

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050497.2

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[51] Int. Cl.

G01J 5/02 (2006.01)

G01J 5/20 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101246048 A

[22] 申请日 2008.3.18

[21] 申请号 200810050497.2

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 梁静秋 方伟 梁中翥

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

代理人 王淑秋

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种微型辐射探测芯片的制作方法

[57] 摘要

本发明涉及一种微型辐射探测芯片的制作方法，包括下列步骤：制备衬底；在衬底表面生长辐射吸收材料；将热敏电阻粘接于衬底表面；将加热丝材料沉积于衬底表面；在带有加热丝材料薄膜的衬底表面生长加热丝保护膜。采用本发明方法制作的辐射探测芯片结构简单，尺寸及质量都得到了很好的控制；由于衬底选用的是高热导率、高绝缘性及低的热容材料，并且采用 MEMS 方法把加热丝及辐射吸收材料牢固地集成在衬底上，不用胶粘等工艺，热传递能更迅速。采用本发明方法制作的辐射探测芯片可以作为航天器上新型内置定标基准源，也可以应用于其它热辐射探测领域。

1、一种微型辐射探测芯片的制作方法，其特征在于包括下列步骤：

(一)、选用导热性好、绝缘性好、热容小的材料作为衬底，热导率 $\geq 5\text{W/K}\cdot\text{cm}$ ，电阻率为 $10^{12}\text{-}10^{17}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ；衬底厚度0.05—5mm，一部分表面粗糙度为 $1\text{ nm}\sim 10\mu\text{m}$ ，另一部分表面粗糙度为 $0.2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ ；

(二)、选用高吸收率、低反射率的材料作为辐射吸收材料；在衬底的粗糙度为 $1\text{ nm}\sim 10\mu\text{m}$ 的表面生长辐射吸收材料，辐射吸收材料厚度为 $10\text{nm}\sim 2\text{mm}$ ；然后，将辐射吸收材料膜层用掩蔽材料薄膜保护；

(三)、将热敏电阻粘接于衬底的粗糙度为 $1\text{ nm}\sim 10\mu\text{m}$ 的表面；

(四)、通过磁控溅射方法将加热丝材料沉积于衬底的粗糙度为 $0.2\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 的表面，沉积厚度为 $50\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ ；加热丝材料薄膜生长完毕，用光刻工艺在加热丝材料薄膜上表面形成与加热丝相同的掩蔽图形，然后蚀刻形成加热丝图形，去除光刻胶；

(五)、在带有加热丝材料薄膜的衬底表面生长加热丝保护膜；加热丝保护膜材料选用导热性好、绝缘性好、热容小、易成膜、可图形化、抗老化性好的材料；然后在加热丝保护膜上表面光刻，使加热丝上方区域的光刻胶保留，作为掩蔽层；最后用蚀刻去除其余部分的保护膜，去除光刻胶；

(六)、去除辐射吸收材料膜层上表面的掩蔽材料薄膜。

2、根据权利要求1所述的微型辐射探测芯片的制作方法，其特征在于：

所述步骤(一)中，衬底选用金刚石片；

所述步骤(二)中，采用微波等离子体化学气相沉积或热阴极直流等离子体化学气相沉积或溅射技术或涂敷技术或烧结技术或电镀方法在衬底表面制备辐射吸收材料膜层，辐射吸收材料是碳纳米管、黑色掺硼金刚石、高石墨相金刚石、碳吸收黑或镍磷合金吸收黑材料；

所述步骤(四)中加热丝材料选用康铜或锰铜，通过或直流磁控溅射或射频溅射或射频磁控溅射方法制备加热丝；

所述步骤(五)中加热丝保护膜材料选用 SiO_2 或 Al_2O_3 或 Si_3N_4 ；采用溅射或蒸发或涂覆的方法在带有加热丝材料薄膜的衬底表面制备加热丝保护膜。

一种微型辐射探测芯片的制作方法

技术领域

本发明属于光学辐射度测量领域，涉及一种电替代绝对辐射计，特别涉及一种用于卫星上测量太阳辐射的微型辐射探测芯片的制作方法。

背景技术

绝对辐射计的测量原理是利用光电等效性，把照射到绝对辐射计上的未知辐射照度的热效应同已知电功率（测定加热电流强度和电压）的热效应进行比较，使加热的电功率等效于接收的辐射功率，用电功率再现的方法标定辐射标度。绝对辐射计的一个主要应用是在航天器上监测太阳总辐照度变化。

目前，绝对辐射计主要是采用双锥腔电替代补偿型，如长春光机所研制的 SIARs 太阳辐照绝对辐射计，它由一个热沉外壳及其内部两个辐射探测器件构成，该两个辐射探测器件为对称的 30°正圆锥腔探测器。其中一个圆锥腔为工作腔，接收光辐射和电功率替代加热；另一个圆锥腔为参考腔，用于补偿热沉温漂的影响。热沉外壳的与工作腔开口相对处设有狭缝和快门。圆锥腔探测器是采用电镀工艺特殊制作的薄壁银圆锥腔，腔口直径为 13mm，腔壁内埋入 860Ω 的康铜电加热丝，圆锥腔内涂有一层辐射吸收材料涂料。两个圆锥腔的开口底套进热电堆环内，热电堆环由呈辐射状排列的 180 对康铜-铜热电堆构成，热电堆环外端固定在热沉上。这种圆锥腔探测器体积大、热容大，因而圆锥腔与热沉外壳之间热传导慢，辐射计的时间常数长，完成一次测量的时间长（1.5-3min）；加热丝电阻小，引线电阻影响大，影响测量精度；热电堆环灵敏度低，最小可探测功率大。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种体积小、热容小、加热丝电阻大、灵敏度高的微型辐射探测芯片的制作方法。

本发明的微型辐射探测芯片的制作方法包括下列步骤：

（一）、选用导热性好、绝缘性好、热容小的材料作为衬底，热导率 $\geq 5W/K\cdot cm$ ，电阻率为 $10^{12}\text{-}10^{17}\Omega\cdot cm$ ；衬底厚度 0.05—5mm，一部分表面粗糙度为 $1\text{ nm}\sim 10\mu m$ (rms)，另一部分

表面粗糙度为 $0.2\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ (rms);

(二)、选用高吸收率、低反射率的材料作为辐射吸收材料; 在衬底的粗糙度为 $1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ (rms) 的表面生长辐射吸收材料, 辐射吸收材料厚度为 $10\text{nm} \sim 2\text{mm}$, 优选 $100\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$, 最优选 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$; 然后, 将辐射吸收材料膜层用掩蔽材料薄膜保护, 防止在制备热敏电阻及加热丝结构时破坏辐射吸收材料膜层;

(三)、将热敏电阻粘接于衬底的粗糙度为 $1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ (rms) 的表面;

(四)、通过磁控溅射方法将加热丝材料沉积于衬底的粗糙度为 $0.2\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ (rms) 的表面, 沉积厚度为 $50\text{nm} \sim 20\mu\text{m}$, 优选 $100\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$, 最优选 $300\text{nm} \sim 3\mu\text{m}$; 加热丝材料薄膜生长完毕, 用光刻工艺在加热丝材料薄膜上表面形成与加热丝相同的掩蔽图形, 然后蚀刻形成加热丝图形, 去除光刻胶;

(五)、在带有加热丝材料薄膜的衬底表面生长加热丝保护膜; 加热丝保护膜材料选用导热性好、绝缘性好、热容小、易成膜、可图形化、抗老化性好的材料; 然后在加热丝保护膜上表面光刻, 使加热丝上方区域的光刻胶保留, 作为掩蔽层; 最后用蚀刻去除其余部分的保护膜, 去除光刻胶;

(六)、去除辐射吸收材料膜层上表面的掩蔽材料薄膜。

所述步骤(一)中, 衬底选用金刚石片。

所述步骤(二)中, 可以采用微波等离子体化学气相沉积或热阴极直流等离子体化学气相沉积或溅射技术或涂敷技术或烧结技术或电镀方法在衬底表面制备辐射吸收材料膜层, 辐射吸收材料可以是碳纳米管、黑色掺硼金刚石、高石墨相金刚石、碳吸收黑、镍磷合金吸收黑材料等, 吸收膜层厚度为 $10\text{nm} \sim 2\text{mm}$; 采用电镀方法制备辐射吸收材料时, 应先用磁控溅射方法在金刚石片上表面制备一层 Ni 或 Cu 或 Cd 或双层镍涂层薄膜, 作用是(1)作为电镀阴极; (2)为了提高涂层与基体的结合力和耐蚀性。

所述步骤(四)中加热丝材料可以选用康铜或锰铜, 通过或直流磁控溅射或射频溅射或射频磁控溅射方法制备加热丝。

所述步骤(五)中加热丝保护膜材料选用 SiO_2 或 Al_2O_3 或 Si_3N_4 ; 采用溅射或蒸发或涂覆的方法在带有加热丝材料薄膜的衬底表面制备加热丝保护膜。

当光辐射在辐射吸收材料上时, 辐射吸收材料对太阳辐射进行吸收, 并将吸收的光能转化

为热能。该热能通过高热导率、高绝缘性、低热容的衬底传递给热敏电阻，使热敏电阻的阻值发生变化。当没有光辐射在辐射吸收材料上时，在加热丝两端加上一个电压，加热丝开始发热，该热能也通过高热导率、高绝缘性、低热容的衬底传递给热敏电阻，使热敏电阻的阻值发生变化。若上述两种情况下热敏电阻阻值的变化量相等，就表明照射到辐射吸收材料上的辐射照度热效应对加热丝上所加电功率的热效应相等，即：加热的电功率等效于接收的光辐射功率，这样就可以用电功率再现的方法标定辐射标度。由于辐射吸收材料、热敏电阻和加热丝都接触固定于高热导率、高绝缘性、低热容的衬底上，采用本发明方法制作的微型辐射探测芯片体积小、热容小，与热沉外壳之间热传导快；加热丝电阻大，引线电阻影响可忽略不计；热敏电阻灵敏度高，可探测的动态范围大。

对如上所述两种情况下热敏电阻的阻值变化量是否相等，可以采用桥式电路来确定。以两个辐射探测芯片上的热敏电阻作为桥式电路的两个臂，以两个标准精密电阻作为桥式电路的另两个臂。在其中一个辐射探测芯片上的热敏电阻和一个标准精密电阻之间的节点与另一个辐射探测芯片上的热敏电阻和另一个标准精密电阻之间的节点之间加有一定的电功率，使电桥达到平衡，电桥输出为零。若光照条件下与加热丝两端加上电压条件下电桥输出相等，则说明热敏电阻阻值的变化量相等，即加热的电功率等效于接收的光辐射功率。

本发明制作的微型辐射探测芯片可以作为主辐射探测芯片和参考辐射探测芯片，用于卫星上测量太阳辐射的电替代绝对辐射计。工作时以主辐射探测芯片和参考辐射探测芯片的热敏电阻分别作为桥式电路的两个臂，以两个标准精密电阻作为桥式电路的另两个臂。在辐射计工作阶段：快门打开，太阳光通过狭缝照射在主辐射探测芯片上的辐射吸收材料上，辐射吸收材料对太阳辐射进行吸收，使得主辐射探测芯片温度上升直至与热沉达到热平衡，主辐射探测芯片上的热敏电阻阻值改变，电桥达到一个新的平衡点，输出为 A；参考阶段：关上快门不让太阳辐射到主辐射探测芯片的辐射吸收材料上，这时刚才建立的热平衡被打破，主辐射探测芯片的温度下降，这时在主辐射探测芯片上的加热丝上加电压，加热丝开始发热，使得主辐射探测芯片温度再次上升，直到再次达到热平衡，电桥输出为 A；这就表明此时照射到绝对辐射计上的未知辐射照度的热效应对已知电功率的热效应相等，即：加热的电功率等效

于接收的光辐射功率，这样就可以用电功率再现的方法标定辐射标度。本发明还可以应用于其它热辐射探测领域。

采用本发明方法制作的辐射探测芯片结构简单，尺寸及质量都得到了很好的控制。由于衬底选用的是高热导率、高绝缘性及低的热容材料，并且采用 MEMS 方法把加热丝及辐射吸收材料牢固地集成在衬底上，不用胶粘等工艺，热传递能更迅速。采用本发明制作的微型辐射探测芯片作为辐射探测器件，可以使绝对辐射热计的灵敏度和响应度得到提高，而且时间常数小，测量周期极大缩短，提高了绝对辐射计测量效率。所以采用本发明制作的微型辐射探测芯片一个最大的用途是可以作为航天器上新型内置定标基准源；并且采用本发明制作的微型辐射探测芯片的绝对辐射计测量精度高，长期稳定性好，可以使航天遥感仪器的星上定标精度提高一个量级。

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

附图说明：

图 1 为本发明制作的微型辐射探测芯片结构示意图。图中 1 衬底，2 辐射吸收材料，9、10 为热敏电阻，15 为加热丝。

图 2 为本发明制作的微型辐射探测芯片上表面结构的俯视图。图中，1 为衬底，2 为辐射吸收材料，9、10 为热敏电阻，11、13 为热敏电阻上电极引线，12、14 为热敏电阻下电极引线，20、21 为孔，22、23 为热敏电阻下电极导电粘接材料，24、25 为热敏电阻上电极导电粘接材料。

图 3 本发明制作的微型辐射探测芯片下表面结构的俯视图。图中，1 为衬底，15 为加热丝，16、17 为加热丝压点，18、19 为加热丝引线，20、21 为孔。

图 4 为热敏电阻 10（9）、热敏电阻上电极导电粘接材料 24（25）及热敏电阻下电极导电粘接材料 22（23）与衬底 1 的位置关系示意图。

图 5 为确定热敏电阻阻值变化量是否相等而采用的桥式电路的电路图。图中，9、10 为热敏电阻，29、30 标准精密电阻，31 电源。

具体实施方式

如图2、3所示，本发明制作的微型辐射探测芯片包括衬底1，辐射吸收材料2，热敏电阻9、10，热敏电阻上电极引线11、13，热敏电阻下电极引线12、14，加热丝15，加热丝压点16、17，加热丝引线18、19，孔20、21，热敏电阻下电极导电粘接材料22、23，热敏电阻上电极导电粘接材料24、25。衬底1为具有一定厚度的长方形片，其上下表面分别称为a面和b面。衬底1的a面分布有辐射吸收材料2，热敏电阻9、10，热敏电阻上电极引线11、13，热敏电阻下电极引线12、14，孔20、21，热敏电阻下电极导电粘接材料22、23及热敏电阻上电极导电粘接材料24、25。辐射吸收材料2位于衬底1的a面中间部分，并与衬底1接触固定；孔20、21位于衬底1的两端，贯穿a面和b面；热敏电阻10位于衬底1的a面辐射吸收材料2和孔20之间，它的上表面通过热敏电阻上电极导电粘接材料24与热敏电阻上电极引线11相连接，下表面通过热敏电阻下电极导电粘接材料22与热敏电阻下电极引线12及衬底1的a面相连接。同理，热敏电阻9位于衬底1的a面辐射吸收材料2和孔21之间，它的上表面通过热敏电阻上电极导电粘接材料25与热敏电阻上电极引线13相连接，下表面通过热敏电阻下电极导电粘接材料23与热敏电阻下电极引线14及衬底1的a面相连接。衬底1的b面分布有加热丝15，加热丝压点16、17，加热丝引线18、19，孔20、21。加热丝15位于衬底1的b面中间部分，并与衬底1接触固定；孔20、21位于衬底1的两端，贯穿a面和b面；加热丝压点17位于衬底1的b面加热丝15和孔20之间；加热丝压点17上表面与加热丝引线18相连接，下表面与衬底1的b面相接触，侧面与加热丝15的一端相连接。加热丝压点16位于衬底1的b面加热丝15和孔21之间；加热丝压点16上表面与1加热丝引线19相连接，下表面与衬底1的b面相接触，侧面与加热丝15的另一端相连接。

本发明的微型辐射探测芯片的制作方法如下：

1、衬底制备：衬底要求选用导热性好、绝缘性好、热容小的金刚石材料制作。金刚石片热导率 $\geq 5\text{W}/\text{K}\cdot\text{cm}$ ，其电阻率为 $10^{12}\text{-}10^{17}\Omega\cdot\text{cm}$ ，厚度为0.5mm。金刚石片双面抛光，粗糙度a面为10 nm (rms)，b面粗糙度为2nm (rms)。

2、在衬底的a面制备辐射吸收材料：电镀方法在衬底a面制备辐射吸收材料膜层，辐射吸收材料采用镍磷合金吸收黑。首先，在金刚石片a面制备钛薄膜和Ni薄膜，作用是(1)

作为电镀阴极；(2)为了提高涂层与基体的结合力和耐蚀性。然后，用精密脉冲电铸仪电镀镍磷合金吸收黑材料，电镀液由硫酸镍 65 克/升、硫酸锌 30 克/升、硫氰酸钠 13 克/升、硫酸镍铵 40 克/升混合而成，镀液温度为 30℃，电流密度 0.1A/dm²，辐射吸收材料膜层厚度为 100 nm、3μm、5μm、7μm、10μm、100μm 或 500μm。最后，将辐射吸收材料膜层用掩蔽材料薄膜保护，防止在制备 b 面结构时破坏辐射吸收材料膜层。

3、在衬底 b 面制备加热丝及加热丝压点：加热丝材料用康铜，通过射频磁控溅射方法制备。加热丝厚度为 300 nm、500nm、800nm、1.2μm、1.6μm、2.0μm、2.5μm。加热丝材料薄膜生长完毕，采用 BP213 正性光刻胶进行光刻，在加热丝材料薄膜上表面形成与加热丝及加热丝压点相同的掩蔽图形，然后用湿法腐蚀形成加热丝及加热丝压点图形，用丙酮或专用去胶剂去除光刻胶。

4、制备保护膜：用射频溅射溅射方法在衬底 b 面制备加热丝 SiO₂ 保护膜，在保护膜上表面光刻，使加热丝区域的光刻胶保留，作为掩蔽层，然后用干法刻蚀去除其余部分的 SiO₂ 保护膜。去除光刻胶。

5、将热敏电阻和热敏电阻引线固定于衬底 a 面：热敏电阻下电极导电粘接材料及热敏电阻上电极导电粘接材料采用低温金浆或银浆。热敏电阻下电极引线用低温金浆或银浆粘接在衬底 a 面上辐射吸收材料的两端，同时将热敏电阻的下电极表面粘接在热敏电阻下电极引线上方，然后用低温金浆或银浆将热敏电阻上电极引线固定于热敏电阻上电极表面。

6、用球焊法或超声波压焊或热压焊或金浆、银浆粘接法将加热丝引线固定于加热丝压点上表面。

7、去除辐射吸收材料膜层上表面的掩蔽材料薄膜。

制备金刚石片及在金刚石片上制备碳纳米管膜层辐射吸收材料的如下：

(1) 一次化学气相沉积热沉金刚石片。热沉片金刚石膜是采用 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统制备的，它属于无极放电方法，在较低气压下可得到品质极高的高纯透明金刚石膜。沉积时衬底采用金属钼板，衬底处理方法是采用金刚石研磨膏研磨 30 分钟，然后用丙酮、酒精各超声处理 10 分钟。氢气和甲烷都是通过质量流量计控制流量，H₂ 流量为 200sccm，CH₄ 流量为 3sccm，微波功率为 4.2KW，沉积气压为 11KPa，衬底温度为 850℃，生长速率约 3μm/h。制备的金刚石膜片的热导率为 15W/K·cm，其电阻率为 10¹³ Ω·cm，0.4mm

厚，为无色透明膜。

(2) 研磨抛光金刚石热沉片。由于金属钼与金刚石之间存在较大的热膨胀系数上的差异，因此金刚石膜在冷却过程中很容易从基片上自动脱离而成为自支撑的圆片，然后把用 MW-PCVD 制备的金刚石膜采用表面化学刻蚀与机械抛光研磨相结合的方法对金刚石膜双面抛光，使金刚石片的一侧表面的粗糙度为 50~100nm (rms)，另一侧表面的粗糙度小于 40nm (rms)，厚度在 0.3~0.4mm 之间。

(3) 切割金刚石热沉片。采用 YAG 激光切割技术对金刚石膜进行高精度切割，达到所需设计尺寸。

(4) 热沉金刚石片的表面预处理。先用铬酸浸泡加热到 300℃，加热时间为 50 分钟，所用的铬酸为 Cr₂O₃ 溶于浓硫酸后所得到的饱和溶液；随即用大量的去离子水冲洗，这样去掉了热沉片上的杂质和油脂；然后置于丙酮溶液中超声清洗 15 分钟；再置于酒精中超声清洗 15 分钟；最后置于去离子水中超声清洗 15 分钟，置于 150℃ 热板上烘干。

(5) 在上述处理后的金刚石片的表面粗糙度为 50~100nm 的一侧面上进行浮动催化法沉积碳纳米管膜层。

碳纳米管薄膜的生长在水平管式炉中进行，首先将盛有上述处理过的热沉金刚石片的石英舟置于石英管中部，二茂铁催化剂置于石英管口部，升温阶段，反应室由 N₂ 保护，控制其流量为 60sccm；当反应温度达到 700℃ 时，通入 C₂H₂ 气体，同时控制 C₂H₂ 气体的流量为 30sccm，N₂ 的流量控制为 150sccm，二茂铁质量控制在 0.45g。反应结束后，关闭 C₂H₂，石英管在 N₂ 气氛下冷却到室温，控制 N₂ 流量为 50 sccm。实验中所用 C₂H₂ 和 N₂ 的纯度均在 99.5 % 以上。控制反应时间为 30 分钟，使掺硼黑色金刚石薄膜的厚度介于 200nm~30μm。

黑色碳纳米管是由碳原子成键互连形成的管状结构，直径范围：2nm~200nm，长度范围：50nm~10μm。碳纳米管均匀分布在热沉金刚石片上，碳纳米管的分布状态呈有序垂直阵列。黑色碳纳米管膜的热导率为 7W/K·cm，其电阻率为 10¹³ Ω·cm，粗糙度为 50nm~25μm，厚度介于 200nm~30μm。

制备金刚石片及在金刚石片上制备掺硼金刚石复合膜辐射吸收材料的如下：

(1) 一次化学气相沉积制备作为热沉材料的纯金刚石片。

热沉片金刚石片是采用 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统制备的，它属于无极放电方法，在较低气压下可得到品质极高的高纯透明金刚石膜。沉积时衬底采用金属钼板，衬底处理方法是采用金刚石研磨膏研磨 30 分钟，然后用丙酮、酒精各超声处理 10 分钟。氢

气和甲烷都是通过质量流量计控制流量， H_2 流量为 200sccm， CH_4 流量为 3sccm，微波功率为 4.2KW，沉积气压为 11KPa，衬底温度为 850℃，生长速率约 $3\mu\text{m}/\text{h}$ 。制备的金刚石膜片的热导率为 $15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ ，其电阻率为 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ ，0.4mm 厚，为无色透明膜。

(2) 研磨抛光热沉金刚石片。

由于金属钼与金刚石之间存在较大的热膨胀系数上的差异，因此金刚石膜在冷却过程中很容易从基片上自动脱离，然后把用 MW-PCVD 制备的金刚石片采用表面化学刻蚀、机械抛光研磨的方法对金刚石膜双面抛光，使其一侧表面的粗糙度为 $50\sim 100\text{nm}$ (rms)，另一侧表面的粗糙度小于 40nm (rms)。

(3) 切割热沉金刚石片。

采用 YAG 激光切割技术对金刚石膜进行高精度切割，达到所需设计尺寸。

(4) 热沉金刚石片的表面预处理。

先用铬酸浸泡加热到 300℃，加热时间为 50 分钟，所用的铬酸为 Cr_2O_3 溶于浓硫酸后所得到的饱和溶液；随即用大量的去离子水冲洗，这样去掉了热沉片上的杂质和油脂；然后置于丙酮溶液中超声清洗 15 分钟；再置于酒精中超声清洗 15 分钟；最后置于去离子水中超声清洗 15 分钟，置于 150℃ 热板上烘干。

(5) 在上述处理后的金刚石片的表面粗糙度为 $50\sim 100\text{nm}$ 的一侧面上进行二次化学气相沉积黑色掺硼金刚石膜。

将上述经处理后的热沉金刚石片放置在 HC-PCVD 热阴极直流等离子体化学气相沉积系统的试样台上，进行黑色掺硼金刚石薄膜的沉积。沉积前对 HC-PCVD 热阴极直流等离子体化学气相沉积系统中的加热源钽电极进行表面打磨净化处理，并用氢气和丙酮加热预处理 30 分钟，使钽电极表面去除氧化层杂质，并在钽电极表面形成一层碳化钽覆盖层，以抑制过程中钽的挥发和减少杂质的引入。以 H_2 和 CH_4 和硼酸三甲酯作沉积气体，沉积过程中采用的硼源为硼酸三甲酯 [$B(OCH_3)_3$]。硼酸三甲酯易挥发，可由氢气携带进入反应室，其流量由质量流量计控制。

二次化学气相沉积黑色掺硼金刚石膜的工艺条件为：氢气和甲烷的流量为： $H_2=170\text{sccm}$ ， $CH_4=8\text{sccm}$ ，硼酸三甲酯的流量为 12 sccm ；沉积室内的温度为 900℃；沉积室内的气压为 135 Torr；施加偏压 760V，电流为 8.9A，沉积时间为 3 小时，获得的黑色掺硼金刚石薄膜的厚度介于 $20\sim 30\mu\text{m}$ 。黑色掺硼金刚石膜是由大量的硼原子均匀分布在金刚石晶体中形成。掺硼黑色金刚石薄膜的表面以 (111) 晶面为主的微纳尺寸金刚石晶粒组成，

热导率为 $10\text{W/K}\cdot\text{cm}$, 其电阻率为 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$, 粗糙度为 $5\text{nm}\sim30\mu\text{m}$, 黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm}\sim30\mu\text{m}$, 晶体形状为八面体, 晶粒间形成凹坑。

制备金刚石片及在金刚石片上制备高石墨相金刚石膜层辐射吸收材料的如下:

a. 一次化学气相沉积金刚石热沉片。

采用 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统制备金刚石热沉片, 以 H_2 和 CH_4 作原料介质、金属钼片作衬底, 它属于无极放电方法, 在较低气压下可得到品质极高的高纯透明金刚石膜。衬底处理方法是采用金刚石研磨膏研磨 15 分钟, 然后用丙酮、酒精各超声处理 10 分钟。氢气和甲烷都是通过质量流量计控制流量, H_2 流量为 200sccm , CH_4 流量为 3sccm , 微波功率为 4.2KW , 沉积气压为 11KPa , 衬底温度为 850°C , 生长速率约 $3\mu\text{m/h}$ 。制备的金刚石膜片的热导率为 $15\text{W/K}\cdot\text{cm}$, 其电阻率为 $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$, 0.4mm 厚, 为无色透明膜。

b. 研磨抛光金刚石热沉片。由于金属钼与金刚石之间存在较大的热膨胀系数上的差异, 因此金刚石膜在冷却过程中很容易从基片上自动脱离, 然后把用 MW-PCVD 制备的 0.4mm 厚金刚石膜先采用表面化学刻蚀, 然后机械研磨抛光(金刚石膜镜面抛光机)相结合的方法对金刚石膜双面抛光, 得到金刚石膜片厚度为 0.35mm , 金刚石片的一侧表面粗糙度为 $50\sim100\text{nm}$ (rms), 另一侧表面粗糙度小于 40nm (rms)。

c. 切割金刚石热沉片。采用 YAG 激光切割实现金刚石膜的高精度切割, 尺寸误差约在 $0.05\sim0.1\text{mm}$ 之间, 最后得到 $1.5\times12\times0.35\text{mm}$ 的金刚石热沉片。

d. 金刚石热沉片的表面预处理。先用铬酸浸泡加热到 300°C , 加热时间为 50 分钟, 所用的铬酸为 Cr_2O_3 溶于浓硫酸后所得到的饱和溶液; 随即用大量的去离子水冲洗, 这样去掉了热沉片上的杂质和油脂; 然后置于丙酮溶液中超声清洗 15 分钟; 再置于酒精中超声清洗 15 分钟; 最后置于去离子水中超声清洗 15 分钟, 置于 150°C 热板上烘干。

e. 二次化学气相沉积黑色金刚石膜。将上述经处理的金刚石热沉片放置在 HC-PCVD 热阴极直流等离子体化学气相沉积系统的试样台上, 在粗糙度为 $50\sim100\text{nm}$ 的一侧表面上进行黑色金刚石薄膜的沉积。沉积前对 HC-PCVD 热阴极直流等离子体化学气相沉积系统中的加热源钼电极进行表面打磨净化处理, 并用氯气和丙酮加热预处理 30 分钟, 使钼电极表面去除氧化层杂质, 并在钼电极表面形成一层碳化钼覆盖层, 以抑制过程中钼的挥发和减少杂质的引入。二次化学气相沉积黑色金刚石膜的工艺参数为: 氢气和甲烷的流量分别为: $\text{H}_2=160\text{sccm}$, $\text{CH}_4=5\text{sccm}$; 沉积室内的温度为 700°C ; 沉积室内的气压为 130Torr ; 施加偏压 700V , 电流为 8.2A ; 沉积时间为 2 小时。获得厚度为 $20\mu\text{m}$ 的黑色金刚石膜层。该膜即

为含有石墨相的黑色金刚石膜层，其热导率为 $6\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ，该膜层表面具有微纳米凹凸结构，粗糙度为 $15\mu\text{m}$ ，该膜层金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm}\sim10\mu\text{m}$ ，晶粒间形成凹坑，在凹坑周围形成以（111）晶面为主的直立的微纳米尺寸金刚石晶粒阵列，形成光局域化膜。

即获得由含有石墨相的黑色金刚石膜层与纯金刚石片层复合而成的吸收辐射复合金刚石热交换膜片。

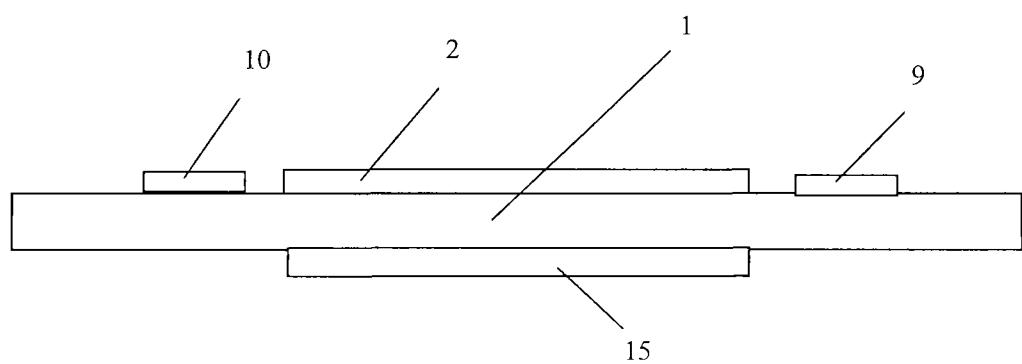


图 1

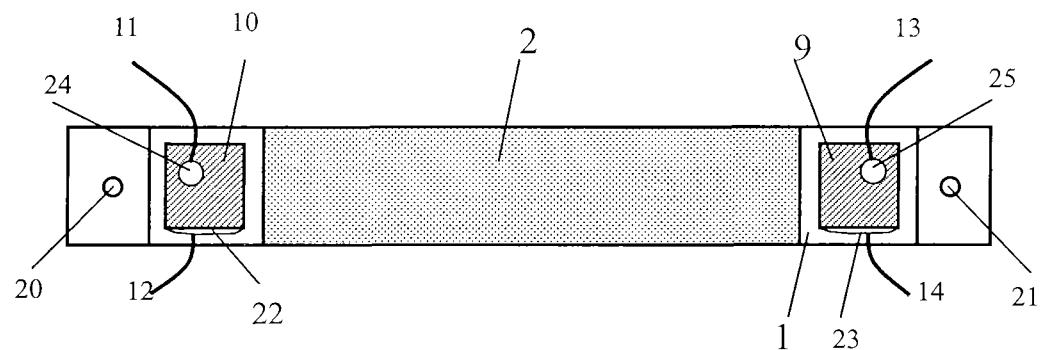


图 2

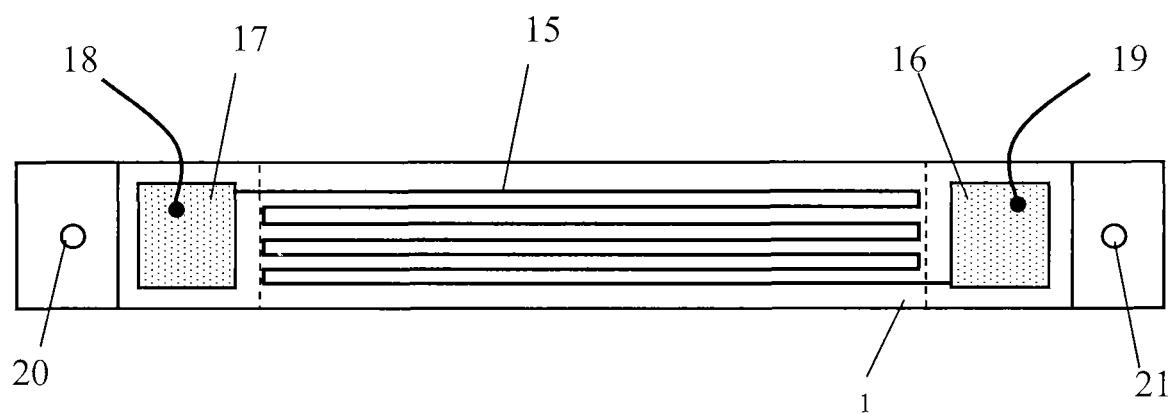


图 3

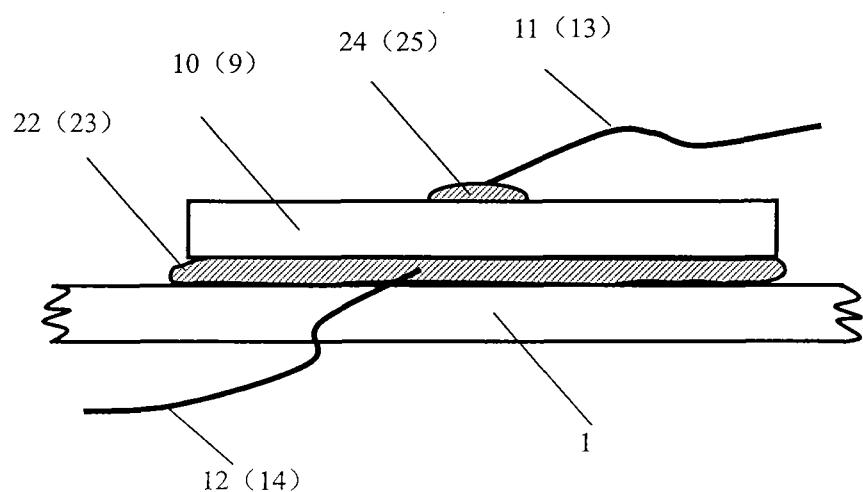


图 4

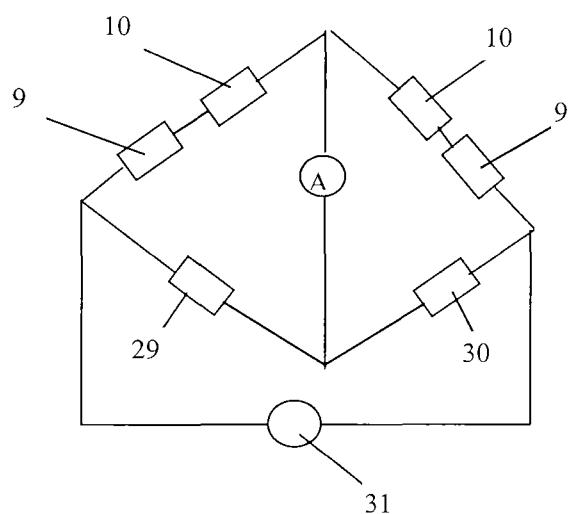


图 5