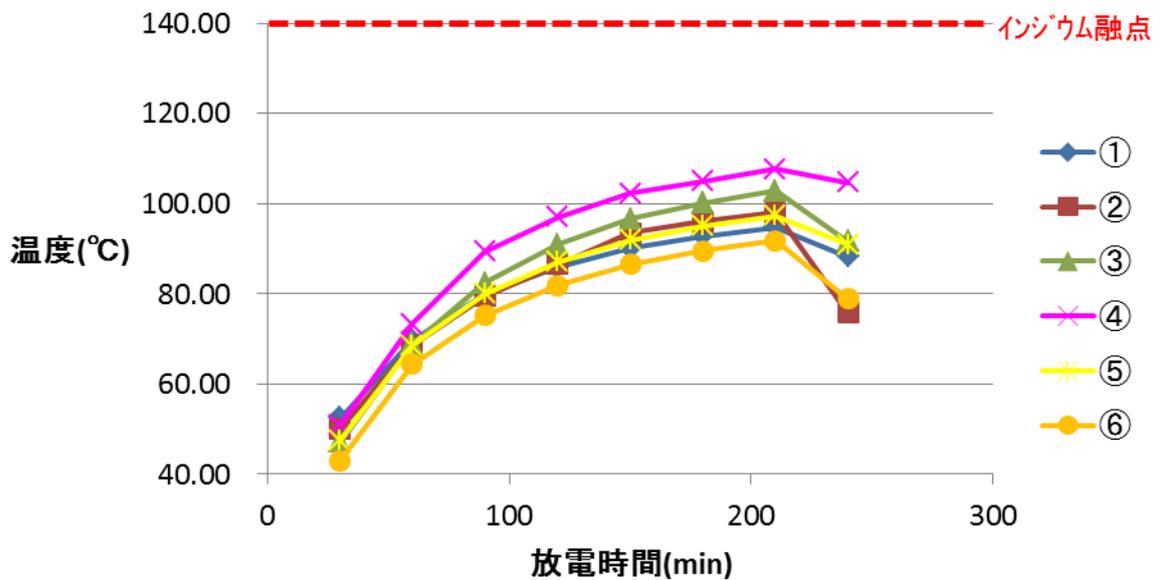


図 3-1-16. 新カソード電極放電時の温度変化

### 3) 高速成膜試験

温度上昇が抑えられた結果を受けて、実際の Ag 成膜の試験を実施した。試料は 4mSUS 管上に貼付けた石英基板（試験片）に成膜を実施した(図 3-1-17)。

膜の評価は、Ag 反射率で行い、赤外反射層として十分な性能が得られる反射率である 99% 以上 (@2500nm) が得られる成膜時間を求めた。 実験結果を図 3-1-18 に示す。

その結果、試験片での成膜時間が、導入前：63min に対して導入後：36min に時間短縮できることを確認した。

本結果より、新カソードを用いることにより、4 mSUS 管では Ag 膜を 51 分で成膜可能である計算となり、本目標である 93 分以下に対して 42 分の短縮(56.7%)が達成できた。

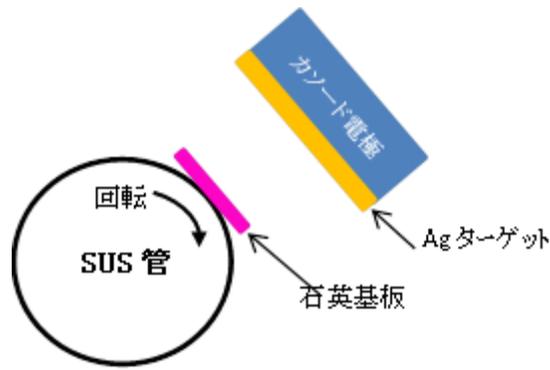


図 3-1-17. 成膜試験配置

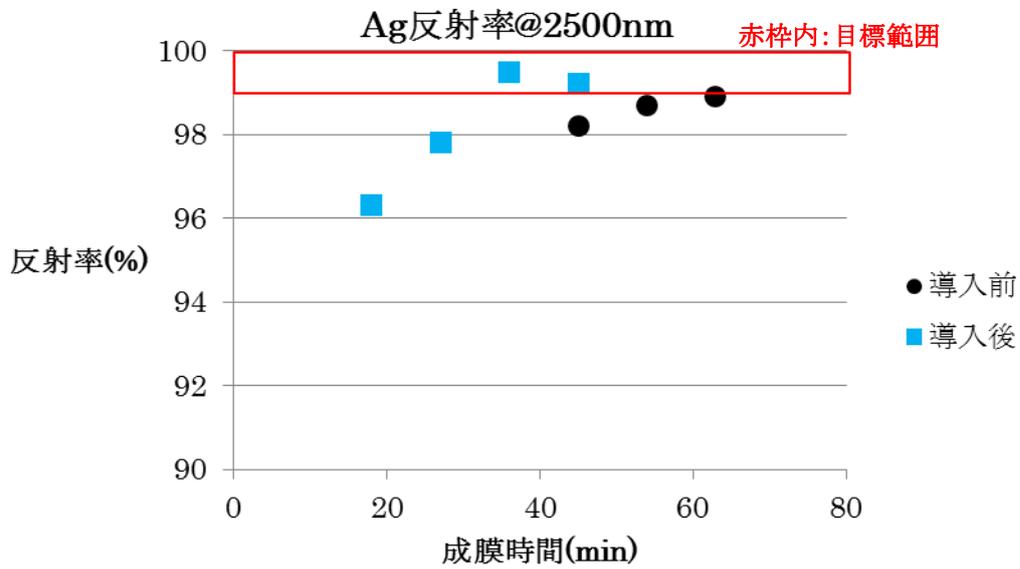


図 3-1-18. Ag 成膜時間と反射率

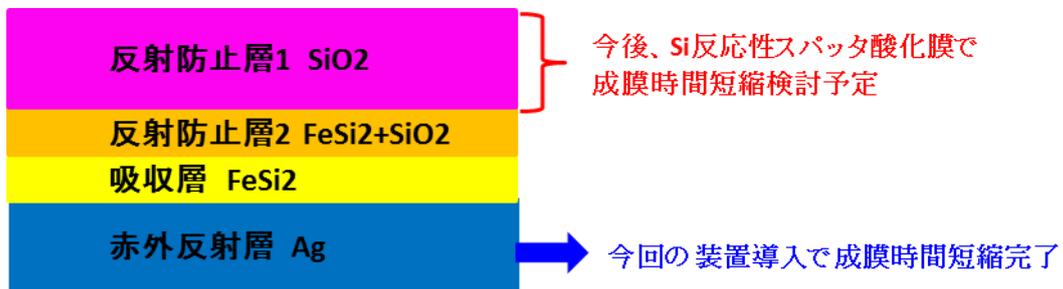


図 3-1-19. 今後の成膜時間短縮予定

### 3-1-4. 600°C仕様の光学選択膜の開発

#### 1) 背景

事前のファインセラミックスセンター（以下、JFCC）での検討の結果、太陽光吸収層として $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>、赤外反射層としてAgを用いると高い膜効率が期待できるとの報告があった。それを受け、当社では温度依存性を測定できる分光エリプソメーターによってそれら材料の光学定数を測定し、積層計算によって光学選択膜の膜効率を定量的に算出することとした。

#### 2) 光学選択膜の膜構成

Agは高温下で拡散凝集するという課題があるが、JFCCが、図3-1-20のようにAgに添加元素(Tと略記)を混ぜ、その上下にバリア層(T及びTS層と略記)で挟む構造によってAgの高温信頼性が向上することを見出した(以下T系と呼ぶ)。同様の効果は、図3-1-21のようにAgにSiを混ぜ、その上下をWのバリア層で挟んでも得られる(以下W系と呼ぶ)。

また当社では図3-1-22のように赤外反射層としてMoを使う構成を提案した(以下Mo系と呼ぶ)。元々MoはAgよりも輻射が大きいいため膜効率が低いと予想しているが、図3-1-23の通り、750°C×40時間の加熱でも反射率がほとんど変わらないことから、高い高温信頼性が期待できる材料である。よってAgを使うT系、W系よりも高温信頼性を重視した材料系としてMo系の開発を進めている。

上記、T系、W系、Mo系の3種の光学選択膜の膜効率の算出について次項以降に示す。

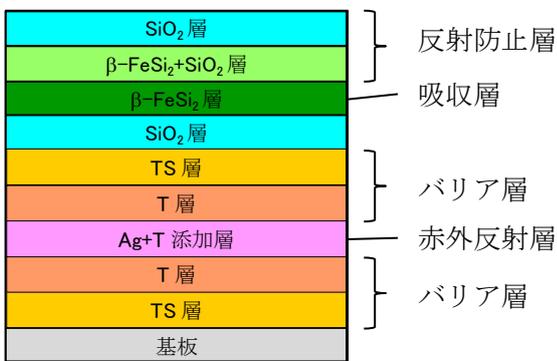


図 3-1-20. JFCCが開発した光学選択膜(T系)

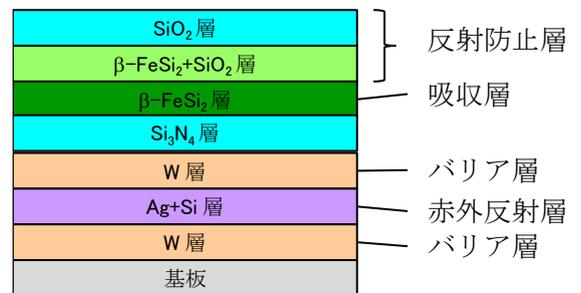


図 3-1-21. JFCCが開発した光学選択膜(W系)

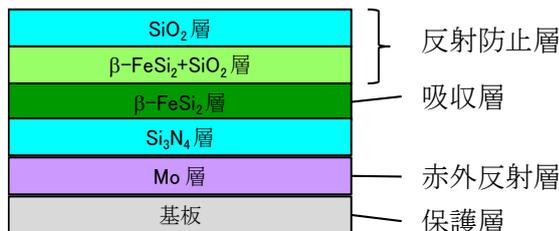


図 3-1-22. 当社が提案した膜構成(Mo系)

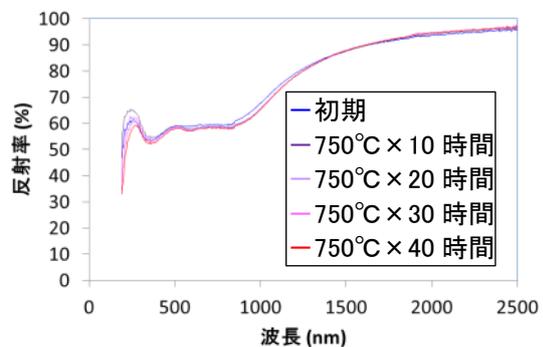


図 3-1-23. Moの反射率の高温信頼性

### 3) 膜効率の算出方法

光学選択膜の膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ は、式(1-1)に示すように光学選択膜の吸収率 $\alpha(\lambda, T_0)$ と、高温となった吸収管表面からの熱放射率 $\epsilon(\lambda, T_0, \theta)$ によって決まる。

$$\eta(\kappa, T_0) = \frac{\kappa \int_0^\infty \alpha(\lambda, T_0) e_s(\lambda) d\lambda - \iint \epsilon(\lambda, T_0, \theta) e_b(\lambda, T_0) d\lambda \cdot \sin \theta \cos \theta d\theta}{\kappa \int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} \quad (1-1)$$

ここで、 $\kappa$ は集光度、 $e_s(\lambda)$ は太陽光強度、 $e_b(\lambda, T_0)$ は温度  $T_0$ における黒体輻射強度である。ここで問題となるのは、 $\alpha(\lambda, T_0), \epsilon(\lambda, T_0, \theta)$ は高温 in-situ での特性のため、実測することは困難という点である。そこで、各層の光学定数、すなわち屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  を測定し、それを基に多層膜近似によって $\alpha(\lambda, T_0), \epsilon(\lambda, T_0, \theta)$ を計算することとした。各層の光学定数は、本プロジェクトで導入した分光エリプソメーターで測定可能である。

### 4) 各層の光学定数の測定

光学定数を測定する分光エリプソメーターとは、図 3-1-24 に示す通り試料に偏光した光を入射し、その反射光の偏光状態を解析して光学定数を得る装置である。一般には反射光の p 偏光と s 偏光の強度比 ( $\tan \Psi$ ) と位相差 ( $\Delta$ ) に対して膜の光学モデルを立ててフィッティングするという方法で解析されるが、装置メーカーが  $\tan \Psi, \Delta$  から  $\alpha, \beta$  という変数に変換すると S/N 比が大きくなるとして推奨していたので、今回はその方法を取った。 $\tan \Psi, \Delta$  から  $\alpha, \beta$  への変換式は式(1-2)の通りである。

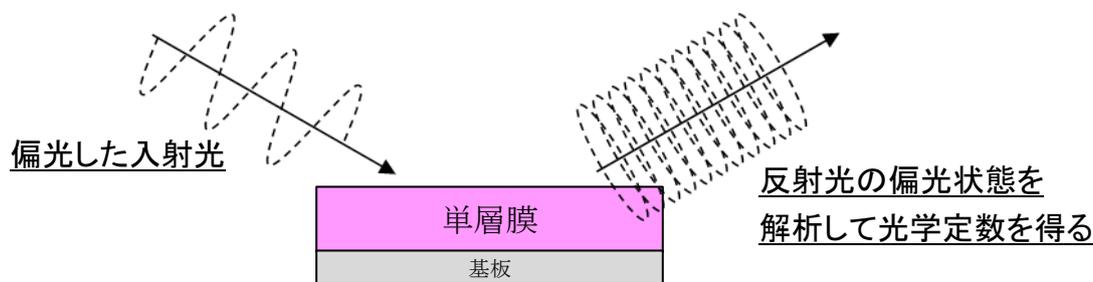


図 3-1-24. 分光エリプソメーターによる光学定数測定概念図

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}}, \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (1-2)$$

例として TS 層の光学定数の測定について示す。試料は石英基板上に TS 単層を成膜したものであり、まずはこれを室温下で分光エリプソメーターでの  $\alpha, \beta$  を測定した。これに対して、光学モデルを立ててフィッティングした結果が図 3-1-25 である。ここでは 3 個の Lorentz モデル (式(1-3)) と 1 個の Drude モデル (式(1-4)) の計 4 個の光学モデルを使い、各パラメーターのフィッティングを実施した。フィッティングの合致率は 99% であり、 $\alpha, \beta$  の実測値をよく再現していると判断した。上記光学モデルより、室温での光学

定数（屈折率  $n$  と消衰係数  $k$ ）を図 3-1-26 の通り得られ、これを高温 in-situ での光学定数測定のベースとした。

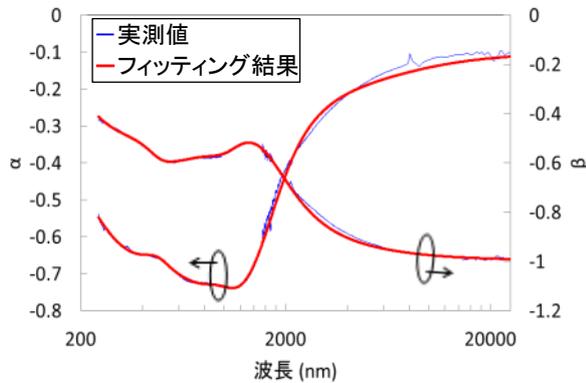


図 3-1-25. 室温での  $\alpha$ ,  $\beta$  の実測値とフィッティング結果

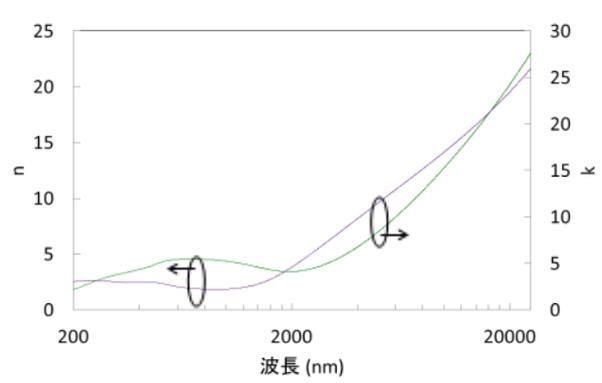


図 3-1-26. TS 膜の室温での光学定数

$$(n - ik)^2 = \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma_0\omega} \quad (1-3)$$

( $n, k$  は光学定数、 $i$  は虚数単位、 $f$  は振動振幅、 $\Gamma_0$  は摩擦係数、 $\omega_0$  は共鳴振動数、 $\omega$  は光の振動数)

$$(n - ik)^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d\omega} \quad (1-4)$$

( $n, k$  は光学定数、 $i$  は虚数単位、 $\omega_p$  はプラズマ振動数、 $\Gamma_d$  は摩擦係数、 $\omega$  は光の振動数)

高温 in-situ での光学定数の測定には、図 3-1-27 の加熱用ヒーターを用いた。このヒーターに試料をセットし、内部に不活性ガス（アルゴン）を流し、まず最高温度に加熱し、100°C ずつ温度を下げながら分光エリプソメーターで測定した（図 3-1-28）。ここで各温度にてフィッティングを実施する際に、光学モデルは室温と同じものを使用した。また加熱ヒーターに使われる窓材はセレン化亜鉛であり波長 600nm 以下の光は透過せず  $\alpha$ ,  $\beta$  を測定ができないが、この波長域で支配的になる Lorentz モデルは元々温度依存性が小さいため、波長 600nm 以下では光学モデルのパラメーターは室温の状態から変わらないこととした。このようにして図 3-1-28 の  $\alpha$ ,  $\beta$  からフィッティングによって高温 in-situ での光学定数（屈折率  $n$  と消衰係数  $k$ ）が得られた（図 3-1-29）。光学特性の温度依存性の傾向を見ると、 $n, k$  共に高温になるほど長波長側の値が低下しており、これは金属の典型的な特性であるので高温 in-situ の測定が正常に行われたと判断した。



図 3-1-27. 試料加熱用ヒーターユニット

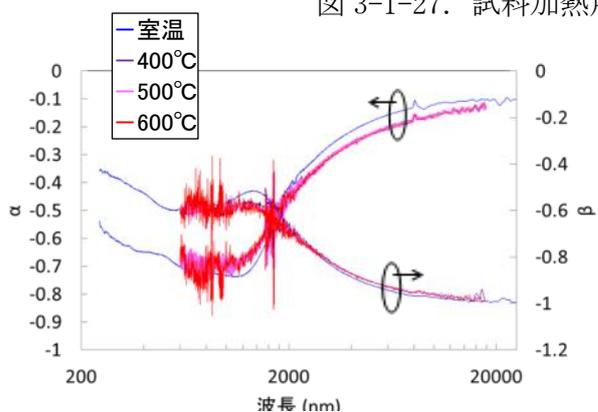


図 3-1-28. 高温 in-situ での  $\alpha$ ,  $\beta$  の実測値

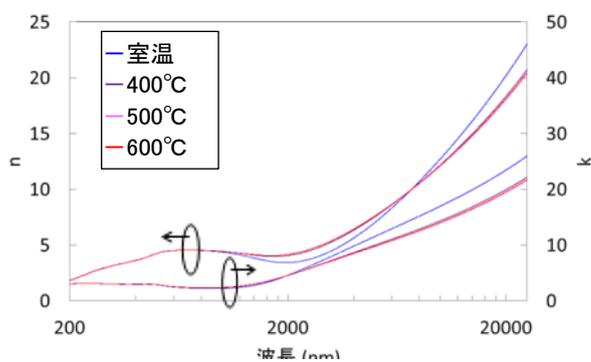


図 3-1-29. TS 膜の高温 in-situ での光学定数

TS 膜と同じように、他の層の高温 in-situ での光学定数（屈折率  $n$  と消衰係数  $k$ ）を測定した結果を図 3-1-30～3-1-38 に示す。この内、図 3-6-21 の測定試料は、石英基板上に Mo をパワーが 100W、アルゴン分圧が 0.1Pa、TS 間距離が 50mm のスパッタ条件で 90 分間成膜し、その上に  $\text{SiO}_2$  を約 10nm スパッタ成膜して作製した。ここで光を透過する  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  の測定には基板を片面研磨の Si ウェハを使用し、測定にとってノイズとなる基板裏面からの反射光を抑えるという工夫を行った。また、 $\beta\text{-FeSi}_2+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  は  $\alpha$ ,  $\beta$  の温度依存性が測定ノイズより小さかったため、高温でも室温の光学定数から変わらないものとした。

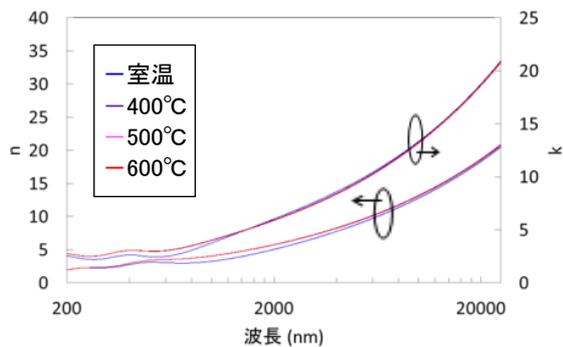


図 3-1-30. T 膜の高温 in-situ での光学定数

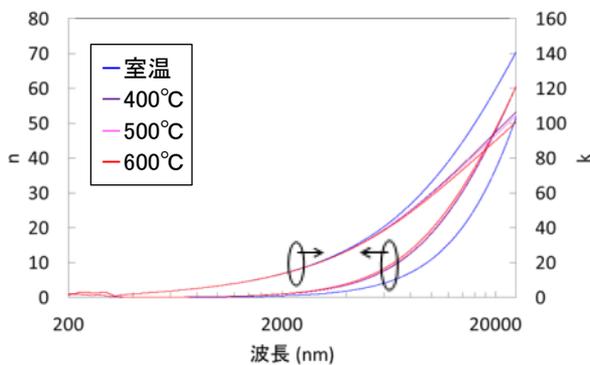


図 3-1-31. Ag+T 添加層の高温 in-situ での光学定数

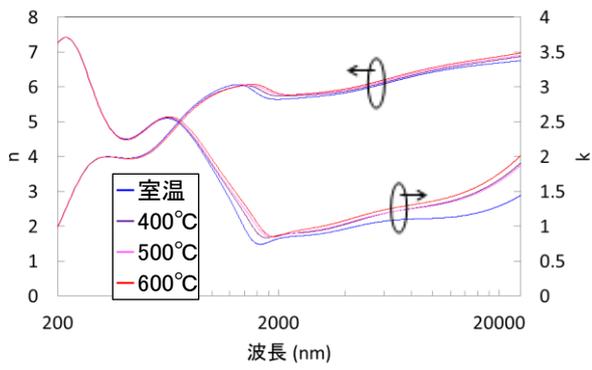


図 3-1-32.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の高温 in-situ での光学定数

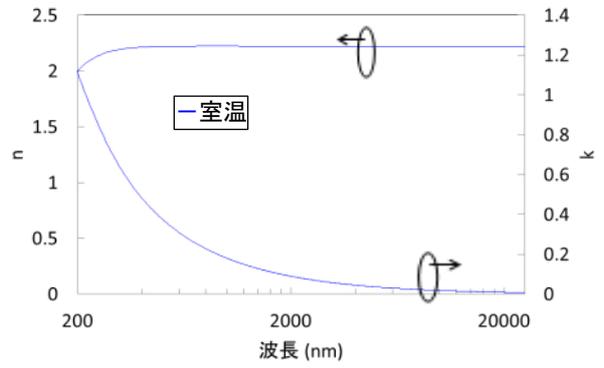


図 3-1-33.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> の光学定数

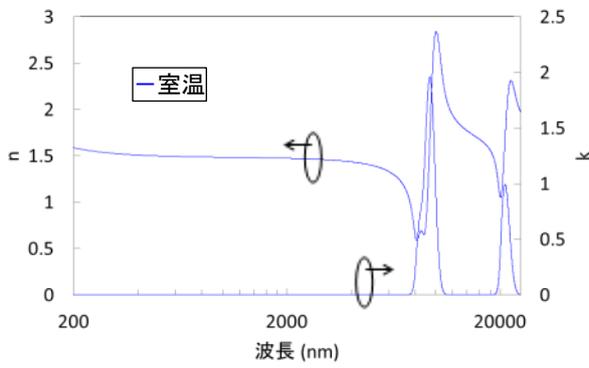


図 3-1-34. SiO<sub>2</sub> の光学定数

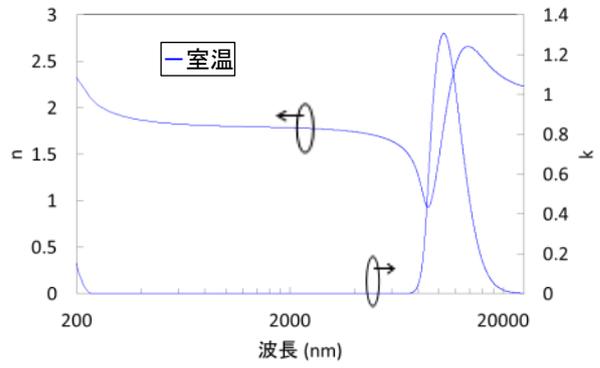


図 3-1-35. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の光学定数

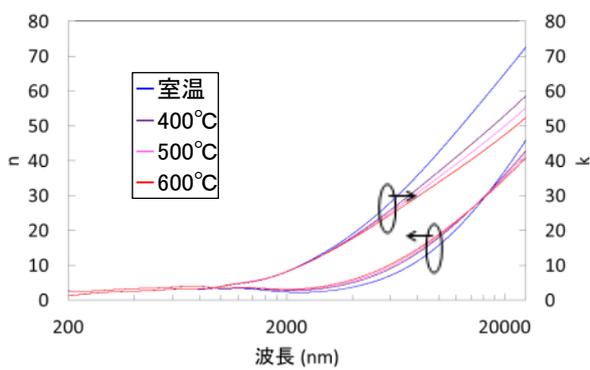


図 3-1-36. W の高温 in-situ での光学定数

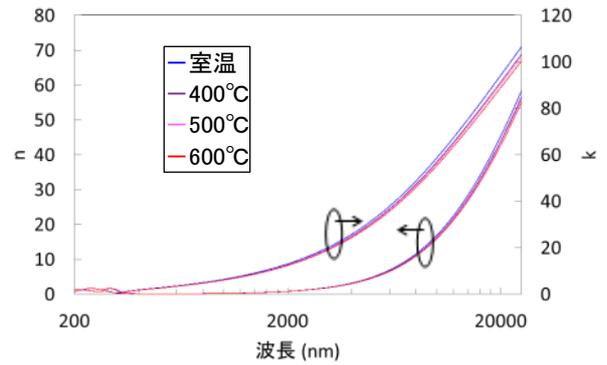


図 3-1-37. Ag+Si の高温 in-situ での光学定数

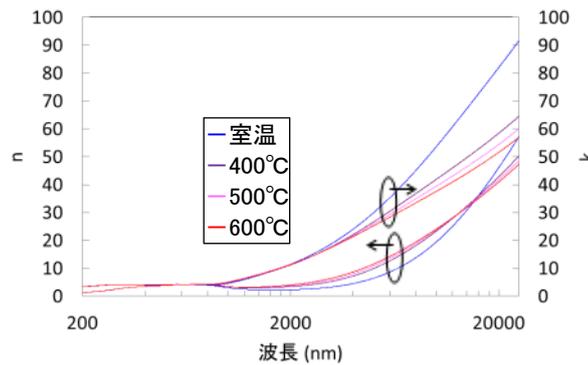


図 3-1-38. Mo の高温 in-situ での光学定数

### 5) 膜効率の算出

膜効率を算出するためには光学選択膜の各層の膜厚を知る必要がある。そこで、JFCC が実際に T 系の光学選択膜を成膜し、その室温での  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  を測定したデータを用い、そこから各層の膜厚の合わせ込みを行った。合わせ込みには、図 3-1-30~3-1-35 の室温での光学定数による多層膜近似を用いた。その結果、図 3-1-39 の膜厚構成にて多層膜近似した  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  が実測値とよく合致した (図 3-1-40)。これより各層の膜厚値を入手したのと同時に、多層膜近似で精度よく計算できることを確認できたため、高温 in-situ の特性を計算した。

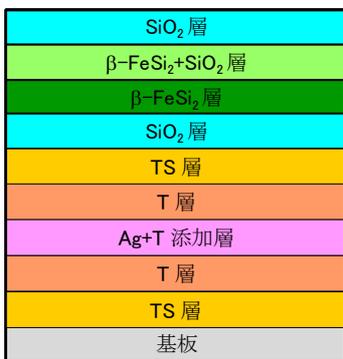


図 3-1-39. T 系の膜厚値詳細

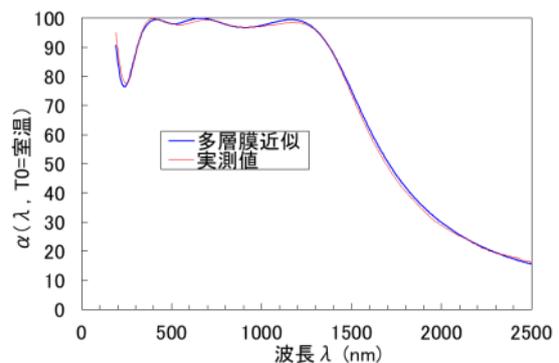


図 3-1-40. T 系の  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  の多層膜近似と実測値

図 3-1-30~3-1-35 の 400~600°C での光学定数を用い多層膜近似した結果、T 系の光学選択膜の高温 in-situ での  $\alpha(\lambda, T_0)$  は図 3-1-41 の通りとなった ( $T_0 = 450^\circ\text{C}$  の計算には 400°C と 500°C の光学定数の平均値を用い、 $T_0 = 550^\circ\text{C}$  の計算には 500°C と 600°C の光学定数の平均値を用いた)。この材料系では  $\alpha(\lambda, T_0)$  の温度依存性が小さいが、高温になるほど長波長側の値が徐々に増加していることがわかる。

また同じように多層膜近似により  $\alpha(\lambda, T_0, \theta)$  の計算を試みた。まず  $T_0 = 400^\circ\text{C}$  での  $\alpha(\lambda, T_0, \theta)$  の角度  $\theta$  が 0, 10, 20, ..., 80, 85° の範囲で計算した結果を図 3-1-42 に示す。 $\alpha(\lambda, T_0, \theta)$  は角度  $\theta$  が大きくなるほど短波長側が減少し、長波長側が増加することがわかる。同様の計算を  $T_0 = 450, 500, \dots, 600^\circ\text{C}$  でも計算した。

得られた $\alpha(\lambda, T_0), \epsilon(\lambda, T_0, \theta)$ から式(1-1)より膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ を計算ため、集光度 $\kappa$ を決める必要がある。 $\kappa$ は式(1-5)の通り集光鏡の開口幅、集熱管の径などの値によって変化しますが、現状では詳細なプラント設計が完了していないので、表 3-1-4 のような一般的な値を用いた。式(1-1)から各温度  $T_0$  での膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ を図 3-1-43 の通り計算した。ここから 400 ~600°Cまでの平均膜効率は 85.0%となり、年度の目標値 (83%) を達成することがわかった。

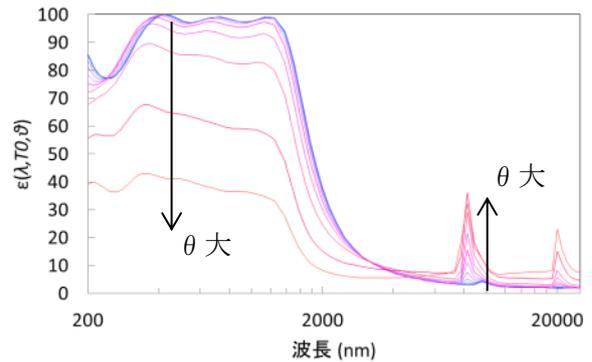
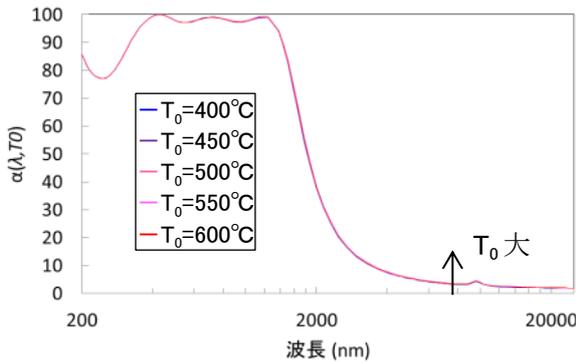


図 3-1-41. T 系の高温 in-situ での光学定数

図 3-1-42. T 系の  $T_0=600^\circ\text{C}$  での  $\epsilon(\lambda, T_0, \theta)$

$$\kappa = \frac{A_{\text{aperture}} \rho \gamma_{\text{IC}} \eta_{\text{length}} \tau}{2\pi D} \quad (1-5)$$

表 3-1-4.  $\kappa$ を決めるパラメーター

$A_{\text{aperture}}$ : 集光鏡の開口幅	5.77 m
$\rho$ : 鏡フィルムの反射率	95 %
$\gamma_{\text{IC}}$ : インターセプトファクター	97 %
$D$ : 集熱管の径	70 mm
$\eta_{\text{length}}$ : 集熱管のアクティブエリア率	95 %
$\tau$ : ガラス管の透過率	96 %

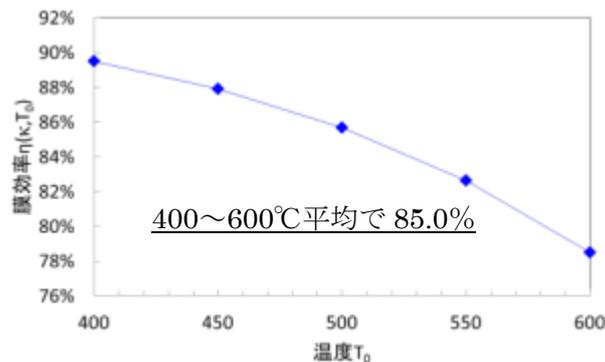


図 3-1-43. T 系の膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$

W系の場合、まずT系と同じようにJFCCで成膜した光学選択膜から各層の膜厚を合わせ込んだ結果、図3-1-44のとき $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の実測値と多層膜近似が良く合致した(図3-1-45)。ここから図3-1-30~3-1-34に示す光学定数を用い、T系と同様の流れで膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ を計算した結果が図3-1-46になった。この400~600°Cまでの平均膜効率は85.9%となり、T系よりも更に高い効率となることがわかった。

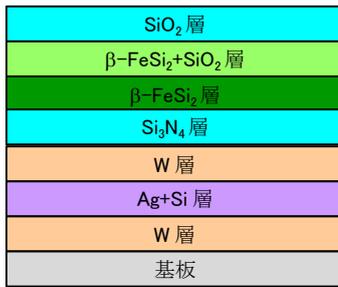


図3-1-44. W系の膜詳細

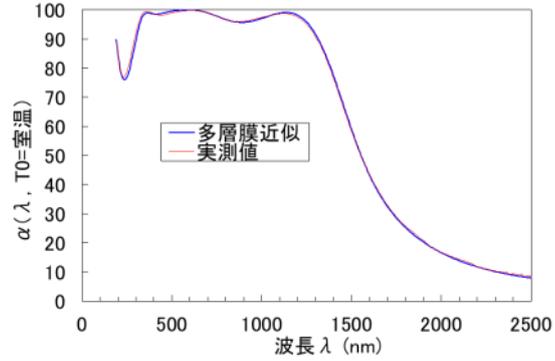


図3-1-45. W系の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の多層膜近似と実測値

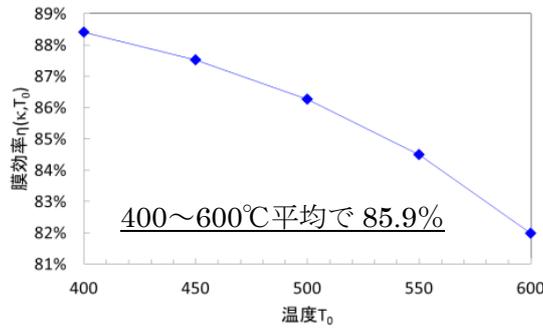


図3-1-46. W系の膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$

Mo系の場合、T系、W系と異なり光学選択膜を実際に成膜していないが、図3-1-30~3-1-33および3-1-35を用い、当社にて多層膜近似から各膜厚の最適化を行い、図3-1-47の膜厚構成で膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ が最大となることがわかった。その膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ は図3-1-48となり、400~600°Cまでの平均膜効率は83.9%となった。この膜効率はT系、W系ほど高くはないが、目標値(83%)を達成した。



図3-1-47. Mo系の最適化した膜厚

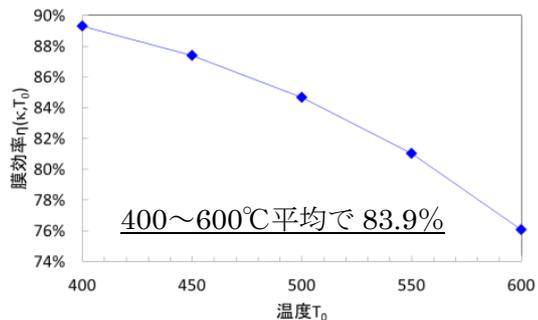


図3-1-48. Mo系の膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$

## 6) Mo系の保護層の選定

Moは高温下で $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>と反応しやすいため、間に反応を抑制するための保護層を設ける必要がある。以前は保護層としてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を挙げていたが、信頼性を考慮していなかったため、今回は改めて保護層の材料を選び直すことにした。ここで保護層の材料として、熱放射が小さい誘電体の中で高温耐久性を持ち、過去に成膜した実績のあるSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlNを候補材として挙げた。

この4種から材料を絞り込むために、図3-1-49の層構成の試料を作製した。スパッタ成膜法で成膜するにあたりプロセスガスの条件として、Mo層については高い反射率を確保するためArガスの分圧を0.2 Paとし、また、SiO<sub>2</sub>層、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、AlN層の場合は反応性スパッタでの成膜速度を安定させるためSiO<sub>2</sub>層とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層にはArで10倍に希釈したO<sub>2</sub>ガスで0.5 Paの分圧、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層とAlN層にはN<sub>2</sub>ガスで0.4 Paの分圧とした。

このように作製した試料を10<sup>-3</sup> Paの真空下で650°C×50時間の加熱試験をした結果、反射率はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlNでは変化がなかったが、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では低下した(図3-1-50)。反射率の低下は熱放射の増加につながる為、反射率低下のないAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlNが保護層として適していると判断した。保護層がSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の場合は、Moと反応して珪化Moが生じたため反射率が低下したと考えている。

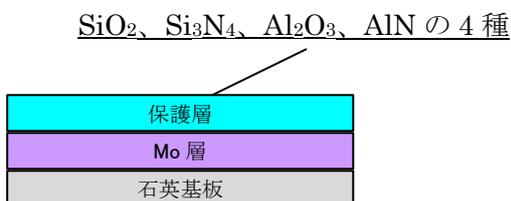


図3-1-49. 保護層機能確認用の層構成

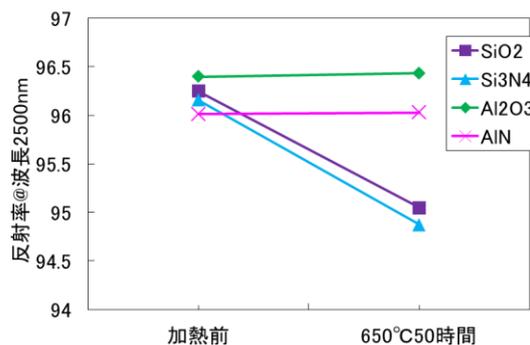


図3-1-50. 保護層の特性結果

## 7) 積層膜の信頼性事前評価

前節で保護層を決め、それ以外の層は以前と同じため、層構成は図3-1-51の通りとなる。ここで、この層構成の積層膜をスパッタ成膜法で成膜し、信頼性の事前に評価することとした。

成膜後、光学選択膜を形成するため750°Cの熱処理をしたところ、Moの上の保護層がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、熱処理によって膜に直径1~2 nmの孔が無数に生じ、太陽光の吸収率が低いという不具合が生じた(図3-1-52)。この理由は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成膜時のスパッタエネルギーが原因でMoが酸化し、熱処理温度750°Cになると酸化Moが昇華して吸収層や反射防止層ごと剥離させたことだと推測した。その確認のため、上の保護層をAlNにして成膜・熱処理したところ孔は生じなかった。このことからMoの上の保護層としてはAlNのみが適する

ことが分かった。一方 Mo 層の下の保護層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合は孔が生じることはなかったため、下の保護層は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$  のいずれでも問題ないと判断した。

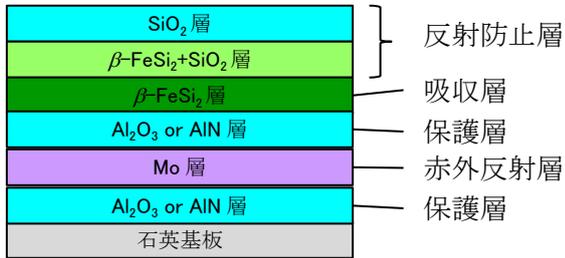


図 3-1-51. 信頼性事前試験の層構成

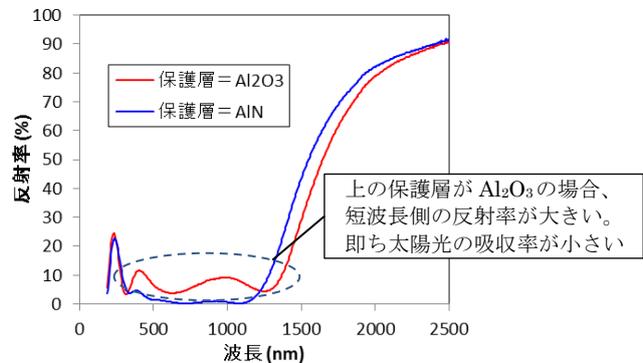


図 3-1-52. 熱処理後の特性

保護層を  $\text{AlN}$  に統一し、 $750^\circ\text{C}$  の温度で信頼性を事前評価してみたところ、加熱時間を増やすごとに長波長側の反射率が下がる結果となった (図 3-1-53)。この変化の結果膜効率が低下する結果となり、事前に想定していなかった反射率の低下への対策を中心に膜を改良することにした。

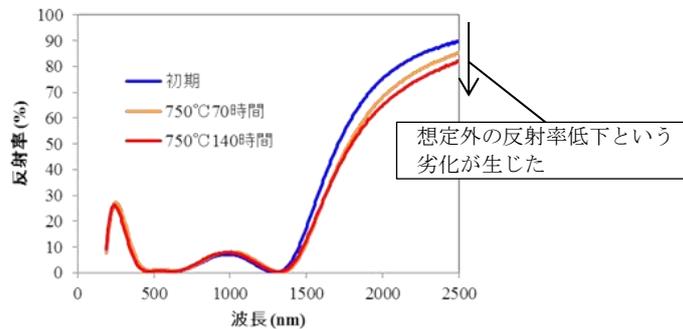


図 3-1-53. 信頼性の事前評価結果

### 8) Si 添加試験

熱処理後の反射率(効率)低下の要因解析、対策検討を実施した結果、 $\text{Ag}$  に  $\text{Si}$  を添加する対策を検討することにした。 $\beta\text{-FeSi}_2$  内の  $\text{Si}$  が欠乏すると、波長  $2000\text{nm}$  での消衰係数  $k$  が上昇する傾向にあることが分かっているため、 $\text{Si}$  を添加した時は  $k$  が減少し、過剰に添加すると  $k$  が飽和すると予測した。試作のために  $\beta\text{-FeSi}_2$  と  $\text{Si}$  を同時にスパッタ成膜し混ぜ合わせ、その後  $750^\circ\text{C}$  の熱処理を施した。 $\text{Si}$  の量を変えて試作し、信頼性向上効果を確認することとした。

信頼性向上効果の確認のため、スパッタ成膜法で図 3-1-54 の層構成の試料を作製し、これを  $750^\circ\text{C}$  で信頼性試験をしたときの  $\beta\text{-FeSi}_2+\text{Si}$  層の特性変化を分光エリプソメーターで調べた。その変化を基に計算した膜効率(暫定)が図 3-1-55 である(膜効率の計算

法は次節にて説明する)。Si を加える量が条件 3 の時膜効率の低下が遅く、信頼性が向上することがわかったため膜構成を決定した (図 3-1-56)。

決定した膜構成で試作し、750°Cでの信頼性を確認したところ反射率の低下がなくなった (図 3-1-57)。さらに 20 時間から 140 時間までほとんど特性が変化しなかったことから、この層構成で膜効率を算出し、信頼性を評価することとした。

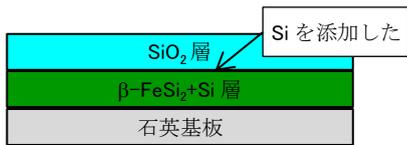


図 3-1-54. Si 添加効果確認用の層構成

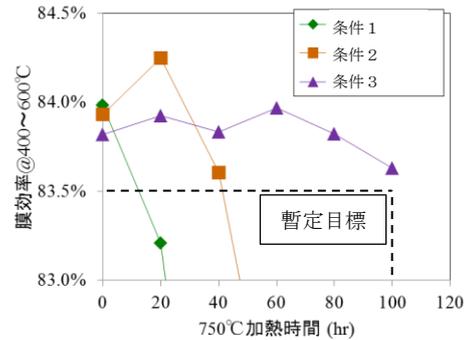


図 3-1-55. Si 添加量による信頼性の変化

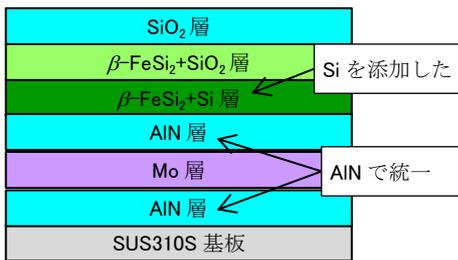


図 3-1-56. Si 添加した積層構成

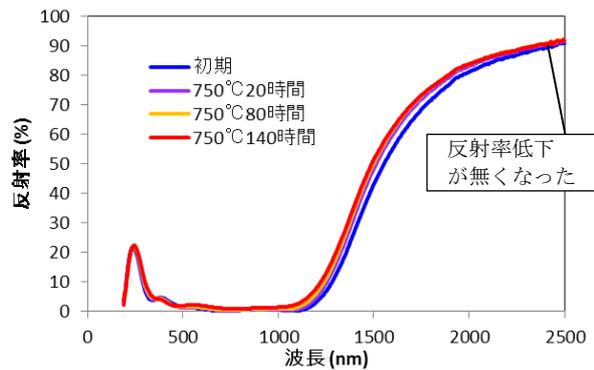


図 3-1-57. Si 添加した積層膜の信頼性事前評価

### 9) 膜効率の算出

光学選択膜の膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ は、式(1-6)に示すように光学選択膜の吸収スペクトル率 $\alpha(\lambda, T_0)$ と、高温となった吸収管表面からの熱放射スペクトル $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$ によって決まる。ここで、 $\kappa$ は集光度、 $e_s(\lambda)$ は太陽光強度、 $e_b(\lambda, T_0)$ はプランクの法則に基づく黒体放射強度である。集光度 $\kappa$ は以前と同じく式(1-7)および表 3-1-5 で表される。

$$\eta(\kappa, T_0) = \frac{\int_0^\infty \alpha(\lambda, T_0) e_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} - \frac{\iint \varepsilon(\lambda, T_0, \theta) e_b(\lambda, T_0) d\lambda \cdot \sin \theta \cos \theta d\theta}{\kappa \int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} \quad (1-6)$$

$$\kappa = \frac{A_{aperture} \rho \gamma_{IC} \eta_{length} \tau}{2\pi D} \quad (1-7)$$

表 3-1-5.  $\kappa$ を決めるパラメーター

$A_{\text{aperture}}$ : 集光鏡の開口幅	5.77 m
$\rho$ : 鏡フィルムの反射率	95 %
$\gamma_{\text{IC}}$ : インターセプトファクター	97 %
$D$ : 集熱管の径	70 mm
$\eta_{\text{length}}$ : 集熱管のアクティブエリア率	95 %
$\tau$ : ガラス管の透過率	96 %

$\alpha(\lambda, T_0), \varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$ は高温 in-situ での特性のため、実測することは困難である。そこで以前と同様、各層の光学定数、すなわち屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  を測定し、それを基に多層膜近似によって  $\alpha(\lambda, T_0), \varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  を計算した。そのプロセスは以下の通りである。

まず図 3-1-56 の各層を単層膜の状態でスパッタ法によって成膜した。ここで基板として Mo 層には石英基板を、それ以外の層には片面研磨の Si 基板を用いた。また測定時の高温加熱による酸化を防止する為、Mo 層には AlN を、 $\beta\text{-FeSi}_2+\text{Si}$  層には  $\text{SiO}_2$  を、それぞれバリア層として上に設けた。

これら試料を分光エリプソメーターによって 400~650°C の範囲で高温 in-situ の  $\Psi, \Delta$  を測定した。この  $\Psi, \Delta$  に対して光学モデルを立てフィッティングにより合わせることで、光学定数を得ることができる。使用した光学モデルは、Mo 層には Drude モデル 1 個 + Lorentz モデル 5 個、AlN 層には Cauchy モデル 1 個 + Gauss モデル 1 個、 $\beta\text{-FeSi}_2+\text{Si}$  層には Tauc-Lorentz モデル 1 個 + Lorentz モデル 1 個 + Gauss モデル 1 個、 $\beta\text{-FeSi}_2+\text{SiO}_2$  層には Lorentz モデル 3 個、 $\text{SiO}_2$  層には Cauchy モデル 1 個 + Gauss モデル 3 個である。フィッティング結果より、各層の光学定数は図 3-1-14~18 の通り得られた。ここで AlN 層、 $\beta\text{-FeSi}_2+\text{SiO}_2$  層、 $\text{SiO}_2$  層は  $\Psi, \Delta$  の温度依存性が小さかった（測定ノイズより小さかった）ため、室温のデータのみである。

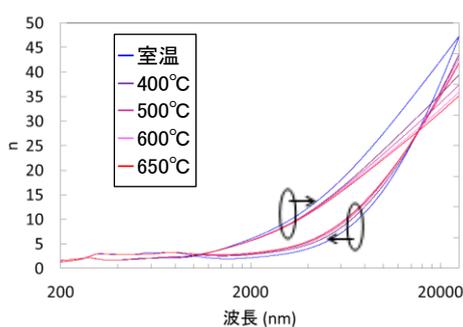


図 3-1-58. Mo 層の光学定数

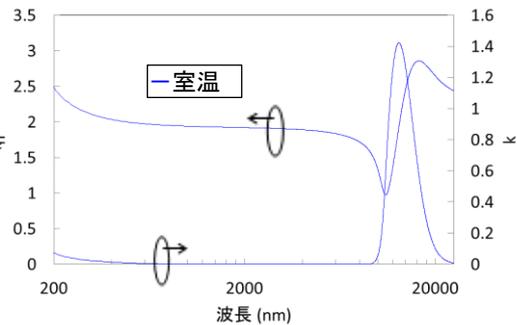


図 3-1-59. AlN 層の光学定数

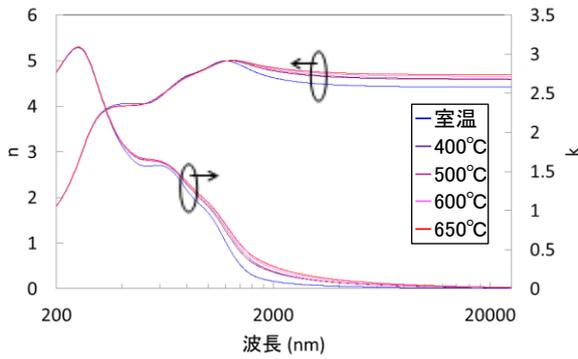


図 3-1-60.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Si 層の光学定数

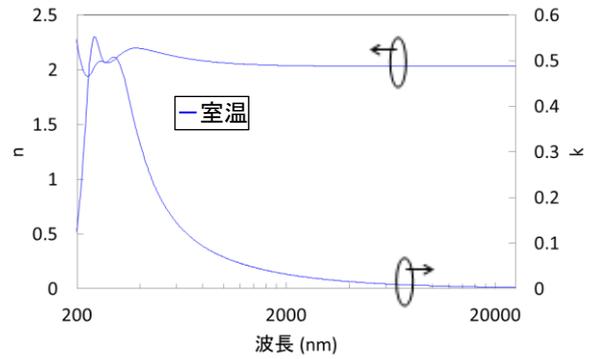


図 3-1-61.  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> 層の光学定数

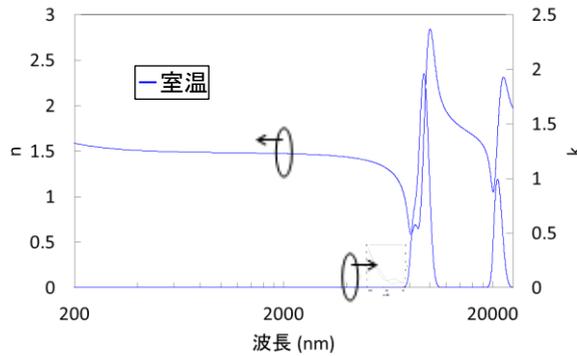


図 3-1-62. SiO<sub>2</sub> 層の光学定数

各層の膜厚の最適化のため、図 3-1-58~62 の 400~600°C での光学定数を用い、各層の膜厚を変えて都度効率  $\eta(\kappa, T_0)$  を計算し最適な膜厚構成を決定した。

上記の膜厚を狙って積層膜を 4m 管に成膜し、その室温での  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  を光学検査装置で測定し、そのデータを基に各層の膜厚の微妙な合わせ込みを行った。合わせ込みには、図 3-1-58~62 の室温での光学定数による多層膜近似を用いた。その結果、図 3-1-63 の膜厚構成にて多層膜近似した  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  が実測値とよく合致した (図 3-1-64)。狙いの膜厚とは若干差異があるが、このような合わせ込みによって成膜された後でも膜厚を把握することができた。

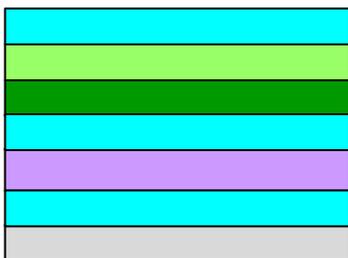


図 3-1-63. Mo 系の膜構成

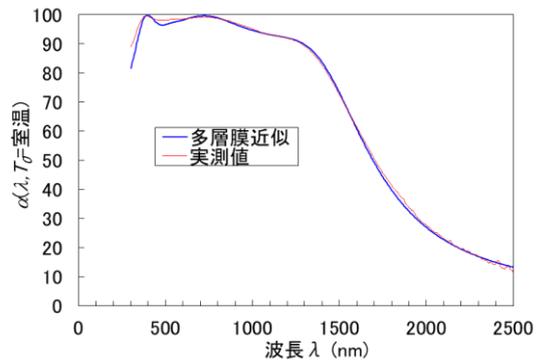


図 3-1-64. Mo 系の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の多層膜近似と実測値

図 3-1-19 の膜厚構成を基に図 3-1-58~62 の 400~600℃での光学定数を用い多層膜近似した結果、高温 in-situ での  $\alpha(\lambda, T_0)$  は図 3-1-65 の通りとなった ( $T_0=450^\circ\text{C}$  の計算には 400℃ と 500℃ の光学定数の平均値を用い、 $T_0=550^\circ\text{C}$  の計算には 500℃ と 600℃ の光学定数の平均値を用いた)。

また多層膜近似での計算した  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  の例として、図 3-1-66 を示す。これは  $T_0=400^\circ\text{C}$  で、角度  $\theta$  が 0, 10, 20, ..., 80, 85° の範囲で  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  を計算したものである。同様の計算を  $T_0=450, 500, \dots, 600^\circ\text{C}$  でも計算し、各温度・各角度での  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  を得た。

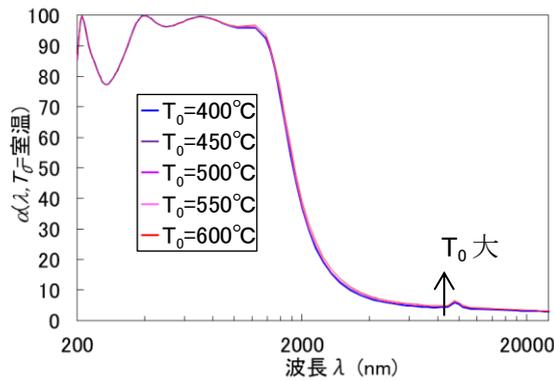


図 3-1-65. Mo 系の高温 in-situ での  $\alpha(\lambda, T_0)$

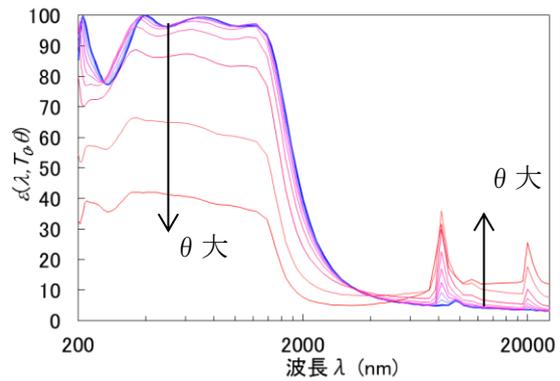


図 3-1-66. Mo 系の  $T_0=400^\circ\text{C}$  での  $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$

得られた  $\alpha(\lambda, T_0), \varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$  から式(1-6)より膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$  を図 3-1-67 の通り計算した。400~600℃までの平均膜効率は 83.7% となり、年度の目標値 (83%) を達成することがわかった。

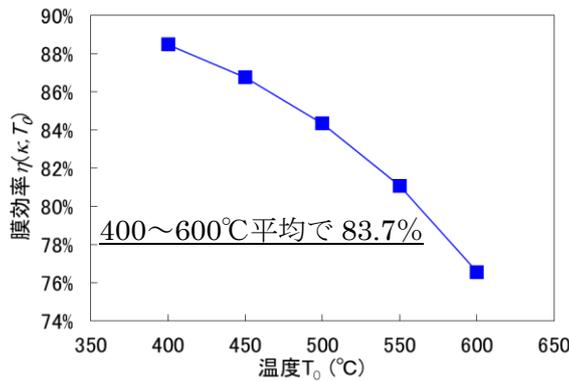


図 3-1-67. Mo 系の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$

## 10) 信頼性の評価

一般に太陽熱発電のプラントは約 25 年という長期間稼働させるため、その期間 400~600℃という高温に曝される光学選択膜の熱による劣化を評価し、25 年後も膜効率 83.0%以上をキープするか確認することとした。しかし、実際の稼働温度で評価するには

何年も要するため、加速試験で評価する必要がある。加速試験にはしばしばアレニウスの理論が用いられる<sup>2)</sup>。これは物質の拡散・凝集や化学反応による劣化速度を予測する理論であり、劣化速度 $v$ が温度 $T$ に対して式(1-8)で表される。ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $E$ は活性化エネルギー、 $A$ は定数である。この式を利用して、実際の稼働温度より高い温度で加熱し評価することで、稼働温度での特性変化を予測することができる。

$$v(T) = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1-8)$$

今回は稼働温度 (400~600°C) より高い 750~800°C の温度帯で評価することとした。まず小型スパッタ成膜試験装置で図 3-1-19 の試料を作製し、それを信頼性試験装置にて  $10^{-3}$  Pa の真空下にて 750~800°C で加熱し、都度取り出して  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  を測定してまた加熱するというサイクルを繰り返した。ただしここで  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  は、前述の光学検査装置ではなく、(株)日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計“U-4100”によって測定した。この理由は“U-4100”に備わった積分球を用いることで、劣化に伴い発生しうる乱反射光を検出でき、 $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  を正確に測定できるためである。

この試験結果の例として 750°C で加熱したときの  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  の変化を図 3-1-68 に示す。この変化を定量的に評価するために、式(1-9)で定義される吸収率  $a(T_0 = \text{室温})$  を導入した。この吸収率  $a(T_0 = \text{室温})$  は全太陽光エネルギーの内、光学選択膜が吸収する割合を示す。図 3-1-68 から計算した吸収率  $a(T_0 = \text{室温})$  が図 3-1-69 となり、加熱時間を増やすごとに  $a(T_0 = \text{室温})$  が小さく、すなわち吸収できる太陽光エネルギーが小さくなったことが分かる。ここで加熱時間が 20~140 時間の範囲で吸収率  $a(T_0 = \text{室温})$  がほぼ線形に変化しているため、この傾きを式(1-8)における劣化速度  $v$  と定義した (0 時間の値を除いた理由は、0~20 時間までの変化はアニール不足による初期変化と判断したためである)。最小二乗法を用いて計算すると、 $v(T=750^\circ\text{C})=7.90 \times 10^{-5} [\text{hr}^{-1}]$  となった。

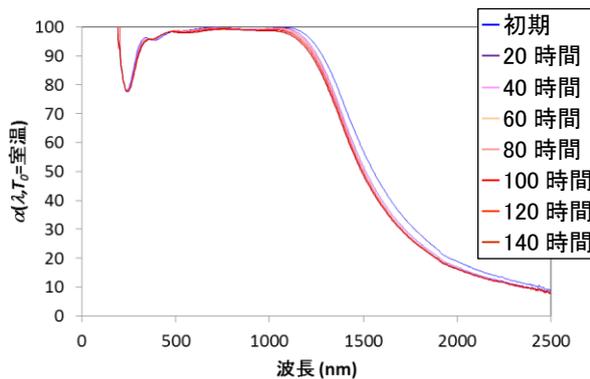


図 3-1-68. 750°C加熱での  $\alpha(\lambda, T_0 = \text{室温})$  変化

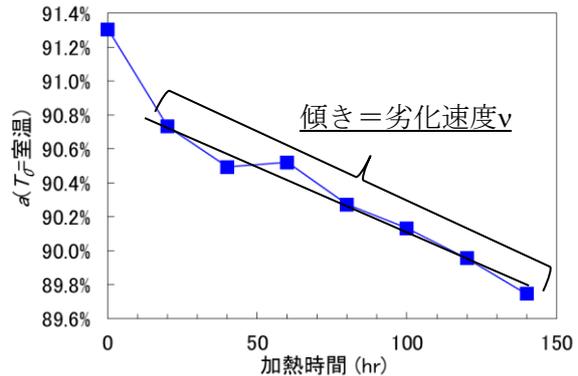


図 3-1-69. 750°C加熱での吸収率  $a(T_0 = \text{室温})$  変化

$$a(T_0 = \text{室温}) = \frac{\int_0^\infty \alpha(\lambda, T_0 = \text{室温}) e_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} \quad (1-9)$$

もう一例として、800°Cで加熱したときの $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の変化を図 3-1-70 に示す。ここから式(1-9)で計算した吸収率  $a(T_0=室温)$  が図 3-1-71 となり、750°Cと同じく加熱時間の増加に伴い  $a(T_0=室温)$  が小さくなったことが分かる。ここで7~21時間の範囲の傾きを劣化速度 $v$ とすると、最小二乗法より $v(T=800^\circ\text{C})=2.75 \times 10^{-4} [\text{hr}^{-1}]$ となった。

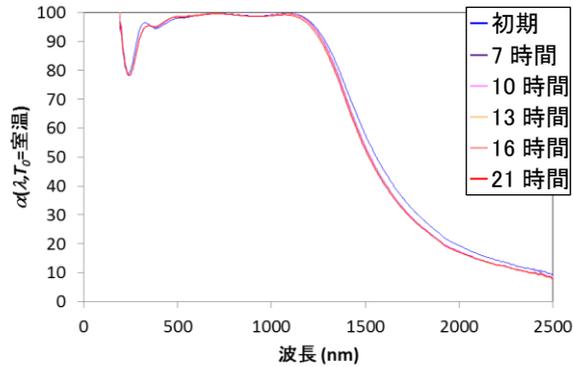


図 3-1-70. 800°C加熱での $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ 変化

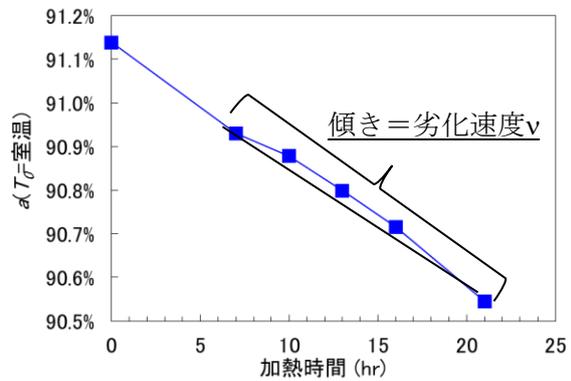


図 3-1-71. 800°C加熱での吸収率  $a(T_0=室温)$  変化

上記 2 例と同様のことを、750~800°Cの範囲の異なる 5 通りの温度 (750, 763, 775, 788, 800°C) で、合計 16 個の試料で劣化速度 $v(T)$ を求めた。その結果を横軸が温度の逆数、縦軸を $v(T)$ でプロットした (図 3-1-72)。これらのプロットから最小二乗法より、式 (1-8) の関数の近似曲線を描き 400~600°Cの $v(T)$ を求めることができた。

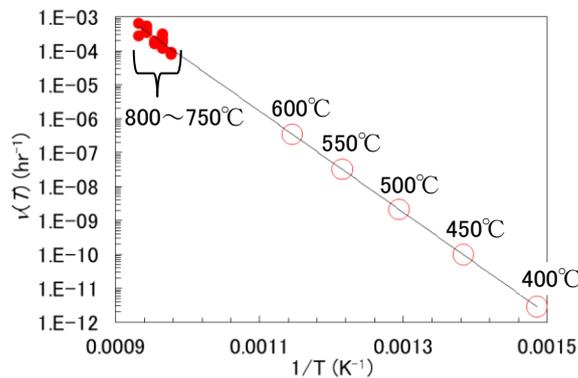


図 3-1-72. 各温度  $T$  での劣化速度 $v(T)$

劣化速度 $v(T)$ は吸収率  $a(T_0=室温)$ の低下の速度を示すが、この  $a(T_0=室温)$ は式(1-6)右辺第 1 項とほぼ同じである。つまり吸収率  $a(T_0=室温)$ は膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ と 1:1 の重みを持つため、劣化速度 $v(T)$ は膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ の低下の速度と捉えることができる。一方、本来は膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ を構成する熱放射 (式(1-6)右辺第 2 項) に関して調査する必要があるが、先のグラフにて波長 2500 nm では $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ がほとんど変化していないことから、 $\alpha(\lambda, T_0, \theta)$ つまり熱放射はほとんど変化しないと判断できる。

よって各温度の $v(T)$ で膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ の劣化を図 3-1-73 の通り算出した。その結果、一般にプラントの稼働期間と言われる 25 年後では、400~600°C の平均で膜効率が 83.4% となり初期に対しての効率低下量が 0.3 pt に留まることが分かった。加えて 63 年後まで 83.0% 以上をキープすることが分かった。

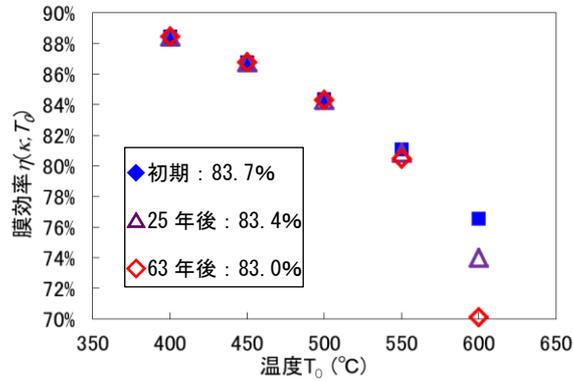


図 3-1-73. 膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ の劣化

### 1 1) 劣化モードの確認

アレニウスの理論を使うためには、各温度で同じモードで劣化していることを確認する必要がある。そこでまず膜の表面状態を光学顕微鏡で観察したところ、加熱した後の全ての試料で図 3-1-74 のような斑点が生じていることが分かった。各温度とも加熱によりこの斑点が生じたため、アレニウスの理論は有効であると判断した。この斑点を JFCC にて断面分析したところ、斑点の部分で膜が盛り上がっていることが分かった。同時に実施した元素分布によると、盛り上がりの部分にはクロムとケイ素が集まっていた (図 3-1-75)。以上から、今回の光学選択膜の劣化モードは SUS 基板に含まれるクロムが膜まで析出し、膜中のケイ素を引き寄せたと判断した。

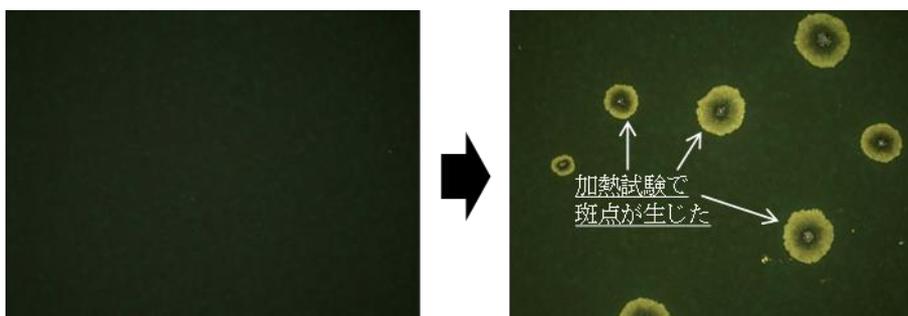


図 3-1-74. 加熱試験による膜の表面状態の変化 (左: 初期、右: 800°C × 21 時間後)

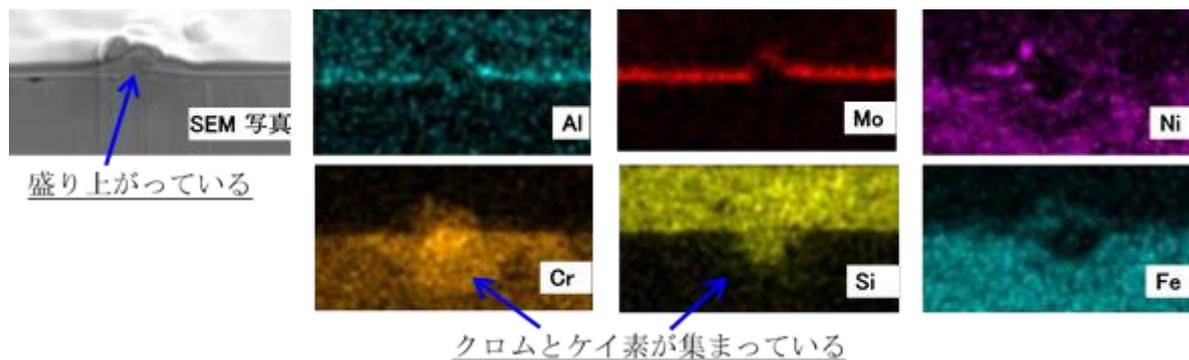


図 3-1-75. 斑点部分の断面観察

### 1 2) 4m 管への成膜

SUS310S の 4m 管 4 本 (管番号 : S70~S73) に決定した層構成で光学選択膜を作製することとした。成膜には 2 日間要し、1 日目には下の 3 層 (AlN、Mo、AlN)、2 日目には上の 3 層 ( $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+Si、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>) という配分で成膜した。うち 1 本は、成膜後に筋状のムラが発生したため使用せず (原因は不明)、3 本の評価を実施した。

光学検査装置で  $\alpha(\lambda, T_\theta = \text{室温})$  を測定し、特性のバラつきを確認することとした。4m 管の場所によるバラつきも把握するため、各管とも片方の端から 300, 1000, 2000, 3000, 3760 mm の 5 点ずつ測定した。この測定結果は図 3-1-76 の通りであり、全て特性がよく重なっていることが分かる。これらを定量的に評価するために、式 (1-9) の吸収率  $a(T_\theta = \text{室温})$  を計算し、図 3-1-77 にまとめた。まず 4m 管の場所によるバラつきは吸収率  $a(T_\theta = \text{室温})$  で最大 0.4 pt (S73) に留まる結果となった。3 本の管の平均値は 0.2 pt 以内となった。また全ての結果を比較した際、吸収率  $a(T_\theta = \text{室温})$  の最大値は 92.1% (S71 の 3760mm 位置)、最小値は 91.6% (S73 の 300mm 位置) となり、差は 0.5 pt となる。前節にて述べた通り吸収率  $a(T_\theta = \text{室温})$  のバラつきは膜効率  $\eta(\kappa, T_\theta)$  のバラつきと同等であるため、今回の結果は、膜効率  $\eta(\kappa, T_\theta)$  のバラつき目標値である  $\pm 1.0$  pt 以内を達成したことが分かった。

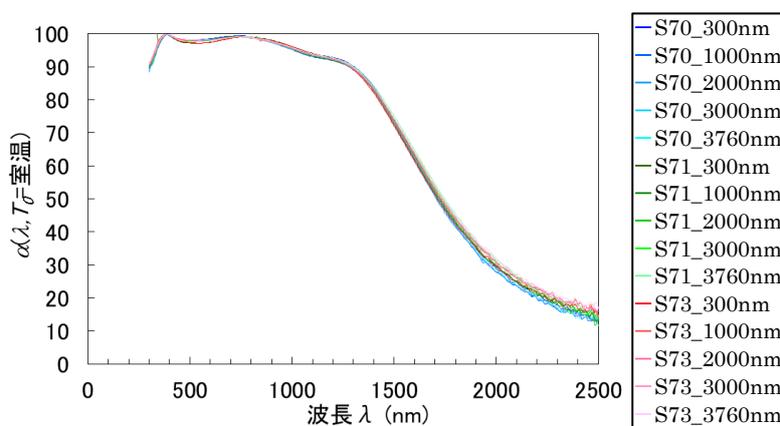


図 3-1-76. 4m 管に成膜した Mo 系の  $\alpha(\lambda, T_\theta = \text{室温})$  の測定結果

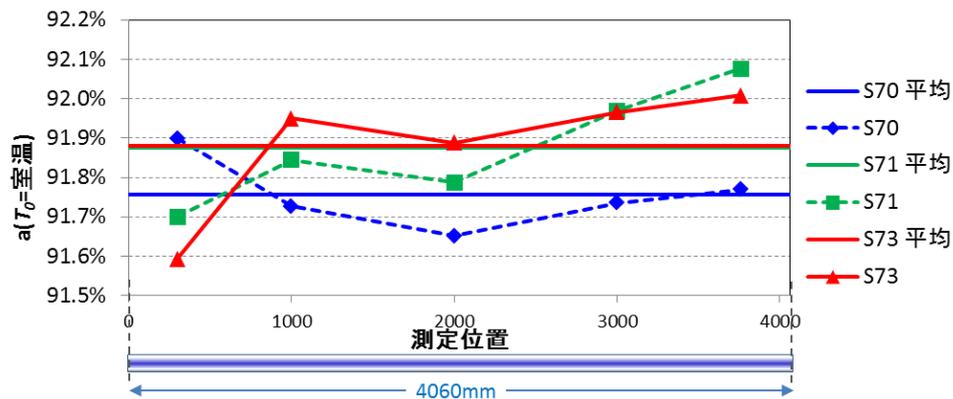


図 3-1-77. 4m 管の吸収率  $a(T_0=室温)$  のバラつき確認

### 1 3) 600°C仕様の光学選択膜の開発のまとめ

Mo 系光学選択膜の膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$  を算出し、積層膜を成膜・加熱試験し信頼性を確認した。膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$  は、4m 管に成膜した積層膜の特性から判断し、400~600°C の温度範囲で平均 83.7% となり、マイルストーンでの目標 (83.0% 以上) を達成することが分かった。また信頼性に関してはアレニウスの理論を使い評価し、一般的なプラント稼働期間である 25 年を通して膜効率 83.0% 以上を確保することが分かった。この信頼性を高温 (550°C) 集熱管メーカーのトップランナーである A 社と比較したところ、A 社の膜は 550°C を 25 年で膜効率が 1.68 pt 低下する<sup>3)</sup> のに対して、本研究では 550°C の効率低下は 0.2 pt に留まる結果となった。つまり本研究では世界トップレベル以上の信頼性を持つ膜を開発したことになる。

この膜を 4m 管に作製し、光学検査装置で 3 本の特性バラつきを評価した結果、膜効率  $\eta(\kappa, T_0)$  の差が最大 0.5 pt となり、目標である  $\pm 1.0$  pt 以内と達成する結果となった。

## 3-1-5. 550°C仕様光学選択膜の成膜プロセス条件検討

### 1) 背景

従来ファインセラミックスセンター (以下、JFCC) が赤外反射層として Ag (以下、Ag 系) を、当社は赤外反射層として Mo (以下、Mo 系) といった分担で開発をしていたが、Ag 系の方が高い膜効率が期待できるため、550°C 仕様 (300~550°C) については当社において Ag 系で JFCC の性能の再現をし、その材料系にて 4m 管を試作することにした。

さらに吸収層においても、以前に用いていた  $\beta\text{-FeSi}_2$  では高い膜効率が見込めないと判断し、吸収層として  $\text{CrSi}_2$  を用いることとした。よって今回当社が開発する膜構成は、JFCC と合わせて図 3-1-78 の通りとした。本報告書では、この材料系の各層のプロセス開発、膜効率評価、信頼性評価、4m 管の試作結果について述べる。

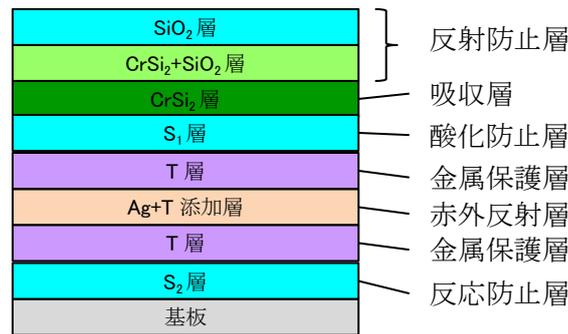


図 3-1-78. 光学選択膜の構成

## 2) 安定成膜制御装置の導入

実証試験用に試作を計画している 4m 管の試作数は 20 本であり、安定的に成膜できることが重要である。しかしこれまで使用していた成膜制御装置（一般にはスパッタカソードと呼ぶ）の 1 つは、成膜後のスパッタターゲット表面の色合いが左右対称ではなく、部分的にムラが生じることを確認していた（図 3-1-79）。この現象は、成膜中に成膜制御装置が部分的に高温になり、それに伴い磁石の磁場が変化したことが原因と考えている。この状態では、特に大きな出力を要する Si（ケイ素）の成膜中に磁石が劣化し、試作期間中に 20 本の品質が安定しない可能性があるため、20 本の試作に耐えうる成膜制御装置を導入することとした。

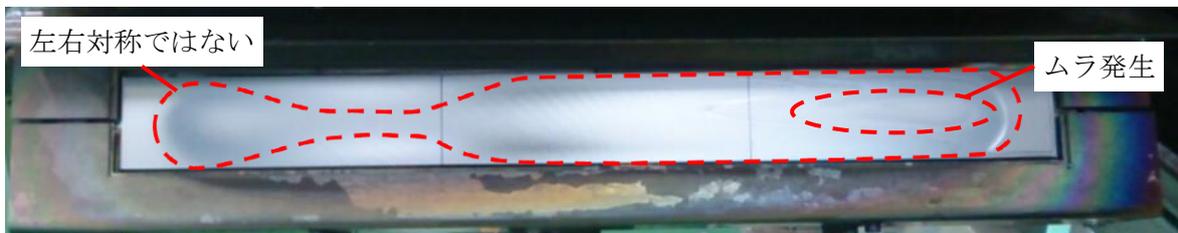


図 3-1-79. 従来成膜制御装置の成膜後の表面状態

成膜制御装置の導入を進める際に、冷却水の配管をできるだけ中央付近に配置することで磁石の冷却性能を向上させ、また冷却板の材質を銅にすることによって装置全体の冷却性能を向上させた。また、本装置の設置工事の際に、ファインセラミックセンターより貸与された DC 電源（Pinnacle Plus 5K）の設置も同時に実施し、成膜速度の高速化も計った。設置後、成膜の動作確認をしたところ、ターゲット表面の色合いが左右対称となっており、ムラが無いことを確認した（図 3-1-80）。これよりこの装置が目的通り動作していると判断した。

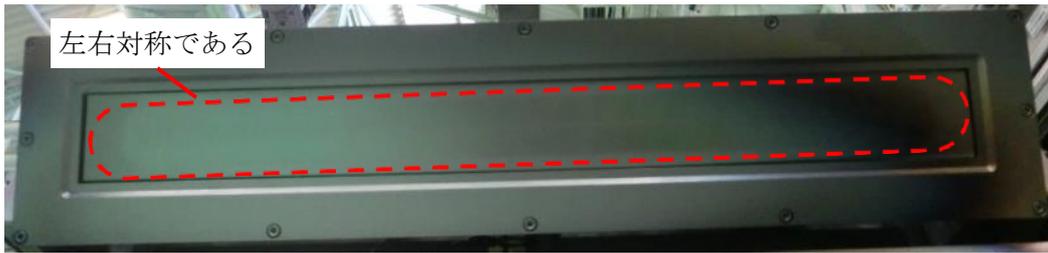


図 3-1-80. 安定成膜制御装置の成膜後の表面状態

### 3) T層の成膜プロセス条件の検討

T層は、赤外反射層であるAg+T添加層を上下に挟んで保護するための層である。また、高温下でSUSから析出されるCr, Fe, Niといった元素の上部への拡散を抑制する機能もある。T層はその結晶として立方晶と六方晶の2種類を取りうるが、JFCCでの研究結果より、六方晶の方が好ましいことがわかっている。そこで出力とアルゴン、反応ガスの分圧等のプロセス条件を変えた成膜条件での試験を実施した。

各成膜条件にて膜厚100nmを成膜した試料は、アニール装置にて $10^{-3}$  Pa台の真空下で $750^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を加えた。試料の結晶構造はX線回折の薄膜法にて測定した。その結果の例が図3-1-81である。この図の横軸 $60^{\circ}$ 近傍に注目すると、六方晶と立方晶が混ざり合っていることが分かる。このスペクトルから図3-1-82のように2つのピークをそれぞれ解析し強度を求め、2つの強度の比を六方晶と立方晶の割合とした。一般にこの方法で算出した比率は定量的に正確ではないが、成膜条件の変化に応じた結晶構造の変化の傾向を捉えるためのデータとして利用した。

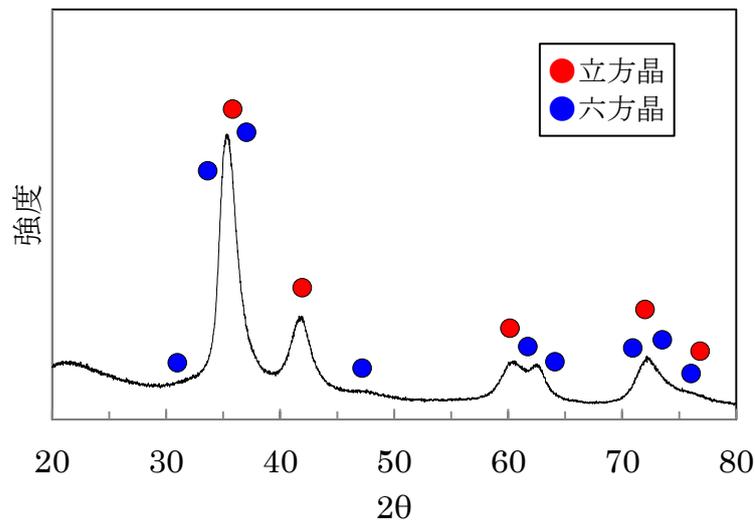


図 3-1-81. T層のX線回折結果の例

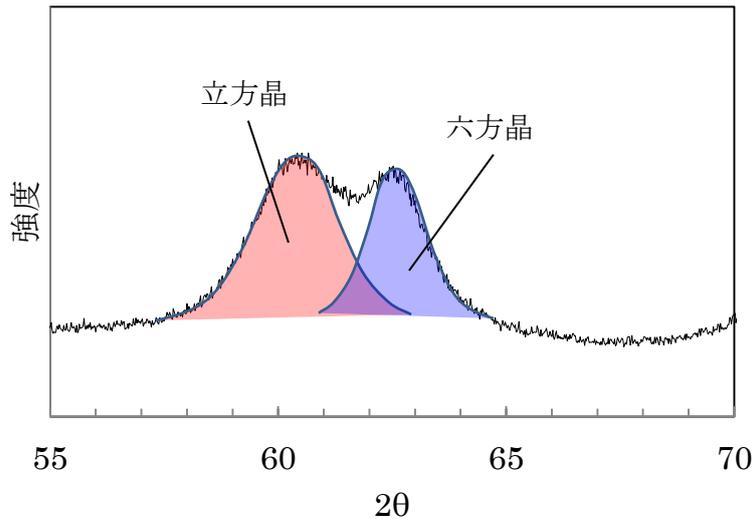


図 3-1-82. X 線回折結果の 60° 近傍の解析例

上記方法によって、成膜条件と結晶構造の関係を調査し最適条件を決定した。

さらに T 層の結晶構造と保護層としての機能に相関関係があることを確認するために、図 3-1-83 に示す膜構成の試料を作製し、高温信頼性試験を実施した。この層構成は高温下で SUS 基板から析出される Cr, Fe, Ni の上部への拡散を T 層が抑制出来ているか確認するための層構成である。試料として表 3-2-1 の内、六方晶割合の異なる 3 種類を成膜し、これら試料を信頼性評価装置にて 10<sup>-3</sup> Pa 台の真空度で 750°C の熱負荷を加えた際の結晶構造の変化を X 線回折の薄膜法で評価した。

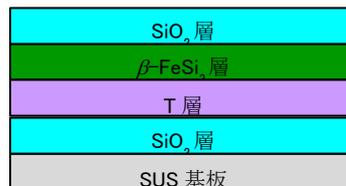


図 3-1-83. 保護機能確認用の層構成

図 3-1-83 が X 線回折の結果である。ここで FeSi のピークに着目した。150 時間までは FeSi のピークは生じていないが、300 時間には 27.5° と 45.0° の FeSi ピークが生じた。これは 150 時間までは T 層が Cr, Fe, Ni の拡散を防止しているが、300 時間では Cr, Fe, Ni が T 層を貫通して上部に拡散し、それが β-FeSi<sub>2</sub> の Si 原子と反応することによって、β-FeSi<sub>2</sub> が Si 欠乏状態となったと考えられる。

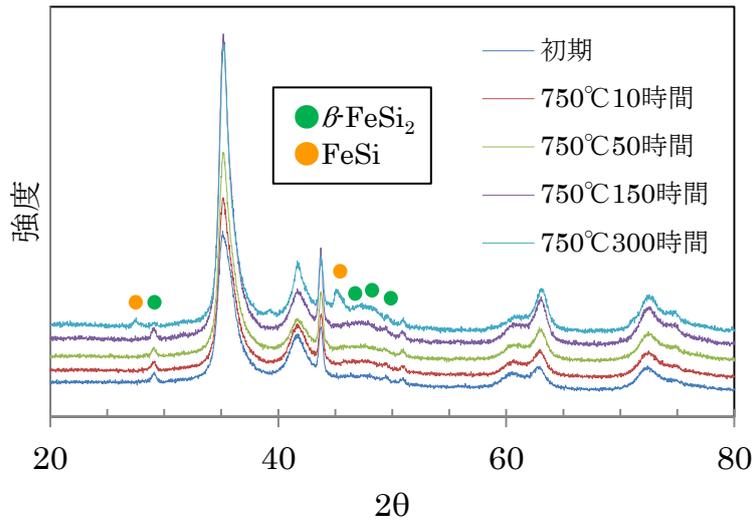


図 3-1-84. 保護機能確認用試料の X 線回折結果

また六方晶割合を最適化した試料の試験温度を 800°C にした結果が図 3-1-85 である。ここでは 40 時間で FeSi が発生していることがわかる。ここで FeSi が発生した時間を T 層の寿命  $\tau$  とすると、寿命  $\tau$  はアレニウスの式を基に式 (1-10) で表すことができる。ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $E$  は活性化エネルギー、 $A$  は定数である。750°C と 800°C の 2 点で寿命  $\tau$  が得られたため、式 (1-10) を基に 550°C での寿命  $\tau$  を計算すると 3760 年 (1 日の日照時間を 8 時間とした) となった。一般的にプラントの寿命と言われる 25 年より遥かに長い期間で保護機能が保持されることがわかる。

$$\tau(T) = A \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1-10)$$

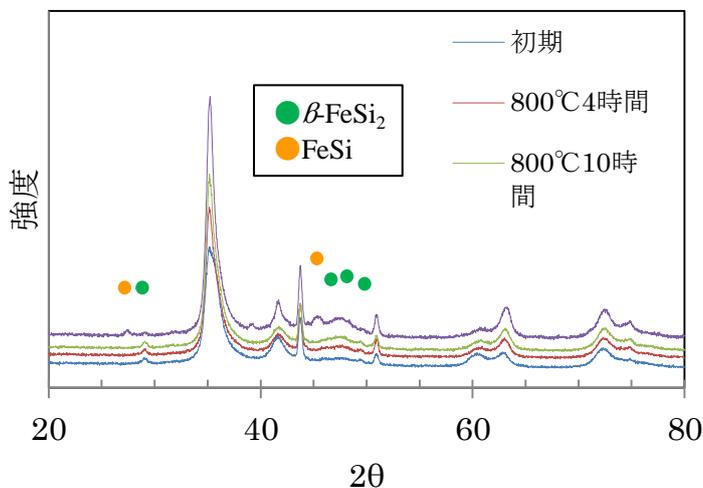


図 3-1-85. 保護機能確認用試料の X 線回折結果 (800°C)

#### 4) Ag+T 添加層の成膜プロセス条件の検討

一般に Ag は熱に弱い物質であるが、T 添加の微粒子を混ぜることによって高温信頼性が向上することはすでに JFCC において確認している。この層の大部分を占める Ag は成膜の条件に依らず膜質が安定することから、Ag+T 添加の高温信頼性を決める要素は T 添加の含有率と考えた。

よって図 3-1-86 の層構成で Ag+T 添加層の T 含有率を変えて試料作製し、それら試料を信頼性評価装置で 750℃、800℃での高温信頼性を確認することとした。その T 層は前節に決めた六方晶割合を最適化した成膜条件である。



図 3-1-86. Ag+T 添加層の高温信頼性確認用の層構成

図 3-1-87 が作成した試料を 750℃の熱負荷を加えた時の反射率の変化である。ここで反射率は(株)日立ハイテクノロジーズ製の分光光度計“U-4100”によって測定した。この図では時間の進行に伴い長波長側の反射率が徐々に低下していることが確認できる。これは温度が 800℃でも同様の傾向の変化を示し、別の T 含有率の試料でも同様の変化を示した。

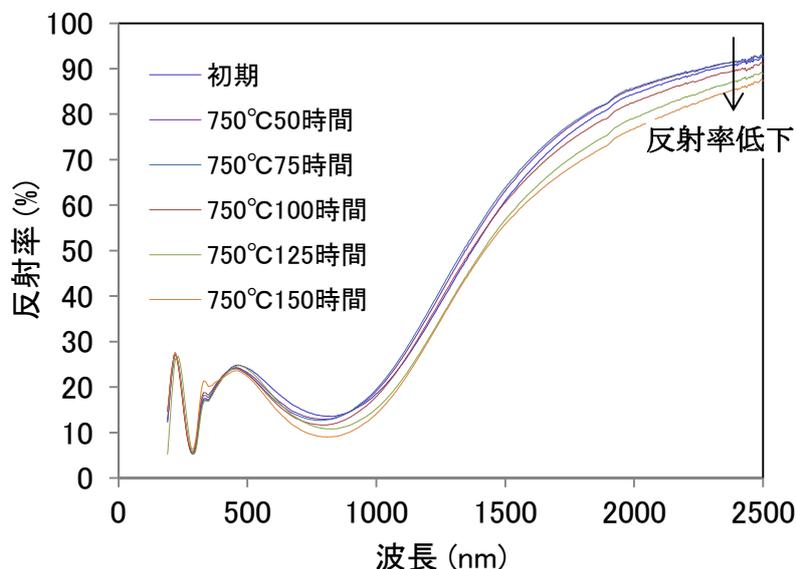


図 3-1-87. Ag+T 添加試料の反射特性の変化

この特性の 2000～2500 nm の波長範囲の反射率の平均値をプロットしたグラフが図 3-1-88 である。750℃、800℃共に反射率は、ある程度の時間までは徐々に上昇するが、

その後直線的に低下することがわかる。この直線的に低下する領域での反射率の傾きを劣化速度  $vr$  と捉え、 $vr$  は式 (1-11) のアレニウスの式で表すことができる。この式 (1-11) は前節の式 (1-10) を逆数にしたものと同義である。反射率の傾きの算出法は最小二乗法である。

$$vr(T) = A' \exp\left(-\frac{Er}{k_B T}\right) \quad (1-11)$$

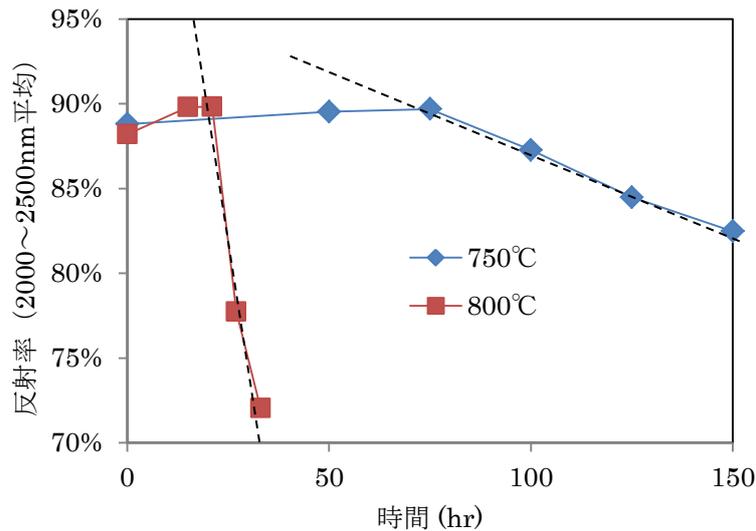


図 3-1-88. 2000～2500 nm の波長範囲の平均反射率の変化

同様に他の T 含有率もそれぞれ劣化速度を算出し、アレニウスプロットにより反射率低下量を計算し、低下が 0pt. の条件を見出し採用した。

### 5) CrSi<sub>2</sub> のプロセス条件の検討

CrSi<sub>2</sub> 層と CrSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> 層は膜効率への影響が大きい層であるため、どちらも何種類か成膜条件を変えて成膜し、それらから得た光学定数( $n, k$ )のラインナップを用いて、膜効率が最大となる組合せを選定するという方策を取った。

まず CrSi<sub>2</sub> 層について、CrSi<sub>2</sub> ターゲットのみを用いてスパッタ成膜すると、CrSi<sub>2</sub> 中の Si が欠損する傾向にあり、それが原因で膜効率に悪影響を与える可能性がある。よって CrSi<sub>2</sub> 成膜中に Si を同時に成膜することで、欠損する Si を補うこととした。条件を変えて成膜後、試料はアニール装置で 750°C × 1 時間の熱処理をかけ、その後エリプソメーターで光学定数( $n, k$ )を測定した (図 3-1-89)。測定した光学定数の内  $k$  に注目すると、①から③にかけて Si の量の増加に伴い 2000 nm 以上の波長領域では  $k$  の値が低下するが、③と④ではほとんど変化がない。また 1000 nm 近傍の波長領域では①～③ではほとんど変化がないが、③から④にかけて Si の量の増加に伴い  $k$  の値が低下することがわかる。このこ

とから①～③まではCrSi<sub>2</sub>中のSiが欠損状態であるが、③～④の間でSiが過剰になっていると考えられる。

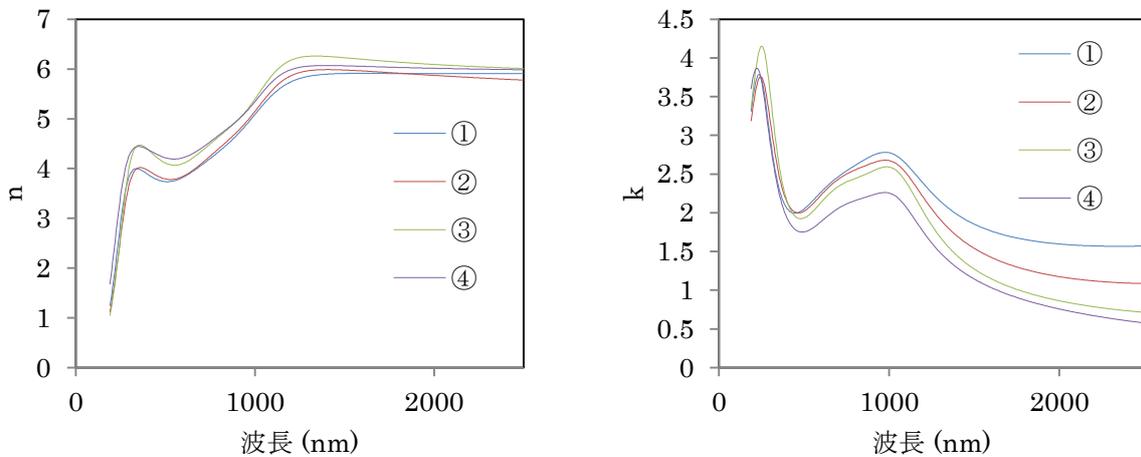


図 3-1-89. CrSi<sub>2</sub>層の成膜条件①～④の光学定数 (左：屈折率  $n$ 、右：消衰係数  $k$ )

図 3-1-89 の光学定数及び同様に取得した CrSi ラインナップを利用し、多層膜近似により各層構成の反射特性を計算し、最も膜効率が低い組合せを見出した。

同様に CrSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>についても同様に成膜条件を変更し組合せを見出した。

#### 6) 積層膜の作製・膜効率計算

上記で求めた膜効率をより定量的に算出するために、それぞれの層の単層膜を作製し、近紫外線～赤外線領域の光学定数を 600℃までの温度依存性も含めて測定した(図 3-1-90～95)。

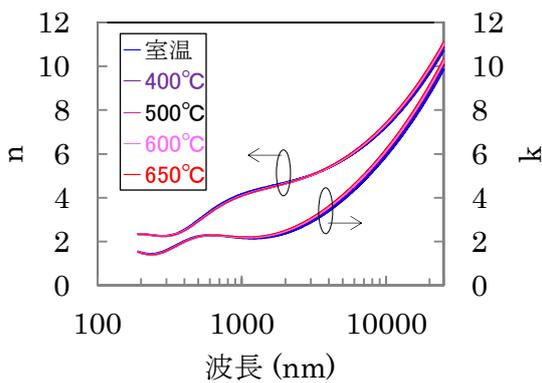


図 3-1-90. T 層の光学定数

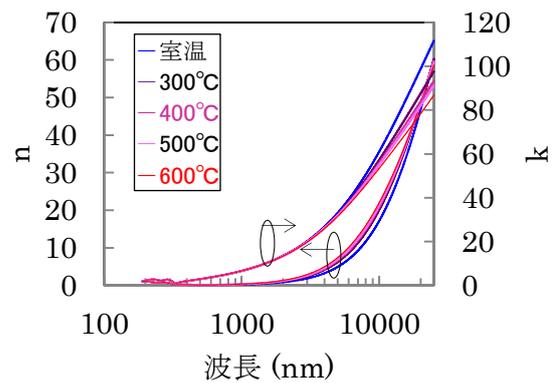


図 3-1-91. Ag+T 添加層の光学定数

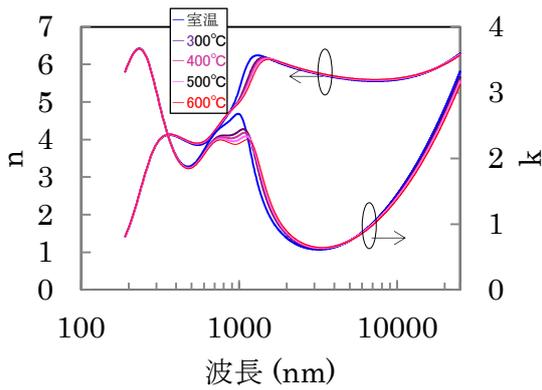


図 3-1-92. CrSi<sub>2</sub>層の光学定数

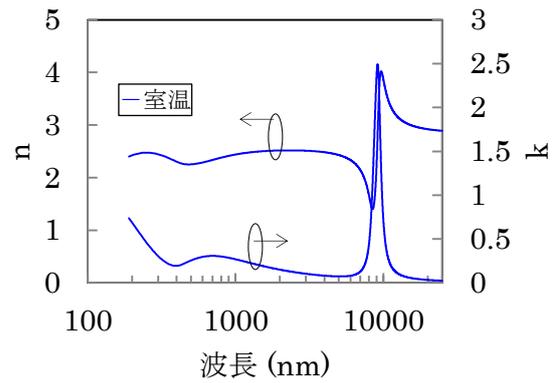


図 3-1-93. CrSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>層の光学定数

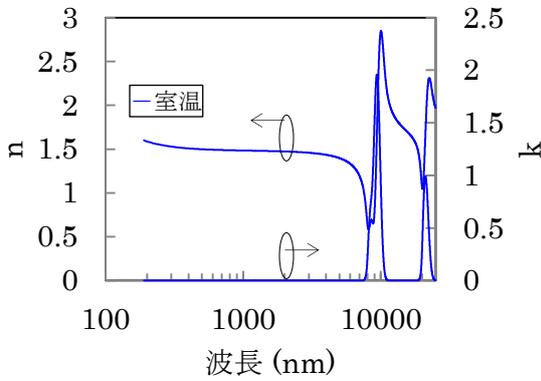


図 3-1-94. SiO<sub>2</sub>層の光学定数

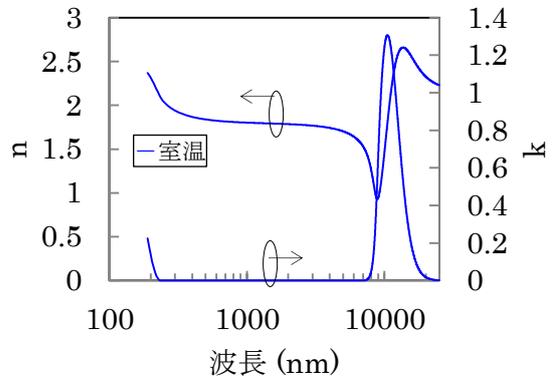


図 3-1-95. S<sub>1</sub>層の光学定数

膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ は、式(1-12)に示すように光学選択膜の吸収スペクトル率 $\alpha(\lambda, T_0)$ と、高温となった吸光管表面からの熱放射スペクトル $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$ によって決まる。ここで、 $\kappa$ は集光度、 $e_s(\lambda)$ は太陽光強度、 $e_b(\lambda, T_0)$ はプランクの法則に基づく黒体放射強度である。集光度 $\kappa$ は式(1-13)および表 3-1-6 で表される。最適化した層構成での $\alpha(\lambda, T_0)$ 、 $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$ は、図 3-1-90～95 の光学定数を用い多層膜近似で図 3-1-96, 97 の通り計算した。ただし便宜上、図 3-1-97 では $T_0=300^\circ\text{C}$ の場合のみ示す。以前の Mo 系の層構成より $\alpha(\lambda, T_0)$ の温度依存性が小さいが、これは Ag の光学定数の温度依存性が小さいことに起因している。また以前の Mo 系の層構成と同様に、 $\varepsilon(\lambda, T_0, \theta)$ の角度依存性は大きいことが分かる。膜効率 $\eta(\kappa, T_0)$ は図 3-1-98 の通りとなり、300～550°Cの平均では 89.6 %となった。これは先行他社である A 社の特許及び公表資料より計算により求めた推定値の 88.0%より 1.6 pt 高い効率である。

$$\eta(\kappa, T_0) = \frac{\int_0^\infty \alpha(\lambda, T_0) e_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} = \frac{\iint \varepsilon(\lambda, T_0, \theta) e_b(\lambda, T_0) d\lambda \cdot \sin \theta \cos \theta d\theta}{\kappa \int_0^\infty e_s(\lambda) d\lambda} \quad (1-12)$$

$$\kappa = \frac{A_{\text{aperture}} \rho \gamma_{\text{IC}} \eta_{\text{length}} \tau}{\pi D} \quad (1-13)$$

表 3-1-6.  $\kappa$ を決めるパラメーター

$A_{\text{aperture}}$ : 集光鏡の開口幅	5.77 m
$\rho$ : 鏡フィルムの反射率	95 %
$\gamma_{\text{TC}}$ : インターセプトファクター	97 %
D : 集熱管の直径	70 mm
$\eta_{\text{length}}$ : 集熱管のアクティブエリア率	95 %
$\tau$ : ガラス管の透過率	96 %

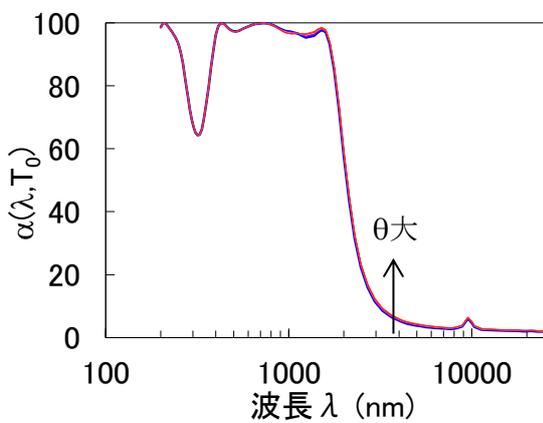


図 3-1-96.  $\alpha(\lambda, T_0)$ の温度依存性

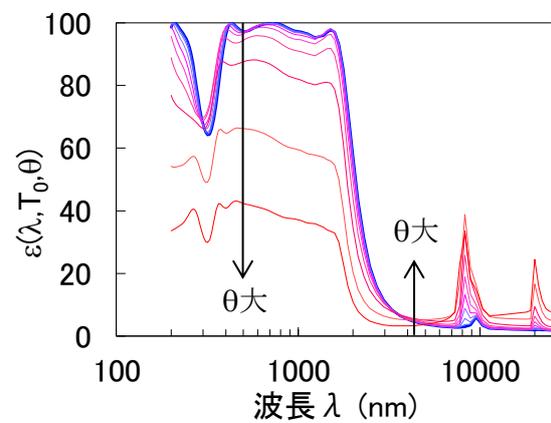


図 3-1-97.  $\epsilon(\lambda, T_0, \theta)$ の角度依存性

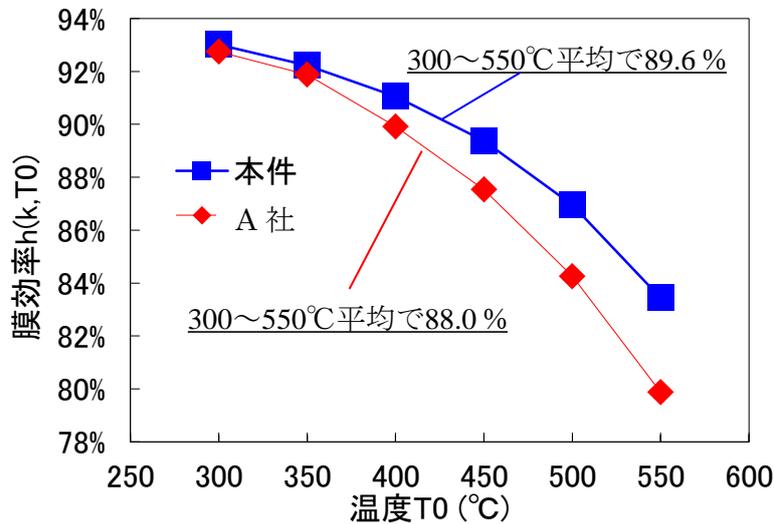


図 3-1-98.  $\eta(\kappa, T_0)$ の温度依存性

この膜効率が実際の積層膜で得られるか確認するため、最適化した積層構造を目標に成膜した。今回は成膜後の熱処理は信頼性試験装置を用いた。この試料を分光光度計“U-4100”を使って $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ を測定した結果が図 3-1-99 の通りである。この結果は今回の層構

成で多層膜近似により計算した $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ からズレが生じていたが、図 3-1-100 の層構成で多層膜近似するとよく重なった。効率の誤差は 2 つの $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の誤差は 0.1 pt のため、多層膜近似でも実膜をよく表現できると判断した。層構成が狙いとはズレが生じた原因は、熱処理によって CrSi<sub>2</sub> 層 - CrSi<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> 層 - SiO<sub>2</sub> 層の間で CrSi<sub>2</sub> や SiO<sub>2</sub> といった物質が移動したことによると推測した。このように、この材料系では実際に積層膜は狙いの層構成から少しズレが生じることがわかった。この図 3-1-100 の層構成にて図 3-1-96 ~97 と同様の方法で 300~550°C の平均膜効率を計算すると 89.2% となり、狙い (89.6%) より若干低下したが A 社の膜効率より十分高いことから、この条件で 4m 管を作製することとした。

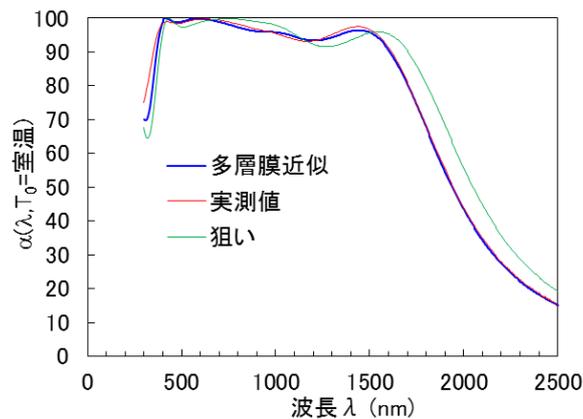


図 3-1-99.  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の実測と計算の比較

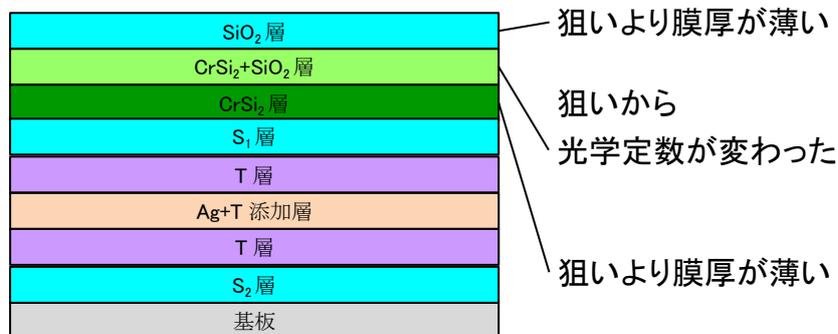


図 3-1-100. 多層膜近似した層構成

## 7) 信頼性の確認

作製した積層膜は T 層、Ag+T 添加層と同様に 550°C での信頼性を評価する必要がある。ここでは SUS310S 基板上に成膜した試料を 9 個作製し、それらを 3 個ずつのグループに分け、グループごとに信頼性試験装置にて 750°C、775°C、800°C の 3 種類の温度で熱負荷を加えた。ここで加熱時の真空度は 10<sup>-3</sup> Pa 台である。加熱した試料は冷やして都度取り出し、 $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  を測定し、また加熱するというサイクルを繰り返した。また  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$

の測定には分光光度計“U-4100”を用いた。この試験結果の例として750℃, 800℃で加熱したときの $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の変化を図 3-1-101, 102 で示す。ここで長波長側に着目すると、2 つとも時間と共に $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ が上昇していることがわかる。ここで 2000~2500 nm の波長範囲の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の平均値を求め、時間を横軸にしてプロットした (図 3-1-103)。このグラフで直線的に右肩下がりしている領域での傾きを劣化速度 $v_E$ と定義し、試料 9 個それぞれ $v_E$ を最小二乗法で求め、それらをプロットしたグラフが図 3-1-104 である。各温度とも多少のバラつきがあるため、アレニウスの式(1-11)に基づき、最小二乗法を用いて 550℃での劣化速度を算出した。この劣化速度では 2000~2500 nm の波長範囲の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の平均値は 25 年で 0.8 pt 上昇することとなる。

この変化は輻射の増加を意味するが、膜効率への寄与度の定量化のためには劣化モードを把握する必要がある。このため JFCC の協力により 750℃×60 時間後の試料の断面を観察した。その結果、劣化した試料の Ag+T 添加層に空洞が発生していることがわかった (図 3-1-105)。これより劣化モードを、Ag+T 添加層で覆われている割合 (被覆率) が徐々に減少していると判断した。ここで 2000~2500 nm の波長範囲の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の上昇が被覆率どの程度の被覆率に相当するか計算し、それを基に膜効率 (300~550℃平均) を計算することとした。この層構成において多層膜近似で計算すると、2000~2500 nm の波長範囲の $\alpha(\lambda, T_0=室温)$ の平均値は被覆率 100 %の場合は 19.9 %、被覆率 0 %の場合は 72.8 %となるため、550℃×25 年後の被覆率は 98.6 %となる。また同じく多層膜近似より被覆率 100 %での膜効率が 89.2 %、被覆率 0 %での膜効率が 66.3 %となるため、被覆率 98.6 %での膜効率は 88.9 %となる。つまり 550℃×25 年の熱負荷によって膜効率が 0.3 pt 低下したことになる。ちなみに A 社と同じ膜効率 88.0 %まで低下するまでは 550℃×92 年である。

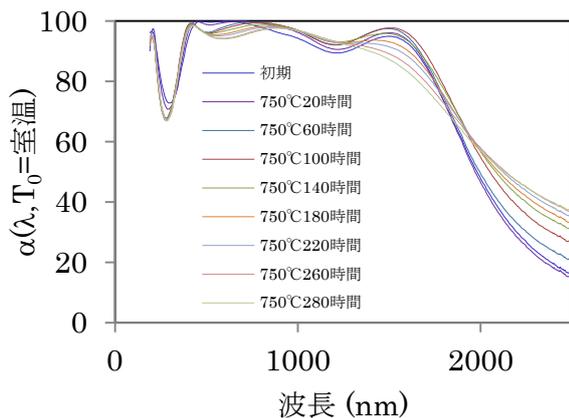


図 3-1-101. 750℃の信頼性結果

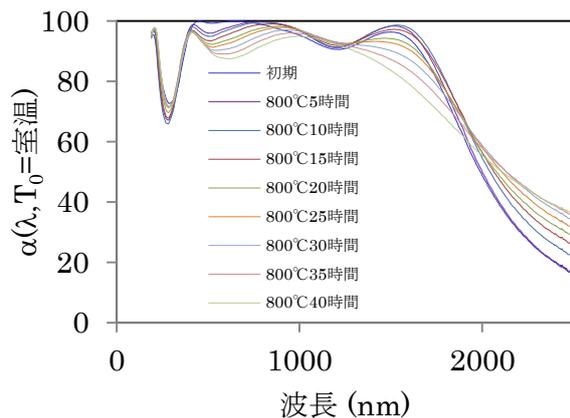


図 3-1-102. 800℃の信頼性結果

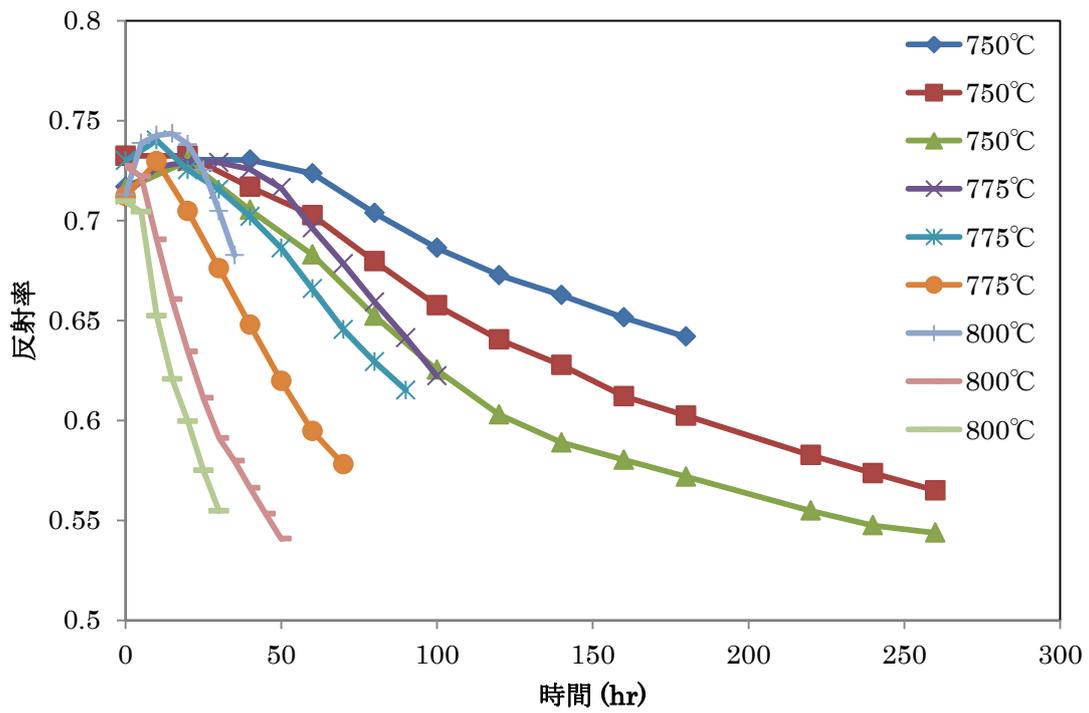


図 3-1-103. 2000～2500 nm の波長範囲の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  の平均値の変化

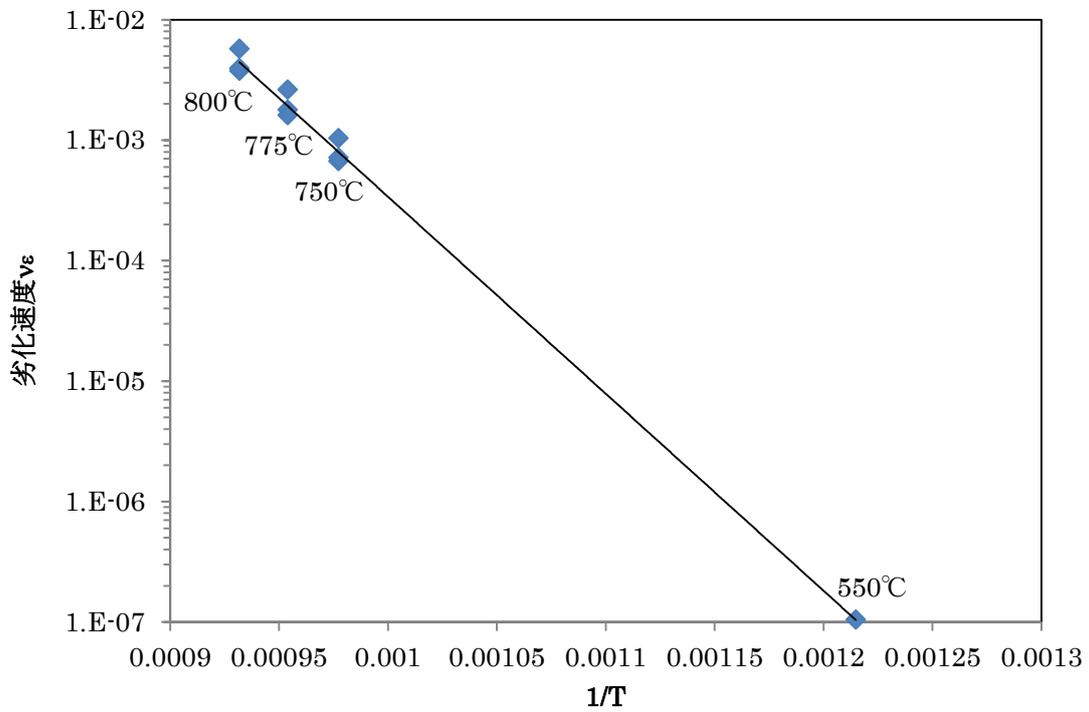


図 3-1-104. 劣化速度  $vE$  のアレニウスプロット

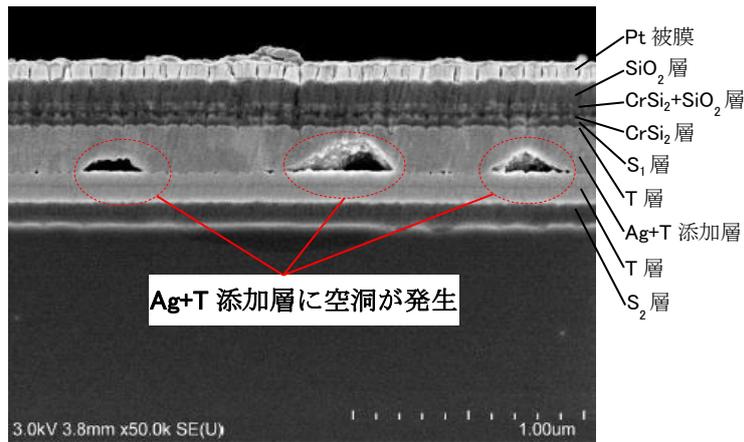


図 3-1-105. 劣化した試料の断面

また図 3-1-101, 102 では  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  は、2000 nm 以下の波長領域でも時間と共に変化していることがわかる。その影響を確認するために式(1-9)で定義される太陽光積算吸収率を用いて評価することとした。図 3-1-106 が時間と共に変化した試料 9 個の積算吸収率である。このグラフで直線的に右肩下がりしている領域での傾きを劣化速度  $v_A$  と定義し、試料 9 個それぞれ  $v_A$  を最小二乗法で求めプロットしたグラフが図 3-1-107 である。アレニウスの式(1-11)に基づき、最小二乗法を用いて 550°C での劣化速度を算出し、25 年での劣化を計算すると 0.1 pt 未満となる。太陽光積算吸収率は膜効率への寄与率は 1:1 であるため、この劣化モードでは 550°C × 25 年ではほぼ劣化しないことを意味する。

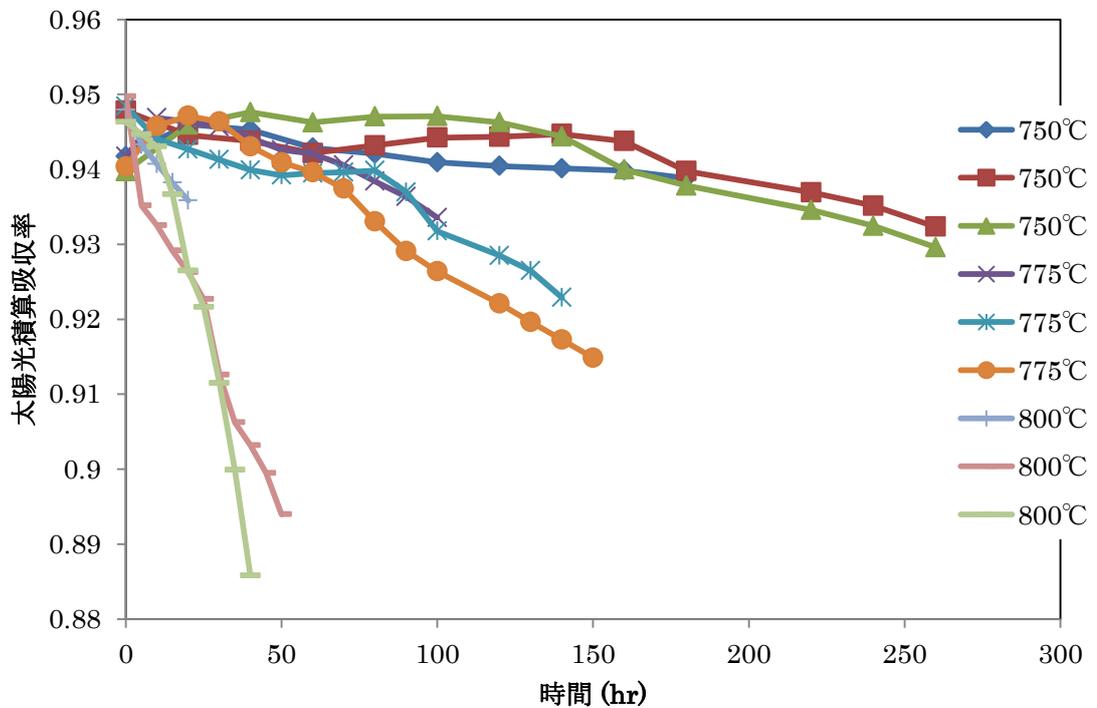


図 3-1-106. 太陽光積算吸収率の変化

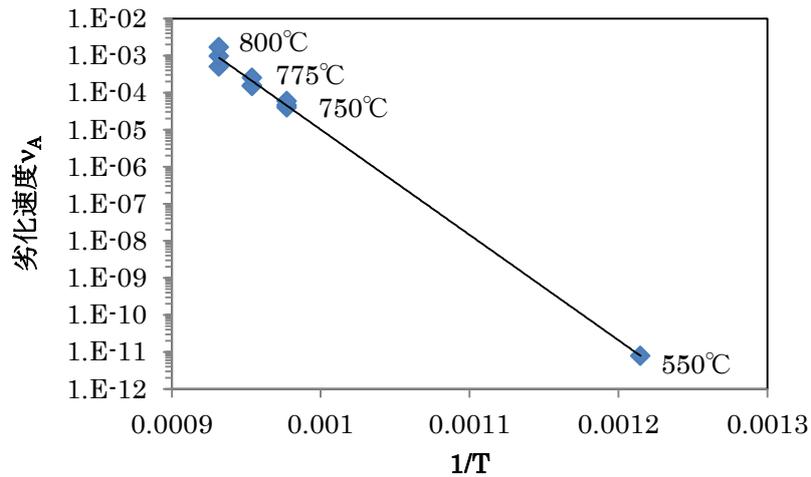


図 3-1-107. 劣化速度 $v_A$ のアレニウスプロット

### 8) 20本の試作

12月上旬～3月中旬にかけて20本分の試作を実施した。時間の関係上、試作の期間中に熱処理条件を検討していたため、4m管ごとに特性に若干の差が生じた。試作中の熱処理条件と、4m管の膜効率をまとめた結果が表3-1-7である。

表 3-1-7. 試作のプロセスと結果

No.	熱処理条件	膜効率 @300～550°C
1	800°C×3 時間	89.4 %
2	800°C×3 時間	89.5 %
3	750°C×3 時間	88.5 %
4	750°C×3 時間	88.5 %
5	800°C×3 時間	89.1 %
6	800°C×3 時間	89.0 %
7	800°C×3 時間	89.2 %
7.5	800°C×3 時間	85.0 %
8	800°C×1 時間	88.5 %
8.5	800°C×2 時間	86.5 %
9	800°C×1 時間	89.1 %
10	800°C×1 時間	89.0 %
11	800°C×1 時間	89.1 %
12	800°C×1 時間	89.1 %
13	800°C×1 時間	89.0 %
14	800°C×1 時間	89.0 %
15	800°C×1 時間	89.0 %
16	800°C×1 時間	88.9 %
17	800°C×1 時間	88.7 %
18	800°C×1.5 時間	88.9 %
19	800°C×2 時間	89.3 %
20	800°C×2 時間	89.3 %

まず No. 1～4 試作中に熱処理温度を変えながら特性を確認しており、No. 5 以降は同じ条件で試作を進めていたが、途中 No. 7.5 と No. 8.5 の膜効率 (300～500℃平均) は目標である 88.0% を下回った。これらの  $\alpha(\lambda, T_{\sigma}=\text{室温})$  の実測値は多層膜近似と合わせることができないことが特徴である。長波長側において  $\alpha(\lambda, T_{\sigma}=\text{室温})$  の実測値は多層膜近似よりも値が大きいことに着目し、この膜が劣化し Ag+T 添加層が覆われていない領域があると推測した。そこで No. 7.5 の場合、Ag+T 添加層の被覆率を 80% として多層膜近似で  $\alpha(\lambda, T_{\sigma}=\text{室温})$  を計算した結果、実測値とよく合致することがわかった (図 3-1-108)。No. 8.5 も同様に多層膜近似と合致した。

このような 4m 管が作られた原因は不明であるが、熱処理中に過剰に熱負荷が加わった可能性が高いと推測した。つまり設定した熱処理条件が同じでも、何らかの要因によって熱負荷が変化したと考えている。この要因として外気温に着目した。その理由は No. 7.5～8.5 の熱処理の実施日は特に気温が低かったためである (図 3-1-109)。その影響で炉が過剰にヒーター出力を上げ、結果として 4m 管の温度が過剰に高温になったと推測した。No. 3, No. 8 も気温が低い日に熱処理しているが、このときは設定温度が低かったあるいは熱処理時間が短かったため熱負荷が小さかったと考えられる。

そこで No. 9 以降は熱負荷を抑えるため、熱処理時間を 1 時間に設定した。ただしその熱処理時間でも膜効率を最大限に高めるように、 $\text{CrSi}_2+\text{SiO}_2$  層の成膜条件を図 3-2-17 の③に変更した。その結果、No. 9～15 まで膜効率 89.0～89.1% で安定した。

No. 16～17 では膜効率が 89.0% を下回ったが、この原因は気温が上がった影響で 1 時間では熱処理が不十分であるためと推測した。そこで No. 18 では熱処理時間を 1.5 時間に、No. 19～20 では 2 時間に設定した。

このようにして No. 7.5 と No. 8.5 を除く 20 本は膜効率 (300～500℃平均) が 88.0% 以上を達成した。20 本の平均では 89.0% の膜効率であるため、先行他社である A 社よりも 1.0 pt 高い。又、寿命に関しては初期値平均が 0.2pt 低下 (89.0←89.2%) したことにより若干短くなるが、他社の初期効率 88% までの低下では 77 年 (←92 年) となり十分な信頼性が確保できている。

これより集熱管の試作として、この 20 本を使うこととした。

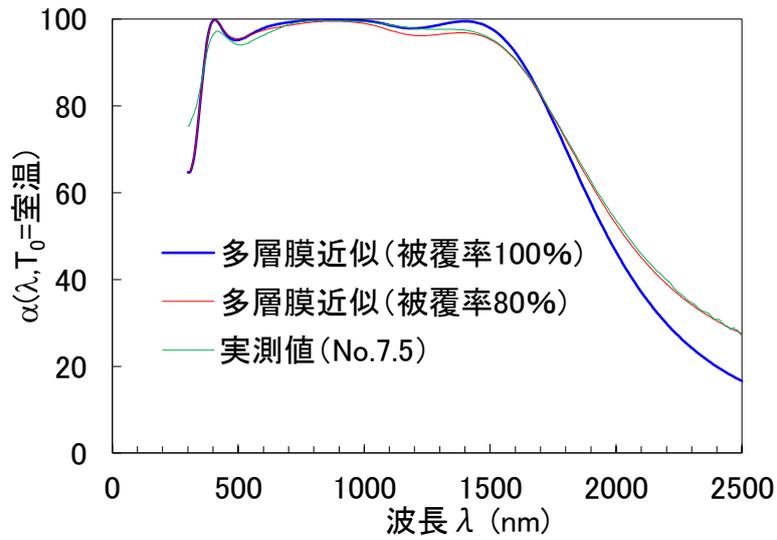


図 3-1-108. No. 7.5 の  $\alpha(\lambda, T_0=室温)$  と多層膜近似

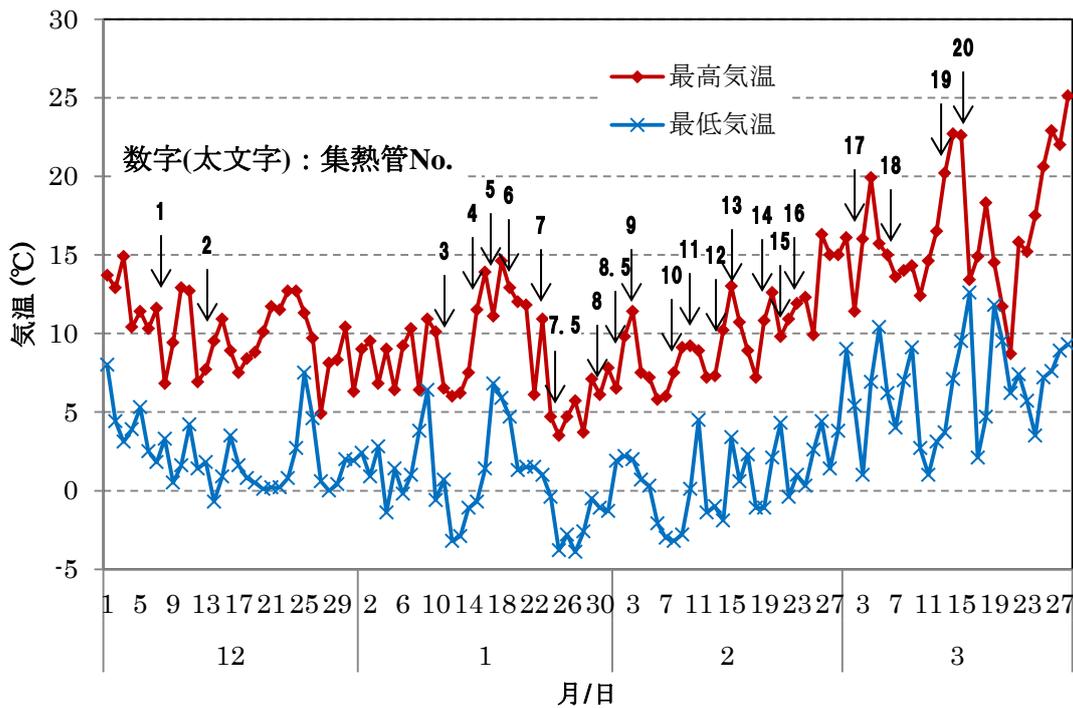


図 3-1-109. 4m 管の熱処理日とその気温<sup>4)</sup>

### 9) 550°C仕様光学選択膜の成膜プロセス条件検討のまとめ

29年度、300～550°Cに対応した光学選択膜の成膜プロセスを開発し、膜効率(300～550°C平均)は計算上89.6%を達成することがわかった。そのプロセスにて4m管を20本試作した結果、試験片とは異なる熱処理方法が原因で多少の特性のバラつきが発生したが、20本全てがA社より高い膜効率となり、20本の平均で膜効率89.0%を達成した。また高温信頼

性も試験し、550°C×25年で効率低下は0.3ptであり、A社と同じ膜効率88.0%まで低下する時間は550°C×77年であることを確認した（ここでは初期効率を89.0%とした）。

また今回の試作で、膜の熱処理に必要な温度と劣化する温度が近いため、4m管の熱処理条件を厳しく管理する必要があるということが知見として得られた。今回は熱処理条件の検討に費やす期間が短かったため、特性に多少なバラつきが生じてしまったが、今後安定して高い膜効率を得るために熱処理条件を見出す余地はあると考えている。

### 3-2. 反射防止膜の検討

#### 3-2-1. 反射防止膜とは

集熱管は吸収管とガラス管の二重管構造により真空断熱を行う。ガラス管は真空容器としての役割と同時に、吸収管へ光を透過することが重要な役目である。ガラスは透明であり光透過率が高い材料であることが知られているが、その表面では光反射として光エネルギーの一部をロスしている。その理由として、ガラス材料の屈折率が関与している。光の反射率と屈折率の間には以下の関係が成り立つ。

$$\text{反射率} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2-1)$$

ここで、 $n_1$  は空気の屈折率、 $n_2$  はガラスの屈折率とする。光反射は  $n_1$  と  $n_2$  との差に起因し、その差が増加するに従い光反射は増える。図 3-2-1 に光反射の模式図を示す。ガラスの屈折率は 1.5 であり、空気の屈折率は 1 であるため、ガラスと空気の界面、すなわち、表面と裏面の 2 箇所ずつ 4% ずつの計 8% の反射が起きる。反射を低減するための方策として、ガラス表面にガラスよりも低い屈折率を有する薄膜を形成することが挙げられる。ガラス表面に形成する低屈折率薄膜はその機能ゆえ反射防止膜と呼ばれている。

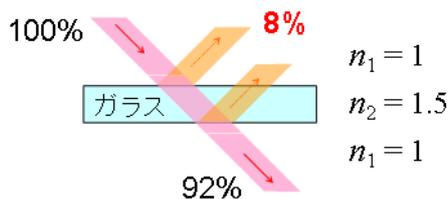


図 3-2-1. ガラスの屈折率と光反射の模式図

集熱管のガラス管にはホウ珪酸ガラスを用いており、材料の中でも比較的低い屈折率であるため、反射防止膜として適する材料は数少ない。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物は低い屈折率を有する材料であることが知られている。表 3-2-1 に低屈折率材料を示すが、例えばフッ化リチウムの屈折率は 1.36、フッ化マグネシウムは 1.38 程度であり、 $\text{SiO}_2$  の 1.46 と比べ低い屈折率を示す。しかしながら、屈折率 1.5 のホウ珪酸ガラスに対しては、光反射の低減に最適な屈折率は 1.2 程度であり、これらのフッ化物を用いても反射防止効果は十分でない。そこで、 $\text{SiO}_2$  を多孔質とした材料を反射防止膜として用いることとした。多孔質材料に含まれる空気孔を、光の波長 10 分の 1 程度以下の微小にすることで、見かけの屈折率を低下することが可能となる。これは屈折率の低い空気（屈折率 1）を含むため、空気の含有量の増加に従い屈折率は低くなるという関係が成り立つ。さらに、空気の含有量により、屈折率は制御可能である。

表 3-2-1. 低屈折率材料<sup>5) 6) 7)</sup>

材料	屈折率
LiF	1.36～1.39
MgF <sub>2</sub>	1.38～1.39
CaF <sub>2</sub>	1.40～1.44
SiO <sub>2</sub>	1.46

### 3-2-2. ハイブリッド構造

集熱管のガラス管表面に SiO<sub>2</sub> を多孔質とした材料を反射防止膜としてガラス管の内外両側の表面に形成することにより、さらに多くの光を通すことができる。

ガラス管の外側は雨や砂などに曝され、汚れた場合には洗浄することが必要である。一方ガラス管内側は真空であり外的接触物はない。そこで、内側には透過率の高い低密度多孔体構造を、外側には耐擦り性の高い高密度多孔体構造を用いることで、高い実用性を有する反射防止膜付きガラス管を作製する (図 3-2-2)。

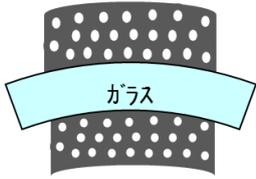
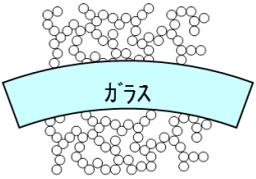
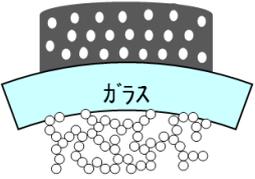
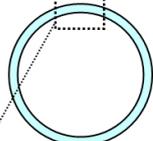
構造				
	ガラス 高密度多孔体	ガラス 低密度多孔体	ガラス ハイブリッド	ガラス管
透過率	△	◎	○	
耐擦り性	◎	×	△	
問題点	透過率が低い	外面の膜が擦れに弱い	-	

図 3-2-2. ハイブリッド構造反射防止膜の利点

### 3-2-3. コーティング手法の選定

真空プロセスなどの乾式コート法と比べ生産性が高いことと低コストであることから、反射防止膜の形成には湿式コート法を用いることとした。湿式コート法は種々存在するため、以下の二つの観点により比較検討した。一つは、反射防止膜の膜厚が約 100nm と薄いため、その膜厚を精密に制御可能なことである。もう一つは、透過率向上のためガラス管の内面および外面の両面を塗布可能なことである。表 3-2-2 にコート法の種類と膜厚制御性、両面塗布の可否判断を示す。上記二つの観点より比較した結果、ディップコート法が最良と判断した。

表 3-2-2. コート法の比較

コート法	膜厚制御性	両面塗布
ディップ	○	○
スピン	○	×
フロー	△	○
スプレー	△	△
ロール	△	×
スリット	×	△

図 3-2-3 にディップコート法の概略図を示す。膜の構成物質となる溶質を分散した溶媒をコート液として、基材をコート液に浸し、その後基材を一定速度で引上げることで薄膜形成する手法である。基材表面とコート液の相互作用により形成されるメニスカスを一定状態に保つことで再現性の高い成膜が可能である。

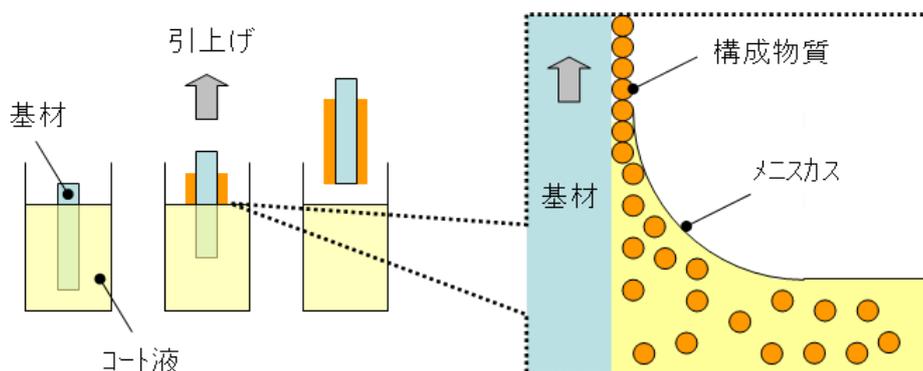


図 3-2-3. ディップコート法の概略図

### 3-2-3. 塗布方式の詳細検討

精密な膜厚制御が可能なディップコート法を選択した。一般的なディップコートは「基材引上げ方式」(図 3-2-4 (a)参照)であり、その原理は基材とコート液の相互作用により形成するメニスカスを利用することである。同一の原理を利用したその他二つの方式を考案した。一つは「液面引下げ方式」、もう一つは「基材横回転方式」である。基材引上げ方式と比較し、各々の利点、欠点を以下に示す。

#### 1) 液面引下げ方式

コート槽と基材を動かさず、コート液を引き抜くことで液面を引下げ、メニスカスを制御する方式が「液面引下げ方式」(図 3-2-4 (b)参照)である。基材を縦長に設置することは基材引上げ方式と同じであり、基材またはコート液が移動するという相違点のみである。基材は約 4m の長尺管であるため、基材引上げ方式の場合コート槽 4m に加え、基材引上げ

4mの合計で8m以上の高さとなり大型な装置となる。大型化だけでなく、基材を4m引上げる機構の技術的ハードルが高く、実現できたとしても装置が高価になることが予想される。一方、液面引下げ方式は、コート槽と基材を動かさないため、高さはコート槽分のみで約半分となる。さらに、コート液による流体制御であるため、基材引上げ方式に比べ大掛かりな機械仕掛けが必要ないことが利点である。一方、液面引下げ時に、コート槽内でのコート液の蒸発による蒸気の滞留が起こるため、乾燥にムラが発生しやすく、均一性の低下が懸念される。さらにコート槽への基材挿入方法を工夫しなければならず、装置構成が複雑になることが欠点である。

## 2) 基材横回転方式

上記二つの方式は基材を縦長に設置するのに対し、基材を横長に設置する方式が「基材横回転方式」(図3-2-4(c)参照)である。上記二つの方式と比べ、メニスカスの移動距離が短いことが利点である。ここで、メニスカスの移動とは基材とコート液面の相対位置が変化することを表現する。メニスカスを安定なまま移動することが膜の均一性に直結するため、移動距離が短いほど安定状態を維持しやすく均一性は高くなると考えられる。基材を縦長に設置する方式ではメニスカスを4m移動し塗布しなければならないのに対し、基材横回転方式では回転運動により管周の40cmの移動でよく、移動距離が10分の1となる。その結果、均一性の高い塗布が可能と考えられる。さらに、移動距離が短いため塗布プロセス時間が短縮することが利点である。また取扱の観点から、現状、基材は洗浄等の前処理を横長で取り扱っているため、横から縦、再び縦から横といった動作がなくなるためハンドリング時間が短縮可能である。ただし、移動方向(周方向)での均一性に課題があると考えられる。基材を回転した後内側には液が溜まるため、コート液の排出において不均一になる可能性が高い。回転中とコート液の排出時ではメニスカスの状態が変化するため、その境界でムラができてしまうことが本手法の欠点となる。

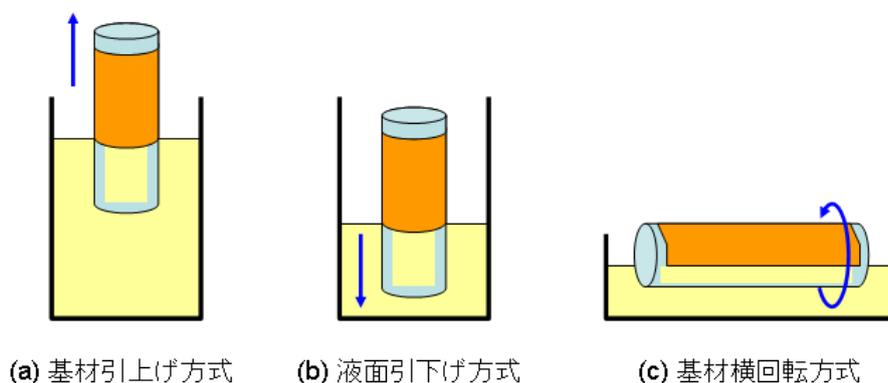


図3-2-4. メニスカスを用いた種々の塗布方式

上記3つの方式を比較した結果を表3-2-3に示す。

本ハイブリッド構造を実現するためにはガラス管内側と外側を塗り分ける必要がある

ため、基材を回転させ塗布する「基材横回転方式」、および、基材を立てて液面を下げる「液面引下げ方式」の二種類で塗り分けることが可能である。それぞれの塗布方式の特徴を比較したところ（表 3-2-3）、装置コストとプロセス時間、安全性の観点で基材横回転方式がより優れていることがわかる。この中で量産性の観点において特に重要なプロセス時間の比較を実施したところトータルでは基材横回転方式が短くなり、液面引下げ方式と比べプロセス時間の半減が期待できる。この理由として槽への挿入・取出しが不要なこと、回転して塗布するため使用液が少量であること、内外面同時には塗布できないものの、周方向に一回転する距離（約 400mm）の方が、長手方向の距離（約 4000mm）の 10 分の 1 であり塗布が早いことが挙げられる。

表 3-2-3. 塗布方式の比較

塗布方式	均一性		装置価格	プロセス時間	
	周方向	長手方向		塗布	基材ハットリング*
(a)基材引上げ	○	△	× 大型・引上機構	△ 長い	△ 横⇄縦
(b)液面引下げ	○	△	△ 大型	△ 長い	△ 横⇄縦
(c)基材横回転	△	○	○ 小型	○ 短い	○ 横のまま

さらに、基材横回転方式の採用にあたって、コート液排出箇所でもラが発生し、ガラス管透過率特性が低くなった場合を仮定し、光入射量の影響を机上計算により検討した。図 3-2-5 (a)の通り、基材であるガラス管の塗布領域を A と B に分け、以下の 3 つ条件で相対入射量を比較した。領域 A, B とともに塗布しない場合を「条件①」、領域 A, B とともに均一に塗布した場合を「条件②」、不均一を想定し、領域 A は塗布せず、領域 B のみ塗布した場合を「条件③」とし透過率を決定した。集光システムをトラフ型として、集光倍率 82 倍、リムアングルを 80 度と仮定した場合、吸収管に入射する相対光量をそれぞれ算出した。図 3-2-5 (b)には集光イメージを示しており、反射鏡での集光側に均一に塗布可能な領域 B を配置し、その反対から集光しない光が直接入射することを考慮した。その結果、条件①と②の比較では、当然であるが透過率分の入射量の差が得られた。一方、条件②と③では領域 A での透過率に 4%もの差が生じているものの、相対入射量は 0.02%のみの差であった。以上の結果より、領域 B の均一性がガラス管透過率として重要であり、領域 A の不均一性は透過率低下要因として影響が小さいことがわかった。よって塗布方式として「基材横回転方式」により試作装置の導入を検討することとした。

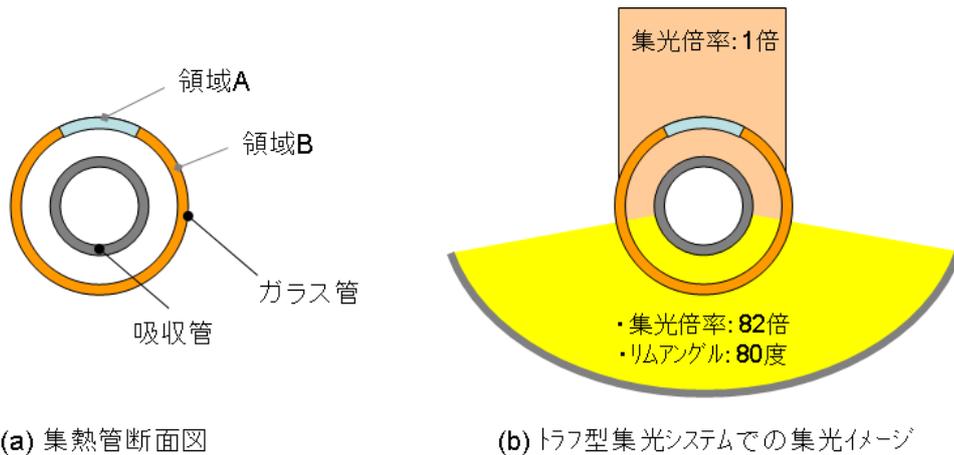


図 3-2-5. 塗布不均一の場合の概略図

表 3-2-4. 不均一性と相対入射量との関係

条件	透過率		相対入射量
	領域 A	領域 B	
① 全面塗布無し	92%	92%	100.00%
② 全面均一塗布	96%	96%	104.35%
③ 一部塗布無し	92%	96%	104.33%

### 3-2-4. 反射防止膜塗布装置の導入

#### 1) 簡易動作確認試験

基材横回転方式の動作確認を目的として、簡便な駆動機構を製作し、短いガラス管を用いて図 3-2-6 のような塗布試験を実施した。塗布後、焼成を行ったガラス管を目視で確認したところ、コート液の排出箇所ではムラが発生していたものの、それ以外の場所ではムラの少ない成膜ができていることを確認した。次にガラス管の周方向で図に示す 8 箇所の透過率を測定した (図 3-2-7)。その結果、目視で均一と判断した 3~6 番の領域では透過率もほぼ一定で 96%以上と高かった。3~6 番の領域で膜厚を測定した結果、120nm の狙いに対して外表面 130nm、内表面 385nm となった。外表面の AR 膜はほぼ狙い通りだったのに対し、内表面は狙いの約 3 倍もの膜厚であった。したがって、基材横回転方式の塗布では内面の膜厚が大きいことが課題であることがわかった。

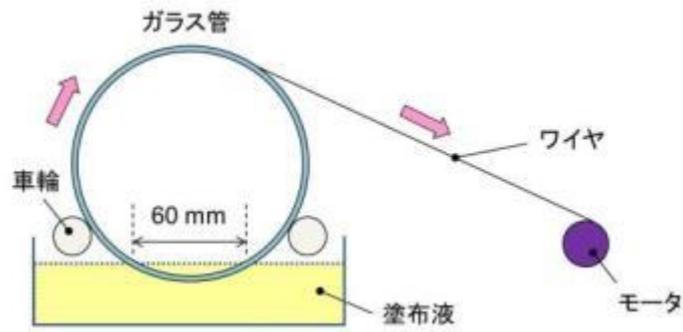


図 3-2-6. 塗布方式の動作確認試験概略図

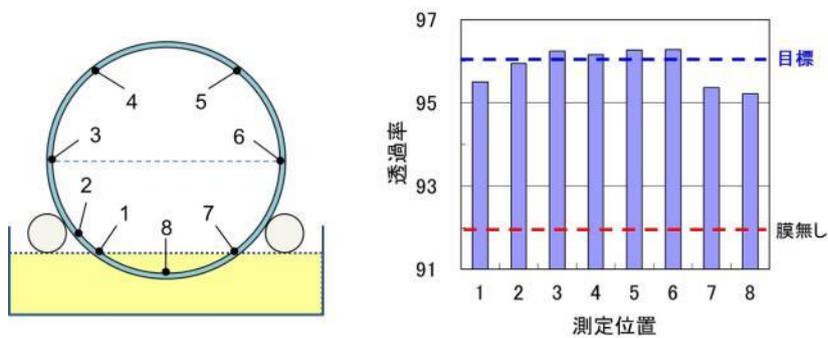


図 3-2-7. 測定位置と透過率の結果

## 2) 精密塗布試験

ガラス管内面の膜厚の課題に対し、より精密に成膜パラメーターを制御することとした。内面のみを塗布可能とするためガラス管端部を密閉できる治具を作製した。また、塗布後に液を完全に排出するためにガラス管両端部口金形状に対応し図 3-2-8 のように傾けられる機構を構築した。

塗布条件として、膜厚に大きく影響する回転の周速度と液面とガラス管との角度（液量で決まる）の 2 つのパラメーターを制御した。膜厚に対する各パラメーターの関係を表 3-2-5 に示す。前項の動作確認試験において、膜厚が目標の 3 倍程度厚くなっていたことから、周速度と角度を低くすることで薄くすることが可能である。



図 3-2-8. 精密塗布試験の様子

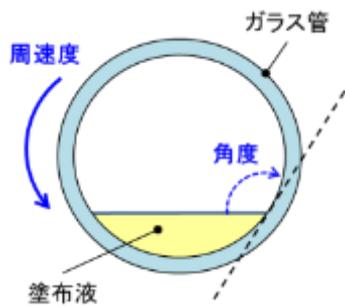


表3-2-5. 膜厚とパラメーターの関係

膜厚	小	大
周速度	低	高
角度 (液量)	低 (多)	高 (少)

図3-2-9. コーティングのパラメーター

精密塗布試験を実施した。図3-2-9のように塗布液を所定の角度となるようガラス管内に注ぎ入れ、一定速度で回転することで塗布した。成膜開始点から等間隔に膜厚を測定するため、成膜後のガラス管を切断加工し分光光度計により測定した。測定位置は図3-2-10に示した通りであり、塗布開始点をゼロとして管周長さ280mmに対して等間隔に11点測定した。図3-2-11に周速度を変化したときの角度135度における反射防止膜の膜厚分布を示す。ガラス管半周長さ190mmの範囲において膜厚110~145nmになることを目指した。周速度の増加に対し、膜厚は増加することを確認した。周速度0.5mm/secでは膜厚が均一であるものの、膜厚が約170nmと大きかった。周速度0.3mm/secでは管周80mmにおいて目標領域内であるが、それ以外の位置では厚かった。管周200mm付近から膜厚が徐々に増加し、管周280mmで最大となる傾向が見られた。これは、内面が密閉空間であるため塗布液が乾燥しにくくなり、液ダレを起こしているためであると考察している。

結果として、現状の塗布液では周速度条件を1とすると膜厚は低下するが位置に対する膜厚変化量が大きく均一目標を達成できない。一方、周速度条件2, 3では均一性が高いが膜厚は厚いことがわかった。したがって、均一性を確保したまま膜厚を低下させるために、塗布液の固形分濃度を低下することとした。

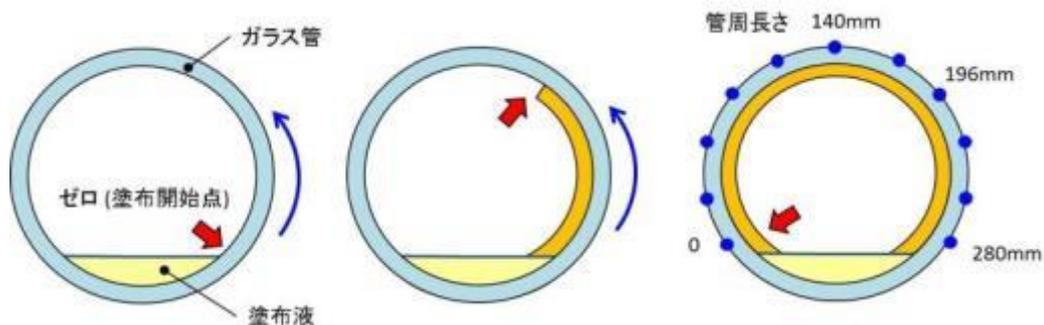


図3-2-10. コーティングの模式図

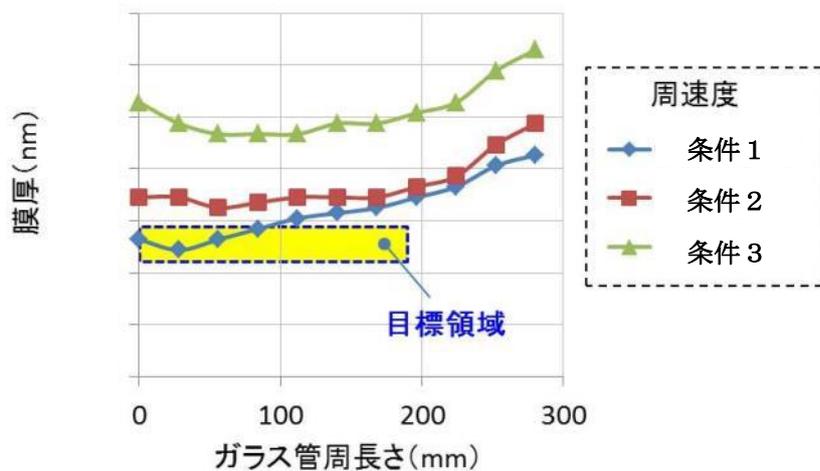


図 3-2-11. 周速度条件 vs 反射防止膜の膜厚分布

### 3) 成膜装置の仕様検討

精密塗布試験結果から、塗布液の固形分濃度を調整することで目標を達成する目処が立った。塗布工程として周速度および塗布液量制御によって膜厚と均一性を担保できることがわかり、塗布液を泡立たせなく注ぎ入れ、液溜まりを発生しないよう排出する機構が重要であることが事前試験でわかったため、これらを成膜装置仕様に盛り込むこととした。塗布の他、洗浄後のガラス管をやり取りする受渡し部や焼成部、搬送部を成膜装置の構成として、装置の概要を図3-2-12に示す。要求仕様を満たした構想図面は図3-2-13である。

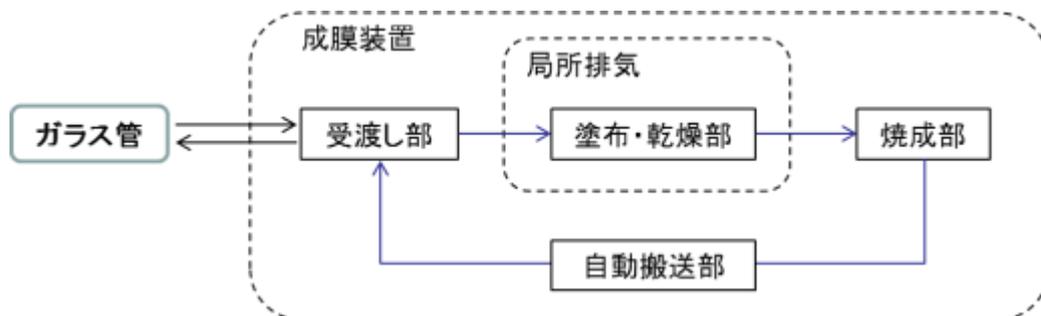


図 3-2-12. 反射防止膜成膜装置の概要

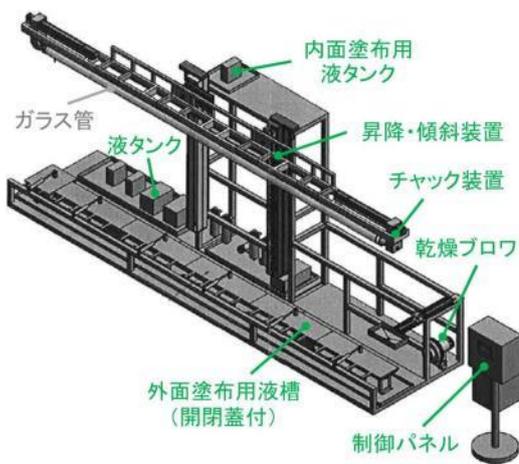


図3-2-13. 塗布・乾燥部の構想図面

#### 4) 成膜装置の詳細仕様決定

ガラス管反射防止膜のハイブリッド構造を実現するため、内面と外面を塗り分ける必要がある。内面塗布と外面塗布それぞれのプロセスの概要を図 3-2-14 に示す。本塗布方式の主な特徴として、ガラス表面の一部を塗布液に浸し周方向に回転させることと、内面用と外面用の各塗布液が混ざらないようにガラス管両端部に蓋を設けることの二つが挙げられる。内面塗布ではガラス管と両端に取付けた蓋によって溜め桶を作り、塗布後はガラス管を傾斜して排出するといった塗布液を移動させるプロセスである。一方、外面塗布はガラス管を移動させるプロセスであり、塗布液槽にガラス管を一部浸漬して塗布する。

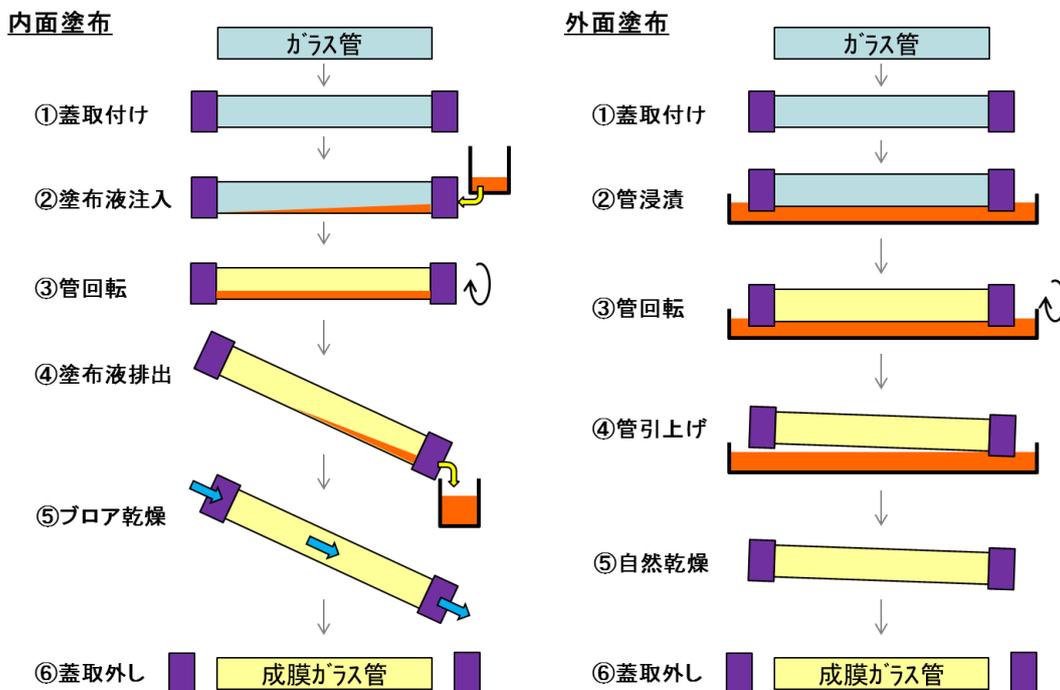


図 3-2-14. 内面および外面塗布のフローチャート

反射防止膜の性能を決める塗布パラメーターを制御できるように、成膜装置の仕様を表 3-2-6 の通り決定した。

その他、内面と外面塗布時に管を持ち替えないことと、複雑な機構を用いることなく塗布液の注入・排出をできるようにすることで、量産時の塗布プロセス時間を短縮できるように装置機構・治具構造を工夫した。塗布試験で培ったガラス管や塗布液の取り回し、乾燥方法等のノウハウや課題に対する対策を盛り込み、装置を設計した。塗布部と自動搬送部の設計制約から、焼成部を搬送経路より上に設置した。自動搬送部から、塗布・乾燥部および焼成部にはそれぞれガラス管保持機構を設け、耐薬品性（塗布・乾燥部）および耐熱性（焼成部）をそれぞれの保持機構に付与した。

表 3-2-6. 成膜装置の仕様

仕様項目	
共通	ガラス管長さ
塗布・乾燥部	周速度
	昇降速度
	傾斜範囲
	傾斜速度
焼成部	常用温度
	最高温度
	均熱性

### 5) 装置導入と動作確認

製作が完了した装置を 11 月に弊社内に設置した。図 3-2-15 に設置後の装置写真を、図 3-2-16 に局所排気ブース内に設置されている塗布・乾燥部写真を示す。

塗布プロセス作業フローに従い、装置動作を確認した。自動搬送部に未処理ガラス管をセットし、塗布・乾燥・焼成を経て、処理品を取り出すという流れである。全ての動作にて問題が無いことを確認し、反射防止膜成膜装置の導入を完了した。



図 3-2-15. 装置全体写真

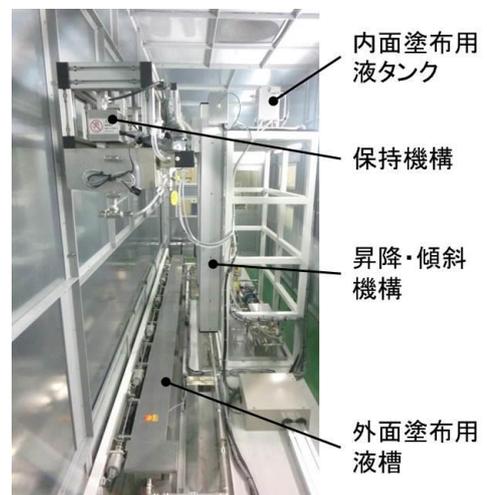


図 3-2-16. 塗布・乾燥部写真（側面）

### 3-2-5. 反射防止膜の試作

550°C仕様集熱管用の長尺ガラス管での透過率目標達成するため内面と外面のそれぞれに分けて塗布条件を確立後、実証試験用ガラス管の成膜を実施した。各ガラス管に対し長手方向の位置は 300~3300mm の 8 点、周方向は 45 度おきの 5 点とし、計 40 点の日射透過

率を測定した。

その結果、4m の長さ方向の分布でも 96 %以上の透過率が得られることが確認できた (図 3-2-17)。

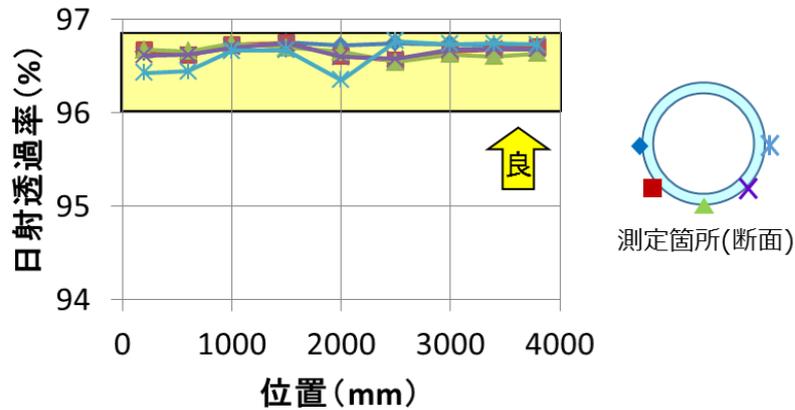


図 3-2-17. 両面塗布試験結果：位置に対する日射透過率分布

全 20 本作製したガラス管に対し測定した透過率から算出した各平均値と最大および最小値を図 3-2-18 に示す。すべての試料にて目標の透過率 96%を達成した。全 20 本の平均値は 96.6%となり、塗布条件確立の際の試料 (96.7%) と同程度の特性が得られた。試作 No. 3, 6, 7 は他の試料に比べ透過率の低かった。測定データの解析により、試作 No. 3 は外側の膜厚が狙いに対し厚く、試作 No. 6、No. 7 は内側の膜厚が狙いに対し薄いことがわかった。その要因として、試作 No. 3 は塗布液の揮発成分を補う液調整にて若干のズレがあったこと、試作 No. 6 と No. 7 に関しては、洗浄から塗布・乾燥までの間隔が長かったことによる管表面の濡れ性が悪かったことが考えられる。

すべての試作ガラス管にて目標を達成したため、成膜した SUS 管と組み合わせて溶接を行い、集熱管とした。

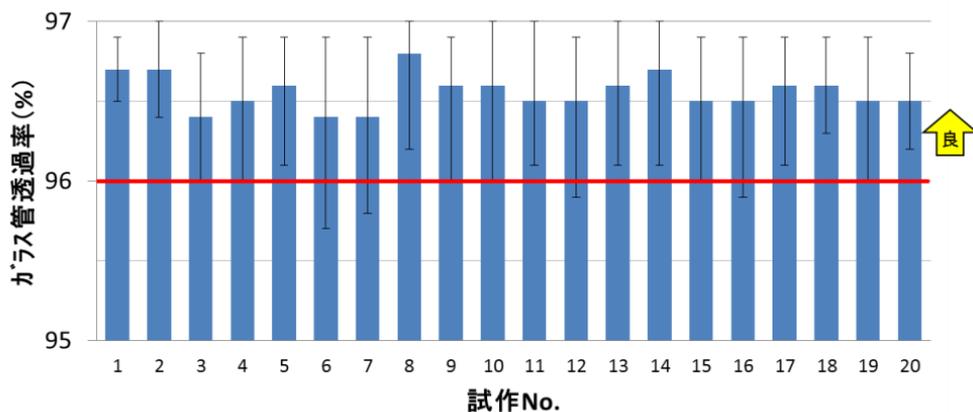


図 3-2-18. 実証試験用ガラス管 20 本の日射透過率

### 3-2-6. 耐久性の評価

#### 1) 耐摩耗性試験

今回試作した外側の膜の耐擦り性をテストピース(90mm□)にて評価した。試験は海外研究機関である DLR のスパイン(PSA)にあるテーバー磨耗試験機 (Model15750)にて実施した。試験法は、ゴム(MIL-E-12397)を350g荷重にて試験片上を擦りその回数での透過率変化を測定するものである(図3-2-19, 20)。



図 3-2-19. 試験装置

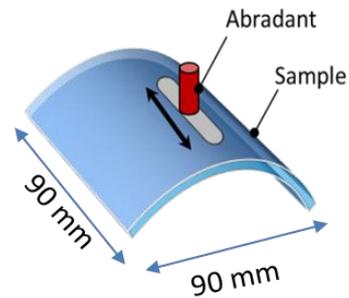


図 3-2-20. 試験方法の概略図

今回の試験で実施した3枚の試験片の透過率変化を測定した(図3-2-21)

その結果、初期の平均透過率96.8%に対し100回後で95.9%となり0.09p.p.(±0.01)程度の低下であることが判明した。

さらにこの結果を残った膜が透過率にどの程度寄与しているかを表す寄与率に換算し、別途特別に試作した内側膜を塗布した試験片の結果(当社で実施)と比較した(図3-2-22)。

その結果、内側膜では50回にて寄与率が0%、すなわち膜が消失したのと同等の状態になるのに対し、今回外側膜では100回後も50%以上(52~60%)を保っており外側膜の高い耐久性が確認できた。

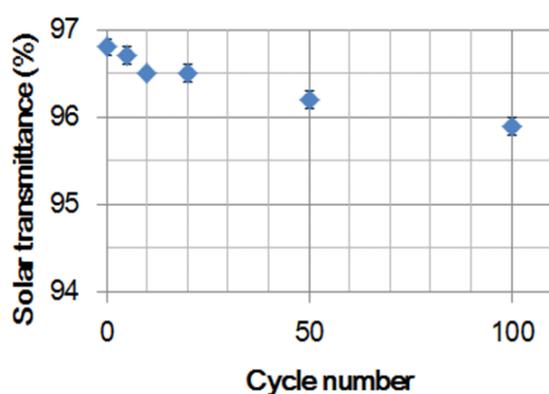


図 3-2-21. 耐摩耗試験結果

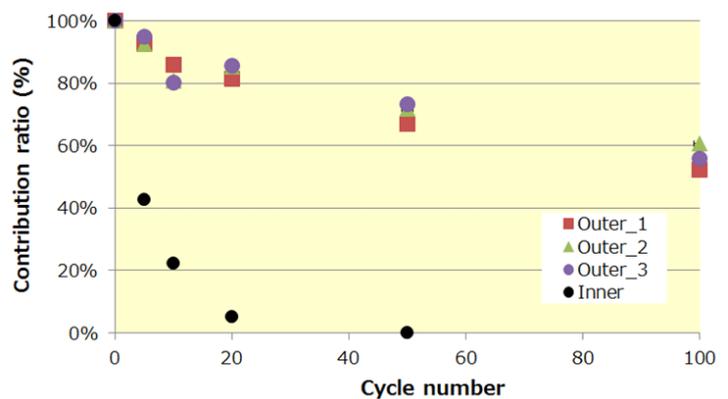


図 3-2-22. 内外反射防止膜の透過寄与率

## 2) サンドストーム試験

上記の結果からは、実際のプラントでの耐久年数は予測できないこともあり、別途サンドストーム試験を上記と同様 DLR (スペイン) にて実施した。

先方が所有する独自の試験装置は、電動ファンを内蔵する風洞中に評価サンプルをセットして回転させながら粒子を風力で衝突させるシステム(図 3-2-23)。試験条件は、サンプル回転数が 200 rpm、砂塵粒子径が 1~150  $\mu\text{m}$  (MIL-STD 810G)、1 サイクルの使用量 70 g、風速 20m/s である。耐磨耗試験同様 3 枚の試験片について各 5 サイクルの試験を実施し、その透過率変化を測定した(図 3-2-24)



図 3-2-23 サンドストーム試験装置

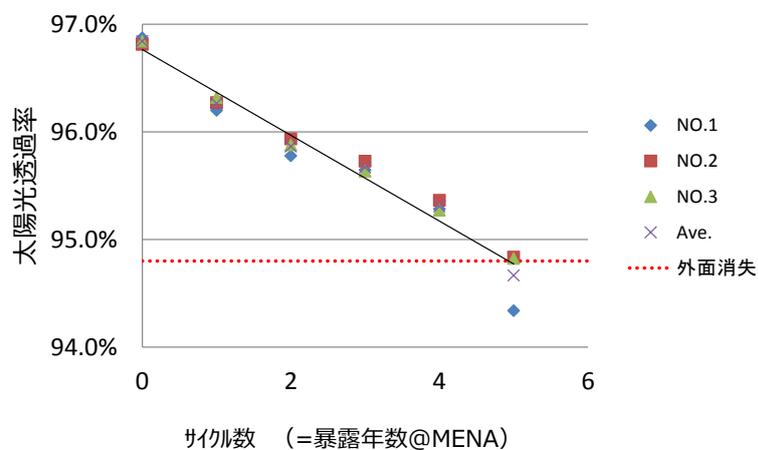


図 3-2-24. サンドストーム試験結果

その結果より、5 回の試験後の透過率は 3 枚ともに外面の膜が消失した際の透過率 94.8% を下回った。DLR にて別途実施した暴露試験と同試験の結果比較<sup>8)</sup>によると本試験の 1 サイクルが MENA (中東北アフリカ地域) での暴露 1 年に相当するとの報告に従うと約 5 年相当となった。一般的な集熱管の反射防止膜の実力値は公表されたものはないが、2 年程度で消失するとの情報があり 2 倍以上の耐久性があることが推測される。

### 3-3. 集熱管構造の検討

#### 3-3-1. 400℃仕様から650℃仕様への設計変更

集熱管の構造は、内部に熱媒体を流すための熱媒管と、真空層を形成するためのガラス管と、それらを二重管構造に保持するための端部部材で構成される。端部部材には、熱媒管に高温の熱媒を流した時に生じる、熱媒管とガラス管の熱膨張差を吸収するためベローズを設置している。(図3-3-1)

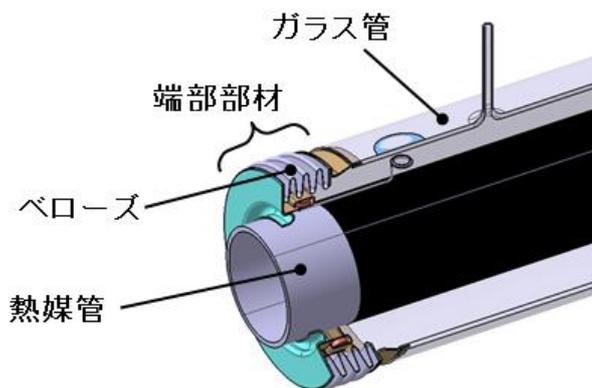


図3-3-1. 集熱管構造

集熱管は(図3-3-2)で示すフローに従い設計をしている。熱媒温度が400℃から650℃に変更される事により、図に赤色で示す項目に大きく影響を及ぼすため設計検討を実施する。黒色字の項目については、影響は小さいと考えており必要に応じて設計変更を実施する。650℃仕様に変更するためには、高温での耐食性のよい熱媒管材質の選定と、熱膨張量の増大による熱膨張差吸収構造の見直しが必要な変更内容である。

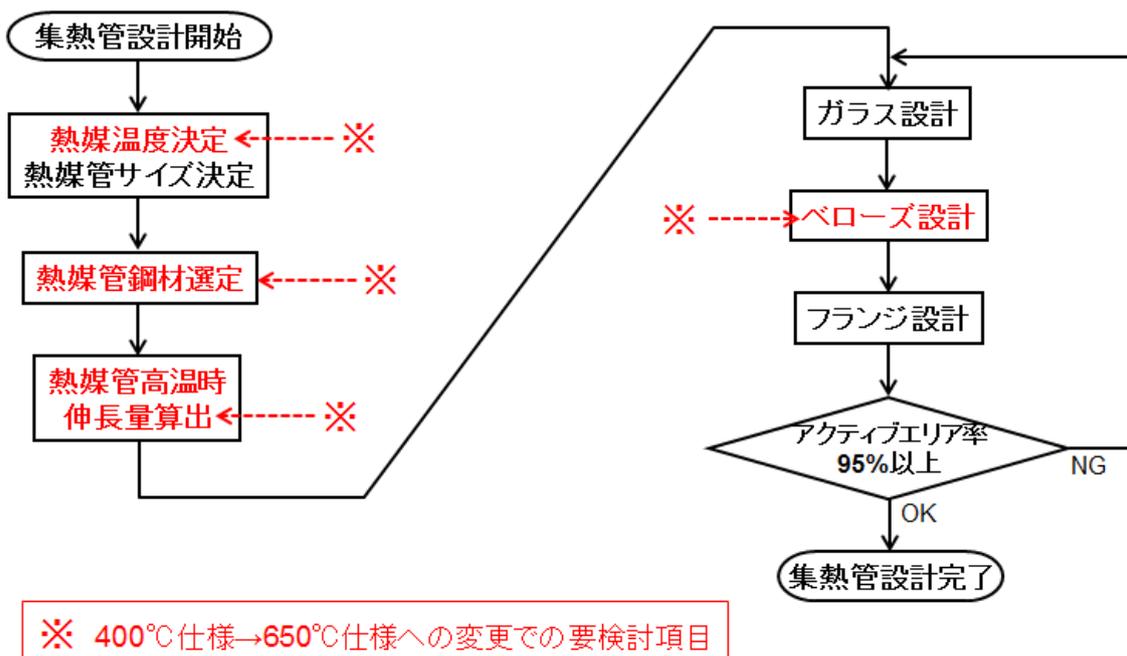


図3-3-2. 集熱管設計フロー

## 1) 熱媒管材質の選定

熱媒管の仕様が 400°C から 650°C に変更される事による要検討項目は、耐腐食性と高温時の強度である。400°C 仕様集熱管で選定している SUS316L は、約 450°C から鋭敏化が見られるため、400°C までの使用においては問題ない。しかし、650°C では鋭敏化に伴う粒界腐食割れを起こす可能性があるため材質の変更が必要となる。材質の選定時に、0.2% 耐力の値により高温時強度が安全率 3 を満たさない材質については、選定時に除外した。

鋼種選定は、ステンレス材にて ①. 耐食性に良いとされる Ni の含有量が 12% 以上であること、②. 鋭敏化の要因となるとされている C の含有量が 0.035% 以下であること、③. 耐孔食性指数 PI 値が 40 以上、かつ、耐全面腐食性指数 GI 値が 70 以下であること、の 3 項目で実施した。また、Ni の効果確認として、Ni 含有量が多い Ni 合金も候補に含め 4 種を選定した。

選定した 4 種にて腐食試験を実施した結果、腐食速度目標 0.1mm/year 以下に対して、もっとも腐食が少ない SUS310S に決定して設計を進める事とした。

## 2) 熱膨張差吸収構造の見直し

### 2) - (1). 高温時熱媒管伸長量算出

400°C 仕様と 650°C 仕様の熱媒管の熱による伸長量を算出した。計算結果を表 3-3-1 に示す。(最大伸長量と運転時伸縮量は、図 3-3-3 に示す。)

表 3-3-1. 熱媒管の熱に対する伸長量

	400°C仕様	650°C仕様
最大伸長量 [mm]	27.6	44.8
	20°C~400°C	20°C~650°C
運転時伸縮量 [mm]	18.0	21.4
	140°C~400°C	350°C~650°C



図 3-3-3. 最大伸長量と運転時伸縮量

運転時伸縮量は 400°C 仕様と 650°C 仕様に大きな差は無いが、最大伸長量は 1.6 倍程度異なり、この伸長量増加分に対応できるようベローズの設計変更を実施する必要がある。

### 2) - (2). ベローズ設計

ベローズは集熱管の両端に各 1 個設置しており、2 個のベローズによって熱媒管とガラス管の熱膨張量差を吸収する。熱媒管は内部を流れる熱媒の温度変化を受けて全長変化を

起こす。それに対し、ガラス管は、内側の熱媒管とは真空断熱されており、外側は外気と接触している事から、温度変化は熱媒管に対して小さい。ベローズ設計においてはベローズが最も伸びる条件として、熱媒の温度に関わらずガラス管の温度は 20℃（常温から変化しないとして）で検討する。つまり、1) で求めた熱媒管の伸長量を 2 個のベローズで吸収する必要がある。つまり、ベローズ 1 個あたり必要な最大伸長量は 22.4mm、運転時伸縮量は 10.7mm となる。

ベローズ設計については、構造上の設計制約を明らかにしてベローズメーカーに設計依頼し実施した。

400℃仕様ベローズでの耐久性試験結果と CAE 解析結果の比（相関値）を用いて、ベローズメーカーの 650℃仕様の設計内容の妥当性を検証した。検証内容は、目標耐久回数で破壊に至る応力値に対して、最大負荷時に安全率 3 以上となる応力値までしか負荷しないよう設計されているか確認した。

耐久性試験は、ベローズ単体を試験機にて繰り返し伸縮させ、破壊に至る回数と伸縮応力を求めた。伸縮量は 3 水準実施し傾向を確認した。CAE 解析では、解析ソフトにベローズ形状をインプットし、耐久試験での伸縮量と同じ伸縮量を与えた場合の応力値を求めた。CAE 解析は、計算上の都合で解析対象の形状を簡素化したり、物のバラツキなどを含めていないため実機評価の結果とは異なる値が算出されるが、実験値と CAE 解析値を比較すると同じ傾向を示すため、その比（相関値）を知る事で他の点について値を推定する事が可能となる。

表 3-3-2 に 400℃仕様ベローズの耐久性試験回数と CAE 解析結果を示す。

表 3-3-2 400℃仕様ベローズ耐久試験と CAE 解析

試験No.	耐久性試験		CAE解析	比(相関値)
	破壊に至る伸縮回数	応力振幅[MPa]	応力振幅[MPa]	
1	$2.3 \times 10^4$	633	500	1.3
2	$1.1 \times 10^5$	487	362	1.3
3	$(1.0 \times 10^7)$	(408)	(224)	1.8

試験 No. 3 については、 $1.0 \times 10^7$  回の伸縮回数に達した段階で試験を終了しているため試験品は破壊に至っていない。そのため、試験 No. 3 の結果はここでは考慮しない。試験 No. 1、試験 No. 2 の結果はともに試験値と解析値の比は 1.3 となっており、650℃仕様の検討に使用した。

次に、650℃仕様のベローズメーカー設計の諸元にて CAE 解析を実施した。伸縮量は最大伸長量を与えて解析を実施すると、応力振幅の CAE 解析値は 171 [MPa] という結果を得る。表 3-3-2 で求めた比（相関値）から、実機の応力値を推測すると、222 [MPa] となる。

ベローズに求められる伸縮の耐久性は 9125 回（日照時は 650℃、夜間 350℃の 1 日 1 回の冷熱サイクルで、耐用年数 25 年・・・365 日×25 年）である。約 9125 回での破壊に至る応力振幅（実験値）は 680[MPa]であるため、表 3-3-3 で求めた推定応力振幅値 222[MPa]は、安全率 3.06 と求まる。目標の安全率 3 以上を満たしているため、ベローズメーカーの設計は妥当であると判断した。

表 3-3-3. 650℃仕様ベローズ安全率

耐久性試験		実機推定値		安全率
破壊に至る伸縮回数	応力振幅[MPa]	応力振幅[MPa]		
$1.0 \times 10^4$ (≒9125)	680	222		3.06

## 2) - (3) アクティブエリア率

アクティブエリア率の目標値は、全温度域で 95%以上であり、システム全体の効率から目標値を決定した。

$$(\text{アクティブエリア率} = \text{有効集光長} / \text{熱媒管長}) \quad (3-1)$$

ガラスは 20℃から変化しないと仮定しているため有効集光長は変化しない。熱媒管は昇温と共に伸びるため、熱媒管が高温になればなるほどアクティブエリア率は低下する。アクティブエリア率が最も小さくなるのは熱媒管が最大温度（650℃）の時であるため、650℃時の各部品の寸法にて計算した。

熱媒管とガラス管の製品公差もアクティブエリア率が最小となる側で検討する。熱媒管は公差上限で+3mm、集光有効長は公差下限で-4mm（ガラス管全長公差下限-3mm、両端コバール長-0.5mm×2）

$$\text{アクティブエリア率} = (\text{集光有効長} - \text{公差}) / (\text{650℃時熱媒管長} + \text{公差}) \quad (3-2)$$

$$\text{アクティブエリア率} = (3910 - 4) / (4104.8 + 3) \cdots 95.08\%$$

アクティブエリア率は全温度域で製造公差含め目標値 95%以上を満たす。

以上で 650℃仕様集熱管の設計は完了となる。

## 3-3-2. 550℃仕様集熱管の構造設計

### 1) 背景

昨年度は光学選択膜の仕様は 600℃対応として開発したが、全体構造は 650℃仕様に対応し設計・試作を実施した。試作した集熱管を図 3-3-4 に示す。

今回設計する 550℃仕様の 650℃仕様からの設計変更ポイントは熱媒管（内側：SUS 管）とガラス管（の熱膨張差を吸収するベローズの長さ L であり、集熱管性能を決めるアクティブエリア率と伸縮耐久性に大きく影響する。すなわち L が小さいとアクティブエリア率では有利だが、耐久性が低くなるという背反がある。

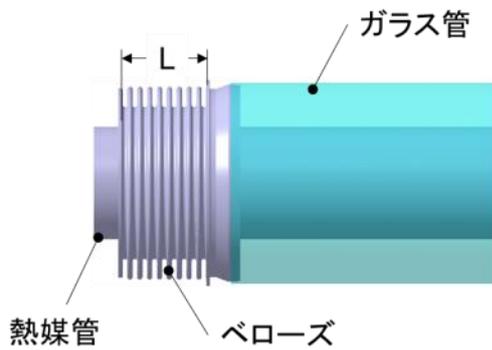


図 3-3-4. 650°C仕様集熱管構造と試作品写真

### 2) 550°C仕様集熱管のベローズ設計

今回設計するベローズに求められる要求仕様のうち、アクティブエリア率に関して先行 A 社のカタログ値よりその目標を 95.4%以上とした。

一方、その際に求められる伸縮耐久回数である約 1 万回（昼 550°C、夜 300°C の 1 日 1 回冷熱サイクルにて耐用年数 25 年相当）を達成する構造設計を目指すことにした。

メーカーより設計提案を受けたベローズ 2 種に対して耐久回数を予測し、1 万回以上を確保できる最短のベローズを選択、試作し耐久試験で確認するというステップで進めた。

耐久回数の予測は、後述する最大変動応力を推定計算し、それに基づいて Kellogg 式 (JIS B 2352 規格)<sup>7)</sup>より算出した。

### 3) ベローズ最大変動応力の計算

メーカーが設計、提案してきたベローズは 2 種（A 仕様、B 仕様）であり、ベローズ長さを短くするために山数を減らした。それぞれの山数とアクティブエリア率@550°C を表 3-3-4 に示す。

表 3-3-4 . 集熱管仕様温度に対するベローズ外形仕様

	550°C : A 仕様	550°C : B 仕様	650°C (試作済)
ベローズ山数	8	7	9
アクティブエリア率(%)	95.7	96.0	95.1

上記 550°C A、B 仕様のそれぞれについて、通常使用環境におけるベローズ伸縮量（300°C ~ 550°C での SUS 管伸縮量）と集熱管重量荷重から負荷応力を計算した。

さらに、上記通常使用に加えて使用環境が最も苛酷になった場合とベローズ形状が最も負荷がかかる状態に作製された場合も想定して、最大変動応力の計算を行った。具体的な使用環境要因と形状変動要因の内容を表 3-3-5 に示す。

表 3-3-5 ベローズ各応力変動要因の抽出結果

応力変動要因	因子	備考
風力	15m/sec	反射鏡(トラフ)の最大耐久風速
最大温度差	280°C	プラント運転での変動温度を ± 1.5°C として計算
SUS 管長公差	± 3mm	-
ベローズ公差(最大応力)	製作公差	-

上述の通常使用環境におけるベローズ伸縮量(集熱管温度 300℃～550℃での SUS 管伸縮量)と集熱管重量荷重から負荷応力と表 3-1-2 の各応力変動要因より算出した結果を合わせた最大変動応力の結果を図 3-3-5 に示す。

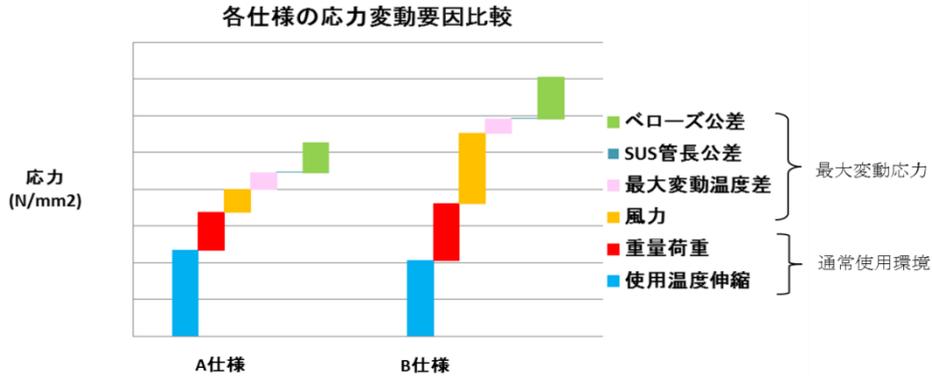


図 3-3-5. 各要因応力

図 3-3-5 で A 仕様と B 仕様を比較すると、B 仕様では特に重量荷重と風力による応力が大きくなっている。この応力原因は、ベローズの軸垂直方向に力が掛かるためである。B 仕様は、A 仕様に比較してベローズ長さを短くするため山数を減らしているが、伸縮量は同等にするため肉厚を薄くしている。そのために軸垂直方向に曲がりやすくなっていることが応力増加の原因である。この結果、B 仕様の最大変動応力は A 仕様の約 1.4 倍になっている。

#### 4) ベローズ耐久回数予測

上記 1) で算出した最大変動応力を使い、耐久回数は JIS B 2352 規格<sup>9)</sup>のベローズの強度計算式として示されている Kellogg 式を適用して予測した。繰り返し伸縮に対する破壊回数 N は次の式で計算した。

$$N = \left[ \frac{\sigma}{\sigma_0} \right]^\alpha \quad (3-3)$$

$\sigma_0$  : SUS316L の材料係数  $\sigma$  : ベローズ 1 山当り伸縮の応力  $\alpha$  : 耐久材料係数  
尚、 $\sigma_0$  及び  $\alpha$  は、ベローズ設計・製作メーカーの係数を使用した。  
A 及び B 仕様の耐久回数は、図 3-3-6 の通りである。

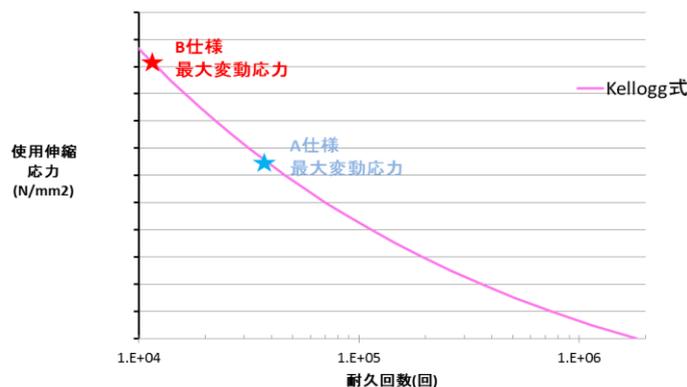


図 3-3-6. 設計応力 vs 耐久回数

計算の結果、最大変動応力では A 仕様で約 3 万回、B 仕様で約 1 万回となった。よって、耐久回数の 1 万回を確保でき、アクティブエリア率で有利となる B 仕様についてベローズを試作し単品での耐久試験を実施することを決定した。

#### 5) ベローズ試作と耐久評価

上記で決定した B 仕様に基づきベローズを試作し、その確認のため耐久試験をベローズメーカーにて実施した。ベローズ軸垂直方向の荷重は、オフセットを適用して図 3-3-6 で計算した応力と同等の負荷がかかるようにし 22 回/分の頻度で伸縮動作を行った。破壊の検知は、ベローズ外を加圧してベローズ内と圧力差を設けており、その圧力変動で行った。

試験の結果、18 万回の伸縮動作後もベローズが破壊されていないことを確認した。

以上、550°C仕様集熱管には、1 万回以上の耐久とアクティブエリア率 96.1%が達成できる上記 B 仕様のベローズを採用した。耐久回数予測は、ベローズの材料や製作のバラツキを考慮しており、B 仕様でも 1 万回確保できると考えている。しかし、今回の耐久試験は 1 試料の結果であり、実際のバラツキ程度は不明である。今後、量産の検討を実施する際には試験数を増やして予測と実データの相関をとり、より予測精度の高い設計を実施していく必要があると考えている。

#### 3-3-3 集熱管でのベロー耐久試験

上記の如く設計したベローを用いて試作した 550°C仕様集熱管を海外研究機関 (DLR、ドイツ) にてベロー耐久試験を実施した。試験装置、方法は DLR が独自に開発したもので多くの集熱管メーカーも同テストを実施している模様 (図 3-3-7, 8)。

その試験詳細は、まず集熱管内側の吸収管内部にヒータを挿入し試験温度(実際の使用温度)の半分まで昇温、同時にベロー部分は端部の別ヒータにて使用温度に保つ。次に端部を固定し、集熱管中央部のガラス管をクランプして所定ストロークでガラス管を平行に左右往復させることによりベローを伸縮させる。ここで所定ストロークとは集熱管の常温状態から最大使用温度でのベローの伸び量の 1/2 の長さに相当する値で設定する。これによりベローは所定の半分まで伸びた状態から、左右動作により最小温度(室温)から最高温度での伸縮が繰り返し行われることになる。

そしてその動作が一般的な太陽熱プラントにおいては通常 1 回/日に相当するため、プラントの耐用年数 (25 年) の約 2 倍に相当する 20,000 回を繰り返す。評価はベローズが破損すれば起こる集熱管内部の真空度低下を試験前後の放熱量変化により評価し OK/NG 判定するというものである。尚、伸縮動作は 1 Hz にて実施される。



図 3-3-7 . ベローズ耐久試験装置

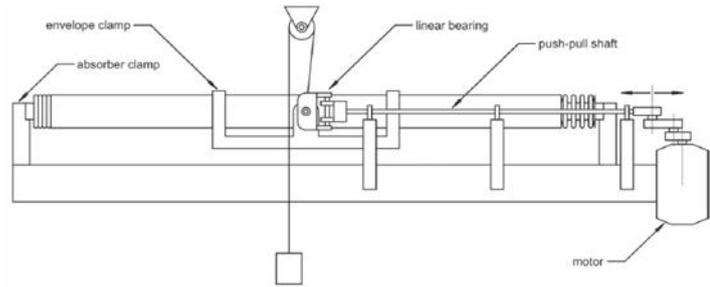


図 3-3-8 . 試験装置概要

今回 3 本の集熱管についてベローズ耐久テストを実施した。その結果、3 本とも試験前後の放熱量の増加は 1 % 以内と判定値の 30 % 以内であり OK 判定であった。図 3-3-9 に一例として 1 本の評価結果（試験条件含む）を示す。

<b>Table 8 Bellows Fatigue Test on receiver D2</b>	
<b>D2</b>	
Date	05.07.2018
Set- temperature of absorber at symmetry position	275 °C
Set- temperature of absorber underneath bellows	550 °C
Expansion of absorber from RT to test temperature	19.0 mm
Peak-to-peak amplitude of movement	18.0 mm
Amplitude of movement	9.0 mm
Number of cycles	20000
Power of main heater, mean over 1 min	
Before cycling	294 W
24 h after cycling	292 W
Change	-0.7%
Threshold	+30%
Result	Pass

図 3-3-9. ベローズ耐久結果の一例

### 3-4. プロセス技術（装置導入）

#### 3-4-1. 光学測定装置の導入

##### 1) 背景

ガラス管表面に形成した反射防止膜の光学特性を測定するには、分光光度計を用いる。しかしながら、4mの管形状ではそのまま測定することができず、小さく切断する必要がある。また、吸収管外表面に形成する選択吸収膜も同様に光学特性を得るためには切断する必要があった。そこで、長尺管表面の光学特性を非破壊で測定でき、管表面をスキャンすることで均一性の評価が可能な光学検査装置を導入することとした。スパインの研究機関であるCENERでは、これまでに集熱管の完成体（ガラス管と吸収管の二重管構造）のまま、光学特性を測定する装置を開発している。これは、標準サンプルでの構成を行い、相対値として光学特性を評価する。また、分光測定に必要な光源および分光器を固定し、光ファイバーを用いて表面をスキャンする手法である。相対値を用いるため、標準サンプルの変動によって測定値がずれる可能性がある。また、4m管全面をスキャンするために光ファイバーを2m以上使用するため、光量のロスにより測定ノイズが比較的大きくなる。そこで、これらの課題に対応するため、(1)標準サンプルが不要な絶対値測定が可能なことと、(2)分光器や検出器自体を移動させ、管表面をスキャンすることで高感度に測定可能なことを目標とした。

##### 2) 仕様検討

###### 2) - (1) 分光測定部

光学系メーカーを中心に5社にヒアリングを行った結果、2社が要求仕様を満たす可能性があった。2社それぞれの方式の特長を表3-4-1に示す。モノクロメータ方式では、光源を回折格子で分光して単一波長となった光を試料へ照射し、透過もしくは反射した光の量を検出する。この方式はCENERも採用しており、波長分解能が高いことが利点であるが、波長をスキャンする必要があるため測定に時間がかかる。一方のマルチチャンネル分光方式では、光源をそのまま試料へ照射し、透過もしくは反射した光を分光し、配列された素子で検出する方式である。これは、広い波長範囲の光を一度に取り込めるため測定が極短時間であることが利点である。

上記のような特長を持ったそれぞれのメーカーに実際の薄膜を形成した数cm角の平板を持ち込み、テスト機による測定にて光学特性を比較した結果、弊社所有の分光光度計により測定したデータとの合致度が高く、かつ、絶対値評価が可能であるモノクロメータ方式を選定した。

表 3-4-1. 分光器タイプとその特長

タイプ/特長	概略図
モノクロメータ (分光器)  波長分解能が高い	
マルチチャンネル 分光器  測定が短時間	

2) - (2) . 形状測定部

ガラス管および吸尿管ともに表面には薄膜が存在するため、保持するには端部のみで支える必要がある。約4mと長いため、特に金属である吸尿管は自重により最大で約2mm撓む。そのため、まず測定対象の形状をレーザーセンサで測定した後、プレート上に配置した分光器と検出器を xyz の3軸走査するステージにより自動で焦点を合わせることが可能な装置を構想した（図 3-4-1）。

次に曲率のある管表面での焦点合わせ精度を検討した。簡易的にワークを上下する機構を組み、測定値に与える影響を調査した。透過率測定の場合、中心位置から 10mm 程度ずれても測定値が変化しないことを確認した。一方、反射率測定の場合、1mm 以上のずれで測定値が変化することがわかった。したがって、形状測定精度ならびに位置合わせ精度の要求を 0.5mm 以下と設定した。

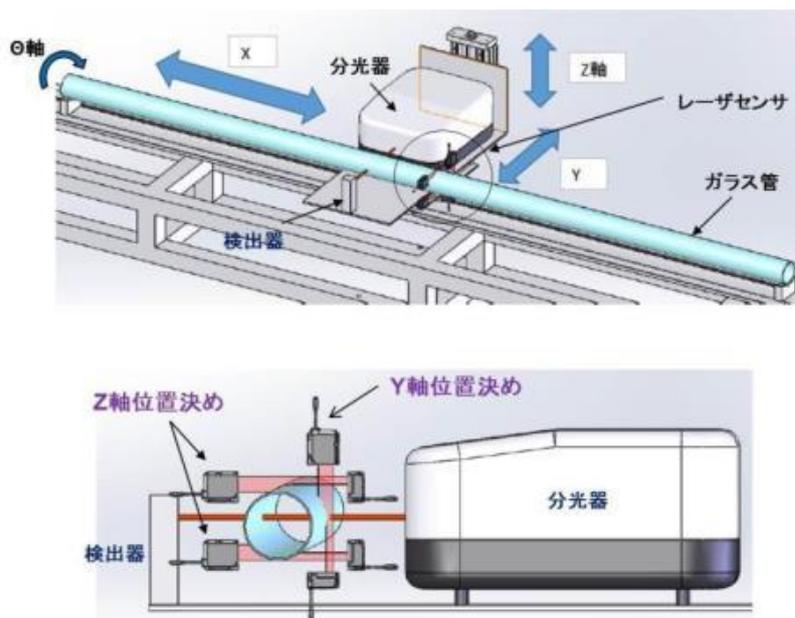


図 3-4-1. 光学検査装置の構想図

## 2) - (3) . 装置導入と装置精度確認

導入した装置の外観と形状測定部および光学特性評価部の写真を図 3-4-2 に示す。

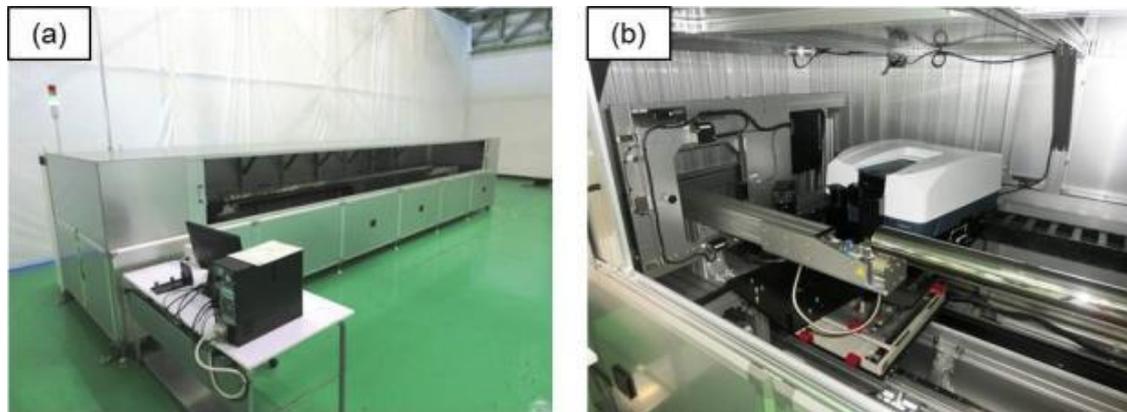


図 3-4-2. 光学検査装置の (a) 外観と (b) 測定部

弊社にて設置・調整を行った後に性能確認を実施した。性能確認項目と結果を表 3-4-2 に示す。分光測定において、透過率精度の確認には一般財団法人日本品質保証機構によって値付けされた光学フィルタを、反射率精度の確認には日本分光所有の 2 次標準 Al ミラーを用いた。形状測定では 4m の SUS 管を用いて、長手方向 (X 位置) 500~3500mm を 500mm 間隔、周方向 ( $\theta$  位置) を 90 度間隔にて計 28 箇所を 5 回繰り返して計測し、ノギスとの計測値と比較を行った。

性能確認の結果から、分光測定精度はすべての項目で基準に対しほぼ  $\pm 1$ pt 以内であった。また、形状測定精度では、 $\pm 0.5$ mm 以内に対し、 $\pm 0.1$ mm 以内と十分な精度を有することがわかった。

表 3-4-2. 光学検査装置の精度確認項目および結果

項目		基準	基準値	実測値
分光測定 性能	透過率精度 (440~635nm)	ND 光学フィルタ (JCRM150)	$\pm 1$ pt 以内	-0.0~+0.16pt
	反射率精度 (300~2000nm)	2 次標準 Al ミラー	$\pm 3$ pt 以内	-0.7~+1.1pt
	ベースライン平坦度	空気 (100%)	$\pm 1$ pt 以内	-0.9~+0.74pt
形状測定 性能	外径測定精度	ノギス	$\pm 0.5$ mm 以内	$\pm 0.1$ mm 以内
	繰返し精度	-	$\pm 0.5$ mm 以内	$\pm 0.1$ mm 以内

## 3) 光学測定装置の導入のまとめ

長尺管表面の反射防止膜ならびに光学選択膜の分光測定を自動で行い、均一性を検査するための光学検査装置を導入した。本装置は、レーザーセンサにて管形状を把握し、分光測定位置を決め、自動で分光測定を行うことができる。納入設置後の性能確認の結果、分光測定性能および形状測定性能ともに基準を満足していた。

### 3-4-2. 真空封止装置の導入

#### 1) 導入の目的

高温高効率集熱管の構成において、集熱管外装部品であるガラス管と吸収管との間に形成される真空断熱構造部は、集熱管の放熱損失を下げるができるため、集熱管の効率向上には欠かせない重要部位である（図 3-4-3）。

希薄気体の熱伝達のグラフを図 3-4-4 に示す。1.0Pa 以上において伝熱量が急増するため、集熱管に求められる真空圧力は、それ以下にする必要ある。

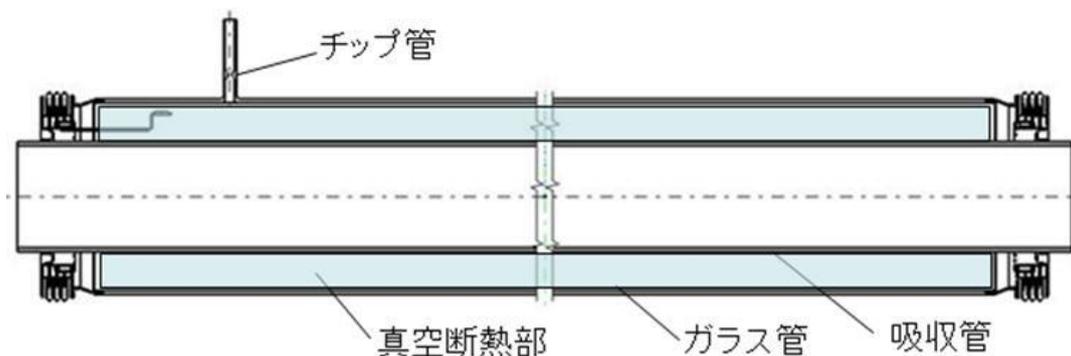


図 3-4-3. 集熱管構成

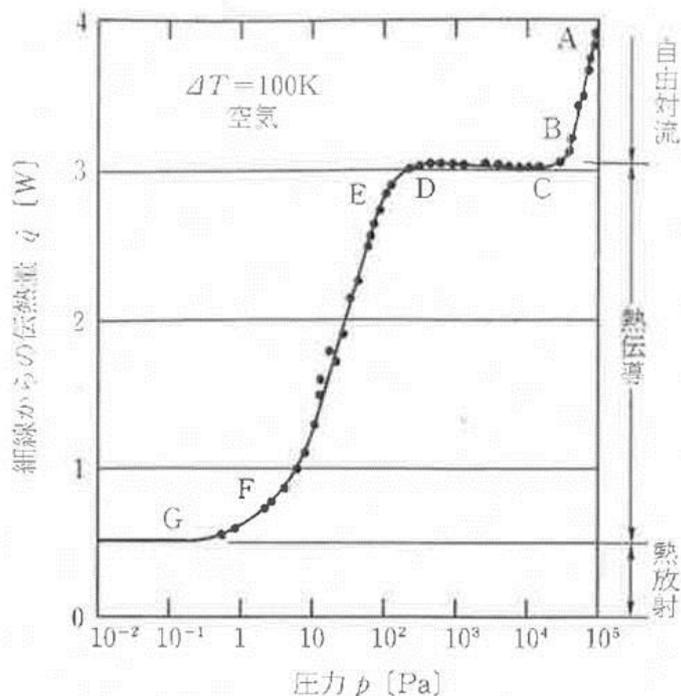


図 3-4-4. 希薄気体の熱伝達<sup>10)</sup>

## 2) 真空封止工程検討

真空断熱構造部を形成（真空封止）するために必要な工程の洗い出しを実施した。

### 2) - (1) 真空排気工程

集熱管外装部品であるガラス管に設けたガラス製の排気口（チップ管）より、真空ポンプにて所定の真空圧力まで排気する工程である。真空排気時間は、所定の真空圧力、ポンプ容量、真空断熱部容積および排気口径により決定される。

### 2) - (2) 真空断熱部の脱気加熱工程

真空断熱構造部内壁（光吸収管表面、ガラス管内面）の吸着ガス成分を除去する工程である。吸着ガス成分は、所定の温度まで上昇させると吸着部より脱離するが、不十分な場合、加熱によりガスの脱離・拡散により真空圧力を上昇させる。大気中で加熱した場合、吸収管表面の光学選択膜を酸化させてしまう恐れがあるため、加熱開始時の真空度を決定する必要がある。

### 2) - (3) 真空封止工程

所定の真空圧力に到達した時点で、チップ管を加熱溶断し、真空断熱構造部を形成する工程である。所定の真空圧力は、目標放熱量を達成する値とし、装置導入後実験結果より求める。チップ管の加熱溶断については、一般的なガラス加工同様、ガストーチを用いた加工方法が用いられ、作業者の技量が要求される。安定した性能確保のためには、作業者の養成もしくはそれに代わる加工方法を検討する必要がある。

## 3) 真空封止の事前評価

ファインセラミックセンター（JFCC）の協力を得て真空封止の事前評価を実施した。今回の事前評価における脱気加熱方法、封止方法については次の方法を採用した。図 3-4-5 に事前評価装置概要を示す。

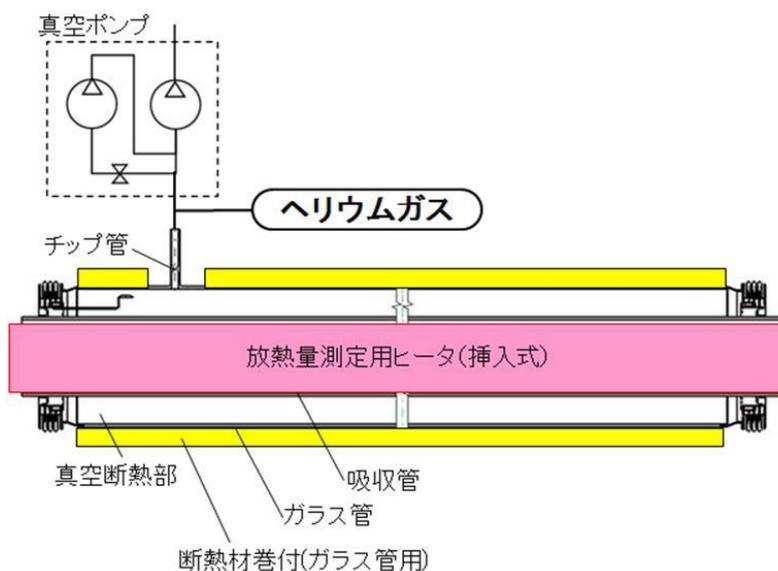


図 3-4-5. 事前評価装置概要

### 3) - (1) 吸尿管の脱気加熱

集熱管の放熱量測定用ヒータ（全長 4m 強）を吸尿管内部に挿入し、管内径部より管材料の伝熱を利用する方法を採用した。

### 3) - (2) ガラス管の脱気加熱

真空断熱構造部である空間にヘリウムガスを封入し、ガスの伝熱を利用する加熱方法を採用した。また、温度保持のためにガラス管外周に断熱材を装着した。

### 3) - (3) 封止方法

ガストーチによる方法を採用した（図 3-4-6）。

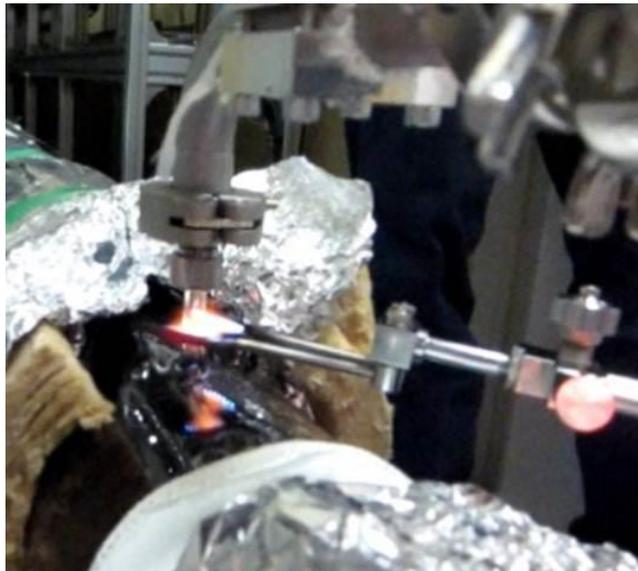


図 3-4-6. ガストーチ封止作業

## 4) 導入に向けた課題

### 4) - (1) 真空排気

大排気量の真空ポンプを使用したけど、真空圧力  $10^{-3}\text{Pa}$  到達に 6 時間を要したため、集熱管の排気口径の拡大が必要である。

### 4) - (2) 吸尿管部の脱気加熱

吸尿管とその内部に挿入したヒータの冷却に 36 時間を要したため、冷却工程が必要なことが、判明した。冷却工程追加にあたり、事前評価時に採用した管内への挿入ヒータは使用困難と判断し、他の加熱方法を検討する必要がある。

### 4) - (3) ガラス管部の脱気加熱

ヘリウムガスによる伝熱加熱は有効だが、真空断熱構造部体積が 30 リットルあり、製造原価増加やガスの供給安定性を考慮すると、ヘリウムガスを使用しない方法を検討する必要がある。

### 4) - (4) 真空封止

作業者の技量によるバラつきにより、封止作業中または作業終了後にチップ管が割れる不具合が発生したため、作業者の技量に頼らない加工方法を検討する必要がある。

## 5) 真空封止装置の構想設計

前述の課題に対する対策案を盛り込んだ工法を調査し構想設計に着手した。

### 5) - (1) 真空排気

真空排気時間短縮のため、集熱管排気口の最小内径を  $\phi 2\text{mm}$  から  $\phi 4\text{mm}$  に拡大する。この工程においては、集熱管本体を設計変更して対応する。

### 5) - (2) 吸気管の脱気加熱

吸気管を冷却可能な構造（内径部を空洞化）にするため、次の2案を選定した。案1は、熱風送風加熱、案2は、直接通電（抵抗）加熱である。それぞれについて採用可否の調査を実施した。

案1の熱風送風加熱については、温風発生器を管両端に接続し、吸気管内に高温風を循環送風することで、脱気加熱が可能となり、また温風発生器のヒータ温度を下げることにより、そのまま冷却可能となる。1つの装置で2工程に対応できるため、装置の費用削減効果も期待したが、 $650^{\circ}\text{C}$ という高温領域で、全長4m管内の熱風温度を維持することが困難とのことから、採用を断念した。

案2の直接通電（抵抗）加熱については、材料に直接大電流を流して材料の抵抗により自己発熱させる技術であり、最近の自動車向熱間鍛造品やプレス板金加工品の製造現場において、採用されていることから、詳細調査を実施した。装置構成は、抵抗溶接機用インバータにトランスを接続し、配線を経由して、管両端部に電極を装着し、直流回路を形成する。今回の場合は、吸気管に直流大電流を通電することで加熱できる。図3-4-7に装置構成の概略図を示す。

加熱温度は、管固有の電気抵抗値、通電電流値により決定される。温度設定は電流値の変更により可能なため、本方式で構想設計に取り組むことにした。

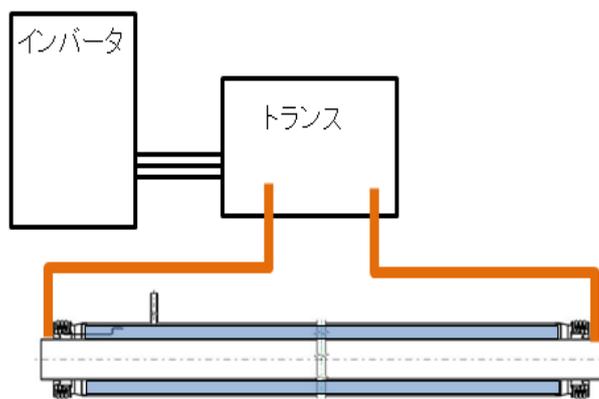


図 3-4-7. 直接通電（抵抗）加熱の装置構成概略図

次に直接通電加熱の事前評価結果と電極形状についての検討結果を示す。事前評価では、吸気管素材（ステンレス鋼管）単体の両端にV字状の銅製電極を装着（図3-4-8）

し、管の温度測定を実施した。650°Cまでの加熱時間は、137秒（3000A投入時）、管表面温度のばらつきは最大30°Cであった。

電極の形状や組付不良により、管円周方向への不均等加熱、局部加熱が発生することが判明した。導入する真空封止装置向けの電極形状は、左右分割かつ両電極に配線を接続するとともに、局部過熱防止および均等加熱を実現するため、電極と吸収管との接触位置を円周上4等分配置とし、1箇所への電流通電量を減らす構造とした（図3-4-9）。また、光学選択膜保護のため、加熱開始時の真空圧力は $10^{-1}$ Paとした。



図 3-4-8. 直接通電加熱事前評価装置

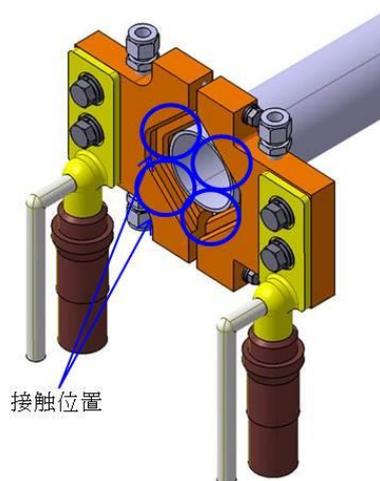


図 3-4-9. 真空封止装置用電極構想図

#### 5) - (3) ガラス管の脱気加熱

ヘリウムガスを使用しない加熱とするため、ガラス表面より電気ヒータによる加熱方法を採用し、同時に断熱材による保温構造採用する（以下ガラス管ヒータとする）。ガラス管ヒータは、集熱管のセット方向を考慮して、左右開閉構造とした（図3-4-10）。ガラス管ヒータの開閉方法は、閉鎖時は集熱管の製造ばらつきによる破損の危険性があるため、手動操作にて実施し、開放時は、過昇温防止のため、モータ駆動による自動開放とした。

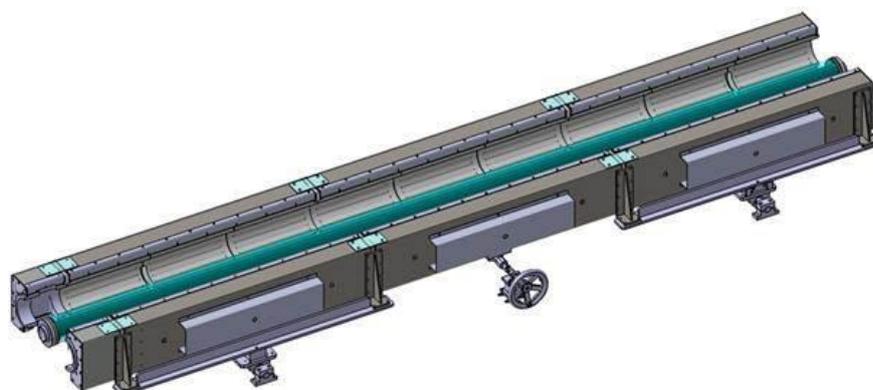


図 3-4-10. ガラス管ヒータ構想図（開放状態）

#### 5) - (4) 真空封止

先の事前評価時に発生した不具合低減のため、導入真空封止向けには、作業者の技量に左右されない電熱コイル式の封止ヒータにて加熱溶断する方法を採用した。この封止ヒータを採用した場合、チップ管部を全てヒータで覆ってしまうため、溶断完了を目視で確認できなくなる。このため、封止工程上の確認できる項目は、封止ヒータの加熱時間のみとなるため、溶断に必要な加熱時間を調査し決定する必要がある。そこで、封止ヒータ加熱時間決定のために、事前評価を実施した。図 3-4-11 に示すように、試験管形状のダミーチップ管を準備し、真空排気をしながら、封止および溶断可能な加熱時間を調査した。



図 3-4-11. 真空封止中の状況写真

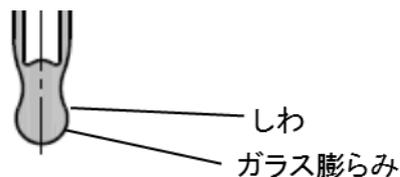


図3-4-12. 7分00秒加熱後の封止完了時イメージ図

その結果、5分未満では切断できず、6分以上では溶断部に「しわ」「膨らみ」（図 3-4-12）が発生することがわかり、真空封止ヒータの加熱時間を5分以上6分未満に設定した。

#### 5) - (5) 冷却

前述の直接通電（抵抗）加熱の採用により、吸接管内部は送風管路として使用可能となるため、送風ファンと排気ファンによる強制冷却を採用した（図 3-4-13）。

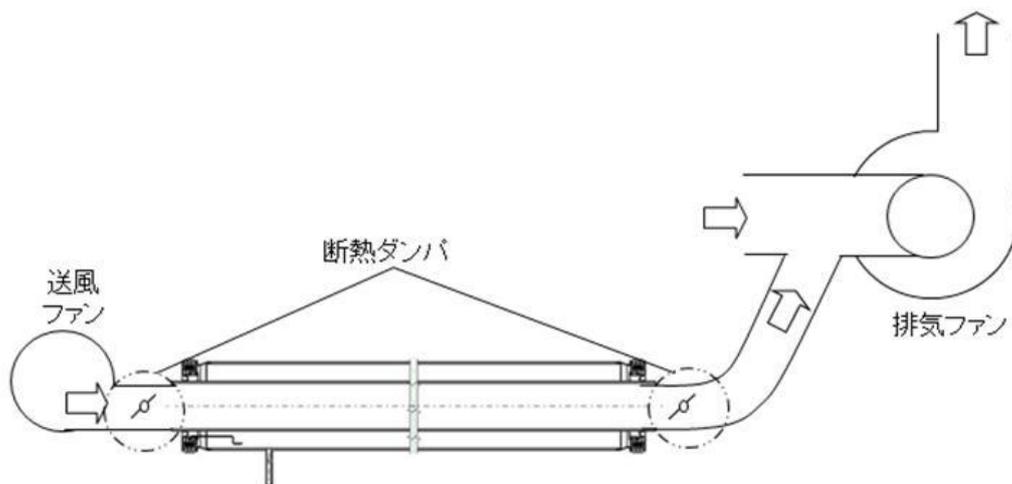


図 3-4-13. 冷却システム構想

5) - (6) 導入真空封止装置の全体構想のまとめ

以上の構想設計案をまとめた工程図を図 3-4-14 に示す。工程構想における作業時間の従来欄は、事前評価の実績値を示す。目標欄は、1日の就業時間内作業完了するように設定した。

工程	作業時間		方策
	従来	目標	
○ 集熱管セット	48時間	1時間	直接通電(①部)加熱採用によるヒータ組付時間短縮
○ 真空排気	6時間	5時間	ガラス管ヒータ(②部)の採用による脱気加熱時間短縮 排気管内径拡大(③部)による真空排気時間短縮 
○ 脱気加熱 真空断熱部内の水蒸気等を除去			
○ 排気管封止 ガラス製排気管を熱溶着			
○ 冷却	36時間	1時間	直接通電加熱化・吸収管内送風強制冷却(④部)による冷却時間短縮
○ 集熱管取出し	48時間	1時間	直接通電加熱採用によるヒータ取外し時間短縮
総作業時間	50時間	8時間	

図 3-4-14. 真空封止装置構想設計まとめ

6) 真空封止装置導入

上記の構想設計を基に、対応可能な装置メーカーを選定し、詳細設計および電気回路設計、制御回路設計を依頼し、発注から4ヶ月後、納入された。

6) - (1) 装置外観写真 (図 3-4-15)

本装置内は、高温による火傷、大電流による感電の危険があるため、周囲を安全柵にて囲い、運転中には、中に入れない構造とした。

6) - (2) 脱気ヒータ部写真 (図 3-4-16)

吸気管の直接通電加熱用電極は、構想設計通り、管両端に左右分割とし、均等加熱可能な構成とした。ガラス管ヒータは、集熱管両側より開閉可能とした。尚、開放時はモータによる自動開放可能としている。また、非常時に備え、手動でも開放可能な構造とした。



図 3-4-15. 真空封止装置外観写真

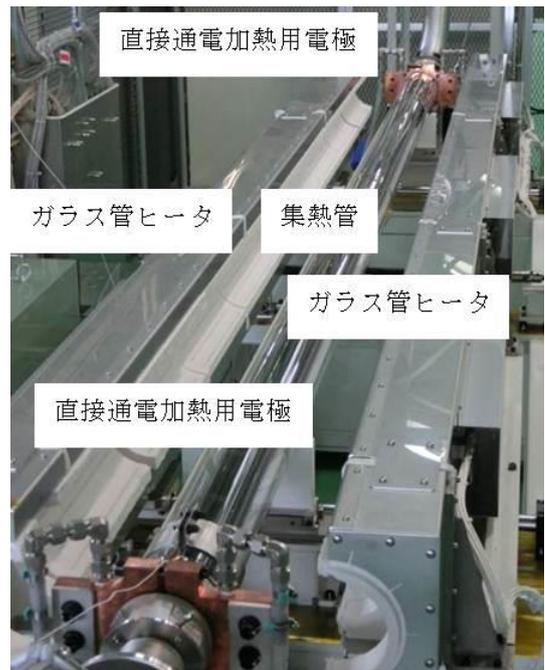


図 3-4-16. 脱気ヒータ部写真

6) - (3) 真空封止ヒータ写真 (図 3-4-17)

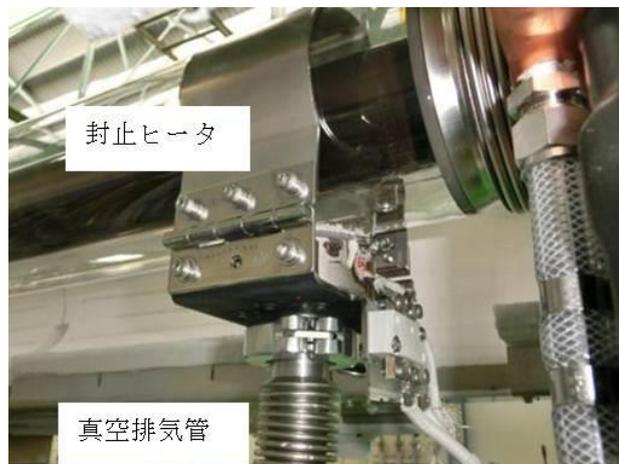


図 3-4-17. 真空封止ヒータ

## 6) - (4) 冷却システム全体写真 (図 3-4-18)

構想図に示した送風ファン、排気ファンで構成され、排気ファンには、外気導入ダクトを準備したことにより、吸気管の温度を 400°C まで加熱した状態でも、排気管出口温度は、100°C 以下となった。さらに、各々の外気導入口には、ダンパを設け、風量調整を可能とし、急速冷却による集熱管の破損の有無を調査できるようにした。

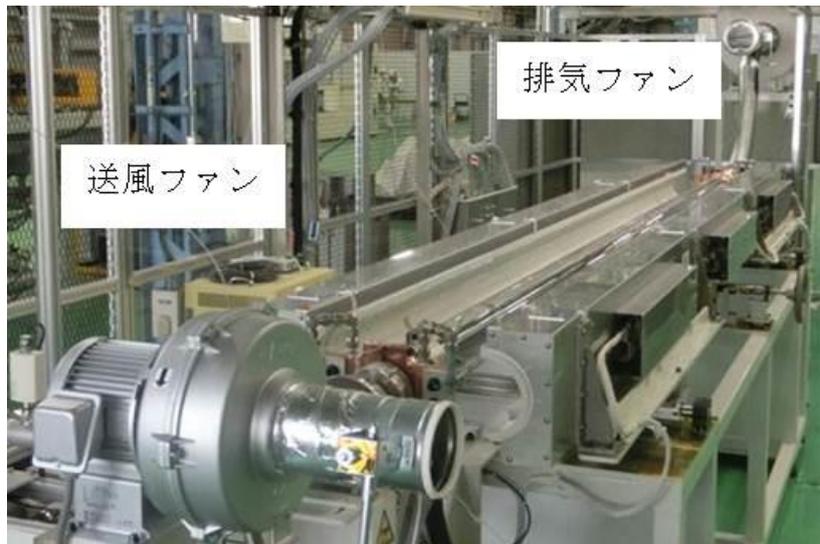


図 3-4-18. 冷却システム全体写真

## 7). 封止プロセス条件検討 (400°C仕様)

### 7) - (1). 背景

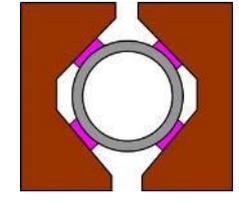
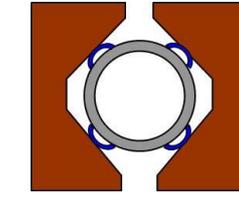
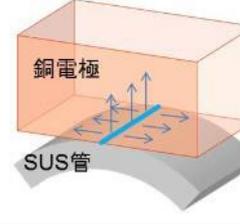
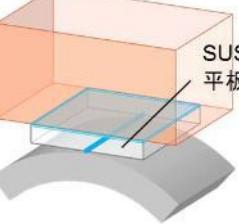
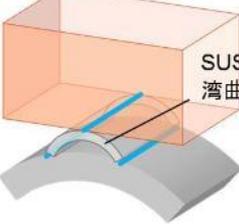
ガラス管と吸気管をそれぞれ独立して加熱できることと、吸気管に直接通電加熱法を用いることで冷却速度を大幅に短縮できる封止装置を導入した。本装置を用いて、使用温度 400°C において真空圧力 1Pa 以下となるようプロセス時間 8 時間以内での真空封止条件を確立することが目標である。

### 7) - (2). 通電加熱の温度均一化

吸気管を通電加熱する際、吸気管端部の温度が低くなり中央部との温度差が大きくなることが予備試験でわかった。これは、電極である水冷銅材による吸熱量が、通電加熱による発熱量よりも大きいためである。したがって、電極と吸気管との界面に着目し、吸熱量を減らすための挿入物を検討した。検討結果を表 3-4-3 に示す。対策前では中央温度 400°C 時の端部温度は 80°C であったのに対し、対策 A として SUS 製平板を挿入することで 140°C まで温度上昇した。銅に対して熱伝導性の低い SUS を用いたため効果が見られたものの、銅電極と平板の接触面積が大きいため、効果が不十分だったと考えられる。そのため、対策 B として SUS 製湾曲板を挿入した。これは、接触面積の減少と限られたスペース中での冷却経路を長くすることが狙いである。その結果、端部温度は 350°C まで上昇し、中央部との温度差を対策前の 320°C から 50°C まで低減できた。対策 B 実施後において、吸気管の

長さ方向の温度分布を測定したところ（図 3-4-19）、吸収管全体の温度が均一化したことを確認できた。

表 3-4-3. 通電加熱による温度不均一の対策

	対策前	対策 A (SUS 平板)	対策 B (SUS 湾曲板)
電極部断面図			
挿入物による接触面の違い			
400°C制御時の端部温度 (差)	<b>80°C</b> <b>(-320°C)</b>	140°C (-260°C)	<b>350°C</b> <b>(-50°C)</b>

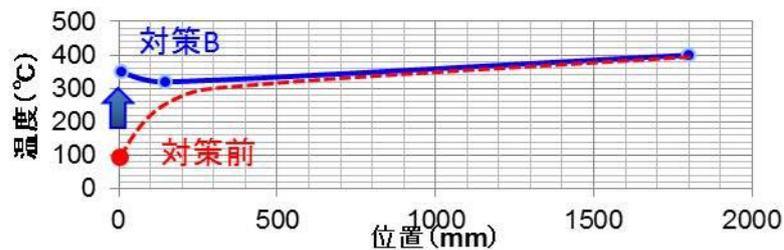


図 3-4-19. 吸収管長さ方向の温度分布（全長 4060mm）

### 7) - (3) 目標放熱量の調査

真空封止後の 1Pa 以下という低圧力は外部から直接測定することが困難であるため、ファインセラミックスセンター（JFCC）にて構築している放熱量試験を用いて間接的に測定することとした。

集熱管の放熱量は主に（1）吸収管表面からの熱放射と（2）吸収管とガラス管で作られた真空容器内の残留気体による熱伝導に分けられる。真空封止後の集熱管の放熱量は（1）と（2）の和であることから、それぞれを分離するために真空封止前の集熱管に真空ポンプを接続し、真空容器内の圧力を変化させて放熱量を測定することとした（図 3-4-20）。真空圧力は油拡散ポンプ（DP）で到達可能な  $10^{-4}$ Pa 程度と油回転ポンプ（RP）で到達可能な 1Pa 程度の 2 条件とした。

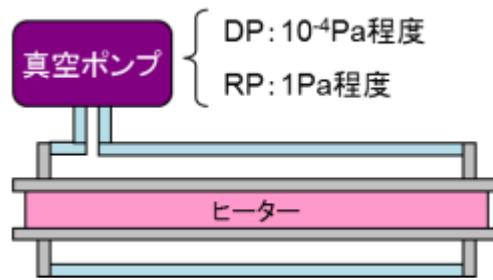


図 3-4-20. 真空ポンプ接続による放熱量試験模式図

図 3-4-21 に吸収管温度を 400°C にした際の放熱量と真空圧力との関係を示す。まず、DP で到達する真空では残留気体はほぼ存在せず気体伝熱がゼロであるため、161W/m の放熱量は (1) の熱放射が支配的である。一方 RP では (1) に加え (2) の気体による熱伝導が起こるため放熱量は増加した。DP と RP との放熱量差が (2) の気体伝熱分に相当し、二点のプロットを外挿することにより圧力 1Pa に相当する (2) は約 23W/m であった。熱電対と電源の誤差 (8W/m) を考慮して真空封止後の集熱管の放熱量目標値を 176W/m 以下と設定した。

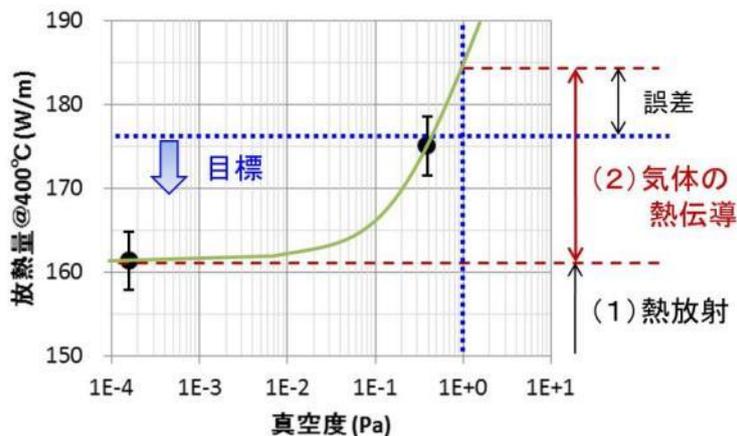


図 3-4-21. 真空ポンプ接続による放熱量試験結果

#### 7) - (4) . 脱ガス条件の設定

集熱管の真空容器は主に吸収管外表面とガラス管内表面で構成され、これらの吸着ガスを取り除くことで高い真空度が得られる。吸着ガスを効率良く脱離させるためには、加熱しながらの真空排気が必要である。吸収管外表面に形成されている選択吸収膜は酸化雰囲気での加熱により特性が劣化することがわかっている。そのため、吸収管加熱時の脱離ガスとの接触を極力避けるため、ガラス管内表面の吸着ガスを取り除いた後、吸収管を加熱することとした。集熱管使用環境ではガラス管は 100°C 以下であることから、ガラス管の最大加熱温度を 200°C と設定した。まず、ガラス管のみを加熱した際の真空圧力変化を図 3-4-22 に示す。ガラス管温度 50°C 付近から圧力が上昇しているため、吸着ガスが脱離していることがわかる。この吸着ガスは水に起因していると考えられる。100°C 付近でピー

クを持ち、その後の圧力は下がったため 100℃付近で脱離しやすくなり、吸着ガス量を効率良く減らすことができることがわかった。

この結果から、真空排気を開始し圧力  $10^{-2}$ Pa に到達後、ガラス管の加熱を開始する。真空圧力が上昇し再度  $10^{-2}$ Pa に到達後、吸尿管を加熱開始することとした。吸尿管は使用環境での 400℃に対し、吸尿管全面を 400℃以上となるよう設定した。

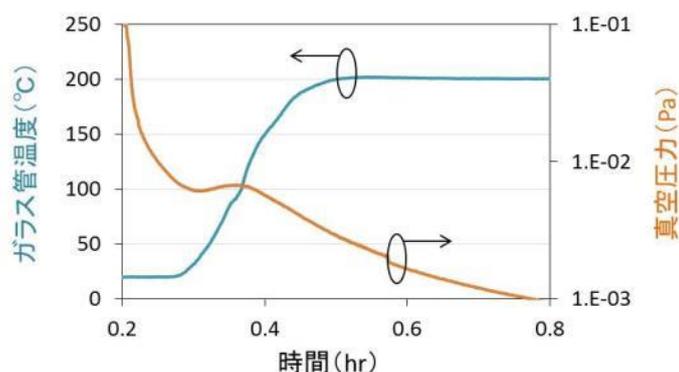


図 3-4-22. ガラス管加熱時の真空圧力変化

#### 7) - (5) . 封止試験

前項で設定した条件により封止試験を実施した。温度と真空圧力の時間変化を図 3-4-22 に示す。初期真空排気に約 0.5 時間、ガラス管および吸尿管加熱後約 4.5 時間で真空圧力  $3 \times 10^{-4}$ Pa 以下に到達した。その後、真空ポンプと集熱管を接続しているガラス排気管を加熱し溶断した。その他 2 本の封止試験を実施し、同様の真空排気と加熱時間で真空圧力がそれぞれ (a)  $2.6 \times 10^{-4}$ Pa、(b)  $3.0 \times 10^{-4}$ Pa、(c)  $2.5 \times 10^{-4}$ Pa にてガラス排気管を溶断した。

#### 7) - (6) . 放熱試験

真空封止した集熱管を JFCC へ輸送し、放熱量試験を実施した。吸尿管温度を 400℃にした際の放熱量を測定した。その結果、(a) 161W/m、(b) 165W/m、(c) 168W/m となり、いずれの試料も目標の 176W/m 以下であることを確認した。したがって、使用温度 400℃において真空容器内の圧力が 1Pa 以下相当の放熱特性が得られる真空封止プロセス条件を確立した。

#### 7) - (7) . 封止プロセス条件検討 (400℃仕様) のまとめ

真空封止後の圧力を直接測定することが困難であるため、真空圧力 1Pa 相当の気体熱伝導分を放熱量試験から明らかにし、目標の放熱量を設定した。昨年度導入した封止装置により、8 時間以内のプロセス時間で 400℃仕様の集熱管を真空封止し、真空度 1Pa 以下相当の放熱特性が得られることを確認できた (表 3-4-4)。

表 3-4-4. 真空封止プロセス工程と時間

工程	作業時間 (時間)	
	従来	本封止装置
セット	4	1
真空排気 (400℃以上) 排気管溶断	6	5
冷却 (50℃以下)	36	1
取出し	4	0.5
プロセス時間	50	7.5

#### 8) 封止プロセス条件検討(600℃仕様試作対応)

##### 8) - (1) 背景

封止プロセスでは、低い真空圧力を得るために真空排気だけでなく、吸着ガスの脱離を促すための加熱を同時に行う必要がある。先の400℃の真空封止プロセス検討結果を基に、600℃仕様の集熱管の試作に対応するための検討を実施した。目標は使用温度600℃において真空圧力1Pa以下、プロセス時間8時間以内である。

##### 8) - (2) 通電加熱電極構造の改良

真空容器として低い圧力を得るためには、容器表面に吸着したガスを取り除く必要がある。吸着ガスは温度が高いほど表面から脱離しやすくなるため、真空封止に用いる部材の耐熱温度以下であれば、より高温での加熱がガスを取り除くことに効果的である。

吸収管の通電加熱においては電極との接触により温度が低下するという課題があり、400℃仕様ではSUS製湾曲板を挿入することで集熱管全体を均一に加熱でき、封止後の目標真空圧力を達成した。次に使用温度600℃の集熱管を作製するにあたり、400℃での加熱時には問題にならなかった湾曲板の耐熱温度を越えてしまうことが予想された(図3-4-23参照)。

また、加熱温度の上昇による課題がもう一つ挙げられる。吸収管は温度上昇分伸びが大きくなり、その伸び量は室温時と比べ、400℃で2.7mm、650℃では約45mmとなる。改良前の封止装置では、集熱管は台座によりガラス管部で支えており、通電加熱電極と電極ケーブルは接続している吸収管にぶら下げているため、伸びが大きくなった分電極とケーブルの重みにより集熱管ベローズへの負荷が大きくなることが想定された(図3-4-24参照)。

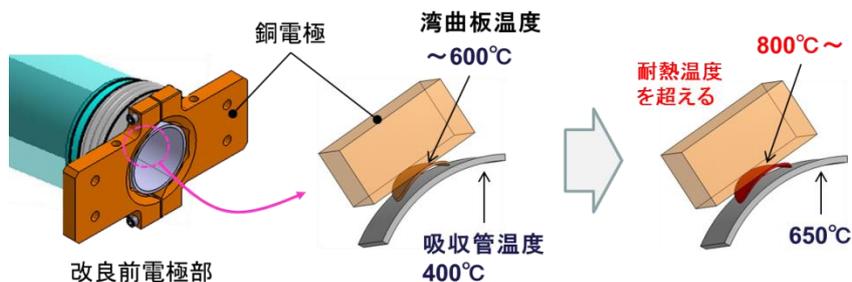


図 3-4-23. 通电加熱時の SUS 湾曲板の温度

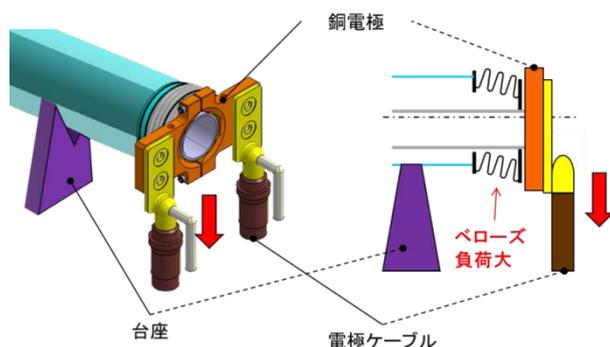


図 3-4-24. 加熱時の吸収管伸びに対するベローズ負荷

そこで、電極部材の耐熱温度以下での運用（対策①：過熱防止）と電極とケーブルの重さを吸収管へ伝えない（対策②：ベローズ負荷低減）ための対策を実施し、かつ吸収管を均一に通電加熱することを目的として電極構造の改良に取り組んだ。

改良後の電極構造を図 3-4-25 に示す。対策①として局所的な加熱が起こらないよう、耐熱性の高い SUS 製の延長電極を用いた。さらに電極の延長により放熱が増えると考えられたため、外側と内側から断熱材で囲んだ。対策②として吸収管の伸縮に追従してスライドするプレートを設け、このプレートに電極全体を載せて支持することとした。

内側断熱材により加熱時の断熱性は向上するが、冷却時には吸収管内部を通り抜ける風を阻害する。そのため、内側断熱材を冷却時に退避できる構造として、送風経路を確保できるようにした。

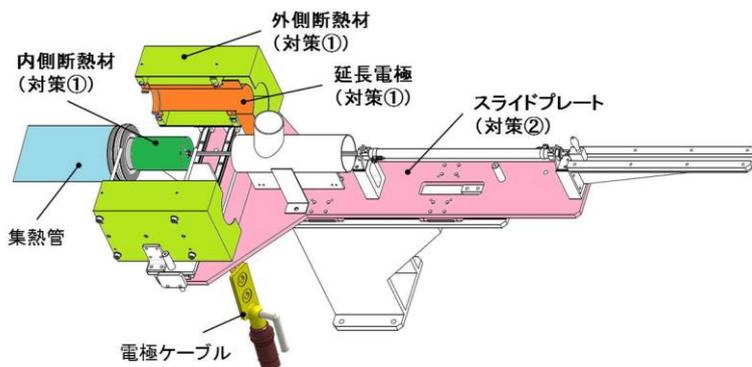


図 3-4-25. 改良後の電極構造（斜視図）

電極改良後に動作確認を行った。通電加熱により吸尿管を 600℃となるよう加熱し、電極付近の温度と吸尿管長手方向の温度分布を測定した。まず、電極付近の温度は集熱管との接点で最高 650℃となり、銅電極との接点では 140℃であった。耐熱性の低い銅電極の温度を上げることなく、かつ端部の放熱を抑えることで、集熱管端部まで高温を維持できた。吸尿管長手方向の温度分布（図 3-4-26 参照）から、測定点が少ないものの全長の 70%以上は 600℃で安定していることがわかり、十分な温度均一性を確保できた。また、600℃の加熱で吸尿管が伸びるが電極は伸びに追従し、スライドプレートによりベローズに負荷がかかっていないことを目視で確認できた。

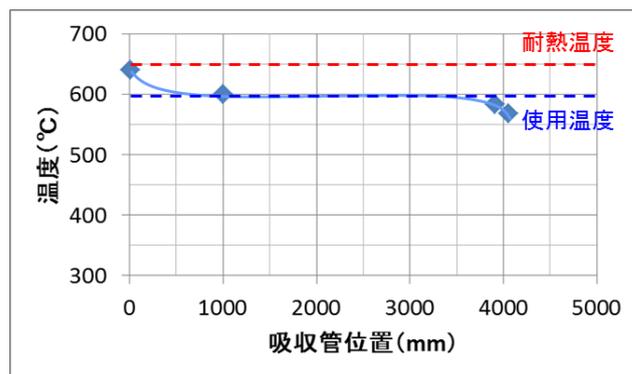


図 3-4-26. 通电加熱時の吸尿管の温度分布

### 8) - (3) 放熱試験を用いた判定基準の決定

真空封止後の 1Pa 以下という低い圧力は外部から直接測定することが困難であるため、ファインセラミックスセンター (JFCC) にて構築している放熱量試験を用いて間接的に判断することとした。集熱管からの放熱は主に、①吸尿管表面からの熱放射と②吸尿管とガラス管で作られた真空容器内の残留気体による熱伝導に分けられる。したがって、真空封止の良否判定に用いるのは②の熱伝導成分のみとなる。そこで、封止前の集熱管を真空排気しながら、真空圧力を変化させて放熱量を測定することとした。実験系を図 3-4-27 に示すが、真空容器内の圧力を正確に測定するため、ガラス管には排気口だけでなく真空計の接続口を別途準備した。また、吸尿管の外表面には熱放射を抑制するため、酸化アルミニウムとモリブデンを用いた薄膜を形成した。

集熱管温度 600℃における真空圧力依存性を図 3-4-28 に示す。目標の真空圧力 1 Pa に対して十分に低圧力である  $5 \times 10^{-3}$  Pa での放熱量は 603 W/m であった。すなわち、これは①の熱放射が支配的な放熱である。その後、バルブを調節し圧力を徐々に高くしながら放熱量を測定した。①からの上昇分は気体による熱伝導に起因するが、図 3-4-28 から真空圧力 1Pa に相当する②の熱伝導成分は 115 W/m と求められた。Cachafeiro らはシミュレーションによりガス種、温度、真空圧力の 3 つのパラメーターに対して放熱量を計算している<sup>2)</sup>。その報告によると、600℃、1Pa における空気の放熱量は約 100W/m である。我々の測定結果は文献値と比較して大きな差はなく、正確性は高いと考えられる。

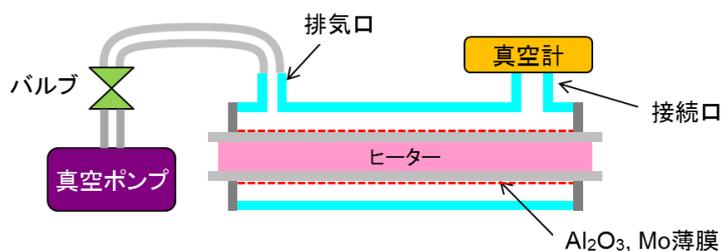


図 3-4-27. 真空圧力を変化させるための実験系

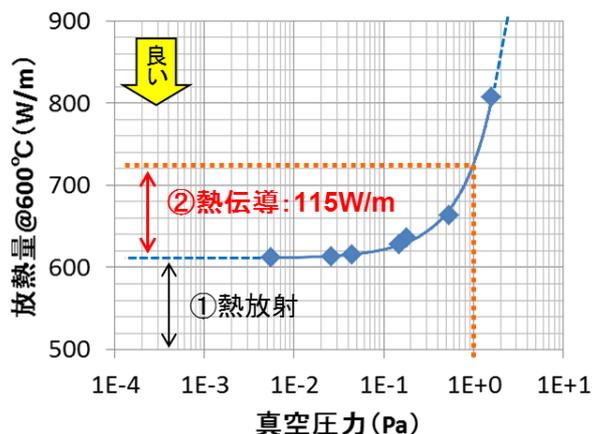


図 3-4-28. 放熱量の真空圧力依存性

以上の結果から、封止後の放熱量は①熱放射による放熱量+115W/m 以下であることが目標となった。なお、①に関しては封止前に真空排気しながら放熱量を測定する必要がある。そのため、吸接管表面に選択吸収膜を形成し、ガラス管・フランジ・ベローズを組立、溶接して測定試料を作製した。封止前の試料を真空排気しながら、600°Cでの放熱量を測定した結果、2つの試料の平均値は891W/mであった。したがって、真空圧力1Paに相当する封止後集熱管の放熱量目標値は1006W/m (=891+115W/m)と決定した。

#### 8) - (4) 脱ガス条件の設定

吸接管外表面に形成されている選択吸収膜の劣化を防止するため、ガラス管内表面の吸着ガスを取り除いた後、吸接管を加熱する。ガラス管は100°C付近で水が脱離するため、ガラス管の加熱温度を200°C以上と設定した。600°C仕様の集熱管では、吸接管材質と選択吸収膜組成を変更していることから、吸接管の加熱条件を再検討し、吸接管を500°C以上にすれば問題なく脱ガスできることを見出した。

#### 8) - (5) 封止試験

設定した条件を元に封止試験を実施した(試料数は3)。封止直前の加熱温度(封止温度)、圧力(封止圧力)と、ガラス管加熱から排気管溶断までの時間(加熱時間)を表3-4-5に示す。全ての試料において、封止温度500°C以上、封止圧力 $10^{-4}$ Pa以下、加熱時間4.5時間以下であった。装置への試料セットに1時間、初期真空排気0.5時間、冷却1時間で封止プロセスは計7時間であり、目標の8時間以内で封止を完了できた。

表 3-4-5. 封止試験結果

試料	封止温度	封止圧力	加熱時間
S70	520°C	$3.3 \times 10^{-4}$ Pa	4.5 hr
S71	565°C	$1.7 \times 10^{-4}$ Pa	3 hr
S73	600°C	$1.6 \times 10^{-4}$ Pa	2.5 hr

## 8) - (6) 放熱試験による良否判定

目標値を決定するための放熱試験同様、JFCCにて封止後試料の放熱量を測定した。600°Cでの放熱量測定結果を表 3-4-6 に示す。結果として、S70 と S71 は目標を達成した。放熱試験の測定誤差として 600°Cでは約 30W/m であると見積もっており、2 試料はほぼ同じといえる。放熱量は封止前に真空排気しながら測定した値 891W/m と同程度であったため、残留気体はほぼ無く真空圧力 1Pa 以下であり、封止プロセスが良好であったことが証明された。一方 S73 は目標を達成できなかった。放熱試験終了後、試料 S73 を検査したところ、溶断したガラス排気管に亀裂が入っており、この亀裂が原因で真空が破れていることがわかった。したがって、封止試験において封止温度・封止圧力に問題があったのではなく、排気管溶断時もしくは溶断後に亀裂発生が原因と考えられる。今後は溶断ヒータの見直しを行い、亀裂の発生を抑制する。

表 3-4-6. 放熱試験結果

試料	放熱量@600°C	判定 (1006 W/m 以下)
S70	875 W/m	○
S71	901 W/m	○
S73	1138 W/m	×

## 8) - (7) 封止プロセス条件検討(600°C仕様試作対応)のまとめ

吸気管通電加熱用の電極構造を改良し、これまで不可能であった集熱管の 600°C均一加熱ができるようになった。JFCCにて構築している放熱試験を用いて真空圧力 1 Pa 相当の放熱量を求め、目標値を設定した。改良した電極を用いて封止試験を行い、封止後集熱管の放熱量を測定した結果、目標の真空圧力 1 Pa 以下にて封止できていることを 2 本の試料で確認できた。さらに、プロセス時間は 7 時間であり、目標の 8 時間以内を達成できたため、600°C仕様集熱管の真空封止条件を確立した。又、この条件を基に最終年の実証試験に向けたより低温である 550°C仕様の集熱管の試作を実施した。試作では排気管溶断の不具合が確認され交換し対応したが、それ以外の問題はなく 20 本の試作を無事完了した。試作した管の放熱量については、JFCC 及び後述する海外研究機関での実証試験において評価し封止の不具合は発生しなかった。

### 3-5. 実証試験

#### 3-5-1. 実証試験の検討

##### 1) 背景

試作した 550℃仕様集熱管に関し、その性能の高さを証明するためには、同温度仕様の熱媒体(硝酸塩)で稼動している実際のプラントに実装し稼動させ、その集光集熱効率を示す必要がある。又、集光型太陽熱システム及びその部材に関しては IEC による標準化 (IECTC117) の活動が開始されており、先行する集熱管メーカーは集熱管に対し標準化されつつある測定法での結果をそのカタログ等に掲載している。

このような状況下において開発した集熱管の性能が広く世界に認められるには、実プラント(屋外)の評価結果のみならず、その裏づけとなる各種要素の性能を測定(屋内)して同時に示すことが必要不可欠と考えられる。

##### 2) 事前調査

線集光型太陽熱集光システム(トラフ or フレネル)で熔融塩(550℃)を熱媒体とした屋外(プラント)での性能評価の可能性と、屋内(要素特性)評価可能項目について関係者と共に可能性のある海外機関を調査し、事前のメールによる打診を行った結果、計画策定時に想定していた CIEMAT(PSA)以外の3機関(DLR, ENEA, A社)も抽出した。

メールや公開資料のみではそれらの比較検討を十分にはできないため、現地視察を計画、各機関への訪問日程の調整を実施した。

又、試作期間、予算等の制約より実証試験用に準備できる集熱管の本数は20本程度と考えられたため、その範囲内での試験の可否も判断要素の1つに挙げることにした。

##### 3) 現地視察結果

平成28年6月20~30日の期間にて関係者と共に第1回目として上記全4機関を訪問し、施設の視察と打合せを実施した。さらに10月2日にF社を追加で視察した結果を加え全5機関について比較検討を行った。

まずはその視察結果を以下に示す。

##### ① CIEMAT(PSA, スペイン)

: スペイン南部のアルメリアに所在する試験施設(PSA)にリニアフレネル、トラフ方式の試験プラントを複数所有。又、屋内(要素特性)評価では集熱管の放熱試験とテストピースによるガラス耐久性試験が可能であることを確認した。ただし、打合せ時に確認したところ現在稼働中のプラントは熱媒体として水蒸気及びCO<sub>2</sub>を使用しており、運転温度は最高500℃であった。当方が目的とする熔融塩(550℃)を熱媒体とした評価に関しては、先方の研究対象ではないため依頼試験に向けて一時的にプラントを改造することもできないとの回答であった。

##### ② DLR(ドイツ)

: ポルトガルにおいて熔融塩トラフ、フレネル型を建設するプロジェクト構想があることの紹介を受けた。その内トラフ型プラントを使用したプロジェクトの試験計画はすでに決定しており、当方の要求する期間(来年度前半)との調整は困難であった。さらに対応する集熱管サイズが当方設計より短い(3.8m ←4m)ことが判明し、その時点で当方では既に設計及びSUS管、ガラス管等の主要部材手配を実施しており、サイズ変更に伴う試作

装置の改造、条件変更に対応することは不可能であった。

一方、フレネル型のプロジェクト自体は、訪問時には未採択であったが、計画されている試験期間の交渉余地ありとの回答が得られたが、採択されるかどうかはその時点では不明であった（その後、採択されたとの情報は結局えられなかった）。

屋内(要素特性)評価は主要拠点であるケルン(ドイツ)を中心に、上述の集熱管の評価方法の標準化に提案されているほぼ全ての試験が実施可能であることを確認した。さらに日程に関しても来年度の前半にそのすべての測定が対応できることを確認できた。

### ③ ENEA(イタリア) :

ローマ近郊にある Casaccia 研究所にトラフ型の全長約 100m の試験プラントを有する。性能評価に要する数は最低 12 本、時期、コスト共にほぼ計画範囲内。ただし、要素特性評価が放熱特性のみ。熔融塩を用いたシステムの研究の歴史は長く実績も問題ないと判断した。



図 3-5-1. ENEA の試験プラント(Casaccia, ITALY)

④ A 社(イタリア) : 熔融塩トラフのデモプラントでの評価可能。ただし、現在休止中で再稼動にはコスト高。必要数は多く(24 本)、又、契約条件として共同開発、成果共有等が必要とのことで、本プロジェクトでの実証試験実施は困難と判断した。

### ⑤ F 社(スペイン)

昨年度、集光をリニアフレネルに絞り込んだ経緯を踏まえ、同集光系で実施すべくさらに調査したところ F 社(ドイツ)を抽出。関係者と共に現地調査を実施(10/2)。調査の結果、3 年の停止期間中、特にメンテナンスせず管理されていない状態であり、同プラントの再立上げに不安あり。

又、同社は別プロジェクトも着手しており、その規模(社員数~50 名程度)から今回の依頼に対し納期対応のリスクもありと判断した。

以下、表 3-5-1 に今回の実証試験に関して各場所(機関)を調査した結果をまとめた。

上記の現地視察及びその後の調査結果より、最終的にプラントでの試験(屋外)を ENEA(イタリア)、その他要素の性能評価(屋内)を DLR にて実施することに決定した。

表 3-5-1 実証試験場所調査結果

機関名	試験項目	保有施設・設備	試験項目への対応	
CIEMAT スペイン、研究機関	集熱管効率：屋外	フレネル：稼動中	熔融塩(550℃)への改造 NG	×
		トラフ：稼動中	熔融塩(550℃)への改造 NG	×
	集光熱特性	装置なし	—	—
	放熱特性	装置有：稼働中	400℃対応、内部ヒータ式	△
	ペロー耐久	装置なし	—	—
	AR膜耐久	装置有：稼働中	テーパー磨耗、耐光性	○
DLR ドイツ、研究機関 (プラント@ホルツガル)	集熱管効率：屋外	フレネル：計画中	プロジェクト開始時期が不明	—
	集光熱特性	装置有：稼働中	太陽光シミュレータ	◎
	放熱特性(管)	装置有：稼働中	550℃対応、内部ヒータ式	◎
	放熱特性 (端部、ガラス管)	装置有：稼働可	HFセンサーによる温度測定	◎
	ペロー耐久	装置有：稼働中	管で評価可能	◎
	AR膜耐久	装置有：稼働中	テーパー磨耗、耐光性、粒子	◎
F社 ドイツ、鏡メーカー (プラント@スペイン)	集熱管効率：屋外	フレネル：休止中	保存状態が悪く再開のリスク大	△
	その他(屋内)	装置なし	—	—
ENEA イタリア、研究機関	集熱管効率：屋外	トラフ：稼働中	少数(12本)評価可能	◎
	集熱特性	放熱特性	550℃対応、ジュール加熱式	○
	放熱特性	AR膜耐久	テーパー磨耗試験のみ	△
	その他(ペロー、AR)	装置なし	—	—
A社 イタリア・管メーカー	集熱管効率：屋外	トラフ：休止中	契約に制約(共同開発)	—
	放熱特性	装置有：稼働中	550℃対応、ジュール加熱式	—
	その他(ペロー、AR)	装置なし	—	—

### 3-5-2. 実証試験

#### 1) 実証試験用集熱管の試作

実証試験用に試作した550℃仕様の設計、各プロセスでの試作結果は本報告書の各項目で示した通りである。

ENEA向けには試作品合計15本(No.1~15)を平成30年3月22日に発送することができた。

さらに、要素性能評価(屋内、DLR)試験用に必要な5本についても5月始の現地搬入に向けて上記に引続き試作を実施し3月末時点で当社内のすべての工程を完了し国内事前評価(放熱特性測定)のためフィンセラミックスセンターへ引渡した。

## 2) 事前評価

事前評価として今回各所へ送付した全 20 本の集熱管の放熱特性を J F C C にて測定した結果を図 3-5-2 に示す。

得られた放熱量は平均 563.5W/m となり、他社カタログにある放熱量 730W/m に対し十分に少ない良好な結果が得られた。

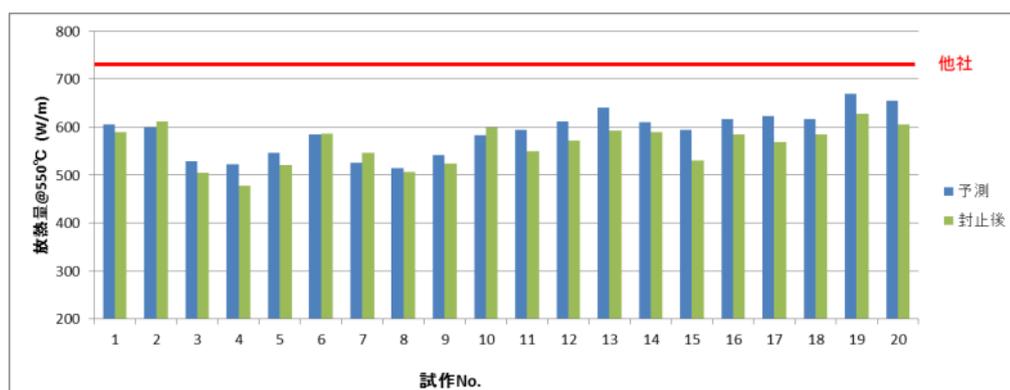


図 3-5-2 試作した集熱管の放熱特性結果【JFCC 測定結果】

## 3) 実証試験結果

実証試験結果の概要を表 3-5-2 に示す。

表 3-5-2. 実証試験結果まとめ

評価内容(目的)	評価結果
<b>プラント実証：</b> ・集光集熱効率(%) vs 温度、入射光角度 ・運転実績	・12本の評価を完了 ・期間中7日間以上の運転においても <b>破損・大幅な劣化等のトラブルなし。</b>
<b>放熱量</b> ・放熱量 vs 温度(300~550℃) ・(当方)測定結果の検証：対他社20%低減	・ENE AとJFCCがほぼ一致(5%以内) ⇒他社(A社)に対し15~34%低減 ・DLRについては値の検証中
<b>ベロー耐久</b> ・高温伸縮試験前後の放熱量(真空度)変化 によるOK/NG判定	・20,000回(55年相当)@550℃ : 3/3本 OK
<b>集光集熱効率</b> : 人工光、室温下での 標準管(DLR70-1)との効率比	・効率比：1.048 ~ 1.057 ⇒ 他社(R社:1.03)より 1.7~2.6%大@室温
<b>AR(反射防止)膜耐久</b> ①テーパー摩耗試験 ・透過率[%] vs 回数 ②サンドストーム試験 ・透過率[%] vs サイクル数	①100回後、約1 pt 低下 ②5サイクル後、約2.2 pt 低下 ⇒寿命5年相当@中東、北アフリカ地域

放熱量、集光集熱効率に関してはファインセラミックスセンターの終了報告書にて詳細が報告されているため省略、他のベローズ耐久試験、反射防止膜耐久試験に関しては、本報告書の各項目にて詳細を示した通りである。ここでは、プラント実証(ENE A)についての試験結果を示す。

ENE Aに送付した15本の集熱管は5月に先方（Cassacia 研究所）に到着した。輸送中のトラブルにてうち1本が破損したため14本での評価となった。うち3本については放熱量を測定しその結果は上記の如くJ F C Cにて測定した事前評価、試験後の解析を実施した。

12本については、図3-5-1に写真を示したENE Aの所有する実験プラントの一部に実装し、7月の始めより試験を開始した。実装した部分と試験方法を図3-5-3に示し、試験の様子を撮影した写真を図3-5-4に示す。

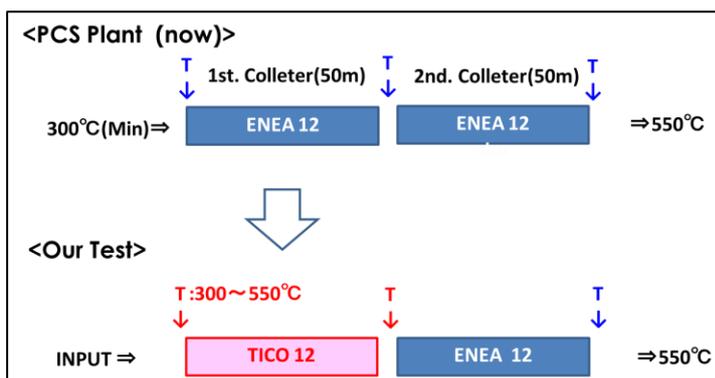


図3-5-3. 実装した位置と試験方法の概略



図3-5-4. ENEA PCSプラントでの試験 (2018.8月撮影)

全24本のうち前段のコレクター（集光鏡ユニット）にセットする。投入する熱媒体の温度をプラント内にあるタンクの温度調節によりコントロールし300~550°Cの範囲内の各温度で投入し、集光された太陽光によって集熱され上昇した温度を熱電対で計測することによって集光集熱効率を求めるものである。又、太陽光が入射しない状態での放熱量も効率を求める重要な項目であるため各温度にて測定された。その他、太陽光の日射量、鏡の反射率、熱媒体の流量、気温、湿度等もその都度データを取得し効率計算に使用された。

今回、7月~9月にかけて取得したデータのうち8/28に取得されたものを一例として

以下の図 3-5-5~11 に示す。

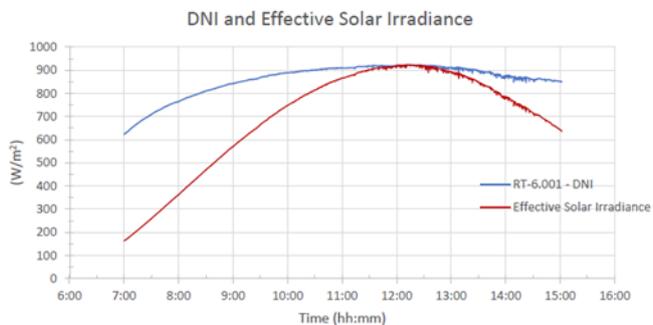


図 3-5-5. 日射量(8/28)

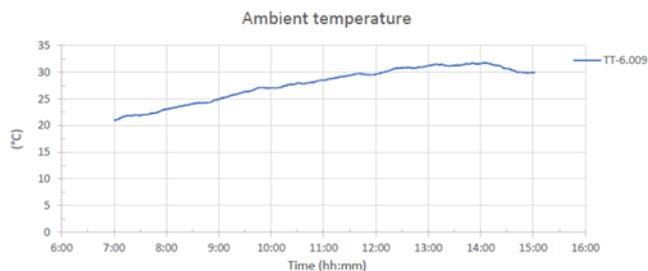


図 3-5-6. 外気温(8/28)

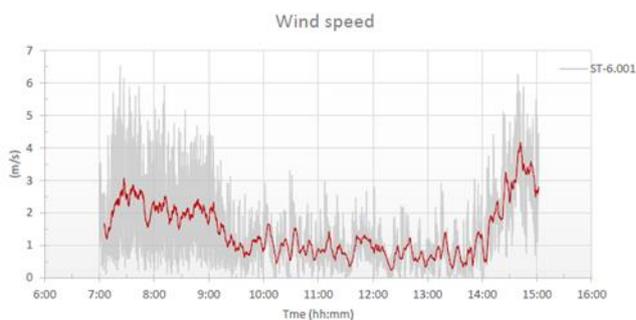


図 3-5-7. 風速

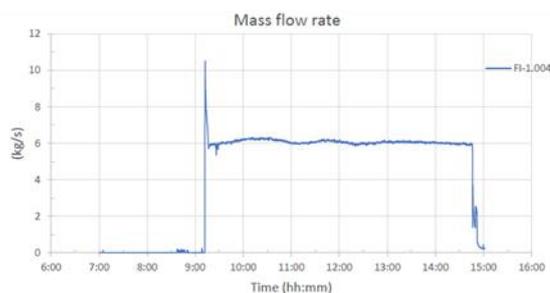


図 3-5-8. 熱媒体流量

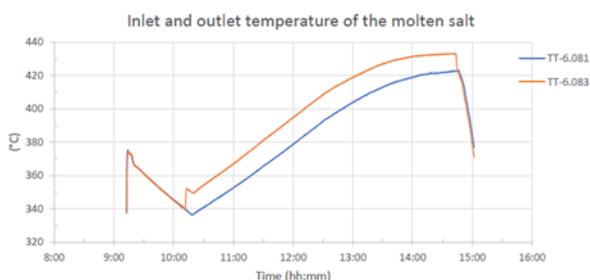


図 3-5-9. 熱媒体温度(8/28)

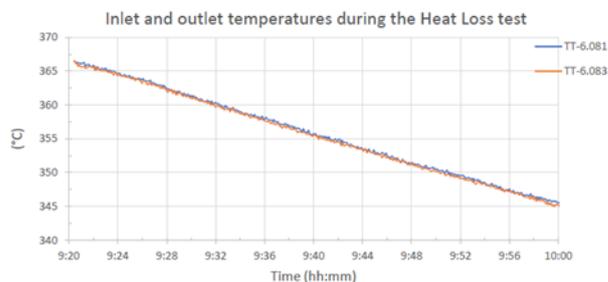


図 3-5-10. 放熱評価時の熱媒体温度(8/28)

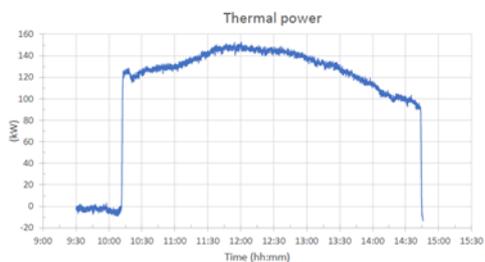


図 3-5-11. 取得熱量(8/28)

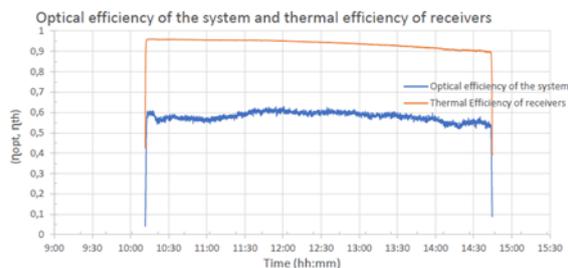


図 3-5-12. 集光集熱効率(8/28)

これらの取得されたデータを千代田化工建設及びエネルギー総合工学研究所へ引き渡し、詳細解析の実施後、それらのデータを計算機シミュレーションに使用し最終的な商用プラントでの経済性評価に利用された。詳細は、各機関終了報告書に示す。

評価後の集熱管は大きな損傷もなく短期間ではあるが、実際の熱媒体を流した屋外試験

での耐久性が確認できたと考える。

#### 4) 集熱管のコスト試算

試作した 550°C 仕様の集熱管についてコスト試算も実施した。今回は、他社の集熱管と比べ大きく仕様の異なるのは光学選択膜の部分となるためその試算を実施した。

他社相当として最低限の 5 層構造を想定、今回当方で試作した 8 層構造のそれぞれに対し量産装置で成膜に要する時間を試算した。その数字を元に年間 10 万本を生産する量産ラインでのサイクルタイムで割ることにより必要な装置(真空チャンバー)数、続いて装置コスト(初期投資)に換算した。その初期投資によるコストアップを 1 本あたりに換算した結果、約 1% となった。

この結果を千代田化工建設が別途実施した商用プラントでの経済性評価の条件としてフィードバックした。

### 3-6 まとめ

#### 3-6-1. 要素技術

##### 1) 光学選択膜

~650°C という従来にない高い使用温度にて光学選択膜の変換効率を高めるためには、優れた選択吸収性が必須となる。こうした特性を有する 650°C 対応の光学選択吸収膜の開発を行い優れた太陽光吸収性と高い耐熱性を得ることに成功した。650°C 対応の光学選択吸収膜では、400~650°C の平均変換効率として目標値である 83% 以上に対し 85.5% を達成できる見込みとなり、集熱管では平成 28 年度に 600°C 仕様を試作し目標を達成している。

さらに 650°C 対応選択吸収膜にて培った技術をもとに、実際のパラボラトラフ型コレクターでの性能実証が可能な 550°C 対応の集熱管および光学選択吸収膜の開発へと展開し、実際に試作した集熱管において作動温度帯 300~550°C の平均変換効率として目標とした 88% 以上をクリアした(20 本試作の平均 89.0%)。また、その積層構成における赤外反射層に Ag を用い最適化し、550°C、25 年以上の耐熱性を確認した。

##### 2) 反射防止膜

集熱管は吸収管とガラス管の真空二重管構造でありガラス管は真空容器としての役割と同時に、吸収管へ光を透過することが重要な役目である。ガラスは光透過率が高い材料であるが、その表面の反射により光エネルギーの一部をロスしている。ガラス管表面に SiO<sub>2</sub> を多孔質とした材料を反射防止膜としてガラス管の内外両側の表面に形成することにより、さらに多くの光を通すことができる。ガラス管の外側は雨や砂などに曝され、汚れた場合には洗浄するため耐久性が求められる一方、内側は真空であり外的接触物はない。そこで、内側には透過率の高い構造を、外側には耐擦り性の高いハイブリッド構造を開発することにした。ハイブリッド構造を実現するためにはガラス管内側と外側を塗り分ける必要があるが、基材を回転させ塗布する「基材横回転方式」、もしくは、基材を立てて液面を下げる「液面引下げ方式」の二種類で塗り分けることが可能である。それぞれの塗布方式の特徴を比較したところ、装置コストとプロセス時間、安全性の観点で基材横回転方

式がより優れていることがわかった。さらに量産性の観点において重要となるプロセス時間の比較では基材横回転方式が短くなり、液面引下げ方式と比べプロセス時間の半減が期待できたため「基材横回転方式」を採用し、試作装置の導入を行い最終的に海外実証試験用の20本の試作を実施した。その結果、全ての試作品で目標の96%以上の透過率が得られた。又、同時に試作した試験片を海外研究機関(DLR)にて、耐磨耗試験及び実際の使用環境を想定したサンドストーム試験を実施した。その結果、対磨耗試験で外側の膜は内側(他社品相当と予想)に比べ2倍以上の耐久性が得られ、サンドストーム試験の結果より中東北アフリカでの暴露試験の5年相当の寿命が得られることが分かり、通常2年程度といわれる膜の2倍以上の寿命となる予測が得られた。

### 3-6-2. プロセス技術

集熱管の試作を実施するためにそのプロセス技術開発を行い試作装置を導入した。反射防止膜の成膜装置の他、光学選択膜を高速で安定的にスパッタリングにより成膜するための電極を主とする高速成膜制御装置及び安定化成膜制御装置を導入することにより開発した光学選択膜を高速、かつ安定的に成膜することができ実証試験に用いる集熱管の試作に貢献させることができた。又、集熱管組立て後の真空2重構造を形成するための真空封止プロセスにおいては、吸尿管に電流を流しジュール熱で直接加熱し残存ガス排出する直接加熱方式を用いた試作設備を導入しプロセス時間の短縮を図った。その他、光学選択膜及び反射防止膜の品質チェックを長尺管の状態で行える光学検査装置やテストピースでの光学選択膜の評価を加速する小型成膜装置、信頼性試験装置等を導入し開発を加速することができた。

### 3-6-3. 550℃試作・実証評価

#### 1) 試作

集熱管の構造設計では、400℃仕様、650℃仕様の設計、試作を実施しその経験に基づき最終年度の実証評価に向けた550℃仕様の集熱管を設計、試作した。端部のベローズやフランジの最適設計を実施し先行他社のカタログ資料をベンチマークとしてアクティブエリア率では同等以上の96% (他社95.4%) を得ることができた。ベローズ単体の評価、及び最終年度の集熱管への実装状態での耐久テストも実施し、25年のプラント寿命での伸縮回数約1万回に対し2倍以上の耐久性を確認することができた。その他、550℃仕様集熱管の各試作プロセス条件の最適化、装置の改良を実施し、20本の海外実証用集熱管の試作を実施、完了した。

#### 2) 実証評価(国内)

集熱管の性能を評価する上で重要な2つの物性値は「放熱量」と「集熱効率」である。放熱量評価について、本開発項目で目指す650℃対応集熱管の評価を可能とするために集熱管内部に導入する加熱ヒータの高温化を実施し700℃以上の加熱に対応できるシステムを新たに構築した。一方、集熱効率評価については、人工ソーラー光源とオイル循環系による評価システムを適用し、上記の放熱量を考慮することでその高温領域までの集熱効率を導出できる評価プロセスを構築した。550℃対応集熱管の性能実証評価に先立ち、試作後の集熱管全数について放熱量を評価・検証を事前に実施し、また

海外での評価後に国内に戻った集熱管の性能安定性も検証できた。また、人工ソーラー光源とオイル循環系による集熱効率評価についても、2016年度に開発した600℃対応集熱管の集熱効率(400~600℃平均75.6%)を明らかとするとともに、2018年度までに光学選択膜と反射防止膜の性能向上によって集熱性能を高めた550℃集熱管(300~550℃平均84.3%)にてより高い変換効率が得られることを実証できた。

### 3) 実証評価(海外)

先に上記の如く試作した集熱管の性能を実際の太陽光を用いて評価すべく世界各国の研究機関を中心に調査し、ENEA(イタリア)の所有する硝酸系溶融塩を熱媒体とし550℃の熱を供給する屋外試験プラントにて試験をすることができた。平成29年7~9月にかけて、太陽光集光時の各温度での効率、放熱量のデータ採取を日射量(DNI)と熱媒の温度上昇他から実施し、その結果を経済性評価のための計算パラメーターとして用いた。その他上記でも示したテストピースによる反射防止膜の耐久性評価やベローズの高温での伸縮耐久性試験、及び屋内での放熱量の測定も実施した。屋内での放熱量評価に関しては国内(JFCC)での評価結果と合わせて検証し他社カタログ値に対して平均で15~20%以上を低減できる結果をえることができた。

### 4) コスト試算

上記の実証試験用に試作した550℃仕様集熱管において、他社と仕様の大きく異なる光学選択膜の工程に関して層数の増加による設備コスト分を10万本/年の生産を前提に集熱管1本あたりのコストに換算すると約1%のコストUPとなった。

この結果を千代田化工建設の実施する商用プラントでの経済性評価にフィードバックした。

## 3-7. 今後の課題

~650℃という高温の太陽熱集熱システムに対応できる高効率の集熱管の技術を開発し、550℃でのプラント実証によりその性能を広く世界に示すことができた。現時点での集光型太陽熱のプラントは400℃が主流であるが、今後その高効率、低コスト化に向けて高温化への期待は益々大きくなると考えられる。よって本研究にて得られた高温高効率の集熱管の技術は今後欠かせないものになると信じ、当面は開発した技術に関心を示す企業等との協力体制を構築することを含め、本技術による事業展開を模索して行く。

## 4. 外部発表実績

### (1) 論文発表

<査読付き> なし

<査読無し(総説等含む)> 1件

・「水素製造, 輸送, 貯蔵技術」(専門技術書籍, 平成31年4月出版 株式会社技術情報協会)

### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 国内1件

・2018年12月6日 集光型太陽熱技術研究会 「太陽熱集熱管の試作・評価」

<口頭発表> なし

<ポスター発表> 国内1件、海外1件

- ① 2018年10月2日 SolarPACES2018 Morocco (IEA)
- ② 2019年1月28日 JFCA テクノフェスタ(日本ファインセラミックス協会)  
 <展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内1件  
 ・2018年6月 国際再生可能エネルギー展示会(パンフレット、説明)
- (3) プレス発表 なし  
 ・マスメディア等取材による公表
- ① 日本経済新聞 2015年12月28日「太陽光を効率よく熱に 豊田自動織機織機アンモニアや水素製造」
- ② 化学工業日報 2018年6月25日「豊田自動織機など 高効率の太陽光集熱管 CO2 フリー水素への道」

## 5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願日	出願人
1	特願2014-178834	太陽熱集熱装置及びその製造方法	H26. 9. 3	豊田自動織機
2	特願2014-175783	太陽熱集熱管用管部材	H26. 8. 29	豊田自動織機
3	特願2014-175437	太陽熱集熱管用管部材	H26. 8. 29	豊田自動織機
4	特願2014-180230	太陽熱集熱管用管部材	H26. 9. 4	豊田自動織機
5	特願2015-131154	太陽熱集熱管及び太陽熱発電装置	H27. 6. 30	豊田自動織機
6	特願2016-015519	太陽熱集熱管及びその製造方法	H28. 1. 29	豊田自動織機、JFCC
7	特願2016-015492	太陽熱集年間及びその製造方法	H28. 1. 29	豊田自動織機、JFCC
8	特願2016-015505	太陽熱集熱管	H28. 1. 29	豊田自動織機、JFCC
9	特願2016-217138	太陽熱集熱装置	H28. 11. 7	豊田自動織機
10	特願2016-217146	太陽熱集熱装置	H28. 11. 7	豊田自動織機
11	特願2017-073668	集熱管	H29. 4. 3	豊田自動織機
12	特願2017-092999	太陽熱集熱管の製造方法	H29. 5. 9	豊田自動織機
13	特願2018-150307	太陽熱集熱管	H30. 8. 9	豊田自動織機、JFCC

## 6. 参考文献

- 1) 山田興一・小宮山宏「太陽光発電工学」ISBN 4-8222-8148-5)
- 2) Edward D. Palik, “Handbook of Optical Constants of Solids”, Academic Press, Boston, 1985.
- 3) A. Antonaia et al., “Accelerated Aging Tests on ENEA-ASE Solar Coating for Receiver Tube Suitable to Operate Up to 550 ° C”, SolarPACES 2015.
- 4) 気象庁 HP 「過去の気象データ検索」より  
[http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec\\_no=&block\\_no=&year=2018&month=&day=&view=](http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=&block_no=&year=2018&month=&day=&view=)
- 5) キヤノンオプトン株式会社 HP 「蒸着材料」:  
<http://www.canon-optron.co.jp/evaporation/index.html>
- 6) 株式会社ネutron HP 「光学・窓材結晶」:  
<http://www.neutron.co.jp/index1.html>

7) 株式会社グリーンテック HP 「超高真空窓」:

<http://www.greentec.co.jp/business/mado/index3.html>

8) S.Florian Wiesingera et al., solar Energy 162 (2018) 217-228

9) 日本工業規格 JIS B 2352:2013 附属書 JB

10) 相原利雄 著 「伝熱工学」 2011年10月20日 第9版 裳華房