

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/007218 A1

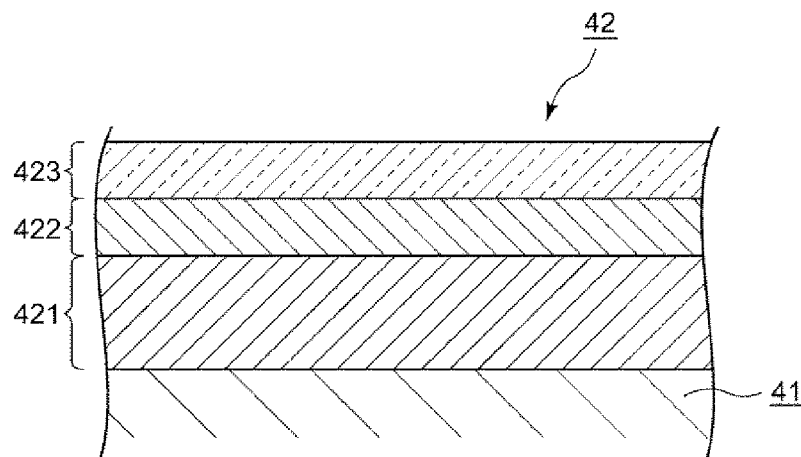
- (51) 国際特許分類:
F24J 2/48 (2006.01) *F24J 2/24* (2006.01)
F03G 6/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068056
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-149859 2012 年 7 月 3 日(03.07.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 奈緒子 (OKADA, Natsuko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 光井 彰 (MITSUI, Akira); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 青峰 信孝 (AOMINE, Nobutaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SELECTIVE LIGHT ABSORPTION FILM, HEAT COLLECTION TUBE AND SOLAR THERMAL POWER GENERATION SYSTEM

(54) 発明の名称: 光選択吸収膜、集熱管および太陽熱発電装置



(57) Abstract: Provided is a selective light absorption film which exhibits wavelength selectivity, namely, high solar energy absorptance (α) at 300 to 2500nm according to ISO 9050-2003 and low emissivity (ϵ) at a working temperature of 450°C or lower and which has a simple film constitution and ensures high productivity. A selective light absorption film formed on a substrate, characterized in that: the film comprises an infrared reflection layer, a sunlight-absorbing layer, and an anti-reflection layer in this order from the substrate side; and the absorbing layer is made of a metal nitride which contains at least one metal element selected from the group consisting of Cr, Fe and Ni, silicon and nitrogen in a total amount of 70at% or more.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/007218 A1



ISO 9050-2003に準じた300～2500 nmの日射エネルギー吸収率 α が高く、使用温度である450℃以下での放射率 ε が低くなる波長選択性を有し、膜構成が簡単で生産性の高い光選択吸収膜の提供。 基材上に形成される光選択吸収膜であって、前記基材側から順に赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層をこの順番に有し、前記吸収層が、Cr、FeおよびNiからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素、ケイ素および窒素を70原子%以上で含有する金属窒化物からなることを特徴とする光選択吸収膜。

明 細 書

発明の名称：光選択吸収膜、集熱管および太陽熱発電装置

技術分野

[0001] 本発明は、光選択吸収膜、集熱管および太陽熱発電装置に係り、特に太陽熱発電装置用の集熱管の表面に好適に形成される光選択吸収膜、該光選択吸収膜を有する集熱管および太陽熱発電装置に関する。

背景技術

[0002] 太陽熱発電は、例えば、鏡等の太陽光反射板により太陽光を集光して熱を発生させ、この熱によりオイル等の熱媒体を加熱し、この熱を蒸気に変換し、蒸気タービンを回転させて発電を行う発電方式である。発電の原理は伝統的な火力発電と基本的に同様であるが、熱の発生に燃料の燃焼ではなく、太陽熱を利用する点で環境に優しい発電方式である。

[0003] 太陽熱発電には、パラボリックトラフ式、リニアフレネル式、ディッシュ式、タワー式等の方式がある。例えば、パラボリックトラフ式は、太陽光反射板となる兩楕形状の曲面鏡と、この曲面鏡の焦点付近に沿って設置されたパイプ状の集熱管とを有し、太陽光を曲面鏡によって集熱管に集光し、この集熱管内を流れるオイル等の熱媒体を加熱し、これにより発電する発電方式である。タワー式太陽熱発電と比較すると、太陽光反射板の配置が容易なことから大規模な施設の建設が容易である点で優れる。

[0004] 集熱管には、太陽熱で熱媒体を効率よく加熱し、また加熱された熱媒体の熱損失防止を目的として、光選択吸収膜が設けられる。そのため、光選択吸収膜は、日射エネルギーを効率よく吸収し、かつ、集熱管から外部への熱放射を低減する特性が求められている。

[0005] 従来、前記光選択吸収膜として、 $TiSi$ 層、 TiO_2 層および SiO_2 層を有するものが提案されていた（特許文献1参照）。しかし、このような光選択吸収膜では層数が多くなりやすく、構成が複雑となり、また各層の厚さを精密に制御する必要があり、大量生産に適していなかった。

[0006] また、特許文献2には、光選択吸収膜として、誘電体層と、クロム、窒化クロムおよび酸窒化クロムからなる群より選択された1種以上のクロム系層とを有するものが提案されている。しかし、このような光選択吸収膜は主として太陽熱温水器に用いられるものであり、太陽熱発電における集熱管の作動温度である400℃付近に相当する波長4～5 μm の波長域の放射率は必ずしも低くない。すなわち、上記波長域の反射率は必ずしも十分に高くなく、太陽熱発電の集熱管に適用した場合、集熱管から外部への熱放射が高くなるおそれがある。

[0007] 特許文献3には、光選択吸収膜として、MoとSiO₂のサーメット層を有するものが提案されている。しかし、サーメット層は、金属相と酸化物などのセラミックス相が共存した層であり、スパッタリング法のような、一旦原子状に分解した材料を再形成して薄膜を製造するような方法では、金属相と酸化物が共存する状態を安定的に形成することは容易でなく、サーメット層の形成には、高周波(RF)スパッタリング法や反応性共スパッタリング法(リアクティブ・コスパッタリング法)などを用いる必要があるが、これらの成膜方法は、生産性が低いといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2009／51595号

特許文献2：日本特開2006－214654号公報

特許文献3：国際公開第2002／103257号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、ISO9050－2003に準じた300～2500nmの日射エネルギー吸収率 α が高く、使用温度である450℃以下での放射率 ε が低くなる波長選択性を有し、膜構成が簡単で生産性の高い光選択吸収膜の提供を目的とする。また、

本発明は、このような光選択吸収膜を有する集熱管および太陽熱発電装置の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の光選択吸収膜は、基材上に形成される光選択吸収膜であって、前記基材側から順に赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層をこの順番に有し、前記吸収層が、C r、F eおよびN iからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素、ケイ素および窒素を含有する金属窒化物からなり、前記金属窒化物における前記特定の金属元素、ケイ素および窒素の合計の含有量が70原子%以上であることを特徴とする。

[0011] 本発明の集熱管は、外面に光選択吸収膜を有する集熱管本体と、前記集熱管本体の外側を囲むようにして設けられたガラス管とを有する集熱管であって、上記した本発明の光選択吸収膜が本発明の光選択吸収膜であることを特徴とする。

[0012] 本発明の太陽熱発電装置は、集熱管と、前記集熱管に太陽光を集光する集光手段とを有する集熱器を備える太陽熱発電装置であって、前記集熱管が上記した本発明の集熱管であることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によると、300～2500nmの波長域において高い日射エネルギー吸収率 α と、450℃以下において低い放射率 ε とを同時に達成し、さらに耐熱性の良好な光選択吸収膜を提供できる。また、膜構成が簡単であり、生産性に優れる。さらに、本発明の集熱管および太陽熱発電装置は、このような光選択吸収膜を有するため太陽熱発電の発電効率を向上できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]パラボリックトラフ型集熱器の一例を示す外観図。

[図2]図1に示す集熱器の集熱管の一例を示す平面図。

[図3]図2に示す集熱管の断面図。

[図4]リニアフレネル型集熱器の一例を示す外観図。

[図5]図4に示す集熱器のレシーバーの一例を示す断面図。

[図6]本発明による光選択吸収膜の一例の概略的な断面図。

[図7]例6の光選択吸収膜を真空中550℃、600時間保持した後の分光反射率。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本明細書において、元素記号（例えば、「Cr」）は元素を示し、特に言及しない限り、その元素単体の物質（例えば、金属）を示すものではない。

[0016] （光選択吸収膜）

本発明の光選択吸収膜は、基材側から順に、赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層を有する。なお、上記3つの層をこの順で有する限り、各層の間、赤外線反射層と基材との間および反射防止層の上側に他の層を有してもよい。生産性向上の観点から、光選択吸収膜は、赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層からなることが好ましい。なお、以下「太陽光の吸収層」を単に「吸収層」ともいう。

[0017] 前記赤外線反射層は、熱媒体から放射される赤外スペクトル域の光を反射する役割を有する。これにより、光選択吸収膜が、低放射特性を示す。

前記吸収層は、太陽光スペクトル域の光を吸収する役割を有する。本発明において、吸収層は、Cr、FeおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素、SiおよびNを主成分とする金属窒化物からなる。

前記反射防止層は、太陽光スペクトル域の光の反射を抑制する役割を有する。これにより、前記吸収層への太陽光の入射を高められる。

[0018] 図6に、光選択吸収膜の一実施形態の断面図として、基材、赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層からなる光選択吸収膜を示す。光選択吸収膜42は、集熱管本体41から順に赤外線反射層421、吸収層422、反射防止層423の順で有し、300～2500nmの波長域において高い日射エネルギー吸収率 α と、450℃以下において低い放射率 ε を両立できる。したがって、太陽熱発電の集熱管として、この光選択吸収膜を有する集熱管を使用すると、太陽熱発電装置の発電効率を効果的に向上できる。

[0019] 本明細書において、日射エネルギー吸収率 α とは、ISO 9050-2003に準じ、300～2500 nmの分光絶対反射率および透過率の測定値に、標準太陽日射のスペクトル分布を示す重係数を乗じて加重平均して算出した日射エネルギー反射率および日射エネルギー透過率を100%から引いた値で定義され、 α は下記式(1)で表される。

$$\alpha(\%) = 100(\%) - (\text{日射エネルギー反射率、単位：}\%) - (\text{日射エネルギー透過率、単位：}\%) \cdots (1)$$

また、放射率 ε とは、ある温度の物体が熱放射を発するとき、その物体と同じ温度の黒体放射との比である。本明細書において ε は、太陽熱発電の使用温度である450℃以下における前記比の値をいい、2～22 μm の波長域で測定した値をいう。

[0020] 本発明の光選択吸収膜42は300～2500 nmの波長域の平均反射率を10%未満、より好ましくは、5%未満とできる。また、2～22 μm の波長域の平均反射率を80%以上とできる。より好ましくは、90%以上とできる。さらに、このような光選択吸収膜42は、日射エネルギー吸収率 α を90%以上、より好ましくは、 α を95%以上とできる。放射率 ε を20%未満、より好ましくは、 ε を10%未満とできる。

[0021] また、以下で説明するとおり、本発明の光選択吸収膜は、各層の構成材料が単純なことから、例えばサーメット層を有するものや層数が多い構成のものに比べて容易かつ安定的に形成できる。

[0022] (吸収層)

吸収層422は、可視域および近赤外域の光を吸収し、かつ、赤外域の光を反射もしくは透過し、光選択吸収膜の波長選択性を向上させる機能を有する。吸収層422は、Cr、FeおよびNiからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素、SiおよびNを含有する金属窒化物からなる。吸収層422は、前記機能を発揮する限り、単層でも、複層でもよい。

前記金属窒化物における前記特定の金属元素、ケイ素および窒素の合計の含有量は70原子%以上である。すなわち、他の元素の含有を30原子%以

下で許容する。吸収層の吸収率を高める観点から吸収層全体に対する上記含有量は、90原子%以上が好ましく、他の元素の含有を10原子%以下で許容する。前記他の元素としては、酸素（O）などが挙げられる。

[0023] なお、本明細書において、前記成分の原子組成百分率（原子%）は、X線光電子分光法（XPS）により測定したピーク面積を各元素の感度因子で割った値（各元素の原子数に相当する）から算出する。また、各元素の含有量の原子比も、同様にXPSにより測定して算出する。

[0024] 前記金属窒化物の化学組成は、Cr、FeおよびNiの含量（Cr+Fe+Ni）に対するSiの含有量が、原子比で表して、下記式（2）の関係を満たすことが好ましい。

$$0.7 \leq \text{Si} / (\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni}) \leq 2. \dots (2)$$

300～2500nmの波長域の吸収効率を高める観点から、式（2）の下限は、0.9がより好ましく、1.1がさらに好ましい。また、同様に吸収特性向上の観点から、式（2）の上限は1.8がより好ましく、1.5がさらに好ましい。

[0025] 同様に、Cr、FeおよびNiの含量に対するNの含有量は、原子比で表して、下記式（3）の関係を満たすことが好ましい。

$$0.9 \leq \text{N} / (\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni}) \leq 2.2 \dots (3)$$

300～2500nmの波長域の吸収効率を高める観点から、式（3）の下限は、1.1がより好ましく、1.3がさらに好ましい。また、同様に吸収特性向上の観点から、式（3）の上限は2.0がより好ましく、1.7がさらに好ましい。

[0026] 金属窒化物における金属元素は、吸収層の吸収率を高め、また耐熱性向上の観点から、FeとNiの少なくともいずれかの元素からなることが好ましい。そして、FeとNiの両方の元素からなることがより好ましい。

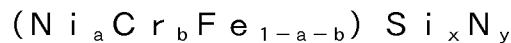
[0027] 金属窒化物は、化学組成で、 $M^1\text{Si}_x\text{N}_y$ （ M^1 はCr、FeおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属）で表されることが好ましい。吸収層は、不可避免の不純物を除いて、 $M^1\text{Si}_x\text{N}_y$ からなることがより好まし

い。

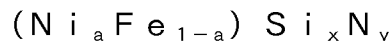
上記化学組成式において、 x は M^1 の1原子に対する Si の相対的な原子数を、 y は M^1 の1原子に対する N の相対的な原子数を表す。 x 、 y はいずれも0ではなく、前記のように、 x は0.7～2であることが好ましく、 y は0.9～2.2であることが好ましい。

M^1 は Fe および Ni の少なくともいずれかであることが好ましく、 M^1 は Fe および Ni の両方の含有がより好ましい。

また、上記化学組成式において、 M^1 の1原子における上記各金属原子の相対的な原子数として Ni を a ($0 \leq a \leq 1$)、 Cr を b ($0 \leq b \leq 1$)とすると(ただし、 $0 \leq a + b \leq 1$)、 Fe は $1 - a - b$ であることより、上記化学組成式は下記のように表すことができる。



また、後述の b が0の場合は下記式で表すことができる。



[0028] 金属窒化物は、結晶質であっても非結晶質であっても構わない。ただし、前記金属・シリコン窒化物は、原子組成百分率で、 M^1 を15～35%、 Si を25～45%、 N を20～60%含有することが好ましい。 M^1 が、 Fe および Ni の両方の場合、 Fe の含有量は、金属窒化物全体に対して、15～30原子%がさらに好ましく、20～25原子%が特に好ましい。

[0029] 吸収層422の物理的な層の厚さ(以下、層厚ともいう)は、30～150nmが好ましい。吸収層422の層厚が上記範囲内にあると、吸収層422による波長選択性を効果的に向上できる。吸収層422の層厚は、50～120nmであることがより好ましく、80～110nmがより好ましい。なお、本明細書において層厚は、各層の成膜速度と成膜時間から下記式(4)で算出した値をいう。

$$(\text{物理的な層の厚さ}) = (\text{成膜速度}) \times (\text{成膜時間}) \cdots \cdots (4)$$

各層の成膜速度は、各層を単独で成膜した単膜の層厚を、プロファイロメーター(接触式段差計)を用いて測定し、それを成膜時間で除して求めた。

ただし、前記層厚は、既に成膜されたものであって、上式（４）で層厚を算出できない場合には、膜の断面観察から算出したもので代用してもよい。

[0030] （吸収補助層）

本発明の光選択吸収膜は、吸収層と類似する波長選択特性を有し、かつ吸収層と異なる材料からなる層（以下、吸収補助層という）を有してもよい。前記吸収補助層は、吸収層に接することが好ましく、吸収層と赤外線反射層との間にあることがより好ましい。吸収補助層の300～2500nmの波長域の吸収効率は、通常吸収層に比べて低い。しかし、吸収層に隣接して吸収補助層を有すると、光選択吸収膜全体としては、吸収効率を高めることができる。

[0031] 前記吸収補助層は、吸収層と同様の波長選択性を有する金属シリサイドからなることが好ましい。この金属シリサイドは、非金属元素を含んでもよいが、窒素原子を含む場合は前記吸収層の金属窒化物よりも窒素の含有量が少なく、実質的に窒素原子を含まないことが好ましい。また、後述の赤外線反射層の材料とも異なる物質である。吸収補助層は、FeとSiを含有し、窒素を含有しない金属シリサイドからなることが好ましい。金属シリサイドに含有されるFe以外の金属としては、Cr、Niが挙げられる。金属シリサイドは、CrもしくはNiの少なくとも1種、FeおよびSiを含有することが好ましい。これらの元素（Cr、Ni、FeおよびSi）の合計の含有量は、金属シリサイド中で70原子%以上が好ましく、90原子%以上がより好ましい。また、その化学組成は、Cr、FeおよびNiの含量に対するSiの含有量が、原子比で表して、下記式（５）の関係を下記の関係を満たすことが好ましい。

$$0.5 \leq \text{Si} / (\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni}) \leq 1.5 \cdots (5)$$

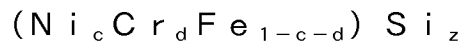
吸収補助層の波長選択性向上の観点から、式（５）の下限値は、0.7がより好ましく、0.9がさらに好ましい。一方、式（５）の上限は、1.3がより好ましく、1.1がさらに好ましい。

[0032] 前記吸収補助層の金属元素は、吸収層の吸収率を高め、また耐熱性向上の

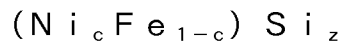
観点から、FeとNiの両方の元素の含有がより好ましい。

[0033] 前記吸収補助層は、化学組成で、 M^1Si_z (M^1 は、CrもしくはNiの少なくとも1種とFe) で表される化合物の含有量は70原子%以上であり、好ましくは90原子%以上である。吸収補助層は、不可避免の不純物を除いて、前記化合物からなることがより好ましい。上記化学組成式において、 z は M^1 の1原子に対するSiの相対的な原子数を表す。前記のように、 z は0.5～1.5であることが好ましい。

また、上記化学組成式において、 M^1 の1原子における上記各金属原子の相対的な原子数としてNiを c ($0 \leq c < 1$)、Crを d ($0 \leq d < 1$) とすると (ただし、 $0 < c + d < 1$)、Feは $1 - c - d$ であることより、上記化学組成式は下記のように表すことができる。



また、 d が0の場合は下記式で表すことができる。



[0034] また、前記補助吸収層は、吸収補助層の吸収率を高め、耐熱性向上の観点から、 M^2Si_x (M^2 はFeおよびNi) の化学組成で表される化合物を含むことが好ましい。この場合、Feの含有量は、前記吸収補助層の化合物全体に対して、15～30原子%がさらに好ましく、20～25原子%が特に好ましい。

[0035] 吸収補助層の物理的な層の厚さは、1～50nmが好ましい。吸収補助層の層厚が上記範囲内にあると、吸収補助層の波長選択特性を効果的に向上できる。さらに吸収補助層の層厚は、3～40nmであることがより好ましく、5～30nmがより好ましい。

[0036] (赤外線反射層)

赤外線反射層421は、太陽光の可視域および近赤外域の光を吸収し、かつ熱媒体から放射される赤外域の光を反射する。これにより、光選択吸収膜の放射率を低くできる。赤外線反射層421は、前記機能を発揮する限り、単層でも、複層でもよい。

[0037] 前記赤外線反射層 4 2 1 は、前記働きをするものであればその組成は必ずしも限定されない。赤外線反射層は、下記金属元素群より選択される 1 種以上からなることが好ましい。すなわち、A g、A l、A u、C u、C r、H f、L a、M o、N i、P d、P t、R h、S i、T a、T i、Z r および W からなる群（以下、第一の元素群という）より選択される元素の 1 種以上からなることが好ましい。なお、上記のように第一の元素群には F e は含まれない。

赤外線反射層の材料は、第一の元素群の金属元素から選ばれる金属単体であるか、または第一の元素群の金属元素から選ばれる 2 種以上からなる金属間化合物、合金、固溶体などであることが好ましい。特に、金属単体や金属間化合物であることが好ましい。ただし、不可避免的不純物の混入は許容する。

[0038] 赤外線反射層は、赤外域の光を反射し、光選択吸収膜の放射率を低くするため、M o 単体またはニッケルシリサイドがより好ましい。赤外域の光の反射を高める観点から、ニッケルシリサイドがさらに好ましい。

[0039] ニッケルシリサイドは、N i に対する S i の含有量が原子比で表して下記式（6）以下の関係を満たすことが好ましい。

$$0.7 \leq S i / N i \leq 1.5 \cdots (6)$$

赤外線反射層の前記光選択性向上の観点から、S i / N i の下限は 0.9 が、また上限は 1.3 がより好ましい。

[0040] 赤外線反射層 4 2 1 が複層の場合、例えば、前記した M o 単体およびニッケルシリサイドのいずれかからなる層（以下、第一の層という）と、A g 単体または A g を含む合金を主成分とする層（以下、第二の層という）を有する組合せが挙げられる。前記第一の層は、上記したニッケルシリサイドからなる層が好ましい。そして、第二の層は、A g 単体からなる層が好ましい。

[0041] 前記第二の層は第一の層と吸収層の間にあることがより好ましい。

[0042] 赤外線反射層 4 2 1 全体の物理的な層の厚さは 50 ~ 1000 nm が好ましい。赤外線反射層が複層の場合には、各層の層厚は、互いに同一であって

も、異なってもよい。赤外線反射層421全体の層厚が上記範囲内にあると、十分な波長選択性が得られる。また、熱管本体41に最初に積層される赤外線反射層421の層厚は150～700nmがより好ましく、200～600nmがより好ましい。

[0043] (下地層)

赤外線反射層421と基材との間には、耐熱性を向上させる観点から、図6に示さない下地層を設けてもよい。これにより、光学特性に影響を与えずに光選択吸収膜の耐熱性を向上できる。

[0044] 前記下地層は、例えば、Al、Ce、Hf、In、La、Nb、Sb、Si、Sn、Ta、Ti、ZnおよびZrからなる群（以下、第二の元素群という）より選ばれる元素の酸化物、またはこれらの元素から選ばれる1種以上の元素を含む複合酸化物からなるものが好ましい。このようなものとしては、例えば、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 HfO_2 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 等が挙げられる。

[0045] なかでも、SiまたはGeの酸化物、もしくはSiおよびGeから選ばれる1種以上の元素を含む複合酸化物が好ましい。そして、酸化ケイ素（化学式 SiO_w で、wは2以下で表される）またはSiを含む複合酸化物がより好ましく、Siの酸化物がさらに好ましい。

[0046] 下地層全体の物理的な層の厚さは、耐熱性向上の観点から100～500nmが好ましい。なお、下地層が複数ある場合、下地層の層厚は、互いに同一であっても、異なってもよいが、全体として上記範囲内にあることが好ましい。そして下地層の層厚は、150～400nmがより好ましく、200～350nmがさらに好ましい。

[0047] (反射防止層)

反射防止層423は、可視域および近赤外域の光の反射を防止する。この層により、光選択吸収膜の吸収率を高くできる。反射防止層423は、耐熱性と化学的安定性に優れ、また低屈折率物質として光学干渉により可視域お

よび近赤外線で良好な反射防止機能が得られるものであれば特に制限されない。

[0048] 反射防止層 4 2 3 は、光選択吸収膜の吸収率を高める観点から、波長 5 5 0 n m における屈折率が 1. 9 以下かつ物質による光の吸収を表す消衰係数が 0. 0 1 以下の層であることが、好ましい。

[0049] 反射防止層 4 2 3 は、上記光学特性を有する誘電材料からなるものであることが好ましい。反射防止層の誘電材料としては、前記第二の元素群より選択される元素の酸化物、酸窒化物および窒化物、または前記第二の元素群より選択される 1 種以上の元素を含む複合酸化物、複合酸窒化物および複合窒化物、から選択されるものが好ましい。

[0050] なかでも、酸化ケイ素（化学式 SiO_t で、 t は 2 以下で表される）もしくは Al の酸化物（化学式 Al_2O_3 で表される）、または Si および Al より選択される 1 種以上の元素を含む複合酸化物が好ましい。酸化ケイ素または Si を含む複合酸化物がより好ましく、酸化ケイ素がさらに好ましい。酸化ケイ素は、耐熱性と化学的安定性に優れ、また低屈折率物質として光学干渉により可視域で良好な反射防止機能が得られる。

[0051] 反射防止層 4 2 3 の物理的な層の厚さは、上記機能を効果的に得る観点から、4 0 ~ 1 5 0 n m が好ましい。反射防止層 4 2 3 の層厚は、5 0 ~ 1 3 0 n m がより好ましく、6 0 ~ 1 1 0 n m がさらに好ましい。

[0052] （本発明による光選択吸収膜 4 2 の製造方法について）

このような光選択吸収膜 4 2 は、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法等の乾式法により好適に形成できる。これらのなかでも、膜厚分布の偏差が小さく、生産性向上の観点からスパッタリング法が好ましい。

[0053] スパッタリング法としては、交流（AC）または直流（DC）スパッタリング法を使用できる。DC スパッタリング法はパルス DC スパッタリング法を含む。AC スパッタリング法またはパルス DC スパッタリング法は、異常放電の防止の点で有効である。また、緻密な膜を形成できる点で、AC または DC 反応性スパッタリング法が有効である。

[0054] 以下、本発明の光選択吸収膜 4 2 の製造方法の一例として、基材としてステンレススチールを使用し、スパッタリング法により本発明の光選択吸収膜 4 2 を製造する方法について説明する。

[0055] まず、基材であるステンレススチール上にスパッタリング法により赤外線反射層を形成する。赤外線反射層の形成に使用するターゲットとしては、例えば、第一の元素群からなる金属単体または、第一の元素群より選択される 1 種以上の元素を含む化合物からなるターゲットが使用される。これらのなかでも、形成される金属層の耐熱性、化学的安定性および基材となる集熱管本体 4 1 との密着性等の観点から、ニッケルシリサイドターゲット、またはモリブデン (Mo) ターゲットがより好ましい。そして、スパッタリングは、例えばアルゴンガス雰囲気中で行うことで層を形成する。

[0056] 次に、赤外線反射層 4 2 1 の上に、吸収層 4 2 2 をスパッタリング法で形成する。吸収層の形成には、Cr、Fe および Ni からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素とケイ素を有するターゲットを使用する。そして、例えばアルゴンガスおよび窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングを行うことで層を形成する。吸収層 4 2 2 は、Ni、Fe、Si および N を含むことが前述のように好ましい。吸収層の形成には、Si、Ni および Fe からなる合金または金属間化合物からなるターゲットを使用して、窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングを行うことにより層を形成できる。

[0057] また、ターゲットには、2 種または 3 種のターゲットを、窒素ガスを含む雰囲気中で共スパッタリング (co-sputtering) して吸収層を形成することも可能である。例えば、3 種のターゲットを用いる場合には、Si ターゲット、Ni ターゲットおよび Fe ターゲットの 3 種のターゲットを用いる。また、2 種のターゲットを用いる場合には、Si ターゲットと Ni-Fe 合金ターゲット、Ni ターゲットと Fe-Si 合金もしくは Fe-Si 金属間化合物のターゲットとの組合せ、または Fe ターゲットと Ni-Si 合金もしくは Ni-Si 金属間化合物ターゲットとの組合せなどを用いる。ここに記載の一方ターゲットは、他方のターゲット上に乗せるタイプの

チップでもよいし、別々の電源に直結した複数の独立したターゲットであってもよい。

[0058] 次に、吸収層 4 2 2 の上に、反射防止層 4 2 3 を形成する。反射防止層の形成には、金属 Si ターゲットを用いて、例えばアルゴンガスおよび酸素ガスを含む酸化性雰囲気中でスパッタリングを行うことにより層を形成する。

[0059] 次に、得られた光選択吸収膜 4 2 を真空焼成炉に設置し、真空槽内を例えば 8 Pa まで排気し、炉内温度 450℃まで昇温して 30 分保持後、100℃まで下温した後に真空焼成炉より取り出す。真空中で加熱することにより、膜の結晶化が促進され日射エネルギー吸収率 α が高く、かつ 450℃以下の放射率 ε が低い光選択吸収膜を得る。

[0060] (基材について)

基材は、ステンレススチールを代表例とする金属やガラスなどを使用できる。ステンレススチール以外の金属としては、Cu、Mo、Ni またはこれらの一つを含む合金が挙げられる。太陽熱集熱管の用途では、ステンレススチールまたはガラスが好ましい。さらに、基材の強度や熱に対する信頼性の観点からステンレススチールがより好ましい。

なお、基材は赤外線反射層との密着性に応じて使い分けられる。例えば、赤外線反射層として、Mo を使用する場合ステンレススチールが好ましい。一方で、ニッケルシリサイドを使用する場合にはガラスが好ましい。

[0061] (集熱管)

図 2 は、パラボリックトラフ型集熱器 1 に用いられる集熱管 4 の一実施形態を示す平面図である。図 3 は、図 2 に示す集熱管 4 の A A 線断面図である。集熱管 4 は、内部に熱媒体が流動されるステンレススチール管等からなる集熱管本体 4 1 を有し、その外面に光選択吸収膜 4 2 が設けられる。集熱管本体 4 1 の外側には、集熱管本体 4 1 を覆うように所定の間隔を設けてガラス管 4 3 が設けられる。集熱管本体 4 1 とガラス管 4 3 とは、これらの間が真空状態となるように両端部が固定金具 4 4 によって固定される。

[0062] 本発明の集熱管は、集熱管本体 4 1 の外面に設けられている光選択吸収膜

4 2 が、上記した本発明の光選択吸収膜であることを特徴とする。

[0063] (太陽熱発電の集熱器)

図 1 は、太陽熱発電装置における集熱器の一実施形態としてのパラボリックトラフ型集熱器の外観図である。

[0064] パラボリックトラフ型集熱器 1 は、集光手段としての放物面反射鏡であるパラボリック反射鏡 2 を有する。パラボリック反射鏡 2 は、反射鏡用支持体 3 によって支持される。パラボリック反射鏡 2 の焦点部分には、該焦点部分に沿って延びるように集熱管 4 が設けられる。集熱管 4 は、集熱管用支持体 5 によってパラボリック反射鏡 2 や反射鏡用支持体 3 に固定される。

[0065] このようなパラボリックトラフ型集熱器 1 では、パラボリック反射鏡 2 によって太陽光が集熱管 4 に集光され、この集光された太陽光によって集熱管 4 が加熱される。集熱管 4 の内部にはオイル等の熱媒体が流動しており、集熱管 4 の加熱によって内部の熱媒体が加熱される。図示しないが、パラボリックトラフ型集熱器 1 は蒸気タービンに接続されており、熱媒体の熱を利用して蒸気タービンを回転させることにより発電が行われる。

[0066] また、図 4 は、太陽熱発電装置における集熱器の他の実施形態としてのリニアフレネル型集熱器の外観図である。また、図 5 は、図 4 に示すリニアフレネル型集熱器のレシーバーを示す断面図である。

[0067] リニアフレネル型集熱器 6 は、例えば、集光手段としての複数の並列配置された板状の第 1 の反射鏡 7 を有し、これらの間に、これらと並列、かつこれらよりも高い位置にレシーバー 8 が配置される。レシーバー 8 は、例えば、レシーバー用支持体 9 によって固定される。レシーバー 8 は、集熱管 4 と、第 1 の反射鏡 7 の反射光を集熱管 4 に集光する集光手段としての第 2 の反射鏡 8 1、この第 2 の反射鏡 8 1 を収容するとともに第 1 の反射鏡 7 側が開口されたケース部 8 2 およびこのケース部 8 2 の開口部に配置されたガラス板 8 3 を有する。リニアフレネル型集熱器 6 の集熱管 4 は、例えば、内部に熱媒体が流動されるステンレススチール管等からなる集熱管本体 4 1 を有し、その外面に光選択吸収膜 4 2 が設けられる。

[0068] 以上、光選択吸収膜、集熱管および太陽熱発電装置の実施形態について説明したが、太陽熱発電装置としては、必ずしもパラボリックトラフ型集熱器やリニアフレネル型集熱器を用いるものに限定されず、上記した光選択吸収膜を適用するものであれば他の方式の太陽熱発電装置であってもよい。また、光選択吸収膜としては、太陽熱発電装置の集熱管に用いられるものが代表的なものとして挙げられるが、必ずしも太陽熱発電装置の集熱管に限定されず、同様の機能が要求される用途であれば、他の用途に使用されるものであっても構わない。

実施例

[0069] 本発明の具体的な態様を以下に説明するが、本発明はこれらに限定されない。例 1 ～ 6 は本発明の実施例であり、例 7 は比較例である。表 1 に例 1 ～ 7 の基材、膜構成および各層の物理的な層の厚さを示す。

[0070] (光選択吸収膜の製造)

例 1 ～ 7 の光選択吸収膜の製造方法を以下に示す。なお、製造方法の一態様であり、以下の方法に限定されるものではない。

[0071] (例 1)

基材として、縦 50 mm × 横 50 mm × 厚さ 2 mm のガラス基板を使用し、スパッタリング法により、ガラス基板上に積層構造を有する光選択吸収膜 42 を形成した。

[0072] スパッタ装置は、SPM503 (トッキ社製) を使用した。ターゲットとしては、以下の 3 種類のターゲット (ターゲット 1 ～ 3)、すべて 15.2 cm (6 インチ) φ のサイズを使用した。

(ターゲット 1) ニッケルシリサイドターゲット (原子比が、Ni : Si = 1 : 1)

(ターゲット 2) ニッケルシリサイドターゲット (原子比が、Ni : Si = 1 : 2) に鉄のチップ (縦 10 mm × 横 10 mm × 厚さ 1 mm) を 16 個乗せたターゲット

(ターゲット 3) 金属シリコンターゲット (ポロンドープの多結晶ターゲッ

ト)

[0073] まず、真空層内に清浄化したガラス基板を設置し、ターゲット1～3を、それぞれカソード上部でガラス基板に対向して設置した。そして、真空槽内を $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気し、以下の成膜を行った。

[0074] (ステップ1：赤外線反射層の形成)

ターゲット1を用いて、DCパルススパッタリング法により、ガラス基板上にニッケルシリサイド膜(NiSi膜)を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを $8.3 \times 10^{-4} \text{ L/s}$ で導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られたニッケルシリサイド膜の厚さは400nmであった。また、ニッケルシリサイドの原子比(Si/Ni)は1であった。

[0075] (ステップ2：吸収層の形成)

ターゲット2を用いて、DCパルススパッタリング法により、ニッケルシリサイド膜を有するガラス基板上に、Ni、FeおよびSiを含有する金属窒化膜($(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 膜)を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを $4.2 \times 10^{-4} \text{ L/s}$ 、窒素ガスを $4.2 \times 10^{-4} \text{ L/s}$ で導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られた金属窒化膜の厚さは90nmであった。

[0076] (ステップ3：反射防止層の形成)

ターゲット3を用いて、DCパルススパッタリング法により、ニッケル・鉄・シリコン窒化膜の上に、酸化ケイ素膜(SiO_2 膜)を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを $4.2 \times 10^{-4} \text{ L/s}$ 、酸素ガスを $4.2 \times 10^{-4} \text{ L/s}$ 導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られた酸化シリコン膜の厚さは90nmであった。

[0077] 以上の処理により、ガラス基板上に3つの層が積層されたサンプルが得られた。このサンプルを真空焼成炉に設置し、真空槽内を8Paまで排気し、炉内温度450℃まで昇温して30分保持後、100℃まで下温した後に真空焼成炉より取り出し、評価用基板を得た。

[0078] (例2)

例1と同様の方法により、例2に係る選択吸収膜のサンプルを作製した。例2では、基板として算術平均表面粗さ R_a が $0.2\mu\text{m}$ 程度となるように表面を磨いた縦 50mm ×横 50mm ×厚さ 1mm のステンレススチール（JIS規格 SUS304）基板を使用した。その他の条件は例1と同様である。

[0079] (例3)

例1と同様の方法により、例3に係る選択吸収膜のサンプルを作成した。例3では、ステップ1とステップ2の間に以下の処理を行った。

[0080] ターゲット2を用いて、DCパルススパッタリング法により、Ni、FeおよびSiを含有する金属シリサイド膜（ $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})\text{Si}_z$ 膜）を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを $8.3 \times 10^{-4}\text{L/s}$ で導入した。投入電力は 300W 、パルス周波数を 20kHz とした。得られた金属シリサイド膜の厚さは 25nm であった。

[0081] 以上の処理により、ガラス基板上に4つの層が積層された選択吸収膜サンプルが得られた。その他の条件は例1と同様である。

[0082] (例4)

例3と同様の方法により、例4に係る選択吸収膜のサンプルを作製した。例4では、例2と同様の基板を使用した。その他の条件は例3と同様である。

[0083] (例5)

例1と同様の方法により、例5に係る選択吸収膜のサンプルを作製した。例5では、ステップ1として、ニッケルシリサイドターゲットの代わりにモリブデンターゲットを用いて、DCパルススパッタリング法により、モリブデン膜（Mo膜）を成膜した。スパッタリングガスには、アルゴンガスを $8.3 \times 10^{-4}\text{L/s}$ で導入した。投入電力は 300W 、パルス周波数を 20kHz とした。得られたモリブデン膜の厚さは 400nm であった。その他の条件は例1と同様である。

[0084] (例6)

例5と同様の方法により、例6に係る選択吸収膜のサンプルを作製した。
例6では、例2と同様の基板を使用した。その他の条件は例5と同様である。
。

[0085] (例7)

真空層内に清浄化した縦50mm×横50mm×厚さ2mmのガラス基板を設置した。このガラス基板上にスパッタリング法により積層構造を有する、選択吸収膜を形成した。

[0086] 例7では、ターゲットとして以下の2種類のターゲット（ターゲット4、5）、ともに15.2cm（6インチ）φのサイズを使用した。

（ターゲット4）ニッケルチタンターゲット（原子比が、Ni：Ti=1：1）にニッケルのチップ（縦5mm×横5mm×厚さ1mm）を16個乗せたターゲット

（ターゲット5）金属シリコンターゲット（ボロンドープの多結晶ターゲット）

[0087] 真空層内に清浄化したガラス基板を設置し、ターゲット4および5を、それぞれカソード上部でガラス基板に対向して設置した。そして、真空槽内を 2×10^{-3} Paまで排気し、以下の成膜を行った。

[0088] (ステップ1：赤外線反射層の形成)

ターゲット4を用いて、DCパルススパッタリング法により、ガラス基板上にニッケルチタン膜（NiTi_x膜）を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを 8.3×10^{-4} L/sで導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られたニッケルチタン膜の厚さは50nmであった。

[0089] (ステップ2：吸収層の形成)

ターゲット1を用いて、DCパルススパッタリング法により、ニッケルチタン膜を有するガラス基板上に、ニッケルチタン窒化膜（NiTi_vN_w膜）を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを 4.2×10^{-4} L

／s、窒素ガスを 4.2×10^{-4} L／s導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られたニッケルチタン窒化膜の厚さは100nmであった。

[0090] (ステップ3：反射防止層の形成)

ターゲット5を用いて、DCパルススパッタリング法により、ニッケルチタン窒化膜の上に、酸化ケイ素膜を成膜した。スパッタリングガスとして、アルゴンガスを 4.2×10^{-4} L／s、酸素ガスを 4.2×10^{-4} L／sで導入した。投入電力は300W、パルス周波数を20kHzとした。得られた酸化シリコン膜の厚さは100nmであった。

[0091] 以上の処理により、ガラス基板上に2つの層が積層された選択吸収膜サンプルが得られた。このサンプルを真空焼成炉に設置し、真空槽内を8Paまで排気し、炉内温度450℃まで昇温して30分保持後、100℃まで下温した後に真空焼成炉より取り出して評価を行った。

[0092] (光選択吸収膜の分析)

例1～7のようにして作製した評価用基板について、吸収層、吸収補助層および赤外線反射層の化学組成をXPS分析装置（アルバック・ファイ社製、商品名：PHI5000）を使用してXPS法デプスプロファイル分析より分析した。また、日射エネルギー吸収率 α および放射率 ε を測定した。

[0093] 表2の化学組成は、例1～6の吸収層の原子組成百分率で表した化学組成である。また、表2において、原子比はCr、FeおよびNiの含量に対するSiの原子比（ $Si / (Cr + Fe + Ni)$ ）とCr、FeおよびNiの含量に対するNの原子比（ $N / (Cr + Fe + Ni)$ ）である。

[0094] 表3は、例3および4の吸収補助層の化学組成である。表3において原子比は、Ni、FeおよびCrの含量に対するSiの原子比（ $Si / (Cr + Fe + Ni)$ ）である。表4は例1～4の赤外線反射層の化学組成である。表4において原子比は、SiとNiとの原子比を表す。

[0095] 表5は、例1～7の日射エネルギー吸収率 α および放射率 ε である。吸収率 α は、100%から日射エネルギー反射率および日射エネルギー透過率を

引いた値である。日射エネルギー反射率および日射エネルギー透過率は、ISO 9050-2003に準じ、300～2500 nmの分光反射率および分光透過率の測定値に、日射の標準スペクトル分布を示す重係数を乗じて加重平均した値を算出した。分光反射率および分光透過率は、分光測定器（HITACHI社製、商品名：U4100）を用いて測定した。

[0096] 放射率 ε は、2～22 μm の波長域において、放射率測定器（ジャパンセンサー社製、商品名：TSS-5X）を使用して求めた。

[0097] また、例1～7の条件で作製した酸化シリコン（ SiO_2 ）膜は、波長550 nmにおける屈折率が1.472であり消衰係数が0.00であった。屈折率および消衰係数は、分光エリプソメーター（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン社製、商品名：M-2000DI）を使用して分析した。

[0098] 表1に評価用基板の使用基材と膜構成および層厚を示す。

[0099] [表1]

	基材と膜構成 上段：層組成 下段：層厚				
	基材	赤外線反射層	吸収補助層	吸収層	反射防止層
例1	ガラス	NiSi 400nm	なし	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例2	ステンレススチール	NiSi 400nm	なし	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例3	ガラス	NiSi 400nm	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-c})\text{Si}_z$ 25nm	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例4	ステンレススチール	NiSi 400nm	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-c})\text{Si}_z$ 25nm	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例5	ガラス	Mo 400nm	なし	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例6	ステンレススチール	Mo 400nm	なし	$(\text{Ni}_a\text{Fe}_{1-a})\text{Si}_x\text{N}_y$ 90nm	SiO_2 90nm
例7	ガラス	NiTi_x 50nm	なし	NiTi_yN_w 100nm	SiO_2 100nm

[0100] 表2に評価用基板の吸収層の化学組成を示す。

[0101]

[表2]

	吸収層の化学組成(原子%)							原子比	
	Ni	Fe	Si	N	Cr	O	Ni、Fe、Si、 N、Crの合計	Si/(Cr+Fe +Ni)	N/(Cr+Fe +Ni)
例1	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56
例2	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56
例3	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56
例4	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56
例5	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56
例6	8.0	17.0	34.0	39.0	0.0	2.0	98.0	1.36	1.56

[0102] 表3に評価用基板の吸収補助層の化学組成を示す。

[0103] [表3]

	Si/(Ni+Fe+Cr) 原子比
例3	0.96
例4	0.96

[0104] 表4に評価用基板の赤外線反射層の化学組成を示す。

[0105] [表4]

	Si/Ni 原子比
例1	1.13
例2	1.13
例3	1.13
例4	1.13

[0106] 表5に評価用基板の吸収率 α および放射率 ε を示す。

[0107] [表5]

	α (%)	ε (%)
例1	93.1	10.0
例2	96.9	16.0
例3	95.1	11.0
例4	97.0	16.0
例5	93.0	9.0
例6	95.6	9.0
例7	61.8	16.0

[0108] 例1、3および5は、ガラス基板に光選択吸収膜を成膜した例である。吸収率 α は90%以上で放射率 ε は11%以下である。太陽光スペクトルの波長域において低反射率を有し、赤外線スペクトルの波長域で、高反射率を有することを示している。

[0109] 例2、4および6は、ステンレススチール基板に光選択吸収膜を成膜した例である。吸収率は95%以上でガラス基板上の膜よりも高い。放射率 ε は20%以下であり、特に例6では10%と低放射率を実現した。

[0110] これらに対し、例7は、ガラス基板に光選択吸収膜を成膜した例であり、吸収率 α は61.8%で放射率 ε は16%である。例1および例3、例5と比較すると吸収率が低く、放射率が高くなることから、光選択性に劣る膜であるといえる。

[0111] 本発明の耐熱性を示すため、例6の膜付き基材を真空中550℃、600時間保持した。保持後の吸収率 α は96.0%、放射率 ε は9.0%であった。吸収率 α は向上し、放射率 ε は変化しなかった。このことから真空中550℃の高温においても特性の劣化はなく、本発明の選択吸収膜は高い耐熱性を有するといえる。

また、図7に、例6を真空中550℃、600時間保持した後の波長250から25000nmまでの分光反射率を示す。波長5 μ mでの反射率は92.7%と90%以上となっており、これは、400℃付近の使用温度域での低い放射率を有することを示している。なお、この分光測定には、波長250～2500nmの範囲は、前述の分光測定器（HITACHI社製、商品名：U4100）を、波長2500～25000nmの範囲は、フーリエ変換赤外分光（FT-IR）測定器（Thermo Fisher Scientific社製、商品名：NICOLET6700）をそれぞれ用いた。

なお、2012年7月3日に出願された日本特許出願2012-149859号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0112] 1…パラボリックトラフ型集熱器、2…パラボリック反射鏡、3…反射鏡用支持体、4…集熱管、6…リニアフレネル型集熱器、7…第1の反射鏡、8…レシーバー、9…レシーバー用支持体、41…集熱管本体、42…光選択吸収膜、43…ガラス管、44…固定金具、81…第2の反射鏡、82…ケース部、83…ガラス板、421…赤外線反射層、422…吸収層、423…反射防止層

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に形成される光選択吸収膜であって、
前記基材側から順に赤外線反射層、太陽光の吸収層および反射防止層をこの順番に有し、前記吸収層が、C r、F eおよびN iからなる群より選択される少なくとも1種の金属元素、ケイ素および窒素を含有する金属窒化物からなり、前記金属窒化物における前記特定の金属元素、ケイ素および窒素の合計の含有量が70原子%以上であることを特徴とする光選択吸収膜。
- [請求項2] 前記金属窒化物の構成元素の原子比が下記式(2)および(3)の関係を満たす、請求項1に記載の光選択吸収膜。
$$0.7 \leq \text{Si} / (\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni}) \leq 2 \dots (2)$$
$$0.9 \leq \text{N} / (\text{Cr} + \text{Fe} + \text{Ni}) \leq 2.2 \dots (3)$$
- [請求項3] 前記金属窒化物における前記金属元素がF eとN iの少なくともいずれかからなる、請求項2に記載の光選択吸収膜。
- [請求項4] 前記吸収層に接する吸収補助層をさらに有し、前記吸収補助層が、C rまたはN iの少なくとも1種、F eおよびケイ素を含有する金属シリサイドからなり、
前記金属シリサイドの構成元素が原子比で下記式(5)の関係を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の光選択吸収膜。
$$0.5 \leq \text{Si} / (\text{Fe} + \text{Cr} + \text{Ni}) \leq 1.5 \dots (5)$$
- [請求項5] 前記金属シリサイドがF e、N iおよびS iからなる、請求項4に記載の光選択吸収膜。
- [請求項6] 前記赤外線反射層が、金属単体または金属間化合物からなり、それらにおける金属元素が、A g、A l、A u、C u、C r、H f、L a、M o、N i、P d、P t、R h、S i、T a、T i、Z rおよびWからなる群より選択される1種以上からなる、請求項1～5のいずれか1項に記載の光選択吸収膜。
- [請求項7] 前記赤外線反射層が、M o単体またはニッケルシリサイドからなる

、請求項 6 に記載の光選択吸収膜。

[請求項 8] 前記ニッケルシリサイドが、原子比で下記式 (6) の関係を満たす、請求項 7 に記載の光選択吸収膜。

$$0.7 \leq S i / N i \leq 1.5 \cdots (6)$$

[請求項 9] 前記反射防止層が、波長 550 nm における屈折率が 1.9 以下、かつ消衰係数が 0.01 以下の層であり、金属酸化物、金属酸窒化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも 1 種からなる、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の光選択吸収膜。

[請求項 10] 前記反射防止層が金属酸化物を含む層である、請求項 9 に記載の光選択吸収膜。

[請求項 11] 前記金属酸化物が、酸化ケイ素である、請求項 10 に記載の光選択吸収膜。

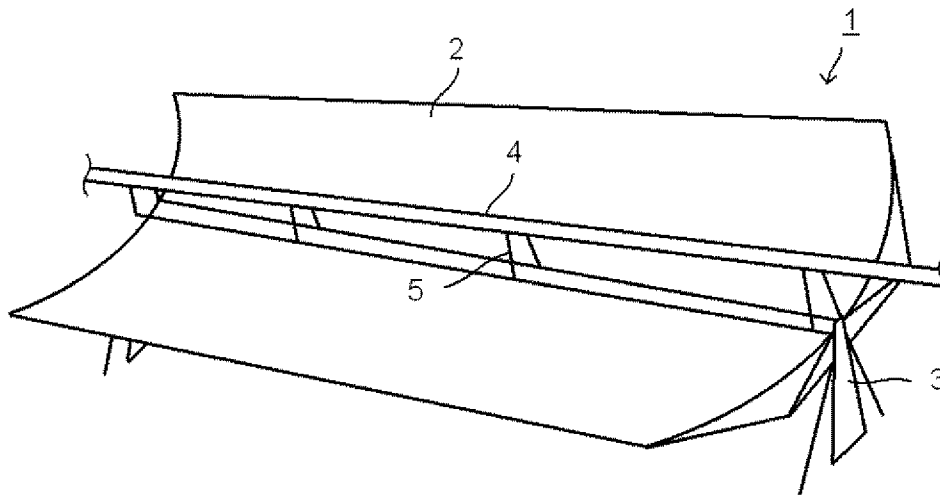
[請求項 12] 前記吸収層がスパッタリング法で形成された層である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の光選択吸収膜。

[請求項 13] 前記赤外線反射層および前記反射防止層がいずれもスパッタリング法で形成された層である、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の光選択吸収膜。

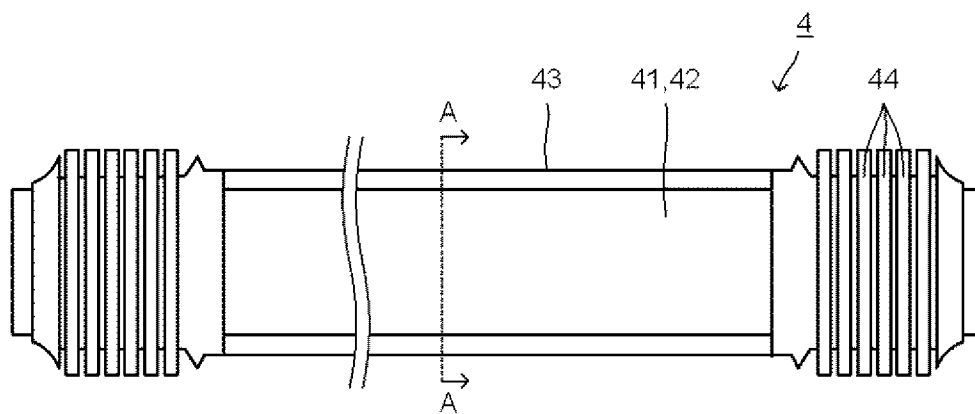
[請求項 14] 外面に光選択吸収膜を有する集熱管本体と、前記集熱管本体の外側を囲むようにして設けられたガラス管とを有する集熱管であって、
前記光選択吸収膜が請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の光選択吸収膜であることを特徴とする集熱管。

[請求項 15] 集熱管と、前記集熱管に太陽光を集光する集光手段とを有する集熱器を備える太陽熱発電装置であって、
前記集熱管が請求項 14 に記載の集熱管であることを特徴とする太陽熱発電装置。

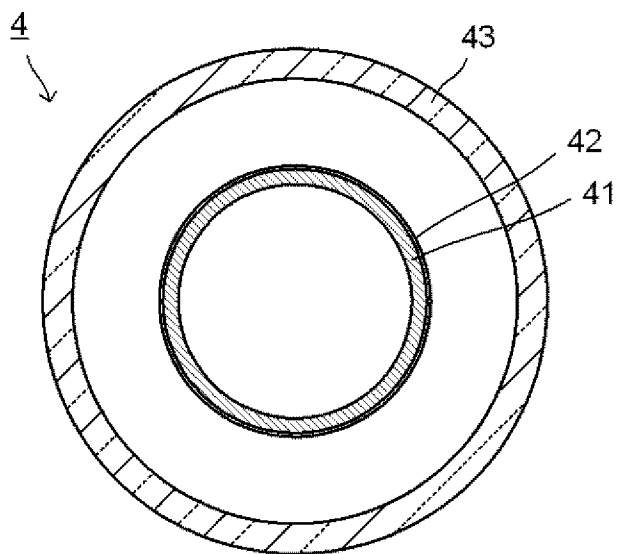
[図1]



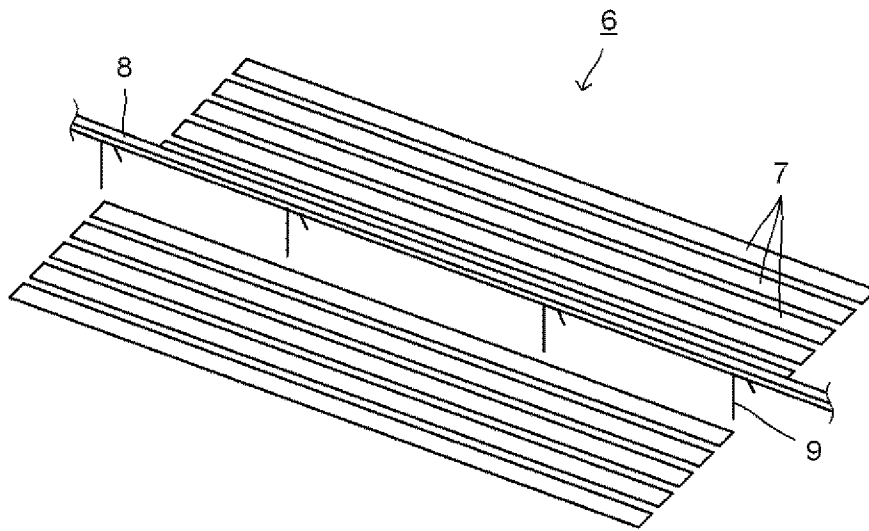
[図2]



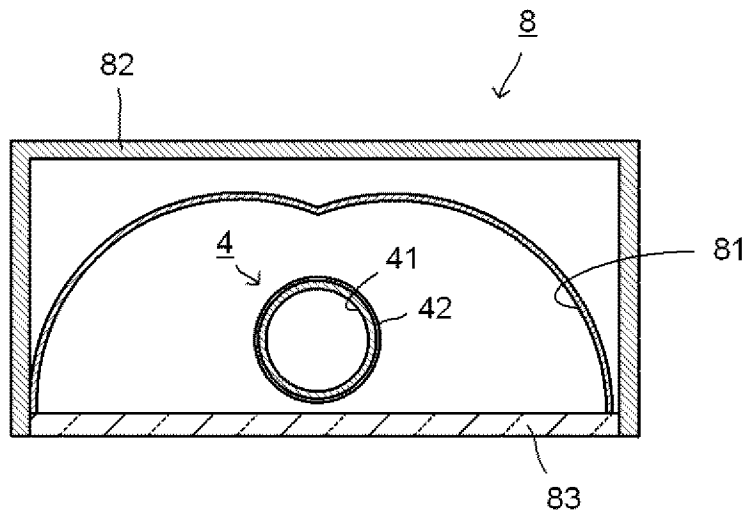
[図3]



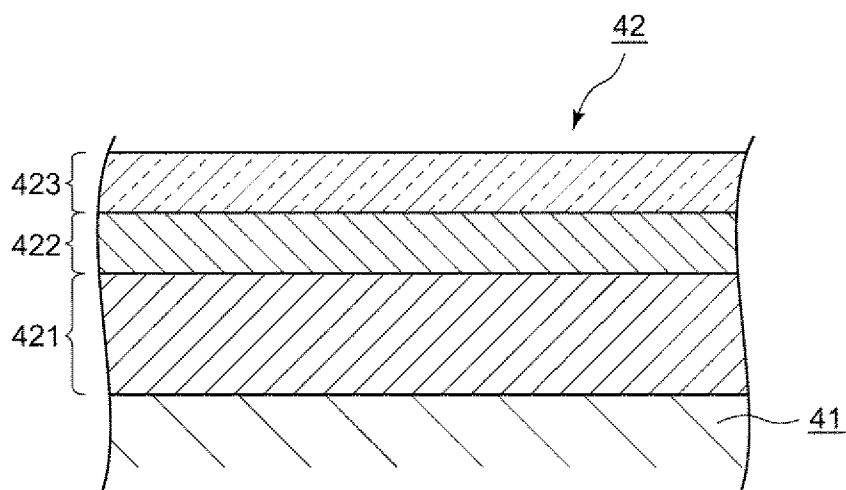
[図4]



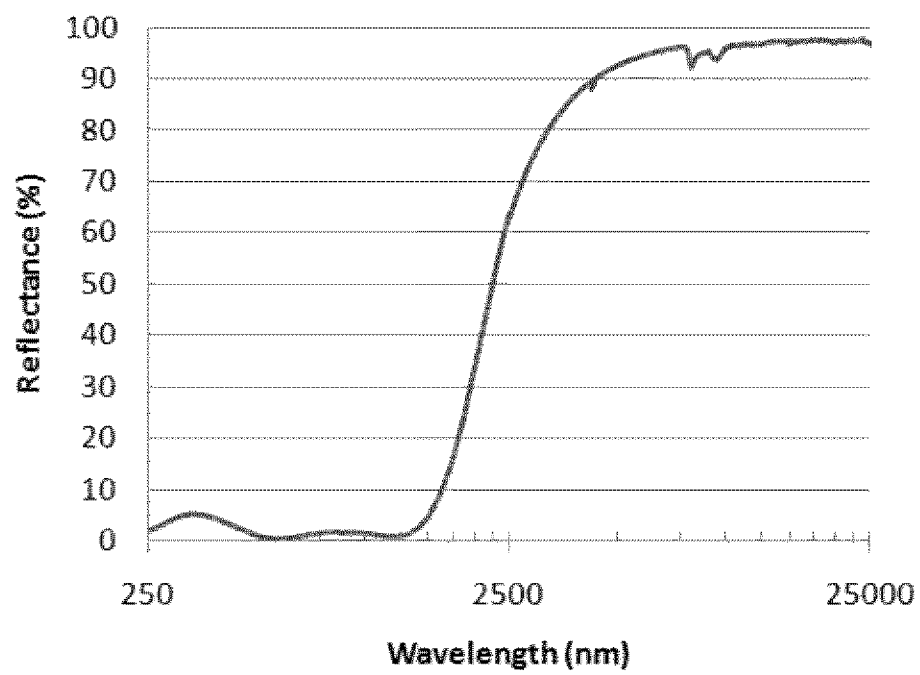
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F24J2/48(2006.01)i, F03G6/00(2006.01)i, F24J2/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F24J2/48, F03G6/00, F24J2/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-271033 A (Schott Solar AG.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1, 8; paragraphs [0005], [0021] & US 2010/0294263 A1 & EP 2253737 A1 & DE 102009022059 A & CN 101900446 A & AU 2010202064 A & IL 205817 D & MX 2010005503 A	1, 6, 7, 12-15 2-5, 8-11
Y	JP 2006-214654 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims (Family: none)	1, 6, 7, 12-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2013 (29.08.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068056

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-506021 A (Abengoa Solar New Technologies, S.A.), 08 March 2012 (08.03.2012), claim 15 & US 2011/0249326 A1 & EP 2341038 A1 & WO 2010/046509 A1 & ES 2316321 A & AU 2009306317 A & IL 212256 D & CN 102203024 A & MA 32706 B & MX 2011003864 A & PE 852012 A & ES 2316321 A1	10-11
A	JP 2009-198170 A (Schott AG.), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text; all drawings & US 2009/0208761 A1 & EP 2093520 A2 & DE 102008010199 A & CN 101514853 A & AU 2009200595 A & IL 197081 A	1-15
A	JP 52-39844 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 March 1977 (28.03.1977), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F24J2/48(2006.01)i, F03G6/00(2006.01)i, F24J2/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F24J2/48, F03G6/00, F24J2/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2010-271033 A (ショット ソーラー アーゲー) 2010.12.02, 【請求項1】、【請求項8】、【0005】、【0021】 & US 2010/0294263 A1 & EP 2253737 A1 & DE 102009022059 A & CN 101900446 A & AU 2010202064 A & IL 205817 D & MX 2010005503 A	1, 6, 7, 12-15 2-5, 8-11
Y	JP 2006-214654 A (日本電気硝子株式会社) 2006.08.17, 【特許請 求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 6, 7, 12-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.2013

国際調査報告の発送日

10.09.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 英隆

3L

9328

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-506021 A (アベンゴア ソーラー ニュー テクノロジー ズ ソシエダ アノニマ) 2012.03.08, 【請求項 15】 & US 2011/0249326 A1 & EP 2341038 A1 & WO 2010/046509 A1 & ES 2316321 A & AU 2009306317 A & IL 212256 D & CN 102203024 A & MA 32706 B & MX 2011003864 A & PE 852012 A & ES 2316321 A1	10-11
A	JP 2009-198170 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 2009.09.03, 全文, 全図 & US 2009/0208761 A1 & EP 2093520 A2 & DE 102008010199 A & CN 101514853 A & AU 2009200595 A & IL 197081 A	1-15
A	JP 52-39844 A (工業技術院長) 1977.03.28, 全文, 全図 (ファミリ ーなし)	1-15