



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101389440 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 200780006479. 8

(22) 申请日 2007. 02. 23

(30) 优先权数据

20060177 2006. 02. 23 FI

20060178 2006. 02. 23 FI

20060181 2006. 02. 23 FI

20060182 2006. 02. 23 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 08. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2007/050105 2007. 02. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02007/096484 EN 2007. 08. 30

(73) 专利权人 皮克迪昂有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 雷约·拉帕莱宁 韦莎·米吕迈基

拉塞·普利 亚里·鲁图

尤哈·梅基塔洛

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 章社杲 张英

(51) Int. Cl.

B23K 26/06 (2014. 01)

B23K 26/0622 (2014. 01)

C23C 14/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5840435 A, 1998. 11. 24, 说明书第2栏第37行至第4栏第25行、附图1.

CN 1664989 A, 2005. 09. 07, 说明书第2页第3段至第3页倒数第2段.

CN 1540715 A, 2004. 10. 27, 说明书第3页第19-32行、附图2.

US 2005276931 A1, 2005. 12. 15, 全文.

US H1933 H1, 2001. 01. 02, 全文.

FR 2775005 A1, 1999. 08. 20, 全文.

审查员 路志芳

权利要求书2页 说明书13页 附图8页

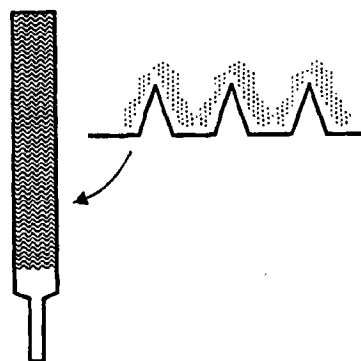
(54) 发明名称

利用碳氮化物的涂覆以及碳氮化物涂覆的产品

(57) 摘要

本发明通常涉及一种利用碳氮化物材料涂覆包括大表面区域的各种产品方法。本发明还涉及通过该方法制造的碳氮化物涂覆的产品。通过采用超短脉冲激光沉积来执行涂覆, 其中, 利用旋转光学扫描器扫描脉冲激光束, 该光学扫描器包括至少一个用于反射所述激光束的镜。本发明具有多个工业上和質量上有利的效果, 诸如高涂覆生产率、优异的涂层性能以及总制造成本低。

锉刀或粗锉



1. 一种通过激光烧蚀碳氮化物靶材料来涂覆产品的特定表面的方法,其特征在于,待涂覆的均匀表面区域包括至少 0.2dm^2 并且通过采用超短脉冲激光沉积来进行涂覆,其中,利用旋转光学扫描器扫描脉冲激光束,所述旋转光学扫描器包括至少一个用于反射所述激光束的镜,靶表面处的射束的扫描速度大于 10m/s ,并且所述激光沉积采用的脉冲频率为至少 1MHz 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 0.5dm^2 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 1.0dm^2 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其特征在于,在 10^{-1} 至 10^{-12}atm 的真空下进行所述激光烧蚀。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,在 10^{-1} 至 10^{-4}atm 的真空下进行所述激光烧蚀。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其特征在于,靶材料与待涂覆的所述均匀表面区域之间的距离小于 25cm 。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,可重复地烧蚀所述靶材料的烧蚀表面以便制成无缺陷的涂层。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,当利用原子力显微镜 (AFM) 从 $1\mu\text{m}^2$ 的区域扫描时,在所述均匀表面区域上制成的涂层的平均表面粗糙度小于 100nm 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 88% 。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上的制成的涂层每 1mm^2 包含少于一个的针孔。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经涂覆的产品的所述均匀表面区域包括晶体结构。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经涂覆的产品的所述均匀表面区域包括石墨结构。

13. 根据权利要求 7 至 10 中任一项所述的方法,其特征在于,产品的均匀表面上的所述涂层的厚度在 20nm 到 $20\mu\text{m}$ 之间。

14. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,靶材料与待涂覆的所述均匀表面区域之间的距离小于 15cm 。

15. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,靶材料与待涂覆的所述均匀表面区域之间的距离小于 10cm 。

16. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 90% 。

17. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 92% 。

18. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上的所述制成的涂层每 1cm^2 少于一个的针孔。

19. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上的所述制成的涂层在所述均匀表面区域上没有针孔。

20. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于,产品的均匀表面上的所述涂层的厚度在 100nm 到 $5\mu\text{m}$ 之间。

21. 根据权利要求 2 至 3 中任一项所述的方法,其特征在于,可重复地烧蚀所述靶材料的烧蚀表面以便制成无缺陷的涂层。

22. 一种包括通过激光烧蚀碳氮化物靶材料涂覆的特定表面的产品,其特征在于,经涂覆的均匀表面区域包括至少 0.2dm^2 ,并且已经通过采用超短脉冲激光沉积进行涂覆,其中,利用旋转光学扫描器扫描脉冲激光束,所述旋转光学扫描器包括至少一个用于反射所述激光束的镜,靶表面处的射束的扫描速度大于 10m/s ,所述激光沉积采用的脉冲频率为至少 1MHz 。

23. 根据权利要求 22 所述的产品,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 0.5dm^2 。

24. 根据权利要求 22 所述的产品,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 1.0dm^2 。

25. 根据权利要求 22 所述的产品,其特征在于,当利用原子力显微镜 (AFM) 从 $1\mu\text{m}^2$ 的区域扫描时,在所述均匀表面区域上制成的涂层的平均表面粗糙度小于 100nm。

26. 根据权利要求 22 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 88%。

27. 根据权利要求 22 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上的制成的涂层每 1mm^2 包含少于一个的针孔。

28. 根据前述权利要求 25-27 中任一项所述的产品,其特征在于,产品的均匀表面上的所述涂层的厚度在 20nm 到 $20\mu\text{m}$ 之间。

29. 根据权利要求 26 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 90%。

30. 根据权利要求 26 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上制成的涂层的光透射不小于 92%。

31. 根据权利要求 27 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上的制成的涂层每 1cm^2 少于一个的针孔。

32. 根据权利要求 27 所述的产品,其特征在于,在所述均匀表面区域上的制成的涂层在所述均匀表面区域上没有针孔。

33. 根据前述权利要求 28 所述的产品,其特征在于,产品的均匀表面上的所述涂层的厚度在 100nm 到 $5\mu\text{m}$ 之间。

利用碳氮化物的涂覆以及碳氮化物涂覆的产品

技术领域

[0001] 本发明通常涉及一种用于通过超短脉冲激光烧蚀 (ultra shortpulsed laser ablation) 利用碳氮化物 (氮化碳, carbon nitride) 涂覆 (涂布, coating) 包括大表面区域 (表面面积, surface areas) 的各种产品的方法。本发明还涉及通过该方法制造的产品。本发明具有多种有利效果, 诸如高涂覆生产率、优异的涂层性能 (涂覆性能) 以及低制造成本。

背景技术

[0002] 碳氮化物

[0003] 自从 Cohen 和他的同事提出 β - C_3N_4 (一种类似于 β - Si_3N_4 的碳氮化物材料) 应该具有与金刚石相当的硬度后, 碳氮化物材料就已经成为相当多的实验和理论上的关注焦点。随后的计算已经表明, 其他的晶态 C_3N_4 应该具有与 β - C_3N_4 相当或高于 β - C_3N_4 的稳定性, 并且这些结构中的大多数应该都很硬。 C_3N_4 结构包括 α -、 β -、立方体、假立方体、以及石墨碳氮化物。此外, C_2N_2 (虽然具有不同的化学结构) 也被称为碳氮化物。

[0004] 可能将超硬且致密的 C_3N_4 结构与低密度更软的材料区分开的局部结构性质是碳配位 (carbon coordination): 硬质材料要求 C_3N_4 网络中具有四面体的或 sp^3 -杂化 (结合, 键合, bond) 的碳, 而 sp^2 -杂化的碳则会导致更软的材料。硬质碳氮化物中具有 sp^3 -杂化的碳的这种要求完全类似于无定形类金刚石碳 (DLC), Hu et al, Physical Review B, vol 57, 1997, number 6, pages 3185-3188, Nitrogen-driven sp^3 to sp^2 transformation in carbon nitride materials。

[0005] 如同各种金刚石涂层一样, 碳氮化物涂层也拥有优异的防磨损和防刮伤 (wear-and scratch-free) 性能。此外, 碳氮化物材料是耐腐蚀的并可以作为电绝缘体、光学涂层, 并且最重要的是, 碳氮化物材料的耐热性要好于所具有的相应 DLC 涂层。

[0006] 虽然已经利用无定形的 CN_x -结构实现了良好结果, 但是一旦在薄膜 / 涂层结构中达到了氮含量以及因此达到了碳氮化物中的结晶度, 则这种性能就被过度地加强了。

[0007] 通常, 在这些研究中生产的材料 (物质) 已经是氮含量小于 50% 的无定形结构, 即, 非 C_3N_4 的结构。

[0008] 由于它们更容易获得, 因此无定形 CN_x 材料已经获得了广泛的应用。例如, 它是在用于硬盘的保护外涂层中最广泛使用的材料, Widlow et al, Brazilian Journal of Physics, 2000, vol 30, no 3, Recent Progress in the synthesis and characterization of amorphous and crystalline carbon nitride coatings. 这样的薄膜通过在纯氮中溅射石墨而制成, 所得到的薄膜包括具有的磨损性能优于现有涂层许多倍的无定形碳氮化物。

[0009] 已经通过激光烧蚀、感应耦合等离子化学气相沉积、溶剂热法 (solvothermal method) 以及从有机液体进行电沉积而进行了生产碳氮化物涂层的其他努力。大部分报告结果中都发生了无定形 CN_x 薄固体膜的成核和生长。通常, 这些研究中生产的材料已经是氮含量小于 50% 的无定形结构, 即, 非 C_3N_4 结构。

[0010] 激光烧蚀

[0011] 近些年来,激光技术的显著发展已经提供了生产基于半导体纤维的非常高效率的激光系统的手段,因此支持了所谓的冷烧蚀方法的进展。

[0012] 在本申请的优先权日期,仅纤维性二极管泵送半导体激光器正与灯泡泵送半导体激光竞争,这两者都具有这样的特征:根据该特征激光束首先通向到纤维中,随后前进到工作靶(目标, target)。这些纤维性激光系统是唯—以工业规模应用至激光烧蚀应用中的激光系统。

[0013] 近来的纤维激光器的纤维以及随之产生的低辐射功率似乎限制了将这些材料作为蒸发/烧蚀靶用于蒸发/烧蚀中。通过小脉冲功率可有助于蒸发/烧蚀铝,而如铜、钨等的更难被蒸发/烧蚀的物质需要更大的脉冲功率。同样的情况也适用于为了利用同样的传统技术生成新的化合物的情况。例如,将被提及的实例是在后激光烧蚀条件下通过在气态中的适当的反应而直接从碳(石墨)制成金刚石,或直接从铝和氧制成氧化铝产品。

[0014] 一方面,对于推动纤维激光技术进展的最显著的阻碍之一似乎是纤维承受高功率激光脉冲而不断裂或不降低激光束质量的纤维能力。

[0015] 当采用新颖的冷烧蚀时,已经通过集中于增加激光功率和减小激光束在靶上的斑点大小(束点大小, spot size)来解决与涂层、薄膜生产以及切削/开槽/雕刻等相关的涉及品质和生产率的问题。然而,大多数功率增加都被噪音消耗了。尽管一些激光制造者解决了激光功率相关的问题,但涉及品质和生产率的问题仍然存在。能够生产出用于涂层/薄膜以及切削/开槽/雕刻等的代表性样本,仅具有低的重复频率(repetition rate)、窄的扫描宽度以及较长的工作时间,这种较长的工作时间超出了工业可行性,同样地,大集团尤其强调这一点。

[0016] 如果脉冲的能含量(内能)保持恒定,则脉冲持续时间减少时脉冲功率就增大,随着激光脉冲持续时间减小这些问题就显著增大。尽管这些问题没有同样地适用冷烧蚀方法,但即使对于纳秒脉冲激光这些问题也是显著的。

[0017] 脉冲持续时间进一步减小至毫微微秒(飞秒, femto-second)级甚至减小至微微秒(阿托秒, atto-second)级使得问题几乎是不能解决的。例如,在具有 10-15ps(微微秒,皮秒, pico-second)脉冲持续时间的微微秒激光系统中,当激光的总功率为 100W 且重复频率为 20MHz 时,对于 10-30 μm 的斑点脉冲能量应当为 5 μJ 。根据作者在本申请的优先权日期的知识,在本申请的优先权日不能获得承受这种脉冲的这样的纤维。

[0018] 生产率与重复频率或重复频率成正比。一方面,已知的镜-膜扫描器(电扫描器或往复摆动型扫描器)以其往复运动的为特征的方式进行工作循环,镜在工作循环的两端处的停止以及关于转折点的加速和减速和相关的瞬时停止在某些时候是有问题的,它们都限制了作为扫描器的镜的可用性,并且尤其还限制了扫描宽度。如果试图按比例增加生产率,则通过提高重复频率,当通过加速和/或减速镜而使射线撞击靶(目标)时,加速和减速就导致窄的扫描范围,或者导致靶处的射线以及由此等离子体的不均匀分布。

[0019] 如果试图通过简单地提高脉冲重复频率来增加涂层/薄膜生产率,则上面提及的现存的已知扫描器就在 kHz 范围内的低脉冲重复频率下以不受控制的方式已经将脉冲引向靶区域的重叠斑点处。在最坏的情况下,这样的方式导致颗粒从靶材料中释放,而不是等离子体从靶材料中释放,而是至少是以颗粒形成成为等离子体。一旦将多个连续的激光脉

冲引到靶表面的相同位置中,则累积效果就可能不均匀地侵蚀靶材料并且可以导致靶材料发热,因此就丧失了冷烧蚀的优势。

[0020] 相同的问题适用于纳秒范围的激光,由于具有高能量的脉冲长时间地产生激光,因此问题自然地更加严重。这里,靶材料发热总是在靶材料的温度升高至大约 5000K 发生。因此,由于上述问题,即使一个单独的纳秒范围的脉冲也会剧烈地侵蚀靶材料。

[0021] 在已知的技术中,靶不仅可能被不均匀地损耗而且还可能很容易碎裂进而降低等离子体质量。因此,待用这样的等离子体涂覆的表面也遭受该等离子体的有害影响。该表面可能包括碎屑,等离子体可能是不均匀分布的以形成这样的涂层等,在要求精确性的应用中这些都是有问题的,但是如果这些缺陷可以低于真正应用的某些水平,则也可能不会产生问题,例如对于油漆或颜料。

[0022] 目前的方法在单次使用中磨损靶,使得对于再次从相同表面的进一步使用该相同的靶是不可用的。通过只使用靶的未使用过的表面、并通过随之移动靶材料和 / 或束斑点,已经解决了该问题。

[0023] 在机械加工或机件相关的应用中,包括一些碎片的残留物或碎屑也可使得切削线不均匀并因此不合适,如同例如可能在流控制钻孔中的情况那样。并且,表面可能被形成具有由所释放的碎片而引起的任意起伏的外观,这在某些半导体制造应用(例如)中是不适合的。

[0024] 此外,往复运动的镜-膜扫描器产生对结构自身加载的惯性力,并且该惯性力还对轴承加载(镜附着于该轴承上和 / 或该轴承使镜运动)。这样的惯性可以逐渐松弛镜的附着,尤其是如果这样的镜几乎在可能的操作设置(位置, setting)的极限范围处工作的话,并且这样的惯性可以导致长时间尺度中设置的游动(roaming),这种游动可以从产品质量的不均匀重复性中看出。因为运动的停止、以及运动的方向和相关速度的改变,所以这样的镜-膜扫描器具有非常有限的扫描宽度从而用于烧蚀和等离子体生产。有效的工作循环与整个循环相比相对较短,尽管无论如何操作都很慢。从提高使用镜-膜扫描器的系统的生产率的角度来看,先决条件就是等离子体生产率慢、扫描宽度窄、长时间周期尺度的操作不稳定,并且还产生了非常高的、导致不希望的颗粒被发射到等离子体中的概率,并且颗粒因此进入到通过机器和 / 或涂层而涉及等离子体的产品中。

发明内容

[0025] 对于各种金属、玻璃、石料以及塑料产品的需求和同时的维护成本是十分巨大的且稳步地增加,并且十分需要针对尤其是用于包括大表面积的全部产品的涂覆技术。应当增加产品寿命并应降低维护成本,可持续的发展是先决条件。大产品表面的涂层并且尤其是均匀的涂层具有如下性能中的一个和多个:优异的光学性能、耐化学性和 / 或耐磨损性、耐热性和传导性、耐刮擦性、优异的涂层粘附性、导电性,并且摩擦性能依然是未解决的问题。

[0026] 碳氮化物材料拥有这些性能中的多个,但是制造碳氮化物涂层的方法,尤其是制造用于大尺度表面的 C₃N₄ 涂层的方法尚不存在。

[0027] 无论是最近的高技术的涂层技术,还是现存的涉及纳秒或冷烧蚀范围(微微秒激光、毫微微秒激光)中的激光烧蚀涂层技术,都不能提供任何可行的方法以用于包括较大

表面的产品的工业规模的涂覆。现存的 CVD- 和 PVD- 涂覆技术要求使得涂覆工艺批次合理 (batch wise) 的高真空条件, 因此对于大多数现存产品的工业规模的涂层是不可行的。而且, 待涂覆的金属材料与待烧蚀的涂层材料之间的距离较长, 典型地大于 50cm, 这使得涂覆室较大并且使真空泵送阶段耗时又耗能。这样的大容积的真空室还很容易被处在涂覆工艺本身中的涂层材料污染, 这就需要连续且耗时的清理过程。

[0028] 通常在试图增加现存的激光辅助涂覆方法中的涂层生产率的同时, 各种缺陷会发生, 诸如针孔、增大的表面粗糙度、减小或消失的光学性能、涂层表面上的颗粒、表面结构中的影响腐蚀路径的颗粒、降低的表面均匀度、降低的粘附性、不合要求的表面厚度以及摩擦性能等。

[0029] 在可应用的情况中, 靶材料表面以这样的方式被侵蚀: 只有最外层的靶材料可被用于涂覆的目的。剩余的材料或者被废弃或者必须在重新使用前经受再加工。本发明的目的是解决或者至少减轻已知技术的问题。

[0030] 本发明的第一个目的是提供一种如何解决如下问题的新方法: 即通过脉冲激光沉积用碳氮化物涂覆产品的特定表面以使得待涂覆的均匀的表面面积包括至少 0.2dm^2 。

[0031] 本发明的第二个目的是提供一种新产品, 该产品通过脉冲激光沉积由碳氮化物涂覆使得被涂覆的均匀的表面区域包括至少 0.2dm^2 。

[0032] 本发明的第三个目的是提供至少一种新方法和 / 或相关的手段 (means) 以解决这样的问题: 即如何实际上从待用于各种产品的涂覆中的碳氮化物靶中提供这样的可用的微细的等离子体, 使得靶材料根本不在等离子体中形成任何颗粒碎片, 即, 等离子体是纯净的, 或者如果存在碎片的话, 该碎片很稀少并且至少在尺寸上小于烧蚀深度 (通过从所述靶烧蚀至该烧蚀深度而产生等离子体)。

[0033] 本发明的第四个目的是提供至少一种新方法和 / 或相关的手段已解决如何用不带有尺寸大于烧蚀深度 (从所述靶通过烧蚀到达烧蚀深度而产生等离子体) 的颗粒碎片的精细的等离子体涂覆产品的均匀表面区域, 即, 如何用源自碳氮化物材料的纯等离子体涂覆衬底。

[0034] 本发明的第五个目的是通过所述纯的等离子体提供涂层对产品的均匀表面区域的良好粘附性, 使得通过限制颗粒碎片的出现或限制它们的尺寸小于所述的烧蚀深度来抑制将动能浪费到颗粒碎片上。同时, 由于颗粒碎片没有以大量方式存在, 因此它们不会形成可能通过成核及缩合相关的现象来影响等离子体流的匀质性的冷表面 (cool surface)。

[0035] 本发明的第六个目的是提供至少一种新方法和 / 或相关的手段以解决这样的问题: 即如何以工业方式提供宽的扫描宽度并同时具有优良的等离子体质量和宽的涂层宽度, 即使是对于大型产品而言。

[0036] 本发明的第七个目的是提供至少一种新方法和 / 或相关的手段以解决这样的问题: 即如何提供高重复频率以用来提供根据本发明的上述目的的工业规模的应用。

[0037] 本发明的第七个目的是提供至少一种新方法和 / 或相关的手段以解决这样的问题: 即如何提供用于均匀产品表面的涂覆的精细的等离子体以制造根据第一至第七目的的产品, 但是仍然要节省涂覆阶段所用的靶材料并生产所需的相同质量的涂层 / 薄膜。

[0038] 本发明的又一个目的是使用根据之前的目的的这样的方法和手段以解决如何针对被涂覆的产品来冷加工和 / 或涂覆表面。

[0039] 本发明基于这样的惊人发现：即包括大表面的各种产品可以采用工业生产率利用碳氮化物涂覆并且关于多个技术特征碳氮化物通常共同具有优异的质量。碳氮化物材料优选地采用 $C_3N_4H_x$ 靶材料，但是并不排除其他碳氮化物材料或碳基靶材料。

[0040] 而且，因为利用被保留的高涂覆结果以实现已经使用过的材料的再次利用的方式来烧蚀碳氮化物靶材料，因此本发明的方法实现了碳氮化物靶材料的经济使用。本发明进一步以相对较低的真空条件实现了各种产品的涂覆并同时具有高的涂覆性能。此外，所需要的涂覆室容积比竞争的方法显著更小。这样的特征显著降低了总的设备成本并增加了涂覆生产率。在多种优选的情况下，可以以联机（在线）方式将涂覆设备安装到生产线中。

[0041] 利用 20W USPLD 装置的涂层沉积速率是 $2\text{mm}^3/\text{min}$ 。在将激光功率增加至 80W 的同时，USPLD 涂层沉积速率随之增加至 $8\text{mm}^3/\text{min}$ 。根据本发明，沉积速率的增加目前可完全应用于高质量的涂覆生产中。

[0042] 在本专利申请中，术语“涂覆（涂布）”是指在衬底上形成任意厚度的材料。因此涂覆还指生产具有例如 $< 1\mu\text{m}$ 厚度的薄膜。

[0043] 本发明的各种具体实施方式被可结合在适合的部件中。

[0044] 当阅读和理解本发明时，本领域的技术人员可以已知修改本发明的所示具体实施方式的多种方法，然而，在不背离本发明的范围的情况下，本发明的范围并不仅限于作为本发明的具体实施方式的实例而示出的所示的具体实施方式。

附图说明

[0045] 从下面参照附图的详细描述中本发明的所描述的和其他的优点将变得显而易见，在附图中：

[0046] 图 1 示出了示例性的电扫描器配置 (galvano-scanner set-up)，该配置包括两个电扫描器，该扫描器在现有技术的冷烧蚀涂层 / 薄膜生产的情况下以及在机加工和其他加工相关的应用中被使用。可以改变指引激光束的电扫描器的数目但是典型地限于一个单独的电扫描器，

[0047] 图 2 示出了通过采用现有技术的振动镜（电流计扫描器）在聚碳酸酯板（片）（ $\sim 100\text{mm} \times 30\text{mm}$ ）上生产的不同 ITO 薄膜厚度（30nm, 60nm 和 90nm）的 ITO 涂层。

[0048] 图 3 示出了其中现有技术的电流计扫描器用于扫描激光束的情况，其中激光束导致了具有 2MHz 的重复频率的严重脉冲重叠。

[0049] 图 4 示出了根据本发明的一个可能的涂覆的产品，

[0050] 图 5 示出了在根据本发明的方法中使用的一个可能的涡轮扫描镜，

[0051] 图 6 示出了通过图 5 的实例中的每一个镜而获得的烧蚀束的移动，

[0052] 图 7 示出了通过根据本发明待使用的一个可能的旋转扫描器导向的射束，

[0053] 图 8 示出了示出了通过根据本发明待使用的一个可能的旋转扫描器导向的射束（光束），

[0054] 图 9 示出了示出了通过根据本发明待使用的一个可能的旋转扫描器导向的射束，

[0055] 图 10 示出了根据本发明的一个可能的涂覆产品，

[0056] 图 11 示出了根据本发明的一个可能的涂覆产品，

[0057] 图 12 示出了根据本发明的一个可能的涂覆产品，

[0058] 图 13a 示出了根据本发明的一个具体实施方式,其中利用旋转扫描器(涡轮扫描器)通过扫描激光束来烧蚀靶材料。

[0059] 图 13b 示出了图 13a 的靶材料的示例性部分,

[0060] 图 13c 示出了图 13b 的靶材料的示例性烧蚀区域,

[0061] 图 14a 示出了根据本发明利用涡轮扫描器(旋转扫描器)来扫描和烧蚀靶材料的示例性方法,

[0062] 图 15a 示出了已知技术的等离子体相关的问题,

[0063] 图 15b 示出了已知技术的等离子体相关的问题。

具体实施方式

[0064] 根据本发明提供了一种通过激光烧蚀用碳氮化物材料来涂覆金属、玻璃、石料、陶瓷、塑料、纤维、或者由几乎任何产品构成的复合材料的特定表面的方法,在该方法中待涂覆的均匀表面区域包括至少 0.2dm^2 并且通过采用超短脉冲激光沉积来完成涂覆,其中利用包括至少一个镜的旋转光学扫描器来扫描脉冲的激光束,其中扫描器中包括的镜用于反射所述激光束。

[0065] 根据本发明的一个具体实施方式,碳氮化物材料由此是指全部 CN_x 材料,优选地为 C_3N_4 或 C_2N_2 材料,并且最优选地为 C_3N_4 材料。涂层可包括少量的氢,因此氮碳比接近于 4 : 3。

[0066] 靶材料优选地包括例如为石墨形式的 C_3N_4 材料。这样的石墨材料包括总是变化的但较小含量的氢。因此,这里氮碳比还是不精确的但是接近于 4 : 3。

[0067] 根据本发明的一种具体实施方式,通过在氮气氛下处理涂层来调节涂层的化学计量。

[0068] 产品由此是指但不限于金属产品,诸如对于作为整体、内部和装饰使用的结构,对于诸如汽车、卡车、摩托车以及拖拉机中的机械、车辆零件,诸如飞行器推进中的飞机,海船、轮船、火车、铁轨、工具、医疗产品、电子装置以及它们的外壳、各种石料和陶瓷产品、纤维基产品、玻璃基产品、塑料基产品、照明设备、计算机硬盘、型材(profiles)、框架计、组合零件(component part)、处理设备、轴承、电绝缘体、用于诸如化学工业、电力和能源工业的各种工业的管道和槽(罐, tanks),太阳能电池、发光二极管、宇宙飞船,平坦的金属、塑料和板,军事解决方案,通风,采矿,螺丝,水管,钻孔以及它们的零件等。

[0069] 超短激光脉冲沉积通常简称为 USPLD。所述沉积还被称为冷烧蚀,其中,该烧蚀的特征之一在于:例如与相竞争的纳秒激光相反,实际上从暴露的靶区域至该区域的周围没有热传导发生,激光脉冲的能量仍然足以超过靶材料的烧蚀阈限。脉冲长度通常低于 50ps, 诸如 5-30ps (即,超短),利用微微秒、毫微微秒以及微微秒脉冲激光来实现冷烧蚀。通过激光烧蚀从靶蒸发的材料被沉积到保持在室温附近的衬底上。暴露的靶区域上的等离子体的温度仍然达到 1,000,000K。等离子体的速度较高,甚至能增加到 100,000m/s,因此对于所生产的涂层/薄膜的充分粘附性能有更好的预期。

[0070] 在本发明的另一优选的具体实施方式中,所述均匀表面区域包括至少 0.5dm^2 。在本发明的又一个优选的具体实施方式中,所述均匀表面区域包括至少 1.0dm^2 。本发明还容易地实现了包括大于 0.5m^2 (诸如 1m^2 甚至更大) 的均匀涂覆表面区域的产品的涂覆。由于

该工艺对于用高质量等离子体涂覆大表面尤其有益,因此它符合许多不同金属产品的服务不周到或未被服务的市场。

[0071] 在工业应用中,重要的是实现激光处理的高效率。在冷烧蚀中,激光脉冲的强度必须超过预定的临界值以便促进冷烧蚀现象。该临界值取决于靶材料。为了实现高处理效率并由此实现高工业生产率,脉冲的重复频率应该高,诸如 1MHz,优选地高于 2MHz,并且更优选地高于 5MHz。如较早所提及的,有利的是不将多个脉冲引到靶表面的相同位置中,这是因为这在靶材料中引起累积效应,随着颗粒沉积而导致了劣等质量的等离子体并因此导致了劣等质量的涂层和薄膜、不期望的靶材料的侵蚀、可能的靶材料变热等。因此,为了实现处理的高效率,还必须具有高扫描速度的激光束。根据本发明,靶表面处的射束速率通常应大于 10m/s 以实现有效的处理(加工),并且射束速率优选地大于 50m/s,以及更优选地大于 100m/s,甚至是如 2000m/s 的速度。然而,在基于振动镜的光学扫描器中,惯性力矩防止镜达到足够高的角速度。在靶表面处所获得的激光束因此仅几 m/s,图 1 示出了这样的振动扫描器的一个实例,该振动扫描器也被称为电扫描器。

[0072] 如同采用电扫描器的本涂覆方法可以产生至多 10cm 的扫描宽度(优选地更小)一样,本发明还实现更加宽的扫描宽度,诸如 30cm 甚至是大于 1 米,并同时具有优异的涂层性能以及生产率。

[0073] 根据本发明的一个具体实施方式,旋转光学扫描器在此是指包括至少一个用于反射激光束的镜的扫描器。在专利申请 FI20065867 中描述了这样的镜及它的应用。根据本发明的另一个具体实施方式,旋转光学扫描器包括至少三个用于反射激光束的镜。在本发明的一个具体实施方式中,在本涂覆方法中采用图 5 中所示的多边形棱镜。这里,多边形棱镜具有面 21、22、23、24、25、26、27 和 28。箭头 20 指示该棱镜可围绕它的轴 19 旋转,该轴是棱镜的对称轴。当图 5 的棱镜的面是镜面时,有利地为倾斜的以达到(完成)扫描线(扫描线路),被布置成使得当棱镜围绕它的轴旋转时,每个面在被轮到时将借助于反射改变入射在镜表面上的射线的方向,在根据本发明的一种具体实施方式的方法中该棱镜作为旋转扫描器(即,涡轮扫描器)的一部分可应用在它的射线传输线(线路)中。图 5 示出了 8 个面,但是可以存在比它们更多的面,甚至数十个或数百个面。图 5 还示出了镜相对轴具有相同的倾斜角度,但是特别地在包括多个镜的具体实施方式中,所述角度可以逐步地(in steps)变化,使得通过在确定范围中递增而在靶上(除了其他物体)实现工作位置(work spot)上的确定阶梯式移动,如图 6 中所示。对于例如激光束反射镜的尺寸、形状和数目,本发明的不同具体实施方式并不限于各种涡轮扫描器镜布置。

[0074] 图 5 的涡轮扫描器结构包括至少 2 个镜,优选地多于 6 个镜,例如围绕中心轴 19 对称地定位的 8 个镜(21 至 28)。当涡轮扫描器 20 中的棱镜 21 围绕中心轴 19 旋转时,镜将例如从位置 29 反射的射线(激光束)精确地引导到线形区域上,并总是从一个相同的方向开始(图 6)。涡轮扫描器的镜结构可以是非倾斜的(图 7)或者倾斜了期望的角度(例如如图 8 和图 9)。涡轮扫描器的尺寸和比例可以自由选择。在涂覆方法的一个有利的具体实施方式中,涡轮扫描器具有的周长为 30cm,直径为 12cm,高为 5cm。

[0075] 在本发明的一个具体实施方式中,有利地,涡轮扫描器的镜 21 至 28 优选地相对中心轴 19 以倾斜角度定位,因为由此可容易地将激光束引导至扫描器系统中。

[0076] 在根据本发明的具体实施方式的待采用的涡轮扫描器(图 5)中,镜 21 至 28 可以

这种方式相互偏离：在旋转运动的一个回转过程中，存在同镜 21 至 28 一样多的被扫描的线形区域 29（图 6）。

[0077] 根据本发明，待涂覆的表面可以包括产品表面的全部或一部分。

[0078] 在本发明的一个优选具体实施方式中，在 10^{-1} 至 10^{-12} 气压的真空下进行激光烧蚀。高真空条件需要相当长的泵送时间，因此需要延长的涂层生产时间。对于某些高端产品这不是大问题，但是对于例如日用产品（特别是包括较大表面的日用产品）这绝对是大问题。如果考虑到这些新颖的耐磨损和耐刮擦涂层、化学惰性涂层、摩擦涂层、耐热涂层和 / 或导热涂层、导电涂层以及通常可能同时具有的优异透明度，则无论从技术角度和 / 或从经济角度来看，对于所述产品简直不会有任何可用的涂覆方法。

[0079] 因此，在本发明的特别优选的具体实施方式中，在 10^{-1} 至 10^{-4} 气压的真空下进行激光烧蚀。根据本发明，已经可以在低气压下获得优异的涂层 / 薄膜性能，并导致显著降低的加工时间以及提高的工业实用性。

[0080] 根据本发明，可能以其中靶材料与所述的待涂覆的均匀表面区域之间的距离小于 25cm，优选地小于 15cm 并且最优选地小于 10cm 的方式进行涂覆。这通过显著减小的容积实现了涂覆室的发展，并使得涂覆生产线的总价更低并且进一步减少了真空泵送所需的时间。

[0081] 在本发明的一个优选具体实施方式中，可重复地烧蚀所述靶材料的烧蚀表面以便生产无缺陷的涂层。在大多数现存涂覆技术的情况下，靶材料以这样的方式被不均匀地损耗（磨损）：受影响的区域不能再次用于烧蚀并且因此必须被丢弃或在特定使用之后被送去进行再生产。已经通过开发不断地送进用于涂覆目的的新的、未经烧蚀的靶表面的不同技术而解决了该问题，例如通过沿 x/y 轴的方向移动靶材料或通过旋转圆柱形的靶材料来实现连续地送进。本发明同时实现了优异的涂层性能和生产率以及实现了以如下的方式使用碳氮化物靶材料，其中，质量优良的等离子体通过使用基本上整片的靶材料来保持它的质量。优选地，消耗了单独靶材料重量的 50% 以上来生产根据本发明的质量优良的等离子体。这里，质量优良的等离子体是指用于生产无缺陷涂层和薄膜的等离子体，高质量的等离子体流保持在高的脉冲频率和沉积速率。下文中将描述一些这样的性能。

[0082] 尽管本发明优先使用碳氮化物作为靶材料，但在另外的具体实施方式中，它还用于通过在各种含氮的气氛中烧蚀石墨或高温碳来生产某些碳氮化物涂层。

[0083] 根据本发明的一个具体实施方式，当利用原子力显微镜 (AFM) 从 $1 \mu\text{m}^2$ 的面积（区域）中扫描时，在所述均匀表面区域上生产的涂层的平均表面粗糙度小于 100nm。更优选地，平均表面粗糙度小于 30nm。这里，平均表面粗糙度是指距离通过适当的程序适配出的中心线平均曲线的平均偏差，诸如 AFM 或轮廓仪中可获得的那些。在其他方面，表面粗糙度影响根据本发明在金属产品上涂覆的涂层的耐磨损和耐刮擦性能、摩擦性能以及透明度。

[0084] 在本发明的又一个优选的具体实施方式中，所述均匀表面区域上制成的涂层的光学透射不低于 88%，优选地不低于 90%，以及最优选地不低于 92%。它甚至可以高于 98%。

[0085] 在本发明的另一个具体实施方式中，在所述均匀表面上制成的涂层每 1mm^2 包含少于一个的针孔，优选地每 1cm^2 少于一个的针孔，并且最优选地是在所述均匀表面区域中没有针孔。针孔是穿过或基本上穿过涂层的孔。针孔例如通过化学或环境因素提供了用于侵蚀初始的涂覆材料的平台。例如在化学反应器或管道、医疗移植体、宇宙飞船、不同车辆的

不同零件以及它们的机械零件中的或者进一步在金属构造或内部结构中的单个针孔很容易导致所述产品显著降低的寿命。

[0086] 因此,在另一优选的具体实施方式中,以如下方式涂覆所述均匀表面区域:其中,所述均匀表面区域上的所述涂层的第一个 50% 的部分不包含任何具有的直径超过 1000nm,优选地 100nm 并且最优选地 30nm 的颗粒。如果涂层制造过程的早期阶段产生了微米尺寸的颗粒,则这样的颗粒可以在所制成的涂层的后续层中引起开放的侵蚀路径。而且,由于颗粒的不规则形状,因此很难密封这样的颗粒下面的表面。此外,这样的颗粒显著地增加了表面粗糙度。甚至在此,本发明也使得寿命增加并使得不同产品的维护成本降低。

[0087] 根据本发明的一个具体实施方式,产品的所述均匀表面仅涂覆有一个单一的涂层。根据本发明的另一个具体实施方式,产品的所述均匀表面涂覆有多层涂层。针对不同的原因可生产多个涂层。一个原因可能是为了提高特定涂层对被表面涂覆的产品的粘附性,这通过制造对表面具有更好粘附性并拥有如下性能的第一组涂层来实现:后面的涂覆层对所述层的粘附性比对表面自身的粘附性更好。此外,多层涂层可以拥有在没有所述结构的情况下无法获得的多个功能。本发明实现了在一个单个涂覆室或在相邻的室中生产多个涂层。

[0088] 本发明进一步实现了通过同时烧蚀包括碳氮化物的一种复合材料涂层或者通过烧蚀除了碳氮化物材料靶之外的一种或多种靶材料(包括一种或多种物质)而在产品表面上生产复合涂层。一种优选的附加材料包括金属,诸如钛。在某些情况下,根据本发明,有利的是例如添加诸如 Ni、Pt、Re、Rh 或 Cr 的少量成核剂。复合材料还可包括诸如特氟纶或硅的聚合物。

[0089] 根据本发明,产品的均匀表面上的所述涂层的厚度在 20nm 与 20 μm 之间,优选地在 100nm 与 5 μm 之间。涂层厚度不必限于此,因为本发明一方面实现了分子等级的涂层的制备,另一方面实现了诸如 100 μm 以及更厚的非常厚涂层的制备。

[0090] 本发明进一步实现了三维结构的制备,其中将产品的部件用作脚手架以用于生长所述三维结构。

[0091] 根据本发明还提供了一种碳氮化物涂覆的产品,该产品包括通过激光烧蚀涂覆的确定表面,其中经涂覆的均匀表面区域包括至少 0.2dm² 并且该涂层已经通过采用超短脉冲激光沉积而完成,其中利用包括至少一个镜的旋转光学扫描器扫描脉冲激光束,该镜用于反射所述激光束。由这些产品获得的益处在此之前的方法描述中更加详细地进行了描述。

[0092] 在本发明的一个优选的具体实施方式中,所述均匀表面区域包括至少 0.5dm²。在本发明的更优选的具体实施方式中,所述均匀表面区域包括至少 1.0dm²。本发明还容易地实现了包括大于 0.5m²(诸如 1m² 以及更大)的均匀涂覆的表面区域的产品。

[0093] 根据本发明的一个具体实施方式,当利用原子力显微镜(AFM)从 1 μm^2 的区域中扫描时,所述均匀表面区域上制成的涂层的平均表面粗糙度小于 100nm。更优选地,平均表面粗糙度小于 30nm。这里,平均表面粗糙度是指距离通过适当的程序适配的中心线平均曲线的平均偏差,诸如在 AFM 或轮廓仪中可获得的那些。在其他方面,表面粗糙度影响根据本发明在金属产品上涂覆的涂层的耐磨损和耐刮擦性能、摩擦性能以及透明度。

[0094] 根据本发明的另一个具体实施方式,在所述均匀表面区域上的生产的涂层的光学透射不低于 88%,优选地不低于 90%,并且最优选地不低于 92%。在某些情况下,光学透射

可以超过 98%。

[0095] 根据本发明的又一个具体实施方式,在所述均匀表面区域上的所述生产的涂层每 1mm^2 包含少于一个的针孔,优选地每 1cm^2 少于一个的针孔,并且最优选地在所述均匀表面区域中没有针孔。

[0096] 根据本发明的又一个具体实施方式,以如下方式涂覆所述均匀表面区域:其中,所述均匀表面区域上的所述涂层的第一个 50% 的部分不包含任何具有的直径超过 1000nm、优选地 100nm 并且最优选地 30nm 的颗粒。

[0097] 根据本发明的碳氮化物涂覆的产品的涂层实际上可以包括任何类型的碳氮化物。优选地,碳氮化物包括 C_2N_2 或 C_3N_4 , 并且最优选地碳氮化物包括 C_3N_4 。这里,在某些技术方案中,具有石墨涂层可能是有益的,而在某些其他技术方案中,具有晶体涂层可能是有益的。石墨 C_3N_4 典型地包括少量的氢。晶体碳氮化物可以包括一种晶体形式或者这些形式的混合物。这样的形式包括 α -、 β -、立方体以及假立方体形式。这里,碳氮化物也可以是指所有这些晶体和石墨形式以及这些形式的金属复合物的各种混合物。

[0098] 本发明的特别可提供的具体实施方式包括 α - 和 / 或 β - 晶体形式的碳氮化物,这些碳氮化物或者是纯的形式或者是作为彼此之间的复合物或与各种金属的复合物。

[0099] 根据本发明的另一个优选的具体实施方式,产品的所述均匀表面涂覆有多层涂层。根据本发明的另一个优选的具体实施方式,产品的所述均匀表面涂覆有单个的涂覆层。

[0100] 根据本发明的一个优选的具体实施方式,产品的均匀表面上的所述碳氮化物涂层的厚度在 20nm 到 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之间,优选地在 100nm 到 $5\text{ }\mu\text{m}$ 之间。本发明还实现了包括一个或多个原子层涂层以及诸如超过 $100\text{ }\mu\text{m}$ (例如 1mm) 的厚涂层的碳氮化物涂覆产品。本发明进一步实现了通过将涂覆的部件作为用于生长三维结构的脚手架而制备的所述三维结构。

[0101] 实例

[0102] 用来表明已知技术问题的实例 - 激光技术

[0103] 图 2 表示通过采用现有技术的光学扫描器 (即,振动镜 (电流计扫描器)) 在聚碳酸酯板 ($\sim 100\text{mm} \times 30\text{mm}$) 上制成的不同 ITO 薄膜厚度 (30nm、60nm 和 90nm) 的 ITO 涂层。尽管该 ITO 涂层没有沉积在金属衬底上,但是该图清楚地表明了与采用振动镜作为光学扫描器 (通常特别是在用超短脉冲激光沉积 (USPLD) 中以及用在激光辅助涂层中) 相关的一些问题。当振动镜在它的末端位置 (end position) 处改变它的角运动方向时,并且由于惯性矩 (转动惯量),镜的角速度在靠近它的末端位置处不是恒定的。由于振动运动,镜在再次加速之前连续地制动并停止,因此在扫描区域的边缘处造成靶材料的不规则处理。如从图 2 中可见的那样,这又导致包括颗粒 (尤其是在扫描区域的边缘中的颗粒) 的低质量的等离子体,并且最终导致低质量且表面上不均匀的涂层结果。

[0104] 为了表明由于所采用的扫描器的本质而导致的烧蚀材料的不均匀分布已经选择了涂覆参数。如果适当地选择参数,则可以提高膜的质量,问题变得不可见了但是并未排除。

[0105] 用来表明已知技术问题的实例 - 激光技术

[0106] 使用传统的电流计扫描器利用典型的约 2-3m/s (实际上约 1m/s) 的最大速度来扫描激光束。这意味着针对 2MHz 的重复频率甚至 40-60 个脉冲是重叠的 (图 3)。

[0107] 用来表明已知技术问题的实例 - 激光技术

[0108] 图 15a 和 15b 中表明了等离子体相关的质量问题,其显示了根据已知技术的等离子体的产生。激光脉冲 γ 1114 撞击靶表面 1111。由于该脉冲是长脉冲,因此深度 h 和束(射束)直径 d 是相同的数量级,同时脉冲 1114 的热量还加热撞击斑点区域处的表面,并且加热到该表面 1111 之下深于深度 h 的位置。该结构经历热冲击并且张力增加了,与此同时该结构破裂,产生了 F 示出的碎片。由于该实例中的等离子体的质量可能很差,因此还出现了通过小点 1115 指出的等离子体的分子和团簇,同时对于类似结构的核或团簇通过数字 1115 涉及参考,如由在图 15b 中表示出的气体 1116 所形成的。字母“o”表示可从气体和/或通过凝聚而形成并生长的颗粒。被释放的碎片也可以通过缩合和/或凝聚而生长,这通过从点至 F 以及从 o 至 F 的弯曲的箭头指示。弯曲的箭头还指示出了从等离子体 1113 至气体 1116 进一步到颗粒 1115 进而到尺寸增加的颗粒 1117 的相变。由于图 15b 中的烧蚀流可包括碎片 F 以及由蒸汽和气体构成的颗粒,因为产生了质量差的等离子体,因此等离子体无法成为连续的等离子区,并因此在单个脉冲流中可能遇到质量的变化。由于深度 h 以下的组合物和/或结构中的缺陷以及由此产生的深度的变化(图 15a),因此图 15b 中的靶表面 1111 不可再用于进一步烧蚀,并且靶被浪费了,尽管某些材料是可用的。

[0109] 通常对于纳秒激光这样的问题是普遍的,并且会在微微秒激光中出现,如果它们采用现有技术的扫描器的话。

[0110] 发明的实例-1

[0111] 图 13a 示出了采用旋转扫描器利用微微秒范围的脉冲激光烧蚀的靶材料,其中旋转扫描器采用实现靶材料的烧蚀且相邻的脉冲略微重叠的速度,避免了与现有技术的电扫描器相关的问题。图 13b 示出了被烧蚀的材料的一部分的放大视图,清楚地示出了沿 x 轴和 y 轴两者的平滑且受控制的材料烧蚀,并因此生成了高质量、无颗粒的等离子体并且进一步生成了高质量的薄膜和涂层。图 13c 示出了通过一个或几个脉冲实现的可能为 x 维度和 y 维度的一个单个烧蚀点的一个实例。这里,可清楚地看到,本发明以其中烧蚀点的宽度总是比烧蚀点区域的深度更大的方式实现了材料的烧蚀。理论上,可能的颗粒(如果它们会被生成的话)现在可能具有最大尺寸的斑点深度。该旋转扫描器现在实现了质量优良、无颗粒的等离子体的生产,并且生产率高,同时扫描宽度大,并且对于包括待涂覆的大表面区域的衬底尤其有益。此外,图 13a、13b 和 13c 清楚地显示出:与现有技术相反,可以烧蚀已经被烧蚀的靶材料以用于新生成高级的等离子体-因此根本上减少了总的涂层/薄膜生产成本。

[0112] 发明的实例-2

[0113] 图 14a 示出了其中通过采用微微秒 USPLD 激光并利用涡轮扫描器扫描激光脉冲来完成涂覆的实例。这里,扫描速度为 30m/s,激光斑点宽度为 30 μ m。在该实例中,相邻的脉冲之间存在 1/3 的重叠。

[0114] 发明的实例-经涂覆的产品

[0115] 通过采用超短脉冲激光沉积 (USPLD) 并利用 1064nm 的微微秒范围的激光 (X 激光, 20-80W) 在各种金属衬底上生长下面的样本。衬底温度从室温变化到 400°C 而靶温度在室温至 700°C 的范围内。在涂覆应用中,采用烧蚀的石墨 $C_3N_4H_x$ 靶材料 (Carbodeon Ltd0y)。当采用氮气氛时,氮压力在 10^{-4} 至 10^{-1} mbar 的范围内变化。所采用的扫描器是旋转镜扫描器,该旋转镜扫描器实现靶表面处的射束速率在 1m/s 至 350m/s 之间是可调的。所采用的

重复频率在 1 至 30MHz 之间变化,清楚地表明了当以工业方式生产高质量的涂层时,扫描器和高重复频率两者的重要性。被沉积的膜通过共焦显微镜、FTIR 和拉曼光谱、AFM、光透射测量、ESEM,并且在某些情况下,通过电测量 (University of Kuopio, Finland ;ORC, Tampere, Finland and Corelase Oy, Tampere Finland) 来表征。所采用的斑点大小在 20 至 45 μm 之间变化。通过采用圆盘上针 (pin on disk) 的方法 (University of Kuopio, Finland) 执行磨损试验,在室温 22°C 以及 50% (AD 涂层) 或 25% (其他涂层) 相对湿度 (没有润滑油) 下利用在 10–125g 范围内的载荷并使用直径为 6mm 的硬化钢球 (AISI 420) 作为针来进行该试验。对于 AD 涂层,旋转速度为 300–600rpm 而对于透镜为 1rpm。所有的涂层都拥有优异的磨损性能以及粘附性。

[0116] 实例 1

[0117] 通过烧蚀热压的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$ 涂覆由不锈钢制成的接骨螺钉,其中脉冲重复频率为 20MHz,脉冲能量为 5 μJ ,脉冲长度为 20ps 并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离为 10mm。涂覆工艺过程中的真空水平为 10^{-5} 气压。涂层厚度测量为 1 μm 。当利用原子力显微镜 (AFM) 从 1 μm^2 的区域中扫描时,平均表面粗糙度确定为低于 3nm。在碳氮化物涂层的任一被测区域上均没有发现针孔。

[0118] 实例 2

[0119] 通过烧蚀烧结的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$ 材料涂覆金属铬涂覆的粗锉或锉刀 (crasp),其中脉冲重复频率为 6MHz,脉冲能量为 5 μJ ,脉冲长度为 24ps 并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离为 5cm。涂覆工艺过程中的真空水平为 10^{-4} 气压。该工艺导致了均匀的涂层。碳氮化物涂层的厚度测量为 390nm,并且当利用原子力显微镜 (AFM) 从 1 μm^2 的区域中扫描时,平均表面粗糙度确定为低于 2nm。在碳氮化物 (C_3N_4) 涂层的任一被测区域上均没有发现针孔。

[0120] 实例 3

[0121] 通过烧蚀烧结的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$ 材料用碳氮化物涂覆根据图 12 的金属电机阀,其中脉冲重复频率为 4MHz,脉冲能量为 5 μJ ,脉冲长度为 24ps 并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离为 3cm。氮压力在 10^{-4} 至 10^{-1}mbar 的范围内变化。该过程导致了均匀的 C_3N_4 涂层。碳氮化物涂层的厚度测量为 500nm,并且当利用原子力显微镜 (AFM) 从 1 μm^2 的区域中扫描时,平均表面粗糙度确定为低于 2nm。在碳氮化物 (C_3N_4) 涂层的任一被测区域上均没有发现针孔。

[0122] 实例 4

[0123] 通过烧蚀烧结的石墨碳氮化物 ($\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$, Carbodeon Ltd Oy) 靶材料来涂覆根据图 10 的实验室玻璃管。脉冲重复频率为 2MHz,脉冲能量为 5 μJ ,脉冲长度为 20ps,并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离被调整至 15mm。玻璃材料被预热至大约 120°C。涂覆工艺过程中的真空水平为 10^{-5} 气压。该工艺导致了具有 19nm 的涂层厚度的 C_3N_4 涂层。铜涂层的任一被测区域上均没有发现针孔。铜涂层似乎易于氧化。

[0124] 实例 5

[0125] 通过烧蚀热压的 $\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_x$ 来涂覆包括 10mm×25mm 的聚碳酸酯板,其中脉冲重复频率为 1MHz,脉冲能量为 5 μJ ,脉冲长度为 20ps 并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离为 65mm。氮压力在 10^{-4} 至 10^{-1}mbar 的范围内变化。涂层厚度测量为 100nm。当利用原子力显微镜 (AFM) 从 1 μm^2 的区域中扫描时,平均表面粗糙度确定为低于 3nm。在碳氮化物涂层的任一被测区域上均没有发现针孔。

[0126] 实例 6

[0127] 通过烧蚀石墨碳氮化物来涂覆根据图 4 的包括 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的经抛光的花岗岩瓦片,其中脉冲重复频率为 4MHz ,氮气氛中的氮压力在 10^{-4} 至 10^{-1}mbar 的范围内变化。所采用的脉冲能量为 $5\mu\text{J}$,脉冲长度为 20ps 并且靶材料与待涂覆的表面之间的距离为 40mm 。在涂覆工艺之前将真空水平保持为 10^{-5} 气压的真空度。涂层厚度大约为 $1\mu\text{m}$ 并且当利用原子力显微镜 (AFM) 从 $1\mu\text{m}^2$ 的区域中扫描时,平均表面粗糙度确定为低于 10nm 。

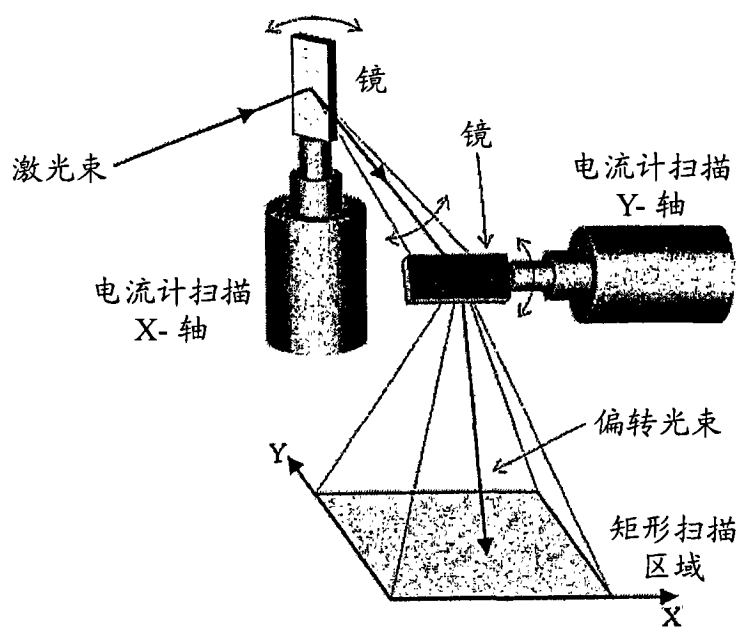


图 1

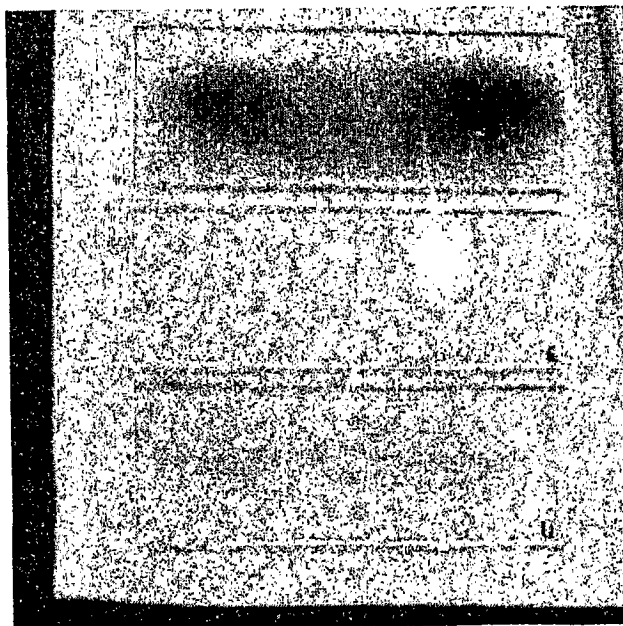
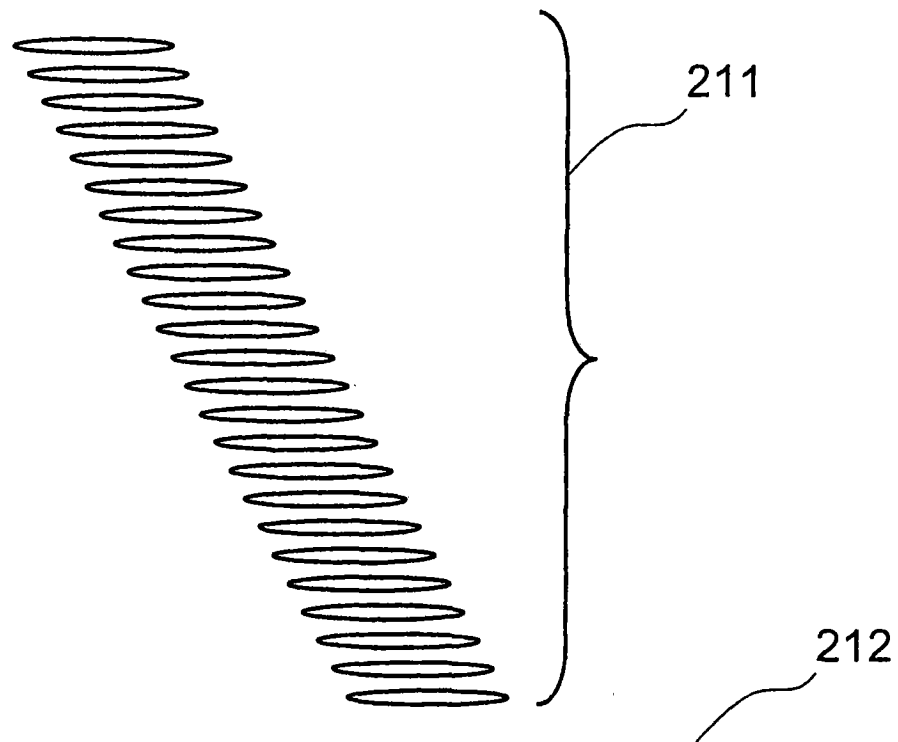


图 2

2 MHz



约 1m/s 的激光斑点扫描速度

图 3

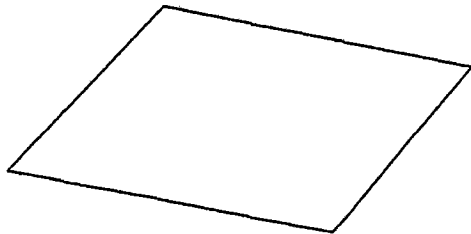


图 4

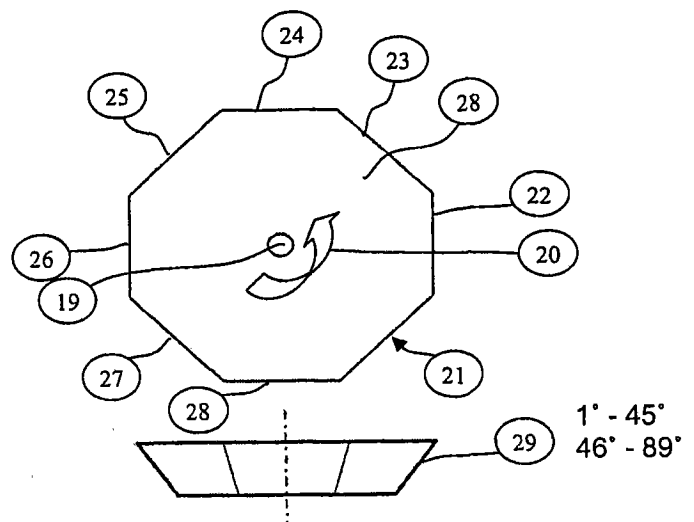


图 5

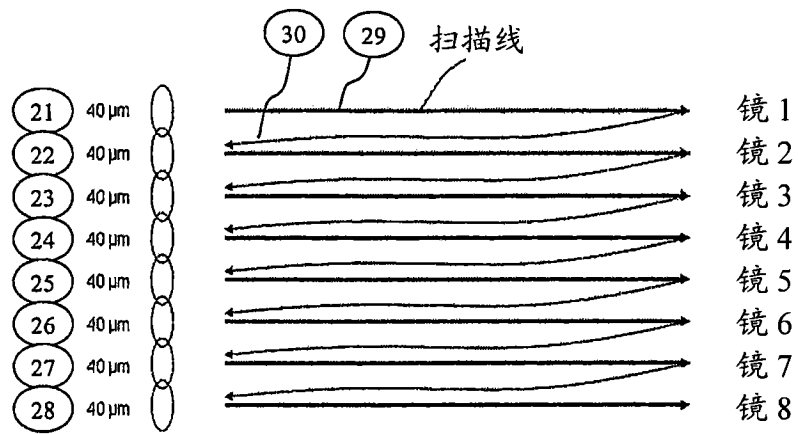


图 6

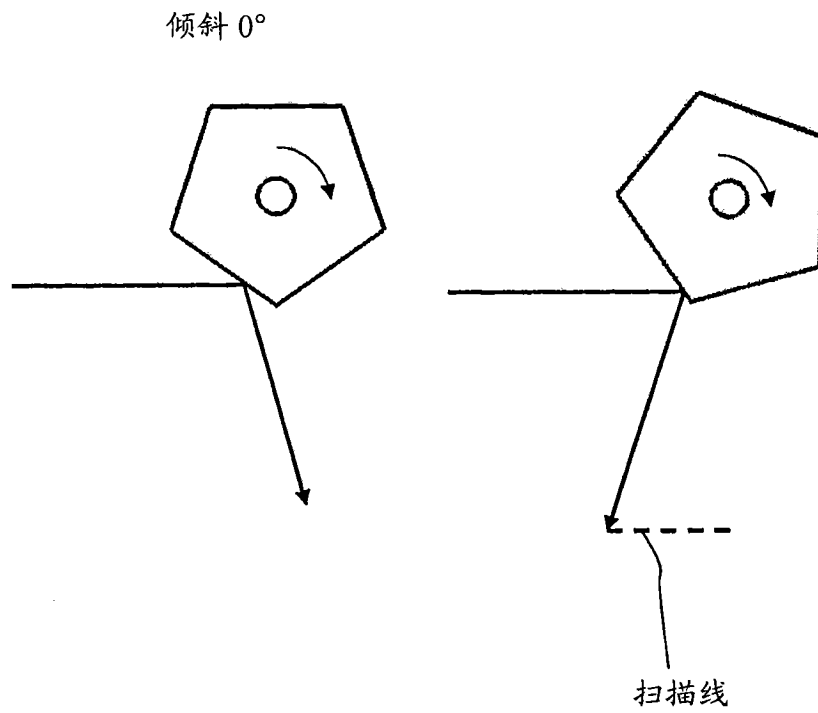


图 7

倾斜 $> 0 < 45^\circ$

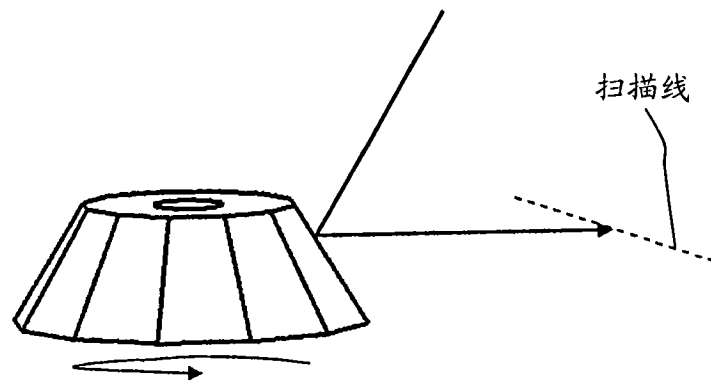


图 8

倾斜 45°

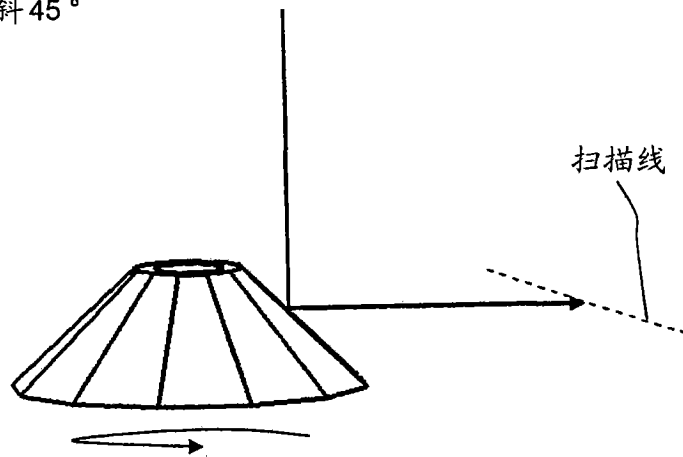


图 9

样品管



图 10

锉刀或粗锉

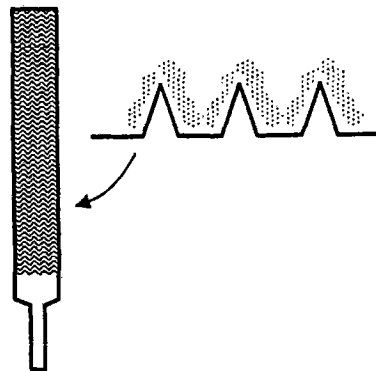


图 11

机动车中的汽缸

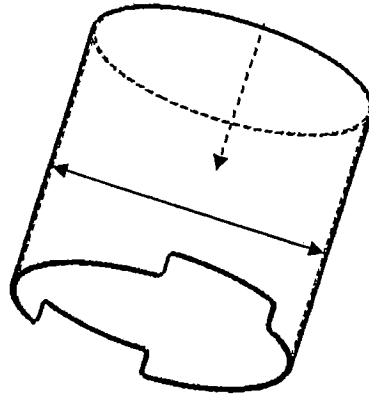
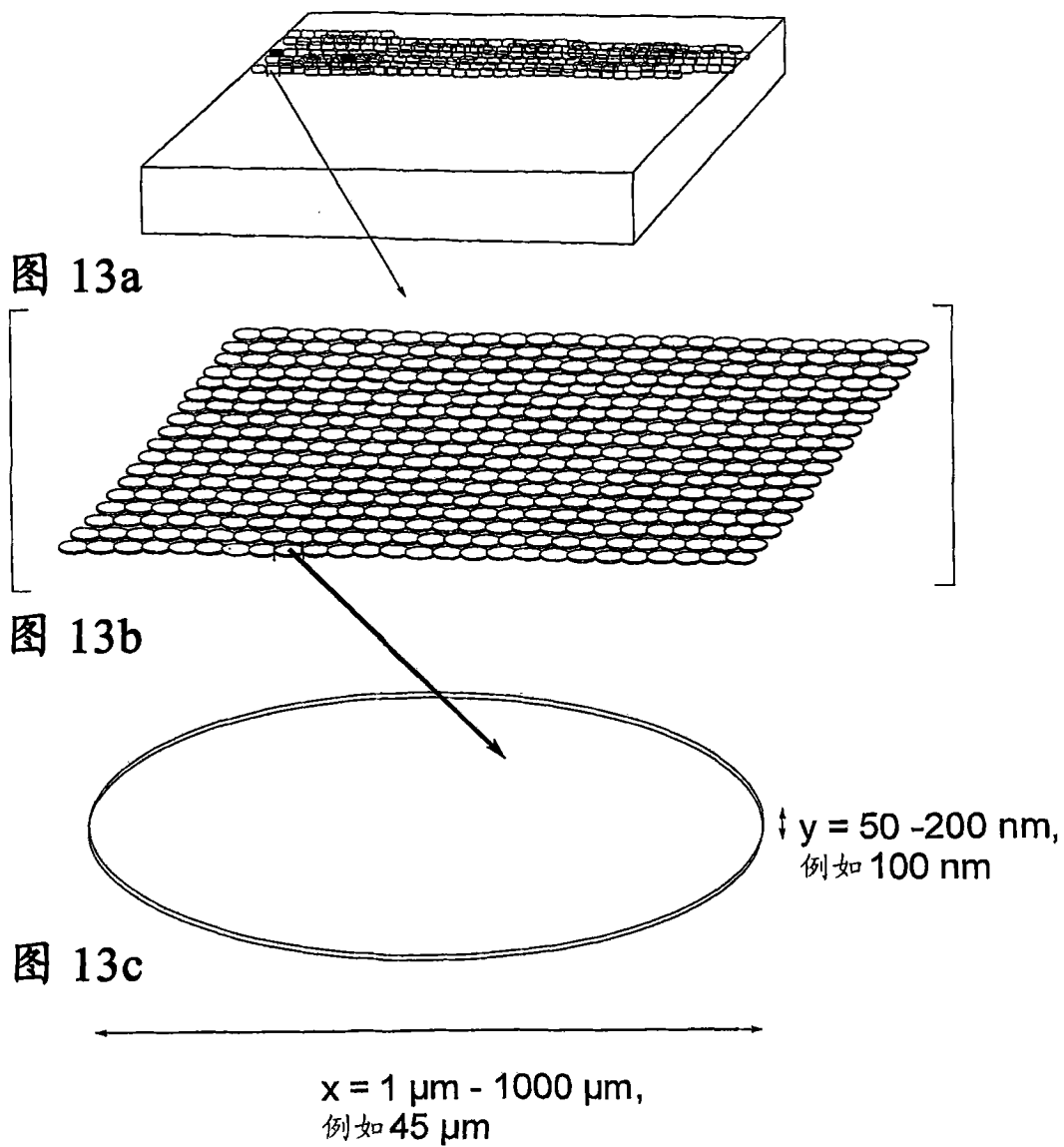


图 12



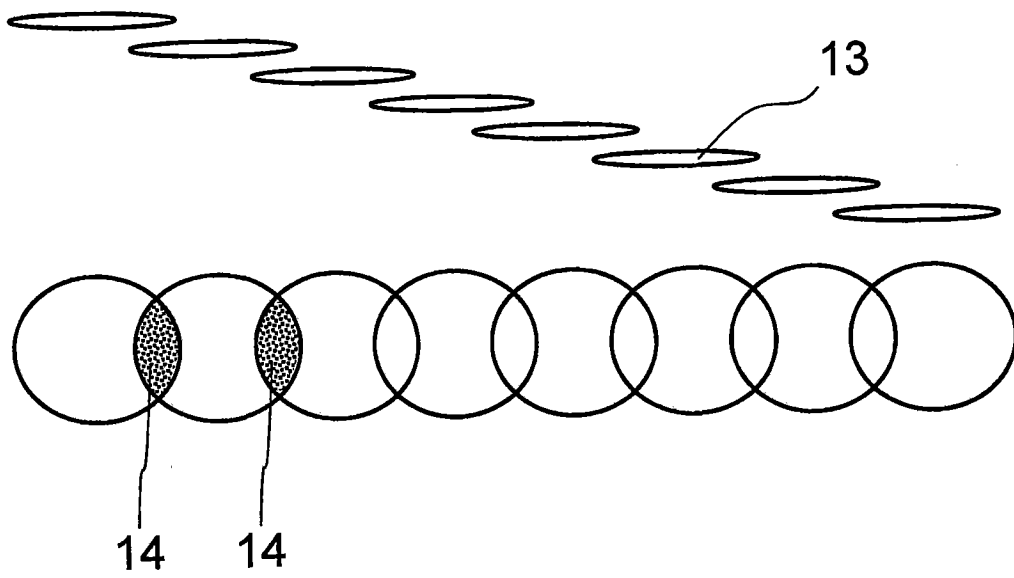


图 14a

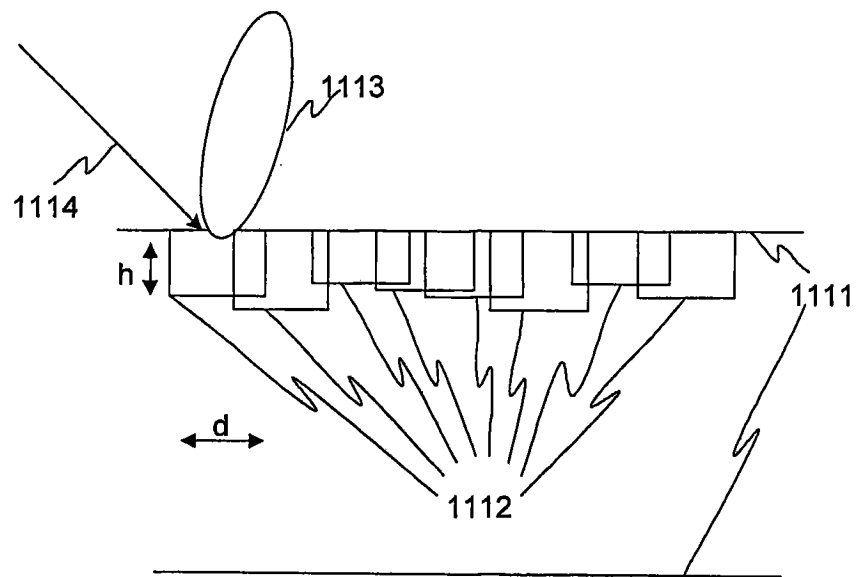


图 15a

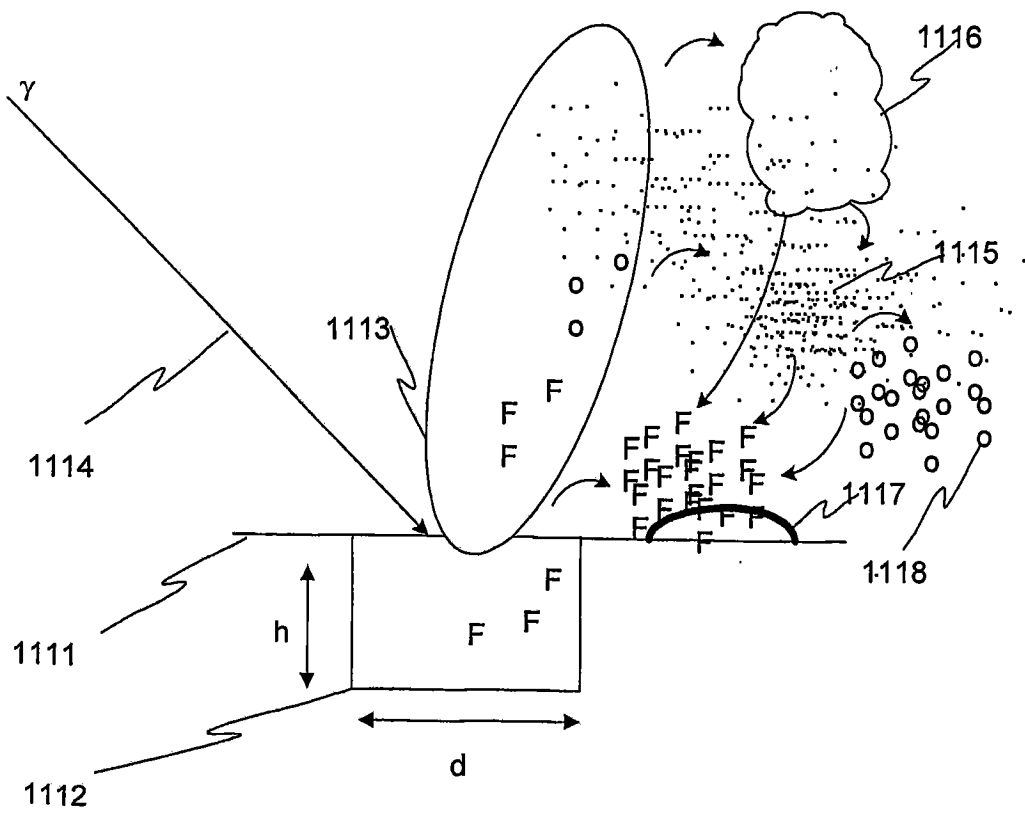


图 15b