[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 28/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01143347.7

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1238558C

[22] 申请日 2001.12.20 [21] 申请号 01143347.7

[30] 优先权

[32] 2000.12.20 [33] DE [31] 20021660.0

[71] 专利权人 阿兰诺德精炼铝厂股份有限两合公司

地址 联邦德国恩纳珀塔尔

[72] 发明人 W·雷彻尔特 K·盖兹

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏 娟 赵 辛

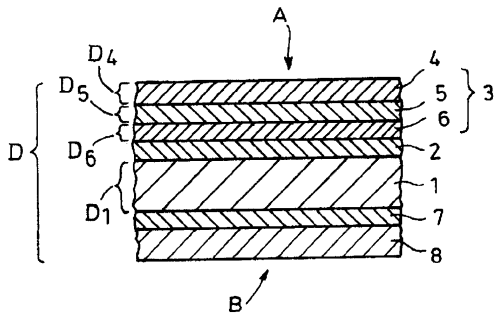
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

复合材料

[57] 摘要

一种复合材料，带有一个铝制的支架(1)，一个位于支架一侧的中间层(2)，和一个覆在中间层(2)上的光学作用的多层系统(3)，后者由三层(4，5，6)构成，其中两个上面的层是介电层和/或氧化层，最下面的层是一个涂在中间层上的金属层。为了能够在不同的波长范围内有选择地调节吸收率和反射率，其中应保证材料良好的可加工性尤其是可塑性、较高的导热性及较高的热稳定性和化学稳定性，光学多层系统(3)的最上面的层(4)是一介电层，中间层(5)是化学成分为 CrO_x 的氧化铬层，最下面的层(6)由金、银、铜、铬、铝和/或钼构成，其中下标 x，z，r 和 s 表示在氧化物、氟化物或氮化物中的化学计量的或非化学计量的比例。



1. 复合材料，带有一个铝制的支架（1），一个位于支架（1）一侧（A）的中间层（2），和一个覆在中间层（2）上的光学多层系统（3），后者由三层（4，5，6）构成，其中两个上面的层（4，5）是介电层和/或氧化层，最下面的层（6）是一个涂在中间层（2）上的金属层，其特征在于，光学多层系统（3）的最上面的层（4）是一介电层，即是一化学成分为 MeO_z，MeF_r，MeN_s 的氧化层、氟化层或氮化层，其折射率 $n<1.8$，光学多层系统（3）的中间层（5）是化学成分为 CrO_x 的氧化铬层，光学多层系统（3）的最下面的层（6）由金、银、铜、铬、铝和/或钼构成，其中下标 x，z，r 和 s 表示在氧化物、氟化物或氮化物中的化学计量的或非化学计量的比例。

2. 根据权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的最上面的层（4）是化学成分为 SiO_y 的氧化硅层，其中下标 y 表示化学计量的或非化学计量的比例。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，中间层（2）由阳极氧化的或电解抛光和阳极氧化的铝制成。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，覆在支架（1）的背向光学多层系统（3）的一侧（B）上的底层（7），其由阳极氧化的或电解抛光和阳极氧化的铝制成。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，化学计量的或非化学计量的比例 x 在 $0<x<3$ 范围内。

6. 根据权利要求 2 所述的复合材料，其特征在于，化学计量的或非化学计量的比例 y 在 $1 \leqslant y \leqslant 2$ 范围内。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的最下面的层（6）是由多个上下布置的金、银、铜、铬、铝和/或钼制的部分层构成。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的两个上面的层（4，5）是喷溅层，是通过反应喷溅产生的层、CVD 层或 PECVD 层或通过蒸发产生的层。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的金属层是喷溅层或通过蒸发产生的层。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多

层系统（3）由在真空效果中以连续方法涂覆的层构成。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的最上面的层（4）厚度（D_4）大于 3 纳米，最大为 500 纳米。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的中间层（5）厚度（D_5）大于 10 纳米，最大为 1 微米。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的最下面的层（6）厚度（D_6）至少为 3 纳米，最大为 500 纳米。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，按照 DIN 5036 第 3 部分确定的在光学多层系统（3）的表面（A）上的光总反射率小于 5%。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，按照 DIN 5036 第 3 部分确定的在背向光学多层系统（3）的表面（B）上的光总反射率至少 84%。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，在温度负荷为 430℃/100 小时时，按照 DIN 5036 第 3 部分确定的在光学多层系统（3）的表面（A）上和/或在背向光学多层系统（3）的表面（B）上的光总反射率变化小于 7%。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，支架（1）的铝具有高于 99.0% 的纯度。

18. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，光学多层系统（3）的最下面的层（6）具有高于 99.5% 的纯度。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，设计为线圈，其宽度最高达 1600 毫米，厚度（D）为 0.1 至 1.5 毫米。

20. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合材料，其特征在于，覆在背向光学多层系统（3）的表面（B）是底层（7）上的一个装饰层（8）。

21. 根据权利要求 20 所述的复合材料，其特征在于，上述装饰层是一个镜面层。

复合材料

技术领域

本发明涉及一种复合材料，带有一个铝制的支架，一个位于该支架一侧上的中间层，和涂到该中间层上的光学作用的多层系统，该多层系统由三层构成，其中两个上面的层是电介层和／或氧化层，最下面的层是一个涂覆在中间层上的金属层。

背景技术

这种复合材料如名为MIRO®的表面调质的铝带，广泛用于照明技术、日光灯系统和装饰领域。这里表面处理是为了更好地保护敏感的铝表面和提高光的反射率。调质过程包括两个不同的可连续进行的工艺过程，具体说包括：一是在一种湿化学工艺中产生中间层，该湿化学工艺被概括地称为阳极氧化并包括电解抛光和阳极氧化，二是在真空中涂上光学作用的多层系统。上面的两个层通常是电介层，其中应用氧化层如用氧化铝或氧化钛作最上面的层，用氧化硅作中间层是一种优选的特殊情况。该已知的MIRO®法可参见“electrowarme international”53(1995)B4-11月，B 215-223页。

通常在一个受到辐射的物体上，该辐射分为反射部分、吸收部分和发射部分，分别由物体的反射率（反射能力）、吸收率（吸收能力）和透射率（透射能力）决定。反射能力、吸收能力和透射能力是光学性能，其可根据投射的辐射波长（例如处在紫外线范围内、可见光范围内、红外线范围内和热辐射范围内）对同一材料具有不同的值。关于吸收率，这里已知Kirchhoffsche法则，根据该法则，在一定温度和波长下，吸收率与发射率处于恒定比例。而对于吸收能力也可以应用Wiensche移位法则或Plancksche法则以及Stefan-Boltzmann法则，描述一种所谓“黑体”的辐射强度、光谱能分布密度、波长和温度之间的一定关系。这里应注意的是，“黑体”本身并不存在，实际的物质都与理想分布有其特征性偏差。

在公知的复合材料中，尤其是在可见光范围内的高反射能力具有重要作用，这种高反射能力例如表现为按DIN 5036第三部分确定的

光总反射率峰值高达百分之95。此外，在公知的最好是半成品供货的材料中，要突出强调其优秀的可加工性，主要是其可塑性。

在某些应用场合也可能出现这样的情况，在投入辐射的一个范围内有尽可能高的反射率，而在另一些范围内有尽可能低的反射率，但为此要求更高的吸收率。这例如出现在太阳能收集器中，其中在日光波长范围内（约300至月2500纳米（nm））要求最大的吸收率，在热辐射范围内（约2500纳米以上）要求最大的反射率。为此已知一种用于平板收集器的名为Tinox的吸收器，其中采用了一种复合材料，该复合材料满足上述要求。这种材料由一个铜带支架、一个涂在支架上的氮氧化钛层和一个氧化硅覆盖层构成。

发明内容

本发明的任务是提出一种开头所述类型的复合材料，借助这种材料可在不同的波长范围内有目的地选择性地调节吸收率和反射率。此外，这种复合材料还具有良好的可加工性尤其是可塑性，很高的导热性以及很高的热稳定性和化学稳定性。

根据本发明这个任务是这样实现的，即光学多层系统的最上面一层是介电层，最好是化学成分为MeO_z，MeF_r，MeN_s的氧化层、氟化层或氮化层，折射率$n<1.8$，光学多层系统的中间层是化学成分为CrO_x的氧化铬层，光学多层系统的最下面一层由金、银、铜、铬、铝和/或钼组成，其中下标x，z，r和s表示氧化物、氟化物或氮化物中的化学计量或非化学计量比例。

根据本发明的光学多层系统首先可按有利的方式实现，因为不需要在制造中危害环境的、部分有毒的盐溶液。因此，光学多层系统的金属层可以是喷溅层或者通过蒸发尤其是通过电子轰击或由热源产生的层。光学多层系统的上面两层同样可以是喷溅层，尤其是通过反应喷溅产生的层，CVD层或PECVD层或通过蒸发尤其是通过电子轰击或由热源产生的层，从而整个光学多层系统由在真空效果中尤其是在一种连续方法中涂覆的层构成。

最上面的层最好是一个化学成分为SiO_y的氧化硅层，其中下标y也是在氧化组分中的化学计量或非化学计量的比例。

所述方法最好还允许最上面的层的化学成分和氧化铬层的化学

成分 CrO_x 的下标 x，y，z，r 和 s 不仅可以调整为一定的离散的值，而且在被氧化物质和氧气之间的化学计量或非化学计量比例可在一定的界限内连续变化。由此，例如减少反射的、也使机械负载能力值提高（DIN 58196，第 5 部分）的最上层的折射率和氧化铬层的吸收率可以适当地调整，其中随着下标 x 的值增加，吸收率降低。

根据本发明，在光学多层系统的侧面上根据 DIN 第 3 部分确定的光总反射率可调整到小于 5％的一个优选值，其中除了可保证高的抗老化能力，还能保证高的热稳定性，从而在温度负荷为 430℃/100 小时的情况下，在光学多层系统的侧面上出现的变化小于现有反射率的 7％，最好小于 4％。此外在这种温度负荷下最好也不出现有害气体排出。

根据本发明的复合材料由于如下的其协同作用的性能组合而可极好地应用在太阳能收集器的吸收器以及其它应用场合，例如用作汽车前大灯或其它照明装置中的光吸收器：

- 支架层，例如其出色的可塑性，借助该可塑性它可轻松地抵抗在进行中的成型工艺中再加工的负荷，例如其高的导热性以及可制成一种在日光波长范围内附加促进吸收的表面结构的能力，这种表面结构与其它层形状匹配，此外还有在热辐射范围内的反射能力，这种反射能力增强了光学三层协同的金属层作用；
- 中间层，其一方面保证了对支架的机械和抗腐蚀保护，另一方面保证了该光学多层系统的高附着性；
- 金属层，通过其在热辐射范围内具有高反射能力从而具有低发射的构造，考虑了下述事实，即按照 Lambert-Bouguer 法则，随着射入深度的增加，辐射功率以指数特征被吸收，对于大多数无机物质在很小的深度（小于约 1 微米）可作为可存储的热能使用。
- 氧化铬层，吸收率具有很高的选择性（在日光范围内峰值高于 90％，在波长>约 2500 纳米的范围内最小值低于 15％），并具有已述的修正能力（下标 x）；
- 最上层，尤其是氧化硅层，其优点在前面已有所述，除了其抗反射效果还有很高的透射能力，由此提高了氧化铬层部分的日光范围内的可吸收辐射值。

这样在采用本发明的复合材料时，不仅可制造工作温度在最高达

100℃的低温收集器，也可制造高温收集器。这里，静止温度可能高于 250℃，其可理解为最大的理论可能使用温度，在该温度下材料与环境处于热平衡。

附图说明

本发明的其它优点在下面的详细描述中给出。

借助附图所示的实施例进一步描述本发明。图 1 示出了本发明复合材料的一个原理截面图。

具体实施方式

所述实施例涉及一种根据本发明的复合材料，在日光波长范围内和热辐射范围内具有很高的吸收率和反射率选择性。

该复合材料由一个特别是具有可塑性的带状铝制支架 1、一个涂在该支架 1 的一侧 A 上的中间层 2 和一个覆在中间层 2 上的光学作用的多层系统 3 构成。

按照 DIN 5036 第 3 部分确定的光总反射率在光学多层系统 3 的 A 侧小于 5%。

复合材料可优选设计为宽高达 1600 毫米，最好 1250 毫米，厚度 D 约 0.1 至 1.5 毫米，最好约 0.2 至 0.8 毫米的线圈。支架 1 的厚度 D_1 最好是 0.1 至 0.7 毫米。

支架 1 的铝可特别具有高于 99.0%的纯度，由此可促进其导热性。

中间层 2 由阳极氧化的或电解抛光和阳极氧化的铝构成，其由支架材料制成。

多层系统 3 又是由三个单层 4，5，6 构成，其中两个上面的层 4，5 是氧化层，最下面的层 6 是一个涂在中间层 2 上的金属层。光学多层系统 3 的最上面的层 4 是化学成分为 SiO_y 的氧化硅层。中间层 5 是化学成分为 CrO_x 的氧化铬层，最下面的层 6 由金、银、铜、铬、铝和/或钼组成。

下标 x，y 在这里表示在氧化物中被氧化的物质相对氧气的化学计量的或非化学计量的比例。该化学计量的或非化学计量的比例 x 可优选在 $0<x<3$ 范围内，而化学计量的或非化学计量的比例 y 值可在 1

$<y<2$ 范围内。

由于光学多层系统 3 的两个上面的层 4，5 可以是喷溅层，尤其是通过反应喷溅产生的层，CVD 层或 PECVD 层或通过蒸发尤其是通过电子轰击或由于热源产生的层，因此可以不按级地调节比例 x，y（也就是可调节到非化学计量的下标值），从而可改变各层性能。

光学多层系统 3 的最上面的层 4 可以优选地具有大于 3 纳米的厚度 D_4。在该厚度 D_4 下，该层已具有足够的效率，而其中时间、材料和能源耗费却只有很低的值。从这个角度讲，层厚 D_4 的上限在大约 500 纳米。从该角度讲，对光学多层系统 3 的中间层 5 的最佳值是最小厚度 D_5 大于 10 纳米，最大约 1 微米。最下面的层 6 的相应值是厚度 D_6 最少为 3 纳米，最大约 500 纳米。

考虑到高效率，光学多层系统 3 的最下面的层 6 应优选具有高于 99.5%的纯度。如上所述，该层可以是喷溅层或通过蒸发尤其是通过电子轰击或由于热源产生的层，因而整个光学多层系统 3 最好是由在真空效果中以连续方法涂覆的层 4，5，6 构成。

在带状支架 1 的背向光学多层系统 3 的 B 侧是一底层 7，该底层如同中间层 2，由阳极氧化的或电解抛光和阳极氧化的铝构成。中间层 2 和底层 7 最好可同时以湿化学方法产生，其中氧化铝层的气孔可在湿化学工艺链的最后阶段尽可能地通过热缩合来封闭，从而产生耐用的表面。底层 7 因此与中间层 2 一样为支架 1 提供了一种机械的和抗腐蚀的保护。

按照 DIN 5036 第 3 部分确定的在背向光学多层系统 3 的 B 侧上的光总反射率最好可至少达 84％。

根据本发明尤其可以这样设计层结构，使得在温度负荷为 430℃/100 小时时，按照 DIN 5036 第 3 部分确定的在光学多层系统 3 的 A 侧上和/或在背向光学多层系统 3 的 B 侧上的光总反射率的变化小于 7％，最好是小于 4％。

本发明不限于图示的实施例，而是包括所有在本发明意义下作用相同的手段和措施。因此，例如也可以是，光学多层系统 3 的最下面的层 6 由多个上下布置的金、银、铜、铬、铝和/或钼的部分层构成。如前所述，最上面的层也可以由氟化物或氮化物构成。

另外，本技术领域的普通技术人员也通过附加的有利措施来扩充

本发明，而不偏离本发明的框架。从而也可以，如图所示，在背向光学多层系统 3 的 B 侧尤其是在底层 7 上另外加一个装饰层 8。该装饰层 8 例如可以是金属的或由氮化钛或其它合适的材料制成的镜面层，这些材料除了磨光外还可给予一定颜色。

此外，本发明不限于在权利要求 1 中限定的特征组合，而是也可以通过所有公开的单个特征的某些特征的任意其它组合来限定。这意味着，原则上可行地可以删去权利要求 1 的任意一个特征或者用至少一个在本申请的其它地方公开了的特征来代替。因此，权利要求 1 仅理解为本发明的第一种表达方式。

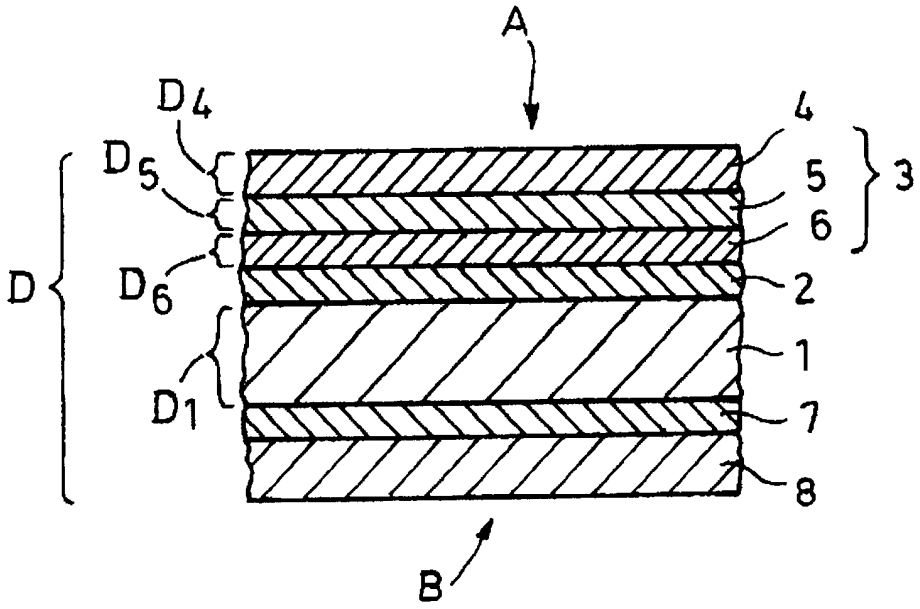


图 1