



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I603043 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：099138465

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 09 日

(51)Int. Cl. : F24J2/48 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/11 德國

20 2009 015 334.7

(71)申請人：艾爾美科公司(德國) ALMECO GMBH (DE)

德國

(72)發明人：達斯巴赫 蘭哈德 DASBACH, REINHARD (DE)

(74)代理人：林怡芳；童啓哲

(56)參考文獻：

CN 1368627A

CN 101408354A

WO 2009/051595A1

審查人員：謝宏榮

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 26 頁

(54)名稱

用於吸收太陽能之光學作用多層體

OPTISCH WIRKSAMES MEHRSCICHTSYSTEM FUER SOLARE ABSORPTION

(57)摘要

一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一載體層(1)，該載體層由鋁、鋁合金、銅、或不銹鋼構成，其中該載體層的一側(B)上至少有以下層：一反射層(3)，由一金屬或金屬合金構成，其在 2.5~50 微米的波長範圍中的積分反射大於 80%，一吸收器層(5)，由氧的及/或氮的及/或碳的金屬化合物構成，此金屬化合物的陽離子總數為低於化學計量級者，其中該金屬由以下物選出：週期表 IVB 族的金屬、鉻、週期表 IVB 族的金屬與鋁的組合、或鉻與鉻的組合，其中鋁的比例最多為 95% 原子比例(相對於金屬總量)，其中吸收器層位於反射層(3)上方，一介電式及/或氧化物式的抗反射層(7)，具有一種化學計量或非化學計量的組成，其折射指數在 1.3~2.4 間，此抗反射層(7)位於吸收器層(5)上方。此外還關於一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一由鋁或鋁合金構成的載體層(1)，其中在載體層(1)的一側(A)上有一光學活性層(8)。當比波長  $\lambda$  在 200 奈米與 10 微米間的波長範圍(且宜在 200 奈米~2500 奈米間時)在一種比入射角度入射時，此光學活性層(8)將未施覆的載體材料的反射減少至少 5%，而在 2.5 微米~50 微米間的波長範圍將未施覆的載體的反射減少了不多於 20%(且宜不多於 5%)。

指定代表圖：

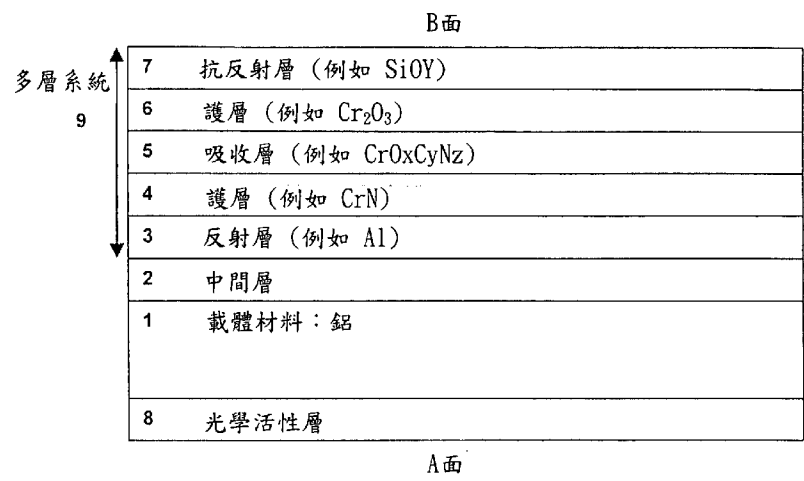


圖1

符號簡單說明：

- (1) . . . 載體層
- (2) . . . 中間層
- (3) . . . 最下層(金屬或金屬合金層、反射層、鏡層)
- (4) . . . 金屬碳化物層
- (5) . . . 中央層(吸收層)
- (6) . . . 光學活性護層(金屬氧化物層)
- (7) . . . 最上層(介電式及/或氧化物式的抗反射層)
- (8) . . . 光學活性層
- (9) . . . 多層系統

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/38465

※申請日：99.11.9 ※IPC 分類：F24J 2/48 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於吸收太陽能之光學作用多層體

Optisch wirksames Mehrschichtsystem fuer solare  
Absorption

## 二、中文發明摘要：

一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一載體層(1)，該載體層由鋁、鋁合金、銅、或不銹鋼構成，其中該載體層的一側(B)上至少有以下層：一反射層(3)，由一金屬或金屬合金構成，其在2.5~50微米的波長範圍中的積分反射大於80%，一吸收器層(5)，由氧的及/或氮的及/或碳的金屬化合物構成，此金屬化合物的陽離子總數為低於化學計量級者，其中該金屬由以下物選出：週期表IVB族的金屬、鉻、週期表IVB族的金屬與鋁的組合、或鉻與鉻的組合，其中鋁的比例最多為95%原子比例(相對於金屬總量)，其中吸收器層位於反射層(3)上方，一介電式及/或氧化物式的抗反射層(7)，具有一種化學計量或非化學計量的組成，其折射指數在1.3~2.4間，此抗反射層(7)位於吸收器層(5)上方。此外還關於一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一由鋁或鋁合金構成的載體層(1)，其中在載體層(1)的一側(A)上有一光學活性層(8)。當比波長 $\lambda$

在 200 奈米與 10 微米間的波長範圍(且宜在 200 奈米～2500 奈米間時)在一種比入射角度入射時，此光學活性層(8)將未施覆的載體材料的反射減少至少 5%，而在 2.5 微米～50 微米間的波長範圍將未施覆的載體的反射減少了不多於 20%(且宜不多於 5%)。

### 三、英文發明摘要：

#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- (1) 載體層
- (2) 中間層
- (3) 最下層(金屬或金屬合金層、反射層、鏡層)
- (4) 金屬碳化物層
- (5) 中央層(吸收層)
- (6) 光學活性護層(金屬氧化物層)
- (7) 最上層(介電式及/或氧化物式的抗反射層)
- (8) 光學活性層
- (9) 多層系統

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種複合材料，具有一載體，它在許多情形中係由鋁或一鋁合金構成。在一第一實施例中該載體至少一側設有一光學作用多層系統，由至少五層構成。在一第二實施例中該載體背側設有一光學作用層，它特定地影響未施覆的載體材料的反射，使得熱載體管接合到此複合材料的作業可利用雷射更有效及更廉價地達成。此外，這種光學作用層的光學參數選設成使它對於在紅外線頻域該金屬載體的料的高度反射的減少作用微不足道，因此當使用在太陽能收集器中時，熱輻射損失保持很小。最好這二種實施例可互相組合。此複合材料特別適合用在太陽能集熱器。

### 【先前技術】

在太陽能集熱器有一目的，將入射的太陽輻射線光束(300~2500 奈米)儘量好好吸收並轉換成熱。為了將紅外線輻射造成的損失減到最小，須使該處使用的材料的反射依克希荷夫(Kirchhoff)輻射定律及在 2.5 微米~50 微米波長範圍的能量獲得的條件維持儘量地高。這點對於吸收器受太陽輻射那一側以及對其背側皆是如此。因此要用在太陽集熱器中，同樣地重要的一點係使用一種材料，它滿足在所用材料兩側上在波長範圍 2.5 微米~50 微米的高反射的要求。

太陽能集熱器的材料亦稱選擇性太陽能吸收器，有一種具此光學性質的複合材料係為習知的 TiNOX，且在國際專利 WO 95/17533 中提到。此 TiNOX 材料係為所謂的反射器。吸收器串列(Reflektor-Absorber Tandem)(例如見“Solar Energy the state of the art” Jeffrey Gordon, 2001 ISES)。上述光學性質係用以下方式達成：在一表面(它在波長範圍 2.5 ~ 50 微米間有高反射性，它宜由一種金屬構成，如 Cu、Al、Mo、Au、Ag、Ta、Ni、Va、Fe 或其他合金)上施一吸收器層，此層可將太陽輻射儘量有效地吸收，但對紅外線範圍則可透過。因此這種在紅外線範圍的高反射性利用其下方的高反射表面達成。

在此 TiNOX 複合材料，使用的高反射表面(T1)宜為由 Cu 或 Al 構成的金屬載體材料(它具有一種上述的金屬)產生。因此該載體材料本身或者該施到載體材料上的高反射金屬覆層為該光學多層系統的一部分。

此施在該高反射表面(面鏡層)上的第一層(T2)(所謂的吸收器層)在 TiNOX 的情形宜由  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  構成( $x, y=0.1 \sim 1.7$ )。最上層(T3)為一所謂的除鏡層或抗反射層。此層由一金屬氧化物構成，宜由  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  構成。它用於將複合材料表面上的太陽輻射線的反射減到最少，且因此複合材料中的太陽輻射能的吸收作用更進一步提高。

在文獻中提到了許多其他選擇性吸收器，它們根據反射器。吸收器串列的原理。在此，該吸收器層在大多情形

由低於化學計量 (unterstöchiometrisch, 英: under-stoichiometric) 的金屬化合物或由所謂的陶瓷金屬 (Cermet) 構成 (其中金屬粒子分佈在一介電基材中)。用於做為在朝向太陽那一側上的吸光層，在今日除了上述在一銅載體上的氮化鈦外，往往用鉻氧化物 [ $\text{CrO}_x$ ，其氧的低於化學計量的量與  $\text{Cr(III)}$  不同] 或一種陶瓷金屬 [它由化學計量的氧化鉻 (III) 的鉻粒子構成]，例如見 C.E. Kennedy, Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials, NREL (National Renewable Energy Laboratory), Technical Report 7 月 2002, 以及其中所引用的文獻: O.A. Panchenkol 等人在 Probl. At. Sci. Technol. Ser.: Plasma Phys., 132, (1999)253 及在 Int Conf. Coat. Glass, High-Perform. Coat. Transparent Syst. Large-Area High-Vol. Appl., Pulker H.K. 等人, Elsevier Science, Amsterdam, 1999, 287 頁。分級的層也在先前技術討論到，例如見 Nunes 等人的 Thin solid films 442 (2003)173~178。W.Graf 等人在 Non-Crystalline Solids 218 (1997) 380~387 提議了一種所謂的分級的混合物，由氧化鉻和氮化鉻構成，它同樣呈一陶瓷金屬形式濺鍍到一銅底層上。將此混合物顯影，因為分級的氧化鉻層幾乎不可能做。在金屬鉻與氧化鉻之間產生界限分明的穩定性過渡區。因此製造條件小小的變化就會析出金屬而非金屬氧化物，反之亦然，輔助手段係將氮加到氧大氣中，因為氮化物的不同化學計量的範圍很廣。然而隨後在此刊物中討論到「陶瓷金屬，在  $\text{Cr}_x\text{O}_y$  中有小比

例的 CrN」但沒有提到分級。這點或許對濕氣和溫度有充分抵抗性，這是影響太陽能集熱器的使用壽命最小的環境因素。在 M. Köhl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller 的「太陽能吸熱器覆層的壽命的評估的先進方法」Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 275~289 提到測出選擇性太陽能吸收器的標準測試程序。

然而低於化學計量的層有一缺點：它在一太陽能集熱器中操作時可變熱達 230°C，然後不飽和的金屬原子會與空氣的氧反應，因此時間久了這些層會氧化(例如參考 Holloway, P.H. ; Shanker, K.; Pettit, R.B.; Sowell, R.R.:Oxidation of electrodeposited black chrome selective solar absorber films, Vol. 72, 121-128 頁,1980)。在此，吸收能力減少。此外發生金屬原子從鏡層(反射層)擴散到吸收層中的情事(例如見 Holloway, P.H.; Shanker, K; Alexander, G.A.; de Seda, L.:Oxidation and diffusion in black chrome selective solar absorber coating, Thin Solid Films, Vol. 177, 95~105 頁,1989)。又，觀察到鏡層氧化。此外，在吸收器層內的擴散過程會使該梯度崩解(例如參考 Christina Hildebrandt; “Hochtemperaturstabile Absorberschichten für linear konzentrierende solarthermische Kraftwerke ” Dissertation, 2009, Stuttgart 大學)。在太陽能集熱器的平均使用壽命(超過 20 年)這些過程造成複合材料的光學性質改變(變差)。

此外，對於太陽能集熱器的功能，有一點很重要：將產

生的熱有效地送到一熱載體媒。為此，習用方式係將金屬管(主要由銅、不銹鋼或鋁構成)利用適當接合方法固定在該材料的背側，然後將適當的熱載體媒(主要是一種水/甘油混合物或一種熱油)泵壓經過這些管，該熱載體媒將熱送到想要的取出位置。在此，須看材料與管之間是否有儘量好的熱傳導而定。要將鋁吸收器接合到管上，「雷射焊合」顯示為特別適合者(見“Laserlicht trifft Sonnenlicht”，Dr. Ulrich Duerr, Mikroproduktion 3/2006, Carl Hanser 出版，慕尼黑，第 28 頁)。為此，在大多情形使用 Nd-YAG 脈波雷射，雷射的波長 1064 奈米。由於在此波長範圍，未處理的鋁表面的反射度高，可用的輻射能有 95%以上反射。因此對於焊接過程只有很少能量可用。藉著使用低平入射角度  $\beta$  的雷射光束(在  $10^\circ \sim 20^\circ$ )間，在 1064 奈米時反射減少到最少(90%)，見(圖 2)，圖 2 顯示使用雷射將複合材料與管熔接時的入射條件。圖 2 顯示在一垂直入射角度及  $10^\circ$  入射角度時，未處理的鋁表面的反射光譜。基於生產技術的理由，入射角不進一步減少，因為雷射光束受到旁邊的管(它們一般具有最大 120 毫米的距離)妨礙。因此需要使用功率很強的雷射。此外，只能用小會使吸收器板與管之間的熱傳導較小，這點在太陽能集熱器的情形在任何情況都會減少其效率。

#### 【發明內容】

為了克服上述困難，本發明的目的在提供一些解決方

案，它們可分別實施或組合實施。

本發明的複合材料的載體材料由鋁或一鋁合金構成。所用的在朝向太陽那一側上的層系統的基礎也可不用鋁而用銅或不銹鋼。

以下配合圖 1 先說明該複合材料之朝向太陽的一側(B)的層系統。

### 【實施方式】

此層系統係一種光學作用的多層系統(9)，它由至少五個層(3)(4)(5)(6)(7)構成，其中最上層(7)為一介電層及/或氧化物層，它宜具有以下所述的組成，這些組成當作抗反射層，且該光學作用的系統的最下層(3)由一金屬或一金屬合金構成，其在 2.5~50 微米波長範圍的積分反射大於 80%，它宜由 Al、Cu、Cr、Au、Ag、Ta、Ni、Va、Pt、Te、Ti 及/或 Mo 及其合金構成，特宜為 Al 及 Cu，但也宜為 Mo、Ni 及 Ag。此層一般稱為鏡層。在光學作用的系統的最下層(3)與載體層之間可放入一中間層(2)，以提高此多層系統的附著性及/或抑制金屬從載體材料擴散出來到多層系統中的情事。然而如果該層(3)與基材結合得夠牢，則此層可省却。中央的層(5)為此系統原來的吸收層；在此它係為氧的及/或氮的及/或碳的低於化學計量的金屬氧化物，其組成為  $Me_rAl_sN_xO_yC_z$ ，其中 M 為週期表 IVB 族的金屬(例如鈦)，或為鉻，而指數 r 與 s 為該金屬與鋁的比例(對於  $s+r=2$  可為 0~1.9 的任意數目)，而指數 x,y 與 z 為氧化物、氮化物

及/或碳化物中的非化學計量的比例，其限制條件為： $x+y+z$  的總和為陽離子相對於陰離子的低於化學計量的值。在層(5)與層(7)之間有一種鋁或一種金屬(週期表 IVB、VB 或 VIB 族者)的金屬氧化物層(6)(例如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，它係在氧化物方面飽和者(化學計量者)，而在層(5)與層(3)之間有一金屬碳化物及/或金屬氮化物層(4)，它係一種金屬的氧化物、氮化物或碳化物(該金屬由 IVB 或 VB 或 VIB 族選出)例如  $\text{CrN}$  或  $\text{TiC}$ 。該光學作用的多層系統的最上層(7)為一介電層，其折射指數在  $1.3 \sim 2.4$  間，且宜在  $1.3 \sim 2.2$  之間，其組成尤宜為  $\text{MeO}_v\text{N}_w$ ，其中指數  $v$ 、 $w$  係為氧化物及氮化物中的化學計量或非化學計量的比例。在此，所用金屬  $\text{Me}$  可為  $\text{Si}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Y}$  或  $\text{Bi}$ ，如不用此方式，也可用氮化物。

分別位於中央層(5)上方及下方的該二層係用來保護該層(5)者；它們可抑制上述之老化過程。在此，下層(4)的金屬氮化物或碳化物當作屏障，以抑制金屬原子從鏡層(3)甚至從載體材料(1)擴散出來的情事。此外，它當作保護層以防止鏡層受氧化侵蝕。中央層(5)上方的層(6)係為氧化物飽和(化學計量式)的金屬氧化物層，它不會在溫度作用下繼續與空氣的氧化作用。它當作保護層以防中央的層(5)受氧化侵蝕。

本發明的光學作用的多層系統在 AM1.5 條件下吸收 80% 以上的太陽輻射能，且在 2.5 微米  $\sim$  50 微米間的紅外線範圍的積分反射大於 80%。

因此本發明的多層系統[它由至少五層構成]的對氧化的抵抗性及對溫度的穩定性比起滿足相同光學要求之由三層構成的多層系統更佳。

在較佳的實施例中，該吸收層(5)由碳氧氮化鈦鋁、氧氮化鉻(特別是組成為  $\text{CrO}_x\text{N}_y$ ,  $x=1.0\sim 1.4$  且  $y=0.02\sim 0.4$ )或碳氧氮化鉻構成。

本發明的多層系統的第二實施例的反射光譜示於圖 5 中。在一種情形中，該吸收器層(5)為一種低於化學計量的氧氮化鉻，其分子式  $\text{CrO}_x\text{N}_y$ ,  $x=1.2\sim 1.3$  而  $y=0.1\sim 0.2$ 。在另一情形為一種碳氧氮化鈦鋁，其分子式為  $\text{Ti}_r\text{Al}_s\text{O}_x\text{N}_y\text{C}_z$ ， $r=1, s=1, x=1.2\sim 1.4, y=0.02\sim 0.1, z=0.2\sim 0.3$ ，換言之係一種同樣為低於化學計量的組合。

本發明的多層系統之背向太陽的背側(A)可保持不施覆；另一種方式可將此側同樣地施覆。

在本發明的一設計[它可與上述前側(B)的前側(B)的層系統組合且可不受後者影響地實施]該背側有一光學活性(作用)層，該光學活性(作用)層將該未施覆的載材料在一特定入射角下的特定波長  $\lambda$ (在波長範圍 200 奈米 $\sim$ 10 微米間，且宜在 200 $\sim$ 2500 奈米間)的入射光的反射減少了至少 5%，且該未施覆的載體材料在波長範圍 2.5 微米 $\sim$ 50 微米的積分反射減少了不多於 20%，且宜不多於 10%，尤宜不多於 5%。

利用該複合材料之依本發明的背側，該熱傳輸到該流經管的熱介質的效率大大提高，這點係由以下方式而達

成：鋁表面的反射受到該施到背側的反射被施到背側上的光學作用層減少，因此較少雷射光束的能量損失掉。在圖 3 中顯示設有 190 奈米厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層的鋁表面在入射角  $\beta=10^\circ$  下的反射光譜。我們可看出，在此特佳情形，對於 1064 奈米的電磁波的反射可減到 82% 以下。因此點密度與產率都提高。但利用本發明的光學作用層的特別性質，在熱輻射的範圍的反射並不會減少或只會在最小程度減少，因此當使用在太陽集熱器時熱輻射損失可避免。

為了在使用雷射波長時將反射儘量有效地減少，故該光學活性層的層厚度選設成造成反射的光的破壞性干涉。破壞性干涉的條件為：在光學活性層表面一次反射的初級光束和先通過光學活性層然後再照到光學活性層的表面的光束的相位差為  $\pi$  的奇數倍。

如果觀看一道雷射波長  $\lambda$  的光束 [它以入射角  $\alpha_i$  ( $\alpha_i + \beta = 90^\circ$ ) 照到複合材料上，見圖 4 的簡頭，圖 4 顯示一道雷射光以入射角  $\beta$  或入射角  $\alpha_i$  ( $\alpha_i + \beta = 90^\circ$ ) 入射到該複合材料上及反射的光束路徑]，則該光束在該光學活性層上反射 ( $r_1$ ) 且部分地通過該層，然後在下方的界面 (在該光學活性層與鋁載體材料之間的界面) 同樣地部分反射 ( $r_2$ )。在點 A 及點 B 反射的光束都受到大小為  $\pi$  的相位躍進 (Phasensprung)，因此該反射光束  $r_1$  與  $r_2$  的二個相位躍進互相抵消。為了在反射光束  $r_1$  及  $r_2$  的波前之間發生  $\pi$  的相位差，故光束  $r_1$  回走的光路徑長度 (AD) 與通過光學活性層的光束  $r_2$  的光路徑長度 (ABC) 須為  $\lambda/2$  的奇數倍。

此處可指出，一光束[它在點 C 再反射到光學活性層中，且在數次內部反射( $r_n$ )後才從光學活性層的表面出來]的成分的相位和光束  $r_2$  相同。因此要作最佳的層厚度只要注意光束  $r_1$  及  $r_2$ 。

最先的二道反射光束  $r_1$  與  $r_2$  的光路徑長度差  $\Delta$  係用下式表示(在此  $n_0$ 、 $n_g$ 、 $n_t$  表示空氣、光學活性層、及載體介質的折射率)：

$$\Delta = n_g \left[ (\overline{AB}) + (\overline{BC}) \right] - n_0 (\overline{AD})$$

其中

$$(\overline{AB}) = (\overline{BC}) = d / \cos \alpha_i$$

結果得到

$$\Delta = \frac{2n_g d}{\cos \alpha_i} - n_0 (\overline{AD})$$

其中

$$(\overline{AD}) = (\overline{AC}) \sin \alpha_t$$

利用此斯涅留(Snelli)折射定律，將角度  $\alpha_i$  及  $\alpha_t$  結合，如此得到以下的式子：

$$(\overline{AD}) = (\overline{AC}) \frac{n_g}{n_0} \sin \alpha_i$$

此外

$$(\overline{AC}) = 2d \tan \alpha_i$$

且因此對該路徑差作一些三角函數換算後得到：

$$\Delta = 2n_g d \cos \alpha_i$$

此時利用下式得到二光束  $r_1$  及  $r_2$  的相位差  $\delta$  得到：

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{4\pi n_g}{\lambda} d \cos \alpha_t$$

對於  $\delta = \pi$  可得到反射的最大弱化

$$\pi = \frac{4\pi n_g}{\lambda} d \cos \alpha_t$$

如果解開此式求出  $d$  並將角度  $\alpha_t$  用入射角  $\alpha_i$  代入，則對於光學活性層的最佳層密度得到下式：

$$d = \frac{\lambda}{4n_g} \left( 1 - \frac{n_0^2}{n_g^2} \sin^2 \alpha_i \right)^{-1/2}$$

利用此式，可使一光學活性層的層厚度各配合使用的雷射波長  $\lambda$  以及該雷射光束的所用入射角  $\alpha_i$  (一般在  $70^\circ \sim 80^\circ$  之間)。因此複合材料可適地配合應用的情形，因為雷射光束波長為已知 (從約 200 奈米  $\sim$  約 10 微米)。

反射之可達到的最大減少的程度的程度可利用菲斯涅方程式計算，圖 4 中的反射光譜係利用由菲斯涅 (Fresnel) 方程式導出的矩陣方法計算，例如見 E. Htcht “Optik” 一書出版商 Oldenburg 2001。

此外，該側 A 上的光學作用層做成使它同時當作所用的載體材料的防腐蝕護層。因此可防止載體材料背側的反射由於腐蝕而減少的情事，因此可確保即使在太陽能集熱器中長期使用，該複合材料由於紅外線輻射造成的熱損失也可保持很少。

作為層 (8) 的較佳材料者，係也可用於作前側上的抗反射層 (7) 者，例如氧化鋁或二氧化矽。特佳者將鋁載體材料可利用電化學陽極處理將一氧化鋁層施覆上去。

相較於迄今在太陽集熱器中所用的複合材料，本發明的複合材料的特點為：施在載體介質的一側(A)上的光學活性層(8)可使熱載體管更有效及更廉價地用雷射接合到複合材料上。在此，此層(8)的光學參數選設成使它將金屬載體材料在紅外線範圍的高反射作用減少的量微不足道，因此當使用在太陽能集熱器中時，熱輻射損失保持很小。在此，該層(8)可設計成使它能防止金屬的該側(B)上的光學活性的多層系統的特點為對溫度的穩定性特別高，這點係藉使用化學量飽和的護層而達成，這些護層係光學活性中間系統的構件。

本發明的複合材料可用傳統途徑製造，舉例而言，要析出本發明的吸收器層可使用商業的 PVD 方法，然而，舉例而言也可用 CVD 或 PECVD 方法。在此，將金屬帶(載體材料)在一真空室中利用一捲取機構用恆定的帶速度經過各種不同的 PVD 施覆站，因此上述的多層系統的個別層可連續地施在載體材料的一側(B)上。

在此，該金屬帶可呈帶捲方式在施覆程序前放入真空室中，作施覆，在鍍覆後再取出(批次程序)，或經一真空離心系統從大氣導入真空中，作施覆，再經一第二真空離心系統再導入大氣中(空氣到空氣程序)。

金屬帶宜在施覆前通過一個或數個電漿清洗站，以將金屬基材的表面污染物除去(例如水、油、脂、氧化物)。因此確保多層系統良好地附著。

在 PVD 方法的場合，舉例而言可使用磁子濺鍍

(Magnetron sputter)、氣流濺鍍、離子束濺鍍、電子束蒸鍍、熱蒸鍍、或 ARC 蒸鍍。在此要將多層系統的個別層施覆，只要使用一特定的 PVD 方法，雖然一種 PVD 方法對於不同材料的析出大多特別很適合，但也可同時使用不同的 PVD 方法。

要析出氧化物、氮化物或碳化物，大多使用一種反應性 PVD 方法，在此利用上述方法之一將一種金屬析出，並利用一氣體分配系統用一定流率將氧及/或氮及/或一種含碳氣體吹入 PVD 室中。因此金屬隨後反應成所要化合物。

個別層的層厚度可利用個別 PVD 施覆站中的金屬帶速度或加入的功率用習知方式控制。在此，析出速率可利用不同方法操控及控制。為此，在工業上可用反射計、橢圓計(Ellipsometrie)、振盪石英方法、或 X 射線螢光方法等。

在載體材料的一側(A)上的光學活性材料可利用上述 PVD(以及 CVD 及 PECVD)方法之施覆，特佳者係利用鋁金屬片作電化學陽極處理施覆一氧化鋁層。

#### 〔實施例〕

所用載體材料為 0.3~0.5 毫米厚的鋁片(鋁 99.5%~99.8%純度)，用電化學陽極處理施覆 100~200 奈米(尤宜 190 奈米)厚的氧化鋁層。在此，鋁片的 A 側及 B 側都覆以一氧化鋁層。在 A 側該氧化鋁層形成光學活性層(8)，在 B 側則形成中間層(2)。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明多層系統之構造示意圖，

圖 2 為一雷射光束入射到此複合材料的示意圖，

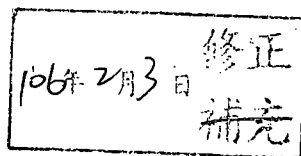
圖 3 為未處理及陽極處理過的鋁對垂直及  $10^\circ$  的入射光的反射-波長關係圖(反射光譜)，

圖 4 係雷射光束入射後光學活性層折射及在載體材料反射的示意圖，

圖 5 係太陽光譜及 B 側不同吸收材料的反射光譜圖。

#### 【主要元件符號說明】

- (2) 中間層
- (3) 最下層(金屬或金屬合金層、反射層、鏡層)
- (4) 金屬碳化物層
- (5) 中央層(吸收層)
- (6) 光學活性護層(金屬氧化物層)
- (7) 最上層(介電式及/或氧化物式的抗反射層)
- (8) 光學活性層
- (9) 多層系統



## 七、申請專利範圍：

1.一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一載體層(1)，該載體層由鋁、鋁合金、銅、或不銹鋼構成，其中該載體層的一側(B)上至少有以下層：

——一反射層(3)，由一金屬或金屬合金構成，其在 2.5～50 微米的波長範圍中的積分反射大於 80%，

——一吸收器層(5)，由氧的及/或氮的及/或碳的金屬化合物構成，此金屬化合物的陽離子總數為低於化學計量級者，其中該金屬由以下物選出：週期表 IVB 族的金屬、鉻、週期表 IVB 族的金屬與鋁的組合、或鉻與鋁的組合，其中鋁的比例最多為 95% 原子比例(相對於金屬總量)，其中吸收器層位於反射層(3)上方，

——一介電式及/或氧化物式的抗反射層(7)，具有一種化學計量或非化學計量的組成，其折射指數在 1.3～2.4 間，此抗反射層(7)位於吸收器層(5)上方，

其特徵在：

在該吸收器層(5)與反射層(3)之間有一個層(4)，由一種金屬氮化物、碳化物、或碳氮化物構成或由二種或數種金屬的混合物的氮、碳、碳氮化物構成，該金屬由週期表 IVB、VB 或 VIB 選出，且在該吸收器層(5)與介電抗反射層(7)之間有一光學活性護層(6)，由具有化學計量的組成的一種金屬化合物構成。

2.如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中：

在載體層(1)與反射層(3)之間有一中間層(2)。

3.如申請專利範圍第1或第2項之複合材料，其中：

該反射層(3)由一種金屬構成，該金屬由以下之物選出：Al、Cu、Cr、Au、Ag、Ta、Ni、Va、Pt、Fe、Ti及Mo及二種或更多種這些金屬的合金，且宜由Al或Cu構成。

4.如前述申請專利範圍第1或第2項的複合材料，其特徵在：

該層(4)為一種碳化鉻、氮化鉻、或碳氮化鉻。

5.如申請專利範圍第1或第2項的複合材料，其特徵在：

該層(5)具有以下組成： $\text{CrO}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 或 $\text{Ti}_r\text{Al}_s\text{N}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ，其中 $r+s=2$ ，且 $s=0\sim 1.9$ ，且該指數 $x,y,z$ 選設成使該金屬化合物的陽離子非化學計量式中。

6.如申請專利範圍第1或第2項的複合材料，其特徵在：

該光學活性護層(6)為一種金屬的氧化物層，該金屬由週期表IVB、VB、VIB選出或為鋁。

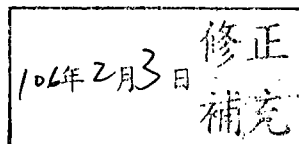
7.如申請專利範圍第1或第2項的複合材料，其特徵在：

該層(7)由一種金屬或矽的氧化物、氮化物、或氧氮化物構成。

8.如申請專利範圍第1或第2項的複合材料，其特徵在：

該層(7)為該側上的最外層。

9.一種複合材料，用於當作選擇性太陽能吸收器，包含一由鋁或鋁合金構成的載體層(1)，其中在載體層(1)的一側(A)上有一光學活性層(8)，且該光學活性層(8)具有厚度 $d$ ；其中當比波長 $\lambda$ 在200奈米與10微米間的波長範圍(且宜在200奈米 $\sim$ 2500奈米間時)在一種比入射角度入射時，此光



(106年2月3日專利修正無劃線版本)

學活性層(8)將未施覆的載體材料的反射減少至少 5%，而在 2.5 微米～50 微米間的波長範圍將未施覆的載體的反射減少了不多於 20%(且宜不多於 5%)；

其中：

該光學活性層(8)的厚度  $d$  遵守以下式子

$$d = \frac{\lambda}{4n_g} \left( 1 - \frac{n_0^2}{n_g^2} \sin^2 \alpha_i \right)^{-\frac{1}{2}}$$

其中  $\lambda$  表示 200 奈米～10 微米間，

$n_0$  與  $n_g$  分別表示空氣的折射率以及該光學活性層(8)的折射率；

$\alpha_i$  為  $0^\circ \sim 80^\circ$  間的角度。

10.如申請專利範圍第 9 項之複合材料，其中：

$\lambda=1064$  奈米。

11.如申請專利範圍第 9 或 10 項之複合材料，其中：

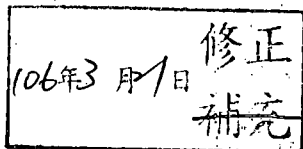
$\alpha_i$  為  $70^\circ \sim 80^\circ$  間的角度。

12.如申請專利範圍第 9 或 10 項之任一項之複合材料，其特徵在：

該光學活性層(8)由一種金屬(特別是鋁或矽)的氧化物、氮化物或氧氮化物構成。

13.如申請專利範圍第 9 或 10 項之複合材料，其特徵在：  
在一個背向該載體層的該側(A)的一側(B)上至少有以下的層：

一反射層(3)，由一金屬或金屬合金構成，其在 2.5～50 微米的波長範圍中的積分反射大於 80%，



一吸收器層(5)，由氧的及/或氮的及/或碳的金屬化合物構成，此金屬化合物的陽離子總數為低於化學計量級者，其中該金屬由以下物選出：週期表 IVB 族的金屬、鉻、週期表 IVB 族的金屬與鋁的組合、或鉻與鉻的組合，其中鋁的比例最多為 95% 原子比例(相對於金屬總量)，其中吸收器層位於反射層(3)上方，

一介電式及/或氧化物式的抗反射層(7)，具有一種化學計量或非化學計量的組成，其折射指數在 1.3~2.4 間，此抗反射層(7)位於吸收器層(5)上方，

其特徵在：

在該吸收器層(5)與反射層(3)之間有一個層(4)，由一種金屬氮化物、碳化物、或碳氮化物構成或由二種或數種金屬的混合物的氮、碳、碳氮化物構成，該金屬由週期表 IVB、VB 或 VIB 選出，且在該吸收器層(5)與介電抗反射層(7)之間有一光學活性護層(6)，由具有化學計量的組成的一種金屬化合物構成。

14.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其中：

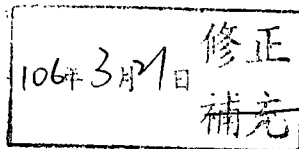
在載體層(1)與反射層(3)之間有一中間層(2)。

15.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其中：

該反射層(3)由一種金屬構成，該金屬由以下之物選出：Al、Cu、Cr、Au、Ag、Ta、Ni、Va、Pt、Fe、Ti 及 Mo 及二種或更多種這些金屬的合金，且宜由 Al 或 Cu 構成。

16.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其特徵在：

該層(4)為一種碳化鉻、氮化鉻、或碳氮化鉻。



17.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其特徵在：

該層(5)具有以下組成： $\text{CrO}_x\text{C}_y\text{N}_z$  或  $\text{Ti}_r\text{Al}_s\text{N}_x\text{O}_y\text{C}_z$ ，其中  $r+s=2$ ，且  $s=0\sim 1.9$ ，且該指數  $x,y,z$  選設成使該金屬化合物的陽離子非化學計量式中。

18.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其特徵在：

該光學活性護層(6)為一種金屬的氧化物層，該金屬由週期表 IVB、VB、VIB 選出或為鋁。

19.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其特徵在：

該層(7)由一種金屬或矽的氧化物、氮化物、或氧氮化物構成。

20.如申請專利範圍第 13 項之複合材料，其特徵在：

該層(7)為該側上的最外層。

八、圖式：

(如次頁)

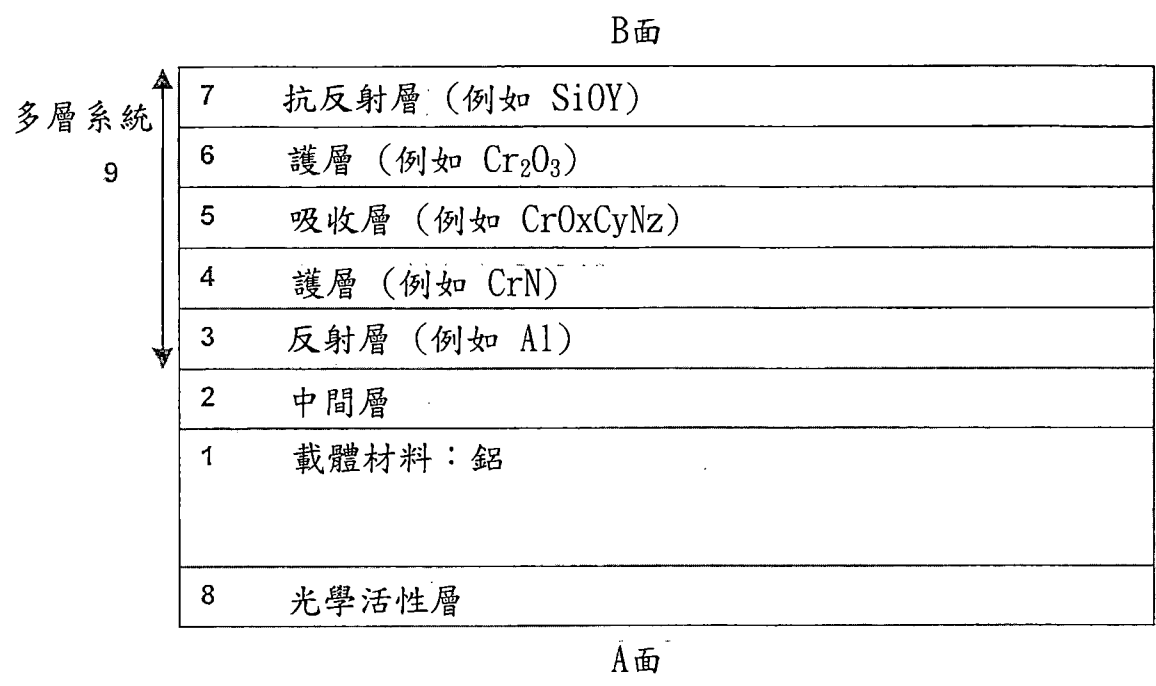


圖1

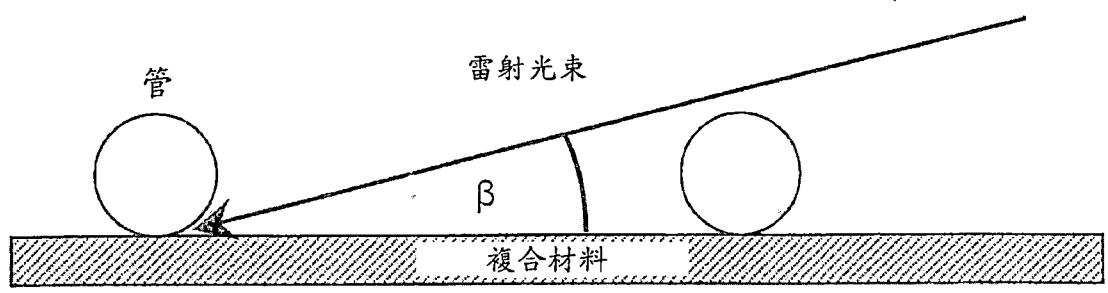


圖2

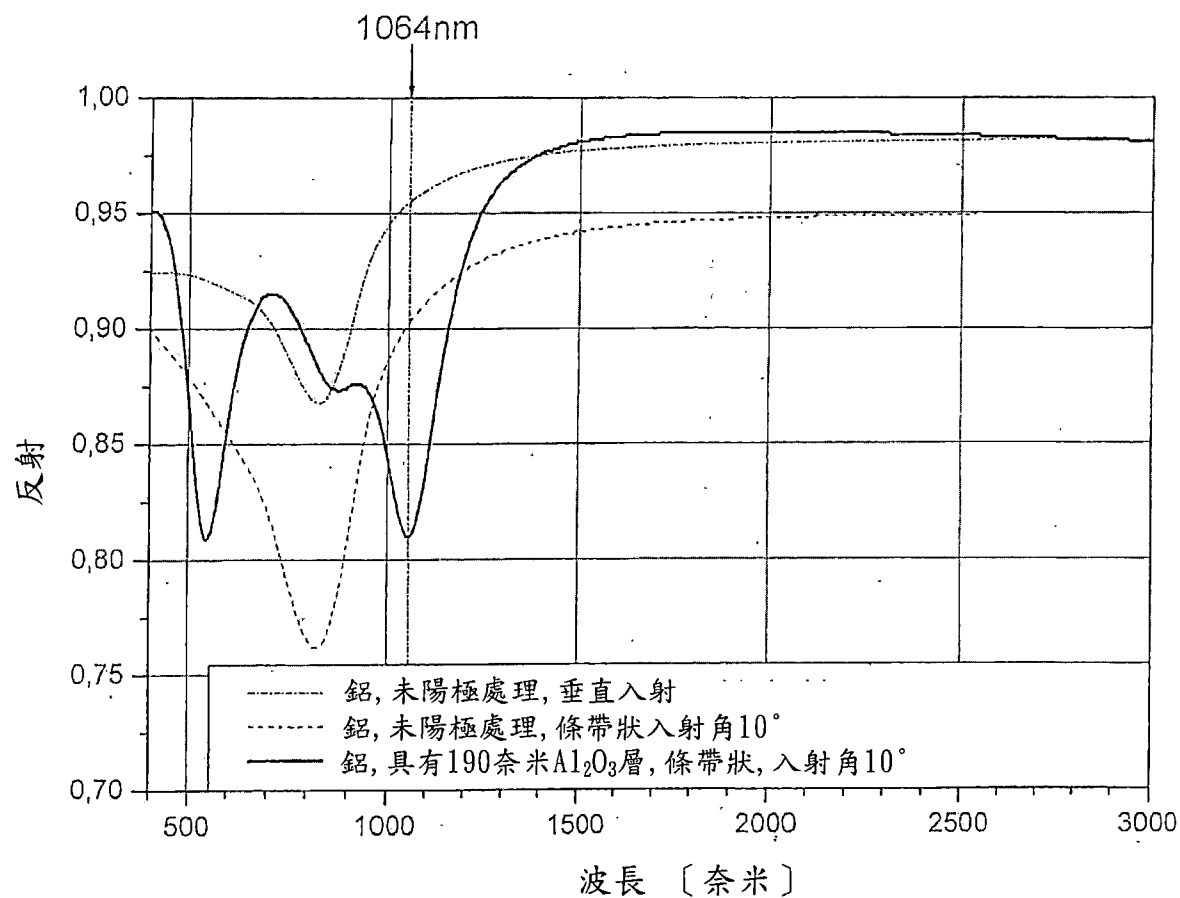


圖3

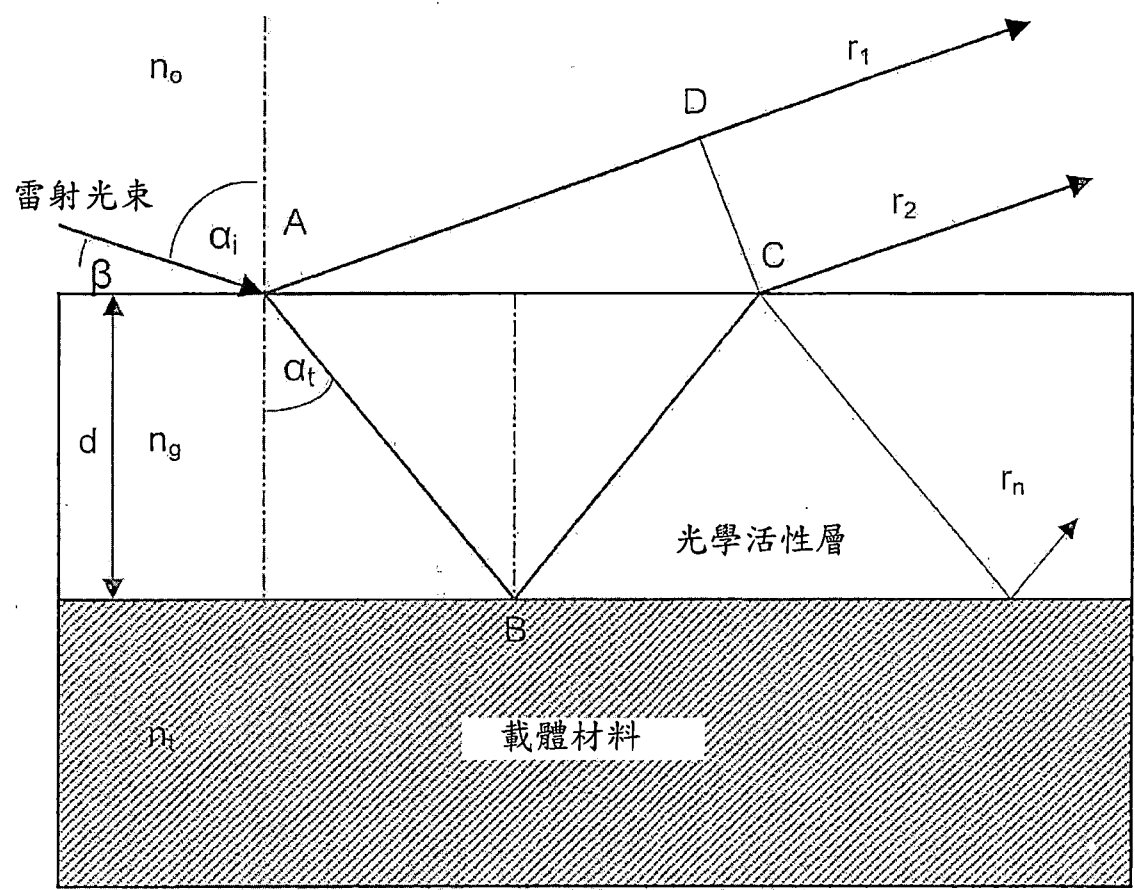


圖4

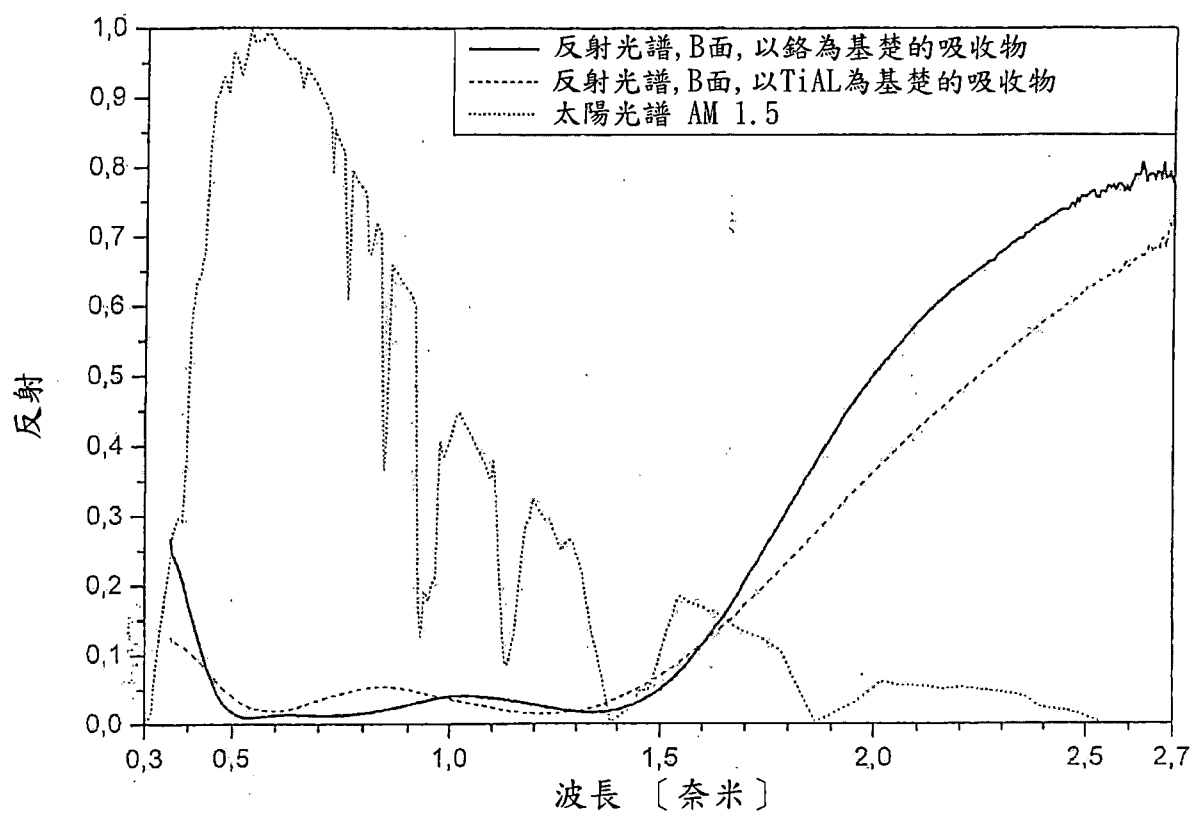


圖5