

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050500.0

[43] 公开日 2008 年 8 月 20 日

[11] 公开号 CN 101246050A

[22] 申请日 2008.3.18

[21] 申请号 200810050500.0

[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 曾乐勇
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 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于测量太阳辐射的绝对测辐射热计上的吸收辐射热交换片材，特别是一种用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片及其制备方法。本发明用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，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碳纳米管膜层复合而成。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，再在金刚石片上进行浮动催化法沉积碳纳米管膜层。本发明金刚石复合膜片具有抗热冲击能力强、对辐射的吸收率较高，达 99%~99.1%，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。

1. 一种用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，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碳纳米管膜层复合而成，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；所述碳纳米管膜层是由碳原子成键互连形成的管状结构，均匀分布在所述的金剛石片上，碳纳米管膜层的热导率为 $7\sim 10\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^9\sim 10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，其特征在于，所述的碳纳米管的直径为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 、长度为 $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ，呈有序垂直阵列或无序横排分布状态。

3. 一种权利要求1所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片的制备方法，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 H_2 和 CH_4 作原料气体、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： H_2 流量为 200sccm ， CH_4 流量为 $1\sim 3\text{sccm}$ ，微波功率为 $3.8\sim 4.2\text{KW}$ ，沉积气压为 $11\sim 17\text{KPa}$ ，衬底温度为 $750\sim 950^\circ\text{C}$ ；

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 $50\sim 100\text{nm}$ ，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 $50\sim 100\text{nm}$ 的一侧面

上进行浮动催化法沉积碳纳米管膜层，碳纳米管膜的生长在水平管式炉中进行，首先将盛有上述处理过的金刚石片的石英舟置于石英管中部，石英管口部放置二茂铁催化剂；升温阶段，反应室由 N_2 气保护，控制其流量为 50~60sccm；当温度达到 700~800℃时，通入 C_2H_2 气体，同时控制 C_2H_2 气体的流量为 30~40sccm， N_2 的流量控制为 150~200sccm，二茂铁质量控制为 0.45~0.75g；沉积结束后，关闭 C_2H_2 ，石英管在 N_2 气氛下冷却到室温，冷却阶段控制 N_2 流量为 50 sccm。

4. 根据权利要求 3 所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片的制备方法，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。

5. 根据权利要求 3 所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片的制备方法，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。

6. 根据权利要求 3 所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片的制备方法，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，

7. 根据权利要求 3 所述的用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片的制备方法，其特征在于步骤 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。

用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于卫星上测量太阳辐射的绝对测辐射热计上的吸收辐射和热交换片材，特别是一种吸收辐射的金刚石复合膜片及其制备方法。

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吸收。绝对测辐射热计是安放在气象卫星上进行观测的，这就要求绝对辐射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，而且要具有高的热导率和紫外辐照变化小。在本发明之前，用于电校准绝对辐射计上的黑色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，反射黑漆与银腔的结合性不高，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，这都会影响绝对辐射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。

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材料存在的缺点，提出一种用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片及其制备方法，以提高绝对测辐射热计的测量精度和使用寿命。

本发明用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，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碳纳米管膜层复合而成,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;所述碳纳米管膜层是由碳原子成键互连形成的管状结构,均匀分布在所述的金刚石片上,碳纳米管膜层的热导率为 $7\sim 10\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^9\sim 10^{13}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。

所述的碳纳米管的直径为 $2\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 、长度为 $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$,呈有序垂直阵列或无序横排分布状态。

本发明金刚石复合膜片的制备方法过程如下。

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金刚石片:

H_2 流量为 200sccm , CH_4 流量为 $1\sim 3\text{sccm}$,微波功率为 $3.8\sim 4.2\text{KW}$,沉积气压为 $11\sim 17\text{KPa}$,衬底温度为 $750\sim 950^\circ\text{C}$ 。生长速率约 $1\sim 3\mu\text{m/h}$ 。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 $50\sim 100\text{nm}$,另一侧表面粗糙度为 $<40\text{nm}$;

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 $50\sim 100\text{nm}$ 的一侧面上进行浮动催化法沉积碳纳米管膜层,碳纳米管膜的生长在水平管式炉中进行,首先将盛有上述处理过的金刚石片的石英舟置于石英管中部,石英管口部放置二茂铁催化剂;升温阶段,反应室由 N_2 气保护,控制其流量为 $50\sim$

60sccm；当温度达到 700~800℃时，通入 C_2H_2 气体，同时控制 C_2H_2 气体的流量为 30~40sccm， N_2 的流量控制为 150~200sccm，二茂铁质量控制为 0.45~0.75g；沉积结束后，关闭 C_2H_2 ，石英管在 N_2 气氛下冷却到室温，冷却阶段控制 N_2 流量为 50 sccm。

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。

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。

本发明金刚石复合膜片，作为热沉材料的金刚石片层和作为光辐射吸收材料的碳纳米管膜层表面粘附力强，吸收层受辐射后吸收率改变小，对辐射的吸收率较高，达到 99%~99.1%，提高了绝对辐射计在卫星上的工作条件下的适应性和使用寿命，提高了辐射计的测量精度和灵敏度，测量周期变短。

附图说明

图 1 为本发明金刚石复合膜片的碳纳米管膜层表面形态。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明方法作进一步阐述。

实施例 1

一种用于绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，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碳纳米管膜层复合而成，所述金刚石片层是热导率 $\geq 15W/K\cdot cm$ 、电阻率为 $10^{13}\sim 10^{15}\Omega\cdot cm$ 的无色透明膜片；所述碳纳米管膜层是由碳原子成键互连形成的管状结构，均匀分布在所述的金刚石

片上，碳纳米管膜层的热导率为 $7\sim 10\text{W/K}\cdot\text{cm}$ 、电阻率为 $10^9\sim 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

具体制备过程如下：

(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， 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。

(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 $50\sim 100\text{nm (rms)}$ ，另一侧表面的粗糙度小于 40nm (rms) ，厚度在 $0.3\sim 0.4\text{mm}$ 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°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。

(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 N_2 保护, 控制其流量为 60sccm; 当反应温度达到 $700^{\circ}C$ 时, 通入 C_2H_2 气体, 同时控制 C_2H_2 气体的流量为 30sccm, N_2 的流量控制为 150sccm, 二茂铁质量控制在 0.45g。反应结束后, 关闭 C_2H_2 , 石英管在 N_2 气氛下冷却到室温, 控制 N_2 流量为 50 sccm。实验中所用 C_2H_2 和 N_2 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 $200nm \sim 30\mu m$ 。

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: $2nm \sim 200nm$, 长度范围: $50nm \sim 10\mu m$ 。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 $7W/K \cdot cm$, 其电阻率为 $10^{13} \Omega \cdot cm$, 粗糙度为 $50nm \sim 25\mu m$, 厚度介于 $200nm \sim 30\mu m$ 。

实施例 2

按实施例 1 同样方法步骤制备用于绝对绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片, 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: 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 $950^{\circ}C$, 生长速率约 $1\mu m/h$ 。所获得的金刚石膜片的热导率为 $18W/K \cdot cm$ 、电阻率为 $10^{15} \Omega \cdot cm$ 。

(2) 浮动催化法沉积碳纳米管膜层的工艺条件是: 升温阶段, 反应室由 N_2 保护, 控制其流量为 55sccm; 当反应温度达到 $800^{\circ}C$ 时, 通入 C_2H_2 气体, 同时控制 C_2H_2 气体的流量为 35sccm, N_2 的流量控制为 200sccm, 二茂铁质量控制在 0.6g。反应结束后, 关闭 C_2H_2 , 石英管在 N_2 气氛下冷却到室温, 控制 N_2 流量为 50 sccm。实验中所用 C_2H_2 和 N_2 的纯度均在 99.5 % 以上。控制反应时间为 25 分钟, 使掺硼黑色金刚石薄膜的厚度介于 $200nm \sim 30\mu m$ 。

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是有序垂直阵列与无序横排混合。黑色碳纳米管膜的热导率为 9W/K·cm，其电阻率为 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ，粗糙度为 50nm～25μm，厚度介于 200nm～30μm。

实施例 3

按实施例 1 同样方法步骤制备用于绝对绝对测辐射热计上的金刚石复合膜片，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： H_2 流量为 200sccm， CH_4 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 2μm/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) 浮动催化法沉积碳纳米管膜层的工艺条件是：升温阶段，反应室由 N_2 保护，控制其流量为 50sccm；当反应温度达到 800℃时，通入 C_2H_2 气体，同时控制 C_2H_2 气体的流量为 40sccm， N_2 的流量控制为 170sccm，二茂铁质量控制在 0.75g。反应结束后，关闭 C_2H_2 ，石英管在 N_2 气氛下冷却到室温，控制 N_2 流量为 50 sccm。实验中所用 C_2H_2 和 N_2 的纯度均在 99.5 %以上。控制反应时间为 25 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是无序横排。黑色碳纳米管膜的热导率为 10W/K·cm，其电阻率为 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ ，粗糙度为 50nm～25μm，厚度介于 200nm～30μm。

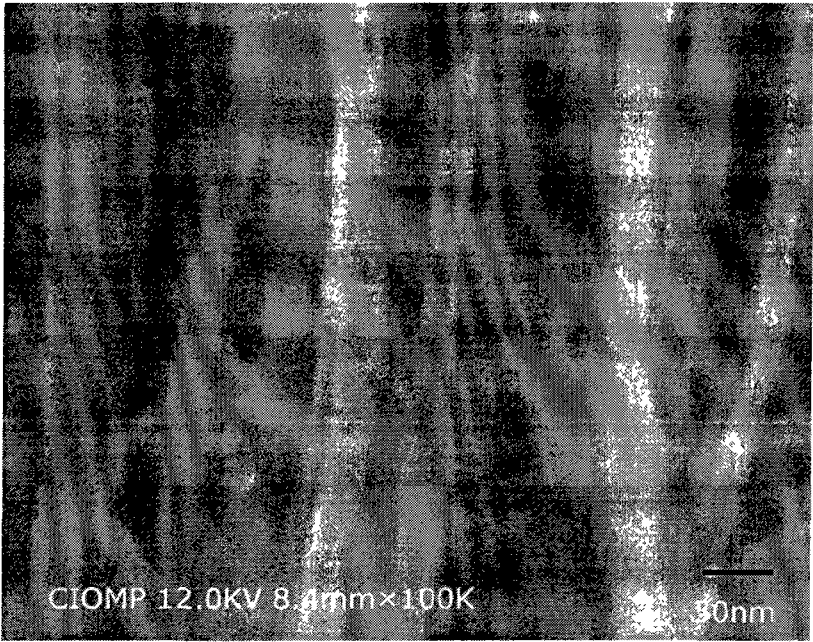


图 1