



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050499.1

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 101246049 A

[22] 申请日 2008.3.18

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

[21] 申请号 200810050499.1

代理人 赵炳仁

[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 梁中翥 梁静秋 王维彪 方伟

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

吸收辐射掺硼金刚石复合膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于绝对测辐射热计中热交换膜片及其制备的方法，特别是一种吸收辐射掺硼金刚石复合膜及其制备方法。本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜，是由作为热沉材料的纯金刚石片层和作为光辐射吸收材料的黑色掺硼金刚石膜层复合而成。其制备方法，是先通过一次化学气相沉积制备热沉金刚石片，再在金刚石片上通过二次化学气相沉积黑色掺硼金刚石膜层。本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜具有抗热冲击能力强、对辐射的吸收率较高，达 99% ~ 99.2%，且长期稳定不变的优点；热沉材料和吸收辐射材料表面粘附力强。因此可提高辐射热计的测量精度和灵敏度，测量周期变短；提高了绝对测辐射热计在卫星上的工作条件下的适应性。

1. 一种吸收辐射掺硼金刚石复合膜，其特征在于，由作为热沉材料的纯金刚石片层和作为光辐射吸收材料的黑色掺硼金刚石膜层复合而成，所述金刚石片层是热导率 $\geq 15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 的无色透明膜片；所述黑色掺硼金刚石膜层是由硼原子均匀分布在金刚石晶体中形成，黑色掺硼金刚石膜的表面以(111)晶面为主的微纳尺寸金刚石晶粒组成，其热导率为 $10\sim 14\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^3\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ，粗糙度为 $5\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ ，黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ ，晶体形状为八面体，晶粒间形成凹坑。

2. 一种权利要求1所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 在 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统设备中，以金属钼片作衬底，在如下工艺条件进行一次化学气相沉积制备无色透明的金刚石片： H_2 流量为 200sccm， CH_4 流量为 1~3sccm，微波功率为 3.8~4.2KW，沉积气压为 11~17KPa，衬底温度为 750~950°C；

b. 将 a 步骤获得的金刚石片进行研磨抛光，使其一侧表面粗糙度为 50~100nm，另一侧表面粗糙度小于 40nm；

c. 将抛光后的金刚石片切割成所需的形状尺寸；

d. 对切割后的金刚石片进行下述表面预处理，先用铬酸溶液浸泡 30 分钟以上，然后用去离子水冲洗，即去除了金刚石片上的杂质和油脂，再将其置于丙酮溶液中超声清洗 15 分钟，再置于酒精溶液中超声清洗 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. 在上述处理后的金刚石片的表面粗糙度为 50~100nm 的一侧面上进行二次化学气相沉积黑色掺硼金刚石膜，即将上述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，在以

下工艺条件进行黑色金刚石薄膜的沉积：氢气的流量为 170 sccm、甲烷的流量为 8~5sccm、硼酸三甲酯的流量为 8~12 sccm，沉积室内的温度为 780~900℃、沉积室内的气压为 125~135Torr，施加偏压 710~760V，电流为 8.3~8.9A。

3. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于步骤 a 所述的金属钼衬底，在气相沉积热沉金刚石片前按以下方式进行预处理：用金刚石研磨膏研磨 15 分钟，然后在丙酮溶液中超声处理 10 分钟，再在酒精溶液中超声处理 10 分钟。

4. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于步骤 b 所述的金刚石片的研磨抛光是先采用表面化学刻蚀，然后机械研磨抛光，对金刚石膜双面抛光。

5. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于步骤 c 所述的金刚石片切割是采用 YAG 激光切割技术对金刚石片进行高精度切割，

6. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于步骤 d 所述的铬酸溶液为 Cr₂O₃溶于浓硫酸后所得到的饱和溶液。

7. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，其特征在于步骤 e 中所述在二次化学气相沉积黑色金刚石膜时，在沉积前对 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金属杂质的引入。

吸收辐射掺硼金刚石复合膜及其制备方法

技术领域

本发明涉及光学辐射度测量领域中的一种用于绝对测辐射热计中的热辐射吸收和热交换膜片及其制备方法。

背景技术

为了研究地球辐射收支与能量循环及其对全球环境和气候变化的影响，需要精确测量和长期监测太阳辐照度。在卫星上用来观测太阳辐照度的仪器是绝对测辐射热计。在测量太阳辐照度的绝对测辐射热计上需要黑色吸收辐射材料来对辐射进行高效吸收。由于在地面上测试太阳辐照度时必然会受到大气、云层等的干扰，所以绝对测辐射热计是安放在气象卫星上进行观测的。这就要求绝对测辐射热计上的吸收辐射材料与热沉材料不仅要结合紧密、机械性能好，并且要具有高的热导率和紫外辐照变化小。在本发明之前，用于电校准绝对测辐射热计上的吸收辐射材料为用电镀工艺特殊制作的薄壁银圆锥腔及腔内表面涂一薄层镜面反射黑漆，而热沉材料为金属铝筒。这几种材料的热导率不太高，反射黑漆与银腔的粘附性不强，并且反射黑漆在卫星上长期受紫外线照射后对辐射的吸收率会逐渐降低，这都会影响绝对测辐射热计对太阳辐照度的测量，致使辐射计的测量精度降低、灵敏度低和测量时间长。

金刚石的晶胞特点使得它具有最高的硬度、最高的热导率和抗辐射性能，既是电的绝缘体，又是热的良导体。所以绝对测辐射热计上的热沉材料如果采用高纯的金刚石片，而吸收辐射材料采用掺硼黑色金刚石膜，将会获得极佳的技术效果。但是目前由于采用的化学气相沉积方法只能制备同一纯度的

金刚石片，即只能是高纯的金刚石片或黑色掺硼的金刚石膜，而很难同时进行复合生长，因为生长条件如果在生长过程中发生改变，会造成辉光不稳定或不同生长层脱落。

发明内容

本发明的目的是为了解决目前在测量辐射设备中，如监测太阳辐照度的绝对测辐射热计上所用的吸收辐射热交换膜片存在的缺点，提出一种吸收辐射掺硼金刚石复合膜及其制备方法，以提高绝对测辐射热计的测量精度和使用寿命。

本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜，是由作为热沉材料的纯金刚石片层和作为光辐射吸收材料的黑色掺硼金刚石膜层复合而成，所述金刚石片层是热导率 $\geq 15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 的无色透明膜片；所述黑色掺硼金刚石膜层是由硼原子均匀分布在金刚石晶体中形成，黑色掺硼金刚石膜的表面以(111)晶面为主的微纳尺寸金刚石晶粒组成，其热导率为 $10\sim 14\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^3\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ ，粗糙度为 $5\text{nm}\sim 40\mu\text{m}$ ，黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ ，晶体形状为八面体，晶粒间形成凹坑。

本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，包括以下步骤：

a. 在 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统设备中，以 H₂ 和 CH₄ 作原料介质、金属钼片作衬底，在以下工艺条件下进行一次化学气相沉积制备无色透明的金刚石片：

H₂ 流量为 200sccm，CH₄ 流量为 1~3sccm，微波功率为 3.8~4.2KW，沉积气压为 11~17KPa，衬底温度为 750~950℃。生长速率约 1~3μm/h。制备的金刚石膜的热导率 $\geq 15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ ，其电阻率为 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ ，0.4mm 厚，为无色透明膜。

b. 将 a 步骤获得的金刚石片进行研磨抛光，使其一侧表面粗糙度为 50~100nm，另一侧表面粗糙度为 < 40nm；控制金刚石片厚度在

0.3~0.4mm 之间；

c. 将抛光后的金刚石片切割成所需的形状尺寸；

d. 对切割后的金刚石片进行下述表面预处理，先用铬酸溶液浸泡 30 分钟以上，然后用去离子水冲洗，即去除了金刚石片上的杂质和油脂，再将其置于丙酮溶液中超声清洗 15 分钟，再置于酒精溶液中超声清洗 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；

e. 在上述处理后的金刚石片的表面粗糙度为 50~100nm 的一侧面上进行二次化学气相沉积黑色掺硼金刚石膜，即将上述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，在以下工艺条件进行黑色金刚石薄膜的沉积：氢气的流量为 170 sccm、甲烷的流量为 8~5sccm、硼酸三甲酯的流量为 8~12 sccm，沉积室内的温度为 780~900℃、沉积室内的气压为 125~135Torr，施加偏压 710~760V，电流为 8.3~8.9A。沉积时间 2~5 小时，使掺硼黑色金刚石薄膜的厚度介于 10nm~40μm。获得的黑色掺硼金刚石膜的表面以 (111) 晶面为主的微纳尺寸金刚石晶粒组成，其热导率为 10~14W/K·cm、电阻率为 $10^3\sim10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

步骤 a 所述的金属钼片衬底，在气相沉积热沉金刚石片前按以下方式进行预处理：用金刚石研磨膏研磨 15 分钟，然后在丙酮溶液中超声处理 10 分钟，再在酒精溶液中超声处理 10 分钟。

步骤 b 所述的金刚石片的研磨抛光是先采用表面化学刻蚀，然后机械研磨抛光，对金刚石膜双面抛光。

步骤 c 所述的金刚石片切割是采用 YAG 激光切割技术对金刚石片进行高精度切割，

步骤 d 所述的铬酸溶液为 Cr_2O_3 溶于浓硫酸后所得到的饱和溶液。

步骤 e 中，在二次化学气相沉积黑色金刚石膜时，在沉积前对 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金属杂质的引入。

本发明方法制备的吸收辐射掺硼金刚石复合膜具有抗热冲击能力强、对辐射的吸收率较高，达 99%~99.2%，且长期稳定不变的优点；热沉材料和吸收辐射材料表面粘附力强。因此可提高绝对测辐射热计的测量精度和灵敏度，测量周期变短；提高了绝对测辐射热计在卫星上的工作条件下的适应性。

附图说明

图 1 为本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜的黑色掺硼金刚石膜的表面形态。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步阐述。

实施例 1

本发明吸收辐射掺硼金刚石复合膜的制备方法，包括以下步骤：

(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 3μm/h。制备的金刚石膜片的热导率为 15W/K·cm，其电阻率为 $10^{13} \Omega\cdot cm$ ，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 制备的金剛

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 50~100nm (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 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 H₂ 和 CH₄ 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(OCH₃)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：H₂=170sccm，CH₄=8sccm，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 20~30 μm 。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 10W/K·cm，其电阻率为 $10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ ，粗糙度为 5nm~30 μm ，黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 1nm~30 μm ，晶体形状为八面体，晶粒间形成凹坑。

实施例 2

按实施例 1 同样方法步骤制备吸收辐射掺硼金刚石复合膜，其区别仅在于：

(1) 一次化学气相沉积热沉金刚石片的工艺条件是：H₂ 流量为 200sccm，CH₄ 流量为 1sccm，微波功率为 3.8KW，沉积气压为 17KPa，衬底温度为 950℃，生长速率约 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。所获得的金刚石膜片的热导率为 18W/K·cm、电阻率为 $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ 。

(2) 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：H₂=170sccm，CH₄=5sccm，硼酸三甲酯的流量为 8 sccm；沉积室内的温度为 780℃；沉积室内的气压为 125 Torr；施加偏压 710V，电流为 8.3A，沉积时间为 4 小时。黑色掺硼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 14W/K·cm，其电阻率为 $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ ，粗糙度为 5nm~30 μm ，黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 1nm~30 μm ，晶体形状为八面体，晶粒间形成凹坑。

实施例 3

按实施例 1 同样方法步骤制备吸收辐射掺硼金刚石复合膜，其区别仅在于：

(1) 一次化学气相沉积热沉金刚石片的工艺条件是：H₂ 流量为 200sccm，CH₄ 流量为 2sccm，微波功率为 4KW，沉积气压为 13KPa，衬底温度为 750℃，生长速率约 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。制备的金刚石片的热导率为 17W/K·cm，其电阻率为 10^{14}

$\Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2) 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： $\text{H}_2 = 170 \text{sccm}$, $\text{CH}_4 = 7 \text{sccm}$, 硼酸三甲酯的流量为 10 sccm ; 沉积室内的温度为 850°C ; 沉积室内的气压为 130 Torr ; 施加偏压 740V , 电流为 8.7A , 沉积时间为 4 小时。黑色掺硼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 $12 \text{W/K} \cdot \text{cm}$ ，其电阻率为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ，粗糙度为 $5\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ ，黑色掺硼金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ ，晶体形状为八面体，晶粒间形成凹坑。

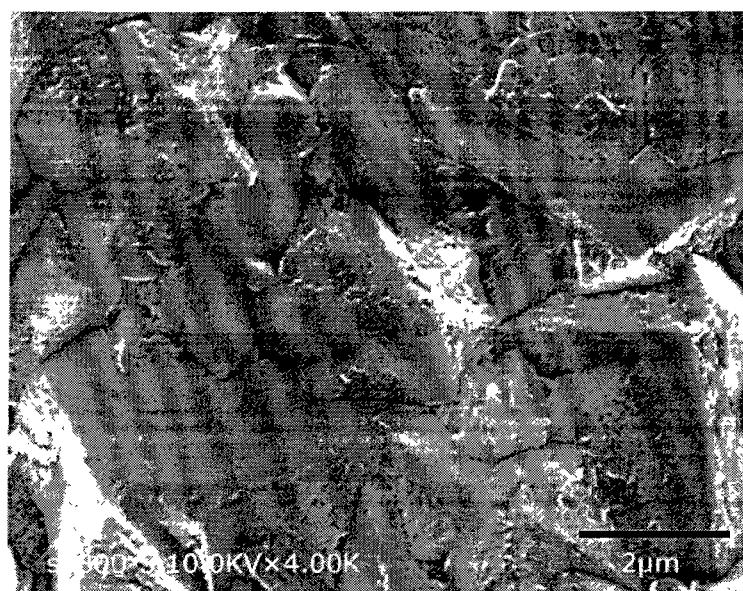


图 1