

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103221573 A

(43) 申请公布日 2013.07.24

(21) 申请号 201180045906.X

代理人 李志东

(22) 申请日 2011.09.21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C23C 14/56(2006.01)

61/385,899 2010.09.23 US

C23C 8/06(2006.01)

13/236,603 2011.09.19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.03.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/052616 2011.09.21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/040368 EN 2012.03.29

(71) 申请人 应用奈米结构公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 马特·M·卡佩尔兰齐克

图沙·K·沙赫

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

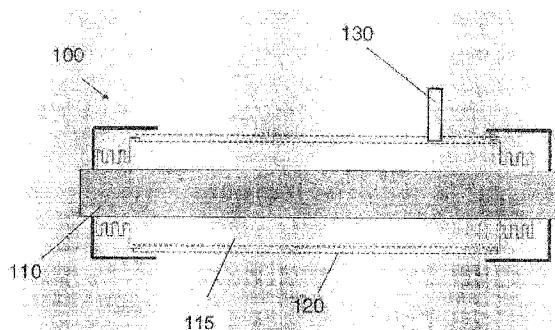
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

涂层原地沉积方法及使用该方法制成的物品

(57) 摘要

用于在金属表面上沉积涂层的方法，可包含：加热金属表面至不高于其熔点的温度；在加热该金属表面时，对其施加真空；以及在加热该金属表面时，释放真空并回填第一吹扫气体，其中该第一吹扫气体与该加热金属表面反应，以于该加热金属表面上沉积至少一层的涂层。本发明的方法可用于在太阳能接收器制造期间原位沉积涂层，其中该太阳能接收器含有环孔，该环孔由金属管限定作为内表面，并由一种对太阳能辐射至少部分透明的材料作为外表面。



1. 一种用于在金属表面上沉积涂层的方法,所述方法包含:  
    加热金属表面至不高于其熔点的温度;  
    在加热所述金属表面时,对其施加真空;以及  
    在加热所述金属表面时,释放真空并回填第一吹扫气体;  
    其中所述第一吹扫气体与所述加热金属表面反应,以于所述加热金属表面上沉积至少一层的涂层。
2. 如权利要求1所述的方法,进一步包含:在沉积所述涂层后及正在加热所述金属表面时,再次对其施加真空。
3. 如权利要求2所述的方法,进一步包含:在加热该金属表面时,通过释放真空与回填第二吹扫气体而沉积至少另一层的涂层。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述第一吹扫气体与所述第二吹扫气体是相同的。
5. 如权利要求3所述的方法,其中所述第一吹扫气体与所述第二吹扫气体是不同的。
6. 如权利要求1所述的方法,其中所述温度为至少约400摄氏度。
7. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一吹扫气体是选自由空气、水气、氧、二氧化碳、一氧化碳、氮、氟、氯、溴、碘、氟化氢、氯化氢、溴化氢、碘化氢、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氟化硅、六氟化硫、四氟化硫、三氟化磷、五氟化磷、三氟化氮、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、四氧化二氮、二酰亚胺、氢、气相有机化合物以及其任一组合所组成的组。
8. 如权利要求1所述的方法,其中所述涂层包含至少一层的氧化物涂层、氮化物涂层、碳化物涂层或氟化物涂层。
9. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一吹扫气体进一步包含稀释气体,其不与所述金属表面反应。
10. 一种用于在太阳能接收器上沉积涂层的方法,所述方法包含:  
    对具有外表面与内表面的环孔施加真空,所述外表面是由一种对太阳能辐射呈至少部分透明的材料所限定,而所述内表面是由金属管所限定;  
    在正在施加真空时加热所述金属管至不高于其熔点的温度;以及  
    在正在加热所述金属管时,释放真空并且回填第一吹扫气体;  
    其中所述第一吹扫气体会与所述加热金属管反应,以于所述金属管上沉积至少一层的涂层。
11. 如权利要求10所述的方法,进一步包含:在沉积所述涂层后及正在加热所述金属管时,对所述环孔再次施加真空。
12. 如权利要求11所述的方法,进一步包含:密封所述环孔以维持其中的真空。
13. 如权利要求11所述的方法,进一步包含:在加热所述金属管时,通过释放真空及回填第二吹扫气体而沉积至少另一层的涂层。
14. 如权利要求13所述的方法,其中所述第一吹扫气体与所述第二吹扫气体是相同的。
15. 如权利要求13所述的方法,其中所述第一吹扫气体与所述第二吹扫气体是不同的。
16. 如权利要求10所述的方法,其中所述对太阳能辐射呈至少部分透明的材料包含玻璃。

17. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述温度为至少约 400 摄氏度。
18. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述第一吹扫气体是选自由空气、水气、氧、二氧化碳、一氧化碳、氮、氟、氯、溴、碘、氟化氢、氯化氢、溴化氢、碘化氢、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氟化硅、六氟化硫、四氟化硫、三氟化磷、五氟化磷、三氟化氮、一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、四氧化二氮、二酰亚胺、氢、气相有机化合物以及其任一组合所组成的组。
19. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述涂层包含至少一层的氧化物涂层、氮化物涂层、碳化物涂层或氟化物涂层。
20. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述第一吹扫气体进一步包含稀释气体,其不与所述金属管反应。
21. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述金属管包含选自由碳钢、不锈钢以及其任一组合所组成组的金属。
22. 一种通过权利要求 10 的方法所制备的太阳能接收器。
23. 如权利要求 22 所述的太阳能接收器,进一步包含:热传递流体,位于该金属管的内部空间内。
24. 如权利要求 22 所述的太阳能接收器,其中所述涂层包含至少一层的氧化物涂层、氮化物涂层、碳化物涂层或氟化物涂层。
25. 如权利要求 22 所述的太阳能接收器,其中该涂层包含纳米结构的涂层。

## 涂层原地沉积方法及使用该方法制成的物品

- [0001] 相关申请案交互参照
- [0002] 本发明基于法条 35U. S. C. § 119 主张在 2010 年 9 月 23 日所申请的美国临时专利申请案第 61/385,899 号的优先权，其藉由引用形式而整体并入本文。
- [0003] 关于联邦资助研究或发展的声明
- [0004] 不适用。
- [0005] 本发明的领域
- [0006] 本发明涉及涂层，且更具体的涉及制造涂层的方法。
- [0007] 背景
- [0008] 涂层频繁地用于各种应用中，以保护涂层下方的材料免于环境暴露和 / 或改质涂层下方材料的物理性质。可通过涂层进行调整的物理性质包含，但不限于光学性质、热性质与机械性质。更具体而言，物品的热与电磁吸收及放射性质会深受沉积于其上的涂层薄层的存在影响。
- [0009] 已经发展出数种不同技术来沉积薄层涂层。这些技术可包含：例如溅镀、蒸镀沉积、脉冲式雷射吸附、电解电镀、无电解电镀、化学气相沉积等。在物品的制造中，这些涂层技术大部分都需要独立于用以制造物品的其它制造步骤而进行。此外，许多的这些沉积技术都需要专用设备，这会增加含有涂层的物品的制造所需时间及花费。
- [0010] 鉴于前述，在该领域中用于制造涂层（特别是在制造物品期间）的简单、低成本技术会是实质有利的。本发明即满足了此需求并可同时提供相关优点。

### 发明内容

- [0011] 根据本发明的具体实施例，本文说明了用于在金属表面上沉积涂层的方法。这些方法包含加热金属表面至不大于其熔点的温度；当正在加热该金属表面时，对其施加真空；且在正加热该金属表面时，释放真空并回填第一吹扫气体。该第一吹扫气体与该加热金属表面反应，以于该加热金属表面上沉积至少一层的涂层。
- [0012] 根据本发明的具体实施例，本文说明了用于在太阳能接收器上沉积涂层的方法。这些方法包含对具有外表面与内表面的环孔施加真空，该外表面是由一种对太阳能辐射至少部分透明的材料所限定，而该内表面是由金属管所限定；在正在施加真空时加热该金属管至不高于其熔点的温度；以及在正在加热该金属管时，释放真空并且回填第一吹扫气体，其中该第一吹扫气体会与该加热金属管反应，以于该金属管上沉积至少一层的涂层。
- [0013] 根据本发明一些具体实施例，通过方法来制备太阳能接收器，该方法包含对具有外表面与内表面的环孔施加真空，该外表面是由一种对太阳能辐射至少部分透明的材料所限定，而该内表面是由金属管所限定；在正在施加真空时加热该金属管至不高于其熔点的温度；以及在正在加热该金属管时，释放真空并且回填第一吹扫气体，其中该第一吹扫气体会与该加热金属管反应，以于该金属管上沉积至少一层的涂层。
- [0014] 前文已经相当广泛地概述了本发明的技术特征，为了可以更好地理理解，下文将详细描述。本发明的附加特征和优点将在下文中给予描述，这构成了所述权利要求的主题。

## 附图说明

[0015] 为了更完整理解本发明及其优点,现将结合附图对本发明具体实施例进行详细描述作为参考,其中:

[0016] 图1说明示例性太阳能接收器的示意图。

## 具体实施方式

[0017] 本发明一部分与在金属表面上沉积涂层的方法有关。本发明另一部分与具有涂层沉积其上的金属表面(特别是太阳能接收器)有关。

[0018] 虽然涂层频繁地以其绝佳实用性而使用于各式各样的应用中,但用于沉积涂层的技术却大量增加了制造含有涂层的物品所需的时间与花费。本文所述方法可通过提供用于在金属表面上制备涂层的简单技术而有利地解决该领域中的这些缺失。更特别的是,在某些情况下,本文所述的涂布方法可用以在金属表面上原位沉积涂层。即,在制造物品期间,利用对已经用于制造物品的至少某些操作进行简单调整,即可有优势地对物品施用涂层。例如,根据本发明的方法,可于物品制造期间,在使用真空加热除气(例如氢加热除气)时对物品施用涂层。

[0019] 含有可用于物品的制造期间原位沉积涂层的金属表面的物品的实例的为太阳能接收器。图1显示了示例性太阳能接收器100的示意图。太阳能接收器100可使用作为抛物线底部的太阳能接收器数组中的热能收集器,其中太阳能接收器100可自聚焦的太阳能辐射吸收热能,同时尽可能以少热方式发射回到大气环境。示例的太阳能接收器100包含内侧金属管110,其具有热传递流体(例如油等高沸点流体)流经其内部空间,以将收集到的热量带离太阳能接收器100。为了使收集热量达最大并降低热发射,内侧金属管110一般由真空围绕。为此,太阳能接收器100包含外表面120,其对于太阳能辐射呈至少部分透明(例如玻璃),其与内侧金属管110一起限定了环孔115并包含真空。可经由开口130对环孔115施加真空。在大部分的情形中,内侧金属管110利用涂层来进行改质而增加热吸收性。

[0020] 在一般太阳能接收器的制造期间,利用加热器(未示)来加热内侧金属管110,同时对环孔115施加真空,以除气与脱附会减损所施加真空的物质,并可调整热吸收性。然而,根据本发明的具体实施例,已经有利地发现到,如果在正加热内侧金属管110时破除真空,而非密封环孔115以维持其中真空,并回填以吹扫气体至环孔115,即可对内侧金属管110进行原位涂布。然后,藉由对环孔115再次施加真空、再藉由密封来维持真空,即可简单地完成太阳能接收器100的制造。因此,本发明的方法提供机会而可简单地利用涂层来改质内侧金属管110的表面,其仅需简单地修改现有太阳能接收器制造中已经存在的操作即可。

[0021] 在本文中,术语“真空”是指低于大气压力的任何压力。如非另外指明,不应将用语“真空”解释限制为任何特定真空大小。根据本发明的一些具体实施例,适当的真空可为约 $1 \times 10^{-5}$  torr或更低。根据本发明的其他实施例,适当真空可为约 $1 \times 10^{-6}$  torr或更低。

[0022] 在本文中,术语“涂层”是指在金属表面上的一种材料,其至少为单一层的厚度。可根据本发明的方法而施加至金属表面的示例涂层包含、但不限于金属氧化物涂层、金属氮化物涂层、金属碳化物涂层、以及金属氟化物涂层。如非另外具体指明,术语“涂层”不应被

解释为任何特定类型的涂层或任何特定层数的涂层。

[0023] 根据本发明的具体实施例,用于在金属表面上沉积涂层的方法可包含加热金属表面至不大于其熔点的温度;在正对该金属表面加热时,对该金属表面施加真空;以及在加热该金属表面时,释放真空并回填第一吹扫气体,该第一吹扫气体与该加热金属表面反应,以于该加热金属表面上沉积至少一层的涂层。根据本发明的一些实施例,这些方法可进一步包含:于该加热金属表面上沉积至少一层的涂层。

[0024] 一般而言,可根据本发明所述方法而利用涂层来对任何类型的金属表面进行改质。在此方面,纯金属与金属合金两种都可以使用。在各种具体实施例中,适当的金属可包含、但不限于:钛、铜、铁、铝、钨、及其任何组合。本领域技术人员明显可以知道的其它适当金属。根据本发明的一些具体实施例,可抛光金属表面以移除上方的原生氧化物,进而促进涂层的沉积。根据本发明的一些具体实施例,金属表面可为太阳能接收器中的金属管。特别是,在金属管使用于太阳能接收器的例子中,可使用例如钢、不锈钢、碳钢及其组合。

[0025] 虽然本发明的某些具体实施例已于太阳能接收器的上下文中进行说明,但应理解到具有金属表面的任何类型的物品都可以本发明具体实施例的涂层来进行改质。即,本文中关于太阳能接收器的说明应被视为说明本质、而非限制。更特定而言,应可理解具有金属表面的任何类型的物品都可通过加热该金属表面、并直接(例如,经由在物品中的环孔、凹穴等开口)或间接(例如,通过将物品或其部分放置在例如真空炉的加热装置中,其可放置于真空下并接着回填吹扫气体)对该金属表面施加真空,而以本发明具体实施例的涂层来进行改质。

[0026] 根据本发明的具体实施例,用于在太阳能接收器的金属表面上沉积涂层的方法可包含对具有外表面与内表面的环孔施加真空,该外表面是由一种对太阳能辐射至少部分透明的材料所限定,而该内表面是由金属管所限定;在正在施加真空时加热该金属管至不高于其熔点的温度;以及在正在加热该金属管时,释放真空并回填第一吹扫气体,该第一吹扫气体会与该加热金属管反应,以于该金属管上沉积至少一层的涂层。

[0027] 在太阳能接收器的例子中,可使用各种材料来形成环孔的外表面。一般而言,形成环孔外表面的材料需要对太阳能辐射呈至少部分透明,以使太阳能辐射可冲击于金属管所限定的内表面。此外,形成环孔外表面的材料一般需要具有至少某一程度的抗加热变形能力,因为在太阳能聚焦于太阳能接收器上时会产生可观的热量。根据本发明的一些实施例,所述对太阳能辐射呈至少部分透明的合适材料可为玻璃。根据本发明的一些实施例,玻璃可进一步包含抗反射涂层,用以使自身的反射达到最小,以使传送至金属管的太阳能辐射量达到最大。

[0028] 根据本发明的方法,在于太阳能接收器的金属管上沉积涂层后,即可通过继续标准制造操作而简易地完成太阳能接收器的制造。为此,根据本发明的一些具体实施例,在沉积涂层后、以及在正在加热金属管时,所述方法可进一步包含对环孔再次施加真空。在某些具体实施例中,所述方法可进一步包含密封该环孔以维持其中的真空,并完成太阳能接收器的制造。根据本发明的其他具体实施例,可通过重复本文所述方法而于金属管上沉积至少另外一层的涂层。

[0029] 根据本发明的一些具体实施例,可通过重复本文所述方法的操作而沉积至少另外一层的涂层。在本发明方法的某些具体实施例中,在沉积涂层后、以及在正加热该金属表面

时,可对该金属表面再次施加真空。在本发明方法的某些具体实施例中,在正加热该金属表面时,可通过释放真空并回填第二吹扫气体而沉积至少另外一层的涂层。

[0030] 根据本发明的一些具体实施例,第一吹扫气体与第二吹扫气体可为相同。即,根据本发明的一些具体实施例,该涂层可包含多层,其中所有层体都是相同的。根据本发明的其他实施例,第一吹扫气体与第二吹扫气体可为不同的;即,根据本发明的一些具体实施例,该涂层可含有层数,其中至少某些层体是不同的。通过重复本发明方法的操作,即可沉积具有任何层数的涂层,例如1层至约100层、或1层至约20层、或1层至约10层、或1层至约5层、或1层、或2层、或3层、或4层、或5层、或6层、或7层、或8层、或9层或10层。在存在多层的具体实施例中,各种层数的涂层会对金属表面提供不同的性质。例如,第一层可提升金属表面的电磁吸收性质,而具有不同物质的第二层可降低其热发射性质。

[0031] 根据本文所述的具体实施例,可在金属表面上形成各种类型的涂层。在某些具体实施例中,这些涂层可包含:例如至少氧化物涂层、氮化物涂层、碳化物涂层或氟化物涂层。形成于金属表面上的涂层类型的选择可为依其希望用途而定,其属于本领域技术人员所明显可知的。例如,可通过使金属表面在加热下与含氧吹扫气体反应而形成氧化物涂层;可藉由使金属表面在加热下与含氮吹扫气体(特别是氮分子)反应而形成氮化物涂层;藉由使金属表面在加热下与含碳吹扫气体(包含但不限于有机化合物)反应即可形成碳化物涂层;通过使金属表面在加热下与含氟吹扫气体(特别是氟化氢)反应即可形成氟化物涂层。其它类型的涂层亦为本领域技术人员所能明显得知的。

[0032] 各种吹扫气体与其组合皆可使用于本文所述的具体实施例中。应知适合用于本发明具体实施例的吹扫气体可为在室温与室压下为气体的物质,或是具有高蒸气压力及可直接挥发而形成气相的液体或固体。可适合用于本发明的具体实施例的示例性吹扫气体包含:例如空气、水蒸气、氧、二氧化碳、一氧化碳、氮、氟、氯、溴、碘、氟化氢、氯化氢、溴化氢、碘化氢、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、四氟化硅、六氟化硫、四氟化硫、三氟化磷、五氟化磷、三氟化氮、一氧化氮、一氧化二氮、二氧化氮、四氧化二氮、二酰亚胺、氢、气态有机化合物及其任何组合。

[0033] 根据本发明的一些具体实施例,吹扫气体可进一步包含不与金属表面反应的稀释气体。根据本发明的一些具体实施例,该稀释气体可为惰性气体,例如,氦气、氩气、氖气、氪气或氙气。当存在时,气体混合物中所含的稀释气体量可介于约0.1%至约99.9%之间,包括其间的所有次范围。根据本发明的一些具体实施例,稀释气体含量可存在介于气体混合物的约1%至约90%之间,或介于气体混合物的约5%至约50%之间,或介于气体混合物的约10%至约70%之间。不受任何理论或机制的限制,相信通过调整吹扫气体存在的量而与金属表面反应、通过增加或减少稀释气体量,即可控制在金属表面上的涂层的厚度。

[0034] 金属表面上涂层的厚度可大幅度加以变化。根据本发明的一些具体实施例,在金属表面上的每一层涂层在厚度上可介于约1纳米至约1微米之间,包含其间的所有次范围。根据本发明的一些具体实施例,涂层中的每一层的厚度可介于约1纳米至约250纳米之间,或介于约1纳米至约100纳米之间,或介于约5纳米至约50纳米之间,或介于约5纳米至约100纳米之间,或介于约10纳米至约50纳米之间。亦即,在至少某些具体实施例中,该涂层可为纳米结构。

[0035] 用于实施本发明具体实施例的适合温度同样地可在广泛范围内加以变化。如本领

域技术人员将知,可实施本发明具体实施例的基本温度范围主要是根据所选择的金属表面的熔点而定。除了低熔点金属以外(例如熔点低于约 800 摄氏度的金属,例如铝),用于实施本发明的具体实施例的适当温度可于约 200 摄氏度至约 1000 摄氏度之间变化,包括其间的所有次范围。根据本发明的一些具体实施例,适当温度可介于约 400 摄氏度至约 800 摄氏度之间。在其它具体实施例中,适当的温度可介于约 300 摄氏度至约 600 摄氏度之间。在另外其它具体实施例中,适当的温度可介于约 400 摄氏度至约 600 摄氏度之间。根据本发明的一些具体实施例,适当温度可至少为约 400 摄氏度。根据本发明的另一些具体实施例,适当温度可至少为约 500 摄氏度、或至少为约 600 摄氏度、或至少为约 700 摄氏度、或至少为约 800 摄氏度、或至少为约 900 摄氏度、或至少为约 1000 摄氏度。进一步可知,金属表面熔点以外的因素也可支配所选择用以实施本发明具体实施例的温度。例如,当温度过高时,某些吹扫气体会变为可燃、爆炸或是不稳定。因此,根据本发明具体实施例而用以制备特定涂层的温度可为本领域普通技术人员在能力的内进行常用实验设计事项。

[0036] 根据本发明的一些具体实施例,该吹扫气体可在被回填至金属表面附近真空的前先受预加热操作。需要对吹扫气体进行预加热的可能理由包含、但不限于:为解决因绝热膨胀(发生于回填真空空间时)所致的吹扫气体的冷却。吹扫气体的冷却可能会冲击其与加热金属表面的反应。

[0037] 虽然已参照所公开的具体实施例来描述本发明,但本领域技术人员将可直接理解这些具体实施例仅为示例性的。应理解在不脱离本发明的精神下可进行各种修饰。上述所公开的特定具体实施例仅为示例性的,本领域技术人员在得到本文所指导的益处下可对本发明进行不同、但却为等效方式的改良与实施。此外,除了下述权利要求中所记载的以外,本文所示的结构或设计的细节无任何限制。因此,明显可知可对上述特定例示具体实施例进行调整、组合或修饰,且所有的这些变化例都被视为是落在本发明的范畴与精神内。在描述到成分或方法“包含”、“包含有”、“含有”或“包括”各种组份或步骤时,这些成分与方法也可“基本上含有”这些各种组份与操作步骤或“由其组成”。上述的所有数值与范围都是可以某种程度变化。无论何时,在公开到数值范围的下限值与上限值时,皆视为已经公开了落于该较广范围内的任何数值或任何次范围。同时,在权利要求中的用语具有其清楚的原始意义,除非专利权人另行清楚指明。如果在本说明书中使用的文字或用语与通过引用形式而被并入本文中的一篇或多篇专利或其它文件之间有任何冲突,则应采用与本说明书一致的定义。

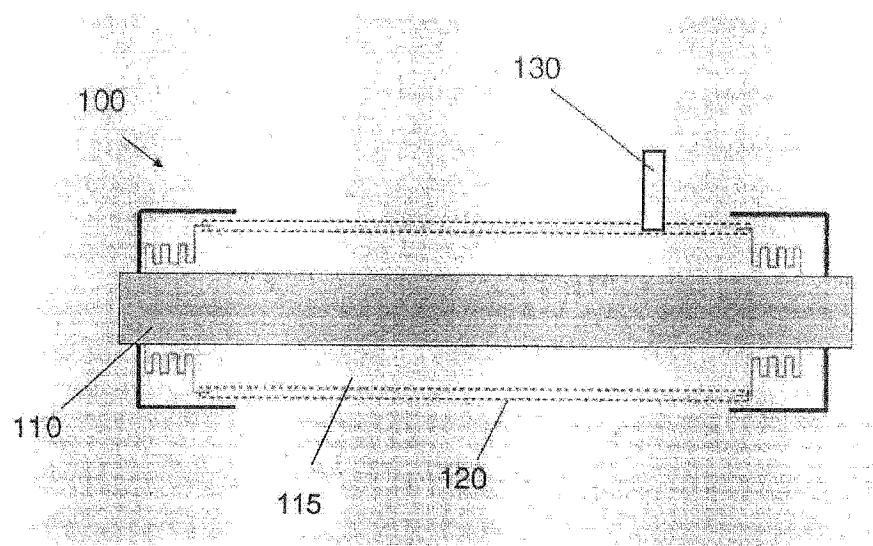


图 1