

直流等离子体喷射法制备氮化碳涂层的研究

李文帅,相炳坤,庆振华,左敦稳,孟兆升

南京航空航天大学

摘要: 氮化碳因预言具有超金刚石硬度、高热稳定性及优异的摩擦磨损性能,在刀具涂层的应用领域具有巨大的潜力,引起了世界上科研工作者的广泛关注。本文以 $\text{CF}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 为反应气体,通过直流等离子体喷射法(DC Plasma Jet CVD),在 $\text{Si}[100]$ 基底上以金刚石薄膜为过渡层,成功制备了氮化碳涂层。利用扫描隧道显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、拉曼光谱(Raman)等现代理化测试手段,对所制备涂层的表面形貌、成分结构进行了表征和分析。研究表明:所制备的涂层中金刚石过渡层表面生长了线度约 300 - 600nm 的 C_3N_4 晶粒,为亚微米级别,晶形较为清晰,呈现不规整的柱状,样品中主要含有 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$,涂层中 N 的含量为 9.8%。

关键词: 氮化碳涂层;直流等离子体喷射法;工艺参数;表征

中图分类号: TG17

文献标志码: A

Research on Preparing Carbon Nitride Coating by DC Plasma Jet CVD Method

Li Wenshuai, Xiang Bingkun, Qing Zhenhua, Zuo Dunwen, Meng Zhaosheng

Abstract: Carbon nitride has been predicted to having the properties of super-diamond hardness, high thermal stability and low friction and wear coefficient, which has enormous potential in the field of tool coating application. It causes wide-spread concern of many scientists in the world. The coating was deposited on Si [100] substrate by direct current plasma jet CVD(DC PJ CVD), which used diamond film as buffer layer and used CF_4 , N_2 , H_2 and Ar as reactant gases. The surface topography, structure and chemical bond formation were characterized by SEM, AFM, Raman and FTIR. The result showed that submicron crystalline carbon nitride(300 - 600nm) based on the diamond film as buffer layer was prepared, and its crystal morphology was clear, and columnar-like. The sample mainly contains $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, and the nitrogen content in the film was 9.8%.

Keywords: carbon nitride film; DC PJ CVD; parameters; characterization

1 引言

氮化碳材料是首个从理论上推导出的一种可以与金刚石各种性能相媲美,而且在自然界中尚未发现的新化合物^[1-3]。众多理论研究表明,

C_3N_4 可能具有多种结构,即 α 、 β 、立方、准立方和类石墨相等。尽管氮化碳的计算硬度值因采用不同模型而有所差异,但其硬质相基本上被认为是一种新型超硬材料,具有奇异的硬度和压缩率特性以及优异的光学和半导体特性等^[4-6]。由于其具有高硬度、高热稳定性、高化学惰性和优异的摩擦磨损性能,用来制作涂层刀具不仅具有金刚石涂层刀具的优点,而且可加工铁基金属材料,具有巨大的应用潜力。

基金项目: 国家自然科学基金(51275232);南航 2011 年度研究生创新基地(实验室)开放基金(kfj20110131)
收稿日期: 2012 年 9 月

- [2] 张云电. 超声加工及其应用[M]. 北京:国防工业出版社,1995:64-97.
- [3] 马大猷. 声学手册[M]. 北京:科学出版社,2004:164-178.
- [4] 曹凤国. 超声加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:70-80.
- [5] 贺西平,高洁. 超声变幅杆设计方法研究[J]. 声学技术,2006(2):82-86.

- [6] 赵明利,赵波,聂立新,等. 基于新型二维超声磨削方式的工装设计及其振动特性实验[J]. 机械制造,2007,45(6):29-31.

第一作者:赵明利,博士,硕士生导师,河南理工大学机械与动力工程学院,454000 河南省焦作市

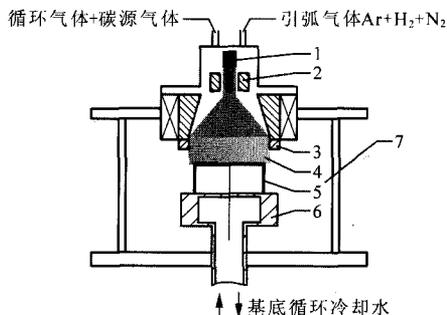
First Author: Zhao Mingli, Doctor, School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

目前多晶氮化碳涂层的制备方法主要有:直流偏压辅助 CVD 法、射频偏压辅助热丝 CVD 法、微波等离子体 CVD 法^[7-11]。直流等离子体喷射 CVD 法^[12]是目前高速制备高质量纯晶态金刚石膜的首选方法。2001年, W. J. Zhang 和 S. Matsumoto 等^[13]采用该法成功地制备了厚度达 20 μm 的 c-BN 多晶膜,该实验是 c-BN 制备中一项重大的进展。由于结构及制备原理的相似性,使用该法制备 C_3N_4 有重要的探索和应用价值,2006年日本 M. Yamazato 等学者^[14]采用该法制备 C_3N_4 ,但其制备的 C_3N_4 涂层未见晶粒的 SEM 照片。除此之外,国内外未见其他有关直流电弧等离子体喷射 CVD 法制备 C_3N_4 膜的报道。

本试验采用河北省激光所研制的 LP-30 直流等离子体喷射设备,在原设备基础上加以改造,并在 Si 基底上制备了以金刚石膜为过渡层的 C_3N_4 涂层。采用现代理化检测手段对制备的涂层进行检测和表征,证明在金刚石过渡层上制备了晶形较为完整的氮化碳晶粒,并对检测结果进行分析。

2 试验过程

试验装置主要由真空沉积室、进气排气系统、电源系统、控制部分及水冷循环系统等组成,真空沉积室见图 1。直流等离子体喷射 CVD 法沉积原理是在棒状的阴极 1 和环状的阳极 3 间通入反应气体,这些反应气体被旋转的高温电弧加热到高温状态,并以很高的速度从圆环状阳极喷口喷出,形成一个约 5 - 10cm 长的等离子体,温度达 4000 $^{\circ}\text{C}$ 以上,高温等离子体使气体离解充分,并在水冷基底上发生复杂的化学反应从而沉积得到涂层。气体采用半封闭气体循环,90% 反应气体可以重复使用。



1. 阴极 2. 限束环 3. 阳极 4. 等离子体
5. 基底支撑铜块 6. 基底升降冷却台 7. 真空沉积室

图 1 直流电弧等离子体喷射沉积室示意图

试验选用 Si 片 [100] 作为基底材料,将 Si 片制成 10mm \times 10mm 尺寸。对其进行预处理:先用 10%

的氢氟酸浸泡 3min,去除表面氧化层;将 Si 片放入酒精中超声清洗 5min,然后放入金刚石微粉溶液中超声清洗 10min;之后再用去离子水超声清洗 5min,取出烘干。在图 1 所示的基底支撑铜块 3 表面铣削 10mm \times 10mm \times 1mm 的槽,将其打磨光洁,将硅片放入凹槽中,再将其放入沉积室中,防止因等离子体炬起弧时气流过大将其吹落。

试验第一阶段在 Si 基底上制备金刚石膜作为过渡层。依次打开真空泵和罗茨泵抽真空,使泵压和腔压稳定达到 10kPa 和 5kPa;将基底降至距离阳极 20 - 25cm,减少起弧时落至基底上的杂质;再引燃电弧,待电弧状态稳定后将基底升至距阳极 10 - 15cm 处;稳定沉积金刚石过渡层,基底温度采用红外测温计测量,工艺参数见表 1。之后改变为沉积氮化碳涂层的工艺,其工艺参数见表 2。图 2 和图 3 分别是沉积氮化碳阶段的起弧状态 and 稳定沉积的状态,起弧时弧焰状态的稳定性差,且易有杂质掉落。

表 1 金刚石过渡层的制备工艺参数

工艺参数	数值
基底温度($^{\circ}\text{C}$)	850
CH_4 流量(sccm)	60
H_2 流量(slm)	3
Ar 流量(slm)	5
腔压/泵压(kPa)	5/10
沉积时间(h)	2
功率(kW)	10

表 2 氮化碳涂层的沉积工艺参数

工艺参数	数值
基底温度($^{\circ}\text{C}$)	900
CF_4 流量(sccm)	10 - 15
H_2 流量(sccm)	20 - 30
N_2 流量(slm)	2
Ar 流量(slm)	3
腔压/泵压(kPa)	3/5
沉积时间(h)	0.5
功率(kW)	5.6

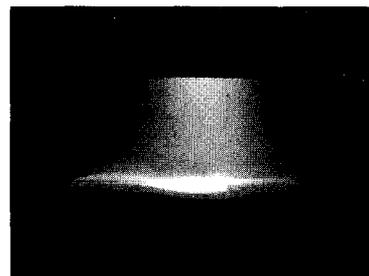


图 2 氮化碳沉积起弧状态

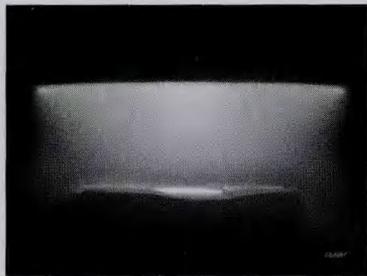


图3 氮化碳稳定沉积时状态

沉积完成后,取出 Si 片,对其进行 SEM、AFM、Raman 等现代理化检测,并对检测结果进行初步分析讨论。

3 试验结果及讨论

3.1 表面形貌分析

图4为 Si 片在工具显微镜下放大 500 倍后的表面。由图可以看出:Si 片在制备前表面比较平整,存在金刚石粉超声时留下的小凹坑,以便沉积金刚石膜时利于形核。图5为其放大 500 倍后的表面,在制备结束后可以明显看到 Si 片表面的灰色物质,且比较粗糙。



图4 Si 片表面显微镜形貌(×500)

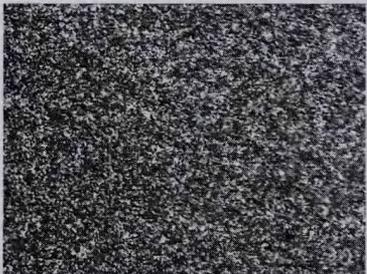


图5 Si 片沉积后表面显微镜形貌(×500)

图6、图7为所制备的氮化碳涂层的 SEM 图。图中黑色的部分为所沉积的金刚石过渡层,可以明显看到有线度 300 - 600nm 左右的晶粒生长在金刚石上,呈亚微米级别,外观为发亮的不规整柱状,且在金刚石表面呈团聚状态,为岛状生长方式。在金刚石过渡层上所沉积的氮化碳涂层并不致密,有很多空洞,所制备涂层为不连续涂层,这说明氮化碳的形核比较困难,而且生长并不均匀。

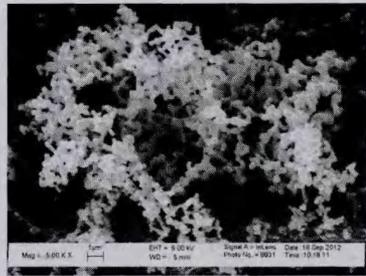


图6 样品的 SEM 图(放大 50000 倍)

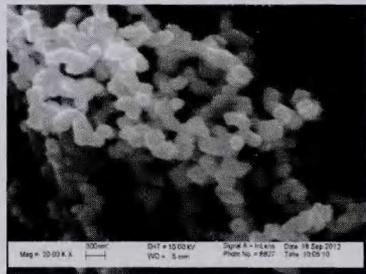


图7 样品的 SEM 图(放大 200000 倍)

图8为使用 CSPM-4000 测试得到的样品 AFM 图,可以看到表面较为粗糙。图9为样品的粒度测试图,分析得出涂层表面颗粒粒径 90% 小于 800nm,平均粒度为 400nm,表明涂层的晶粒尺寸大小为亚微米级别。

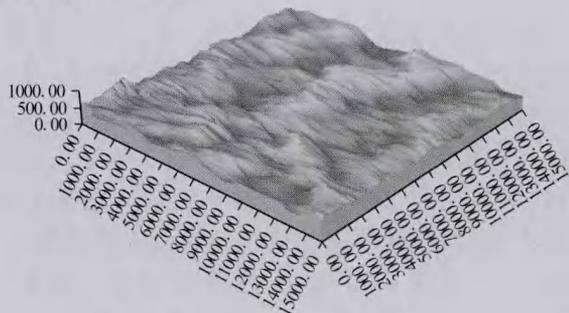


图8 样品的 AFM 图

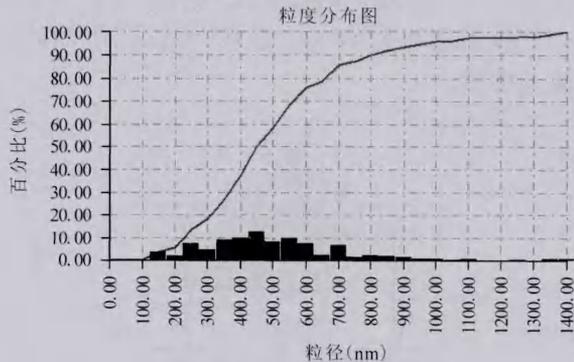


图9 AFM 测试粒度分布图

3.2 涂层成分分析

图10为样品 EDS 测试的元素含量分布图。由图可以看出,由于先在 Si 片上沉积了金刚石过渡层,再通过改变工艺参数制备氮化碳,因而 EDS 测

试中 C 元素占据了绝大部分;沉积的氮化碳明显较薄,且不致密,因而其含 N 量较少,无法验证所制备的氮化碳的碳氮比;O 元素的存在怀疑是因为样品在空气中暴露时间过长所致。

图 11 为所制备的金刚石过渡层的拉曼光谱。由图可以明显看到,金刚石的特征峰非常强烈,制备质量较高。Raman 散射反应材料的振动谱特征,特别是对于短程结构的变化敏感性高,可以准确无误区分金刚石微晶和石墨微晶的 Raman 特征峰。但是氮化碳的 Raman 光谱研究尚处于研究阶段,原因在于尚未制备出单晶及结晶度高的氮化碳样品。

目前各种氮化碳同素异构体的拉曼光谱已经有理论计算值^[15],但与试验所制备氮化碳的 Raman 光谱偏差很大。现有绝大多数制备氮化碳涂层的 Raman 光谱类似非晶碳膜,即:两个主要的拉曼峰一个位于 1564cm^{-1} ,另一个在 1380cm^{-1} ,分别是无序态引入模式(D 峰)和石墨相模式(G 峰)。本试验所制备的样品的 Raman 光谱类似大多数试验,存在 D 峰和 G 峰。由于检测到的金刚石峰很强,将其画平,主要关注其他峰值。由图 12 可以看到,除 D 峰和 G 峰外,其余所测得的峰值强度较低,原因在于所制备得到涂层的致密性并不理想。表 3 为理论 Raman 值与实际 Raman 值的对比。由表可见,样品中含有 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, 300cm^{-1} 附近难以标定其成分为 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$; 423cm^{-1} 、 523cm^{-1} 、 671cm^{-1} 附近试验谱可标定为 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$; 205cm^{-1} 、 270cm^{-1} 、 324cm^{-1} 附近实验谱可标定为 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$; 523cm^{-1} 附近散射峰是由 Si 引起的。

表 3 理论 Raman 值与样品实际 Raman 值对比

实测 Raman 峰值	Raman 理论计算值		实测 Raman 峰值	Raman 理论计算值	
	$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$		$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$
205	206			563	
		220(s)		645	
270	266(s)			662	
		291	671	677	
300	300(s)	303		740	
324	327(s)	333		773	
		372(s)		819(s)	
		406		865	
423		429	890	885	
		441	941	960	
		462		995	
		485		1047	
		513(s)	1098	1098	
523		520(s)		1221	
		552		1246	
				1250	

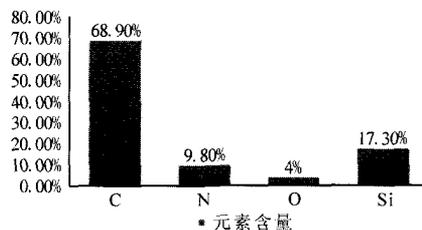


图 10 样品 EDS 元素分布

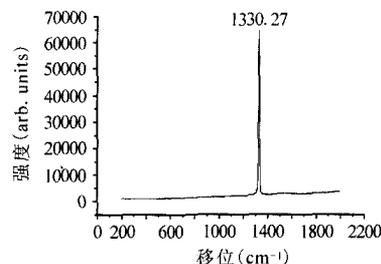


图 11 金刚石过渡层 Raman 光谱

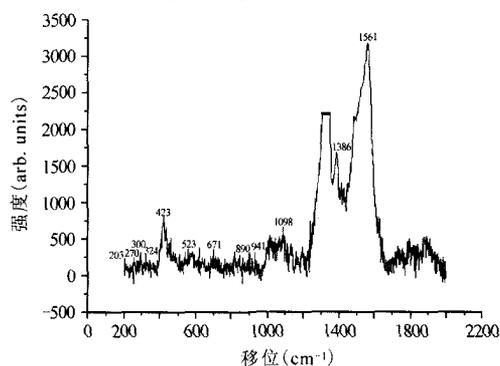


图 12 氮化碳涂层 Raman 光谱

4 结语

本试验采用直流电弧等离子体喷射 CVD 法,在 $\text{CF}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ 气体氛围中,以 Si 片为基底成功制备了基于金刚石过渡层的氮化碳涂层,并通过现代理化分析手段对所制备的氮化碳涂层进行表征。结果表明:所制备的金刚石过渡层质量较高,所制备的氮化碳涂层并不致密,说明其形核和生长难度较大;氮化碳晶粒线度为 $300 - 600\text{nm}$,外观呈不规整的柱状,团聚于金刚石表面;由于以金刚石为过渡层及氮化碳涂层不致密,涂层中 N 的含量为 9.8% ,由 Raman 光谱得到涂层中含有 $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

本试验所制备的氮化碳涂层致密性不理想,且晶粒为亚微米级别。使用直流等离子体喷射法制备氮化碳涂层方面仍需进一步的探索,例如涂层的致密性,晶粒的尺寸、清晰性及优化的工艺参数等方面。

氮化碳涂层工具有极大的应用前景,其合理的制备方法仍需要大量的研究。与其他方法在制备氮化碳涂层方面相比,直流等离子喷射法具有能量密

度高、易于制备高质量的涂层的优点,但其电极易有杂质产生,基底温度不易控制,总体是一种具有氮化碳涂层制备前景的方法。

参考文献

- [1] 李超,杨书廷,谢冰,等. 氮化碳的合成与性能研究进展[J]. 材料导报,2005,19(10):23-26.
- [2] 马志斌. 氮化碳晶体的研究进展[J]. 新型炭材料,2006,21(3):277-281.
- [3] 李述中,李超,徐甲强,等. 氮化碳材料的研究进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),2006,34(1):67-71.
- [4] Cohen M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids[J]. Phys Rev B,1985,32(12):7988-7991.
- [5] A Y Liu, M L Cohen. Prediction of new low compressibility solid[J]. Science,1989,245:841-842.
- [6] D M Teter, R J Hemley. Low-compressibility carbon nitrides[J]. Science,1996,271:53-55.
- [7] 陈光华,吴现成,贺德衍. 氮化碳薄膜的结构与特性[J]. 无机材料学报,2001,16(2):377-380.
- [8] Yafei Zhang, Zhonghua Zhou, Hulin Li. Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1996,68(5):634-636.
- [9] 王恩哥,陈岩,郭丽萍. C_3N_4 的制备与结构分析 Ni 衬底上的样品[J]. 中国科学报辑,1997,27(2):154-157.
- [10] Y S Gu, Y P Zhang, Z J Duan, et al. Crystalline b- C_3N_4 films deposited on metallic substrates by microwave plasma chemical vapor deposition[J]. Materials Science and Engineering A,1999,271:206-212.
- [11] Jinchun Jiang, Wenjuan Cheng, Yang Zhang, et al. Deposition of crystalline C_3N_4 films via microwave plasma chemical vapour deposition [J]. Materials Letters, 2007, 61: 2243-2246.
- [12] 相炳坤,左敦稳,李多生,等. 大面积球面金刚石膜的均匀沉积研究[J]. 人工晶体学报,2009,38(1):33-38.
- [13] W J Zhang, S Matsumoto, K Kurashima, et al. Structure analysis of cBN films prepared by DC jet plasma CVD from an Ar- N_2 - BF_3 - H_2 gas system[J]. Diamond and Related Materials,2001,10:1881-1885.
- [14] W J Zhang, S Matsumoto, K Kurashima, et al. Structure analysis of cBN films prepared by DC jet plasma CVD from an Ar- N_2 - BF_3 - H_2 gas system[J]. Diamond and Related Materials,2001,10:1881-1885.
- [15] G M Rignanese, J C Charlier, X Gonze. First-principles study of vibrational and dielectric properties of C_3N_4 polymorphs[J]. Physical Review,2002,66:205-416.

第一作者:李文帅,硕士研究生,南京航空航天大学机电学院,210016 南京市

First Author: Li Wenshuai, Postgraduate, College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China

中国装备制造业国际化:企业要有“狼性”

中国要逐步实现从制造业大国向制造业强国的转变,这样的共识由来已久。近日在北京举行的第十一届中国企业实施走出去战略论坛上,多名专家纷纷将装备制造业的国际化视为上述转变的突破口。

全国人大外事委员会副主任委员马文普在论坛上表示,装备制造业是中国工业和国民经济的“发动机”和“心脏”,装备制造业,特别是重大技术装备,是一个国家综合国力的具体体现。振兴装备制造业,推动装备制造业的国际化是必然趋势。

中共十八大报告中明确提出,要推动战略性新兴产业、先进制造业健康发展,加快传统产业转型升级。业内人士普遍将其解读为中国装备制造业的又一重大历史机遇。

美国美中投资基金董事局主席徐昌东指出,过去十年,可谓是中国装备制造业的“黄金十年”。但是不可否认,目前中国装备制造业在技术水平上仍处于产业链的低端,缺乏知名品牌和高端产品,缺乏核心竞争力。

关于中国如何推进装备制造业国际化的问题,全国政协副主席白立忱认为应注意三方面:第一,以市场为导向,提升装备制造企业的经营体制;第二,以结构调整为主线,优化装

备制造业产品和产业的结构;第三,以科技创新为支撑,大力提高装备制造企业的自主创新能力。

中国机械工业联合会会长王瑞祥则表示,中国装备制造业应进一步加强与国际行业组织和制造商的交流合作,在举办产品展会、技术交流、高端论坛、贸易往来等多方面进行广泛合作,为推动全球制造业的发展,作出一个负责任大国的贡献。

三一重工副总裁贺东东则强调,中国装备制造业“走出去”的第一步可以在当地建立自己的海外研发基地。这样才能有效地吸引全球研发人才,并逐步形成一个较好的研发机制。

贺东东进一步呼吁,目前中国企业尤其是有竞争力的企业“走出去”经常碰到非贸易、非经济因素的制约,中国政府和各协会应尽力保护中国企业的海外权益及其海外资产安全。

中国国际金融有限公司投资银行部副总经理姚纲表示,无论是从人民币升值的角度,还是中国企业近几年现金流积累以及国际化收购能力形成的角度而言,目前都是中国企业推进海外并购的好时机。而装备制造企业在做海外并购时,要有一定的“狼性”,不必处处防守,可以主动出击,该打官司就要打。同时,也需作好前期工作,慎重推进国际化战略。