

[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 200810050501.5

[43] 公开日 2008 年 8 月 27 日

[51] Int. Cl.
G01J 5/02 (2006.01)
G01J 5/12 (2006.01)

[11] 公开号 CN 101251421A

[22] 申请日 2008.3.18

[21] 申请号 200810050501.5

[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

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

吸收辐射复合金刚石热交换膜片及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种适用于测量辐射设备的吸收辐射复合金刚石热交换膜片及其制备方法，该复合金刚石热交换膜片是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，纯金刚石片层作为热沉材料，含有石墨相的黑色金刚石膜层作为光辐射吸收材料。其制备方法是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含有石墨相的黑色金刚石膜层。本发明复合金刚石热交换膜片具有抗热冲击能力强、吸收辐射材料层受辐射后吸收率稳定无变化的优点，对辐射的吸收率较高，达 99% ~ 99.2%，提高了辐射计的测量精度和灵敏度。

1. 一种吸收辐射复合金刚石热交换膜片，其特征在于，是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，纯金刚石片层作为热沉材料，含有石墨相的黑色金刚石膜层作为光辐射吸收材料；所述含有石墨相的黑色金刚石膜层是由石墨相碳原子均匀分布在金刚石晶体中形成，该膜层的热导率为 $6\sim8\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^8\sim10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，该膜层表面具有微纳米凹凸结构，粗糙度为 $5\text{nm}\sim15\mu\text{m}$ ；所述纯金刚石膜片层的热导率 $\geq15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^{13}\sim10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

2. 一种制备权利要求 1 所述的热交换膜片的方法，其特征包括以下步骤：

a. 在 MW-PCVD 微波等离子体化学气相沉积系统设备中，以 H_2 和 CH_4 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热沉金刚石片： H_2 流量为 200sccm ， CH_4 流量为 $1\sim3\text{sccm}$ ，微波功率为 $3.8\sim4.2\text{KW}$ ，沉积气压为 $11\sim17\text{KPa}$ ，衬底温度为 $750\sim950^\circ\text{C}$ ；

b. 将 a 步骤获得的金刚石热沉片进行研磨抛光，使其一侧表面粗糙度为 $50\sim100\text{nm (rms)}$ ，另一侧表面粗糙度为 $<40\text{nm (rms)}$ ；

c. 将抛光后的金刚石热沉片切割成所需的形状尺寸；

d. 对切割后的金刚石热沉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，即去除了热沉片上的杂质和油脂，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. 在上述处理后的热沉金刚石片的表面粗糙度为 $50\sim100\text{nm}$ 的一侧面上进行二次化学气相沉积含石墨相碳的黑色金刚石膜，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下进行黑色金刚石薄膜的沉积：氢气流量为 160 sccm 、

甲烷的流量为 15~5 sccm，沉积室内的温度为 750~850℃、沉积室内的气压为 125~135Torr，施加偏压 700~750V，电流为 8.2~8.8A。

3. 根据权利要求 2 所述的吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，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 所述的吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，其特征在于步骤 b 所述的金刚石热沉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 所述的吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，其特征在于步骤 c 所述的金刚石热沉片切割是采用 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 所述的吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，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 所述的吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，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。

吸收辐射复合金刚石热交换膜片及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种适用于测量辐射设备的吸收辐射复合金刚石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，它的测量原理是利用光电等效性，即用电功率标定光功率的热电型探测器，把照射到绝对测辐射热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。因此，在测量太阳辐照度的绝对测辐射热计上需要吸收黑材料层来对辐射进行吸收。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黑色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黑色吸收辐射材料是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最好选用高纯的金刚石膜片，而用于光辐射吸收的材料采用黑色含高石墨相碳的金刚石膜，但是目前由于采用的化学气相沉积方法生长的金刚石膜通常只能具有一种性质，即只能是高纯的金刚石膜或含石墨相碳的黑色金刚石膜，高纯金刚石膜热导率高但不吸收辐射，而含石墨相的黑色金刚石膜吸收辐射但热导率不够高，因此，这种单一性质的金刚石膜片不能同时满足热交换膜片的要求：既吸收辐射又具有高的热导率。现有技术很难进行两种性质的金刚石的同时生长，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辐射计上所用的吸收辐射热交换膜片存在的缺点，提出一种吸收辐射复合金刚石热交换膜片及其制备方法。

本发明吸收辐射复合金刚石热交换膜片，是由含有石墨相碳的黑色金刚石膜层与纯金刚石片层复合而成，纯金刚石片层作为热沉材料，而含有石墨相的黑色金刚石膜层用作光辐射吸收材料；所述含有石墨相的黑色金刚石膜层是由大量的石墨相碳原子均匀分布在金刚石晶体中形成，该膜层的热导率为 $6\sim 8\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^8\sim 10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，该膜层表面具有微纳米凹凸结构，粗糙度为 $5\text{nm}\sim 15\mu\text{m}$ ，该膜层金刚石的晶粒直径为 $1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ，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，膜层厚度介于 $100\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ 。所述纯金刚石片层的热导率 $\geq 15\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

本发明吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，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，在以下工艺条件进行一次化学气相沉积制备

无色透明的热沉金刚石片：

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≥15W/K·cm, 其电阻率为 10¹³~10¹⁵ Ω·cm, 0.4mm 厚, 为无色透明膜。

b. 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, 因此金刚石膜片在冷却过程中很容易从基片上自动脱离, 将 a 步骤获得的金刚石热沉片进行研磨抛光, 使其一侧表面粗糙度为 50~100nm (rms), 另一侧表面粗糙度小于 40nm (rms) ;

c. 将抛光后的金刚石热沉片切割成所需的形状尺寸;

d. 对切割后的金刚石热沉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, 即去除了热沉片上的杂质和油脂, 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. 在上述处理后的热沉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含石墨相碳的黑色金刚石膜, 即将上述处理后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, 在以下工艺条件进行黑色金刚石薄膜的沉积: 氢气流量为 160 sccm、甲烷的流量为 15~5 sccm, 沉积室内的温度为 750~850℃、沉积室内的气压为 125~135Torr, 施加偏压 700~750V, 电流为 8.2~8.8A。

步骤 a 中所述的金属钼衬底, 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。

步骤 b 所述的金刚石热沉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 所述的金刚石热沉片切割是采用 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。

本发明采用二次化学气相沉积方法制成的同时具有热沉材料层和吸收辐射的黑色材料层的复合金刚石热交换膜片，具有抗热冲击能力强、吸收辐射材料层受辐射后吸收率稳定无变化的优点，对辐射的吸收率较高，达 99%~99.2%，特别适用于绝对测辐射热计的热交换器件，提高了辐射计的测量精度和灵敏度，测量周期变短，大大提高了绝对测辐射热计在卫星上工作条件的适应性。

附图说明

图 1 为本发明吸收辐射复合金刚石热交换膜片的黑色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

吸收辐射复合金刚石热交换膜片的制备方法，具体工艺过程如下：

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 $3\mu\text{m}/\text{h}$ 。制备的金刚石膜片的热导率为 $15\text{W}/\text{K}\cdot\text{cm}$ ，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。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： $H_2=160\text{sccm}$, $CH_4=5\text{sccm}$; 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 $1\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ，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。

实施例 2

按实施例 1 同样方法步骤制备吸收辐射复合金刚石热交换膜片，其区别仅在于：

(1) 一次化学气相沉积金刚石热沉片的沉积工艺条件是： H_2 流量为 200sccm , CH_4 流量为 1sccm , 微波功率为 3.8KW , 沉积气压为 17KPa , 衬底温度为 950°C , 生长速率约 $1\mu\text{m/h}$ 。所获得的金刚石膜片的热导率为 $18\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

(2) 二次化学气相沉积黑色金刚石膜层的沉积工艺条件是：氢气和甲烷的流量分别为： $H_2=160\text{sccm}$, $CH_4=15\text{sccm}$; 沉积室内的温度为 750°C ; 沉积室内的气压为 135Torr ; 施加偏压 750V , 电流为 8.8A ; 沉积时间 3 小时。获得的黑色金刚石膜层的热导率为 $8\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、其电阻率为 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，粗糙度为 $10\mu\text{m}$ ，黑色金刚石的晶粒直径为 $10\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ，厚度为 $100\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ 。

实施例 3

按实施例 1 同样方法步骤制备吸收辐射复合金刚石热交换膜片，其区别仅在于：

(1) 一次化学气相沉积金刚石热沉片的沉积工艺条件是： H_2 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°C, 生长速率约 2μm/h。制备的金刚石片的热导率为 17W/K·cm, 其电阻率为 10¹⁴ Ω·cm。

(2) 二次化学气相沉积黑色金刚石膜层的沉积工艺条件是: 氢气和甲烷的流量分别为: H₂=160sccm, CH₄=10sccm,; 沉积室内的温度为 850°C; 沉积室内的气压为 125Torr; 沉积时间为 2 小时。获得的黑色金刚石膜层的热导率为 7W/K·cm、电阻率为 10¹¹Ω·cm, 粗糙度为 12μm, 黑色金刚石的晶粒直径为 10nm~10μm, 厚度为 100nm~25μm。

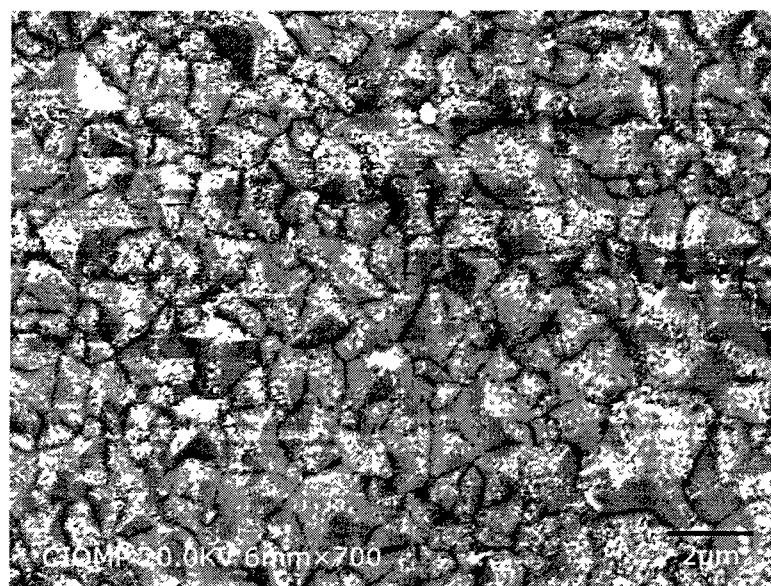


图 1