



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월15일

(11) 등록번호 10-1512579

(24) 등록일자 2015년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/02 (2006.01) C23C 16/18 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7011766

(22) 출원일자(국제) 2011년10월05일

심사청구일자 2013년05월06일

(85) 번역문제출일자 2013년05월06일

(65) 공개번호 10-2013-0064819

(43) 공개일자 2013년06월18일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/054835

(87) 국제공개번호 WO 2012/047945

국제공개일자 2012년04월12일

(30) 우선권주장

61/389,777 2010년10월05일 미국(US)

61/507,650 2011년07월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2009143618 A1\*

US05249554 A\*

EP01988190 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

실코텍 코퍼레이션

미국, 펜실베이니아 16823, 벨폰테, 225 펜 테크 드라이브

(72) 발명자

스미스, 다비드 에이.

미국, 펜실베이니아 16823, 벨폰테, 윌로우 밴드 드라이브 181

매트젤라, 제임스 비.

미국 펜실베이니아 16803, 스테이트 칼리지, 메리 엘렌 라인 2044

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 28 항

심사관 : 박준영

(54) 발명의 명칭 내마모성 코팅, 물건 및 방법

### (57) 요약

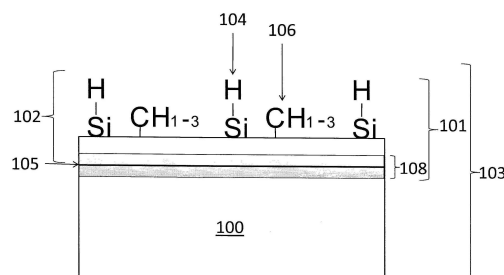
본 공개(disclosure)는 코팅에 관한 것이다. 보다 상세하게, 상기 공개는 디메틸실란(dimethylsilane)의 분해를 통해 기질(substrate)에 적용되는 내마모성(wear resistant) 코팅에 관한 것이다.

트리메틸실란(trimethylsilane)으로 처리된 레이어를 포함하는 내마모성 코팅,

물건(article)의 적어도 한 표면에 적용되는 트리메틸실란으로 처리된 레이어를 포함하는 내마모성 코팅을 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건 및

기질을 제공; 약 600℃ 이하의 온도에서 상기 기질의 표면에 내마모성 코팅을 적용; 3작용성(trifunctional)의 유기실란(organosilane) 존재 하에 상기 기질을 가열함으로써 상기 기질의 적어도 한 표면을 처리(treating)하는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건 코팅 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**실바이스, 파울 에이치.**

미국, 펜실베이니아 16870, 포트 마틸다, 신타 라인  
600

**바론, 게리 에이.**

미국, 펜실베이니아 16823, 벨폰테, 베너 서클 112

**히긴스, 마틴 이.**

미국, 펜실베이니아 16823, 벨폰테, 벨리 뷰 로드  
1007

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

트리메틸실란(trimethylsilane)으로 처리된 레이어를 포함하는 내마모성 코팅에 있어서, 상기 코팅이 다음 단계를 포함하는 화학증착(chemical vapor deposition)방법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅:

화학증착 챔버(chamber) 내에 기질(substrate)을 준비하는 단계;

상기 화학증착 챔버 내에 디메틸실란을 열적으로 분해하는 단계;

상기 기질 위에 상기 분해된 디메틸실란의 구성성분을 증착하는 단계; 및

트리메틸실란의 존재 하에서 상기 기질을 가열함으로써 상기 기질의 적어도 한 표면을 처리(treating)하는 단계.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 레이어는 분해된 디메틸실란(dimethylsilane)의 구성성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 레이어는 분해된 디메틸실란의 산화된 구성성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 레이어는 분해된 디메틸실란의 기능화(functionalized)된 구성성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 레이어는 실리콘, 산소 및 탄소의 상당히 안정적인 농도 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 열적으로 분해된 구성성분을 산화제(oxidation reagent)로 산화하는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 산화제는 공기(air)를 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 공기는 제로 공기(zero air)인 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 산화제는 질소를 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 산화제는 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 12**

제7항에 있어서,

상기 산화제는 공기와 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 코팅은  $13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 의 마모 저항(wear resistance)을 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 코팅은 0.58 내지 0.05의 마찰계수를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 코팅.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

제1항의 내마모성 코팅이 물건(article)의 적어도 한 표면에 적용되어 있는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 물건은 두 번째 물건과 왕복동식 접촉(reciprocation contact)하는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 내마모성 물건은 피스톤 헤드(piston head) 또는 피스톤 실린더(piston cylinder)인 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 19**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 물건은 유체통로(fluid passageway)를 이루는 유체접촉면(fluid contacting surface)을 포함하고, 상기 내마모성 코팅은 상기 유체접촉면(fluid contacting surface)에 적용되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 20**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 물건은 천공기구(drilling tools)인 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 21**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 디메틸실란의 열적 분해를 통해 화학증착에 의해 적용되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 22**

제21항에 있어서,

상기 분해된 디메틸실란의 구성성분은 트리메틸실란 처리에 앞서 산화되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 23**

제22항에 있어서,

상기 분해된 디메틸실란의 구성성분은 기능화(functionalized)된 것임을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 24**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 100 nm 내지 10,000 nm 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 25**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은  $13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 의 마모 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 26**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 0.58 내지 0.05의 마찰계수(coefficient of friction)를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 27**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 물건의 움직이는 표면에 적용되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 28**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 물건의 정지된 표면에 적용되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 29**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅이 적용되는 상기 물건의 표면은 금속(metal), 세라믹(ceramic), 유리(glass) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 30**

제16항에 있어서,

상기 내마모성 코팅은 100 nm 내지 10,000 nm 범위의 두께,  $13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  범위의 마모 저항 및 0.58 내지 0.05의 마찰계수를 가지는 것을 특징으로 하는 내마모성 물건.

**청구항 31**

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

## 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 본 발명은 코팅에 관한 것이다. 보다 상세하게, 상기 공개는 디메틸실란(dimethylsilane)의 분해를 통해 기질(substrate)에 적용되는 내마모성(wear resistant) 코팅에 관한 것이다.

[0002] 본 출원은 2010년 10월 5일에 출원된 미국특허 No. 61/389,777와 2011년 7월 14일에 출원된 미국특허

61/507,650에 대하여 우선권(priority)과 이익(benefit)을 주장한다.

## 배경 기술

- [0003] 본 발명은 내마모성 코팅, 물건 및 방법에 관한 것이다.
- [0004] 종종, 기질의 표면(surfaces)은 바람직한 성능특성(performance characteristic)을 포함하지 않는다.
- [0005] 바람직한 특정 성능을 포함하는 것을 실패(failure)하는 것은 특정환경(certain environment)에서 표면손상(surface degradation), 특정성능 필요(certain performance requirement)를 만족할 수 없거나 또는 이들이 조합된 결과를 야기할 수 있다. 예를 들어, 특정 환경에서 금속성(metallic), 유리 및 세라믹 표면은 마모될 수 있고 화학흡착(chemical adsorption), 촉매활성(catalytic activity), 부식(corrosive attack), 산화(oxidation), 부산물 축적(byproduct accumulation) 또는 정지마찰(stiction) 및/또는 다른 바람직하지 않은 표면활동(surface activities)과 같은 다른 바람직하지 않은 표면활동(surface activities)을 야기할 수 있다.
- [0006] 바람직하지 않은 표면활동은 다른 분자(molecules)의 화학흡착(chemisorptions), 다른 분자의 가역 및 비가역 물리흡착(physisorption), 다른 분자와 촉매반응(catalytic reactivity), 이물질(foreign species)의 공격(attack), 표면의 분자분해(molecular breakdown), 기질의 물리적 손실(physical loss) 또는 이들의 조합을 발생시킬 수 있다.
- [0007] 바람직한 특정 성능특성을 제공하기 위해, 실리콘 수소화물(silicon hydride) 표면과 불포화 탄화수소 시약(reagents)은 금속 촉매(metal catalyst)의 존재 하에서 반응될 수 있다. 상기 공정(processes)은 처리된 시스템으로부터 상기 촉매의 완벽한 제거는 종종 어렵고 상기 촉매의 존재는 바람직하지 않은 표면활동을 재도입(reintroduce)할 수 있는 결점(drawbacks)을 지니고 있다. 무정형(amorphous) 실리콘기반(silicon-based)의 화학기상증착(chemical vapor deposition) 재료들은 부식성의 높은 pH 매체(media)에 의한 소멸(dissolution)에 민감하기 때문에 이러한 환경에서의 사용은 제한된다.
- [0008] 바람직하지 않은 표면활동으로부터 그것의 보호하기 위해 표면에 코팅은 적용될 수 있다. 한가지 표면 위에 코팅 증착의 알려진 방법은 화학기상증착(또한, 일반적으로 CVD라고 참조된다)이다. 일반적으로, 화학기상증착은 코팅을 형성하기 위한 미리 결정된 시간 동안 통제된(controlled) 대기와 온도 조건의 증기로부터의 고형 재료(solid material)를 증착시킨다. 화학기상증착은 미리 결정된 분자들을 e더하기 위해 기능화(functionalization)(표면 반응) 다음 일차처리(primary treatment)를 포함할 수 있다.
- [0009] 그러나, 화학기상증착을 사용하기 전에라도 일반적으로, 실리콘, 탄소 및 수소를 포함한 분자들은 사전에 화학기상증착 전구물질로 사용하기에 바람직하지 않다고 고려되어 왔거나 추가 플라즈마(plasma) 및 전자파 장(microwave field)과 같은 증착 에너지(depositional energies) 존재 하에서 다른 화학기상증착 전구물질과 함께 적용되어 왔다. 그러므로, 열적(thermal) 화학기상증착 기술을 통해 이전에 실현되지 않은 특성과 연관되어 있다.
- [0010] 뿐만 아니라, 코팅이 적용된 구성요소의 작동수명(operational life)에 영향을 주는 표면마모를 유발할 수 있는 알려진 많은 코팅은 충분한 마모 저항성을 제공하지 않는다. 작동환경은 보통 복잡하기 때문에 구성요소의 표면이 화학적 및 물리적으로 손상되는 것을 막기 위해 형성된 코팅은 바람직하다. 거친(aggressive) 환경에서 구성요소의 작동(working)의 예는 석유 및 가스 산업에서 사용되는 천공기구(drilling tool)이다. 상기 도구는 높은 부하(high loads), 연속적인 높은 온도에서 높은 속도와 마찰을 경험한다. 또 다른 예는 두 표면 사이에서 왕복동식(reciprocating) 마모에 노출되는 구성성분이다. 상기 요인(factors)은 구성성분의 표면마모를 유발할 수 있다.
- [0011] 그런 이유로, 이들의 일부(some) 또는 이들의 전부(all) 그리고 알려진 시스템(known system)과 관련된 다른 단점(drawback)을 극복할 수 있도록 현재 내마모성 코팅을 개선하는 것은 바람직하다.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제



[0012] 본 발명의 목적은 내마모성 코팅, 물건 및 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 바람직한 실시예는 트리메틸실란(trimethylsilane)으로 처리된 레이어(layer)를 포함하는 내마모성 코팅과 관련이 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예는 트리메틸실란으로 처리된 레이어를 포함하는 표면을 갖는 물건(article)과 관련이 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예는 3작용성(trifunctional) 유기실란(organosilane)으로 처리된(treating) 후 물건에 내마모성 코팅을 적용하는 방법과 관련이 있다.
- [0016] 일부 실시예에서, 상기 내마모성 코팅은 화학기상증착법(chemical vapor deposition method)에 의해 증착(deposited)된다.
- [0017] 일부 실시예에서, 상기 3작용성(trifunctional) 유기실란(organosilane)은 트리메틸실란(trimethylsilane)이다.
- [0018] 일부 실시예에서, 상기 내마모성 코팅은 3작용성 유기실란 처리에 더하여 산화(oxidized) 및/또는 기능화(functionalized)된다.
- [0019] 본 발명의 실시예의 장점은 이전에 사용할 수 없는 실리콘, 탄소 및 수소가 포함된 분자들을 기질(substrate)의 표면에 적용시킬 수 있다는 것이다.
- [0020] 본 발명의 실시예의 또 다른 장점은 디메틸실란이 CVD에 의해 코팅된 기질 위에 트리메틸실란 또는 다른 3작용성 유기실란으로 기질을 처리할 경우, 처리되지 않은 산화 및/또는 기능화된 코팅 형태에 비해 불활성(inertness), 부식 저항성(corrosion resistance), 소수성(hydrophobicity), pH 저항성(pH resistance), 마모 저항성(wear resistance) 및 경도(hardness) 중 하나 이상에 있어서 개선을 제공할 수 있다는 점이다.
- [0021] 또 다른 장점은 상기 처리를 사용하여 코팅의 반점지마찰(anti-stiction) 및 반점결(anti-coking) 특성이 조절될 수 있다는 점이다.
- [0022] 본 발명의 실시예의 또 다른 장점은 개선된 마모 저항성을 갖는 내마모성 코팅이 달성될 수 있다는 점이다.
- [0023] 본 발명의 실시예의 또 다른 측면이 여기에 공개된다. 다른 특징(features) 및 본 출원의 장점뿐만 아니라 상기 언급된 특징은 아래 도면 및 상세한 설명으로부터 당업자에 의해서 인정받고(appreciated) 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 기질 위에 카보실란(carbosilane) 코팅의 바람직한 실시예를 보여준다.
- 도 2는 본 발명에 따른 기질 위에 레이어를 갖는 카보실란 코팅의 바람직한 실시예를 위한 오거 전자 분광법 그래프(Auger Electron Spectroscopy plot)를 보여준다.
- 도 3은 본 발명에 따른 기질 위에 기능화된(functionalized) 카보실란 코팅의 바람직한 실시예를 보여준다.
- 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 화학기상증착방법(chemical vapor deposition method)을 보여준다.
- 도 5는 본 발명에 따른 화학기상증착방법 내에서 바람직한 처리(treatment) 방법을 보여준다.
- 도 6은 본 발명에 따른 화학기상증착방법에서 바람직한 분해(decomposition)를 보여준다.
- 도 7은 본 발명에 따른 화학기상증착방법에서 바람직한 기능화(functionalized) 단계를 보여준다.
- 도 8은 본 발명에 따른 화학기상증착방법에서 바람직한 물 산화(oxidation) 과정을 보여준다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 화학기상증착 및 기능화(functionalization) 방법 내에서 물 산화 공정(process)을 보여준다.

도 10은 증착, 기능화되는 디메틸실란 표면과 증착, 기능화 및 물 산화된 디메틸실란 표면의 FT-IR 그래프(plot)를 보여준다.

도 11은 본 발명에 따른 기질 위에 물 산화 된 레이어를 갖는 코팅의 바람직한 실시예를 위한 오거 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy) 그래프를 보여준다.

도 12는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 화학기상증착방법을 보여준다.

도 13은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 공기 산화된(air oxidized) 재료의 처리(treating) 공정을 보여준다.

도 14는 본 발명에 따른 기질 위에 코팅의 바람직한 실시예의 오거 전자 분광법 그래프를 보여준다.

도 15 내지 19는 상기 도 12에 설명된 처리된 재료(treated material)를 위한 다양한 분석결과를 보여준다.

도 20은 코팅이 적용된 내마모성 표면을 갖는 피스톤을 보여주고, 상기 내마모성 표면은 다른 표면 위에서 움직이는 본 응용(application)을 설명한다.

도 21은 코팅이 적용된 내마모성 표면을 포함하는 파이프를 보여주고, 유체운동(fluid motion)에 노출되는 마모 표면인 본 응용을 설명한다.

가능하면, 같은 참조 번호는 같은 일부를 나타내는 모든 도면에서 사용될 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 제공되는 것은 선행기술의 단점을 겪지 않는 코팅, 코팅된 물건 및 코팅 방법이다. 예를 들어, 코팅, 물건 및 방법의 실시예는 실리콘, 탄소 및 수소가 포함되는 분자들을 활용할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 방법은 추가적인 금속 촉매(metal catalyst) 없이, 추가적인 잔류(residual) 촉매 활동 없이(devoid) 그리고 이들의 조합으로 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 방법은 상당한 불활성, 화학 부식 저항성 및/또는 다른 바람직한 성질의 감소 없이 경도가 증가한다. 본 발명에 따른 바람직하게 형성된 코팅은 기능성(functionality), 불활성(inertness), 적용성(tailorability), 소수성(hydrophobicity), 부식 저항성(anti-corrosive) 및/또는 반정지마찰(anti-stiction) 동작(behavior), 경도, 마모 저항성 또는 이들의 조합을 변경(modify)할 수 있다.
- [0026] 상기 코팅은 일반적으로 그러나 반드시 열 응용에 의한 것은 아니고 플라즈마가 도와주는 방법도 아닌 주로 화학기상증착에 의해 실행된다. 그것은 사용되는 600℃를 넘지 않는 CVD 이외에 응용(application)의 방법은 좀 더 평가(appreciated) 될 것이다.
- [0027] 또 다른 실시예에 따라, 상기 코팅은 트리메틸실란에 의해 처리되는 것이 바람직하다. 일 실시예에서 상기 코팅은 산화되고 그 후에 트리메틸실란에 의해 처리되는 것이 바람직하다. 트리메틸실란의 처리(treatment)는 처리되지 않은(untreated) 산화(oxidized) 및/또는 기능화(functionalized) 코팅에 비해 불활성, 부식 저항성, 소수성, pH 저항성, 마모 저항성 및 경도 및 이들의 조합의 향상을 제공한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 코팅은 반정지마찰(anti-stiction) 및 반점결(anti-coking) 특성을 위해 적용된다.
- [0028] 트리메틸실란은 디메틸실란보다 낮은 가격과 높은 능력(availability)을 가짐에도 불구하고, 트리메틸실란은 화학기상증착을 위해 부적절(undesirable)하다고 지금까지 믿어져 왔다. 일반적으로, 트리메틸실란의 사용은 목표(target) 기질의 야금(metallurgy)에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 높은 분해 온도를 포함하는 부적절한 특성(properties)을 유발한다고 믿어져 왔고 트리메틸실란은 증착시간을 연장시키는데 관여하므로써 제품의 처리 능력(capability)에 영향을 준다고 믿어져 왔다.
- [0029] 도 1을 참조하면, 바람직한 실시예에 따른 기질(100)은 기질(100), 코팅(101), 물건(103) 및 이들의 조합에 대해 바람직한 표면 효과를 주는(impart) 통제할 수 있게 증착되는 레이어(102)에 의해 달성된 표면 특성이 개선된 표면(105)을 포함한다. 상기 코팅(101)은 산화(예를 들어, 카복시실란(carboxysilane)을 형성하기 위한 공기 산화(air-oxidation) 및/또는 기능화(예를 들어, 기능화된 카복시실란(carboxysilane)을 형성하기 위한 하이드로실란(hydrosilane)) 다음의 화학기상증착(예를 들어, 카보실란(carbosilane)을 형성하기 위한 디메틸실란의)에 의해 형성된다.
- [0030] 바람직한 표면 효과의 전달(imparting)은 기질(100)의 표면(105)에 레이어(102)의 확산(diffusion) 및/또는 코팅(101)으로 표면(105)의 성능을 개선할 수 있다. 상기 레이어(102)는 어떠한 적절한 기질에 적용이 가능하다. 예를 들어 기질(100)은 금속(metallic) 기질(철(ferrous) 또는 비철(non-ferrous)), 유리 기질 또는 세라믹 기

질이 될 수 있다.

[0031] 바람직한 실시예에서, 상기 레이어(102)는 디메틸실란의 열적(thermal) 분해로부터 형성된다. 디메틸실란의 열적으로(thermally) 분해에 의해, 상기 레이어(102)는 활성부위(active site)가 될 수 있는 실리콘, 탄소, 수소 원자를 포함하는 분자들을 포함한다. 레이어(102) 내의 상기 분자들은 첫 번째 부분(104)(first portion)과 두 번째 부분(106)(second portion)을 포함한다. 일반적으로, 상기 첫 번째 부분(104)과 상기 두 번째 부분(106)은 공간적으로 분리될 수 없다(예를 들어, 상기 첫 번째 부분(104)과 상기 두 번째 부분(106)은 상기 레이어(102) 위에 증착되는 분자들에 의해 정의 되고 상기 분자들은 상기 레이어(102) 전체에 배치된다). 뿐만 아니라, 상기 “첫 번째”와 상기 “두 번째”라는 단어(terms)의 사용은 순서(sequentiality), 양의 차이, 크기의 차이 또는 두 부분 사이의 다른 차이(distinction)를 암시하려는 의도는 아니다. 반대로, 상기 “첫 번째”와 상기 “두 번째”라는 단어는 두 부분의 분자구성 구분을 위해 사용된다. 예를 들어, 일 실시예에서, 상기 첫 번째 부분(104)은 실리콘을 포함하고 상기 두 번째 부분(106)은 탄소를 포함한다. 일 실시예에서 상기 첫 번째 부분(104)과 상기 두 번째 부분(106)은 상기 레이어(102)에 걸쳐 무작위로 함께 묶여(bound)있다.

[0032] 도 2는 바람직한 실시예에 따른 상기 기질(100)에 상기 레이어(102) 및/또는 상기 코팅(101)의 확산(diffusion)을 보여주는 도면이다. 미리 선택된 표면에 적용된 디메틸실란은 화학저항(chemical resistance)의 향상, 불활성(inertness)의 향상 및 확산되지 않는(non-diffusion) 코팅의 접착(adhesion)의 향상을 야기한다. 탄소를 포함한 상기 첫 번째 부분(104)과 실리콘을 포함한 상기 두 번째 부분(106)을 포함한 상기 레이어(102)는 도 2와 부합한다(corresponds). 특히, 도 2는 상기 레이어(102)의 오거 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy) 측정(measurements)에 의해 상기 기질(100) 및/또는 상기 물건(103)이 포함된 상기 레이어(102)의 구성성분을 보여준다.

[0033] 일 실시예에서, 디메틸실란은 15시간 동안 열적으로(thermally) 분해 및 무정형의 카보실란(carbosilane)으로서 증착한 것이다. 일 실시예에서, 상기 레이어(102)는 약 130 나노미터(nanometers)로 확장 및 O(산소)의 농도 증가와 C와 Si의 농도 감소에 따른 확산영역(108)(diffusion region)의 일부를 포함한다(예를 들어 적어도 네 가지 요소에 의해). 상기 레이어(102)의 범위는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 3.0 마이크로미터 사이가 될 수 있다. 상기 확산영역(108)은 약 5 나노미터 내지 약 500 나노미터 사이가 될 수 있다. 일 실시예에서 상기 확산영역(108)은 약 20 나노미터이다. 기질과 코팅의 표면 거칠기(surface roughness)에 의해 상쇄(offset)될 수 있는 오거 전자 분광법을 통한 확산 레이어의 정확한 측정은 평가(appreciated) 될 것이다. 그러므로, 확산영역을 측정하는 오거 전자 분광법은 완벽한 측정법은 아니지만 상기 공정(process)에 따른 확산 메커니즘(mechanism)을 보여준다. 상기 레이어(102)의 구성성분은 약 1:0.95:0.12 비율의 C:Si:O 이다. 대조적으로, 상기 화학기상증착 챔버에 첨가되어 있는 디메틸실란의 구성성분은 약 2:1 비율의 C:Si 이다. CH<sub>x</sub> (x=0-3) 잔기(moieties)를 포함하고 Si-C의 무정형 배열(amorphous array)을 포함하는 상기 레이어(102)를 나타냄에 따라 Si-C 결합은 깨진다고 믿어졌다. 상기 무정형 배열은 예를 들어, 상기 기질(100) 위에 인장(tensile) 또는 압축력(compressive forces)에 따라 크래킹(cracking) 또는 플레이킹(flaking)의 감소와 같은 추가적인 장점을 제공한다. 일 실시예에서, 상기 코팅(101) 또는 비슷한(similar) 코팅의 여러 레이어(multiple layers)는 두꺼운(thicker) 레이어 또는 바람직한 특성을 위해 증착된다.

[0034] 도 3은 기능화된 레이어(110)를 갖는 바람직한 실시예를 보여준다. 상기 기능화된 레이어(110)는 불포화 탄화수소(hydrocarbons)와 함께 실리콘 수소화물(silicon hydride) 잔기(moieties)의 열적으로(thermally) 반응에 의해 형성되고(예를 들어, H<sub>2</sub>C=CH-R 및/또는 HC≡C-R) 모든 또는 상기 레이어(102)의 첫 번째 부분(104)의 전체 또는 일부분에 연결된 R-기(group)를 포함한다. R-기는 하나 또는 그 이상의 불포화 탄화수소를 포함하는 어떠한 적당한 유기 시약(organic reagent)으로부터 형성될 수 있다. R-기는 탄화수소, 치환된 탄화수소(예를 들어, 할로겐화된(halogenated)), 카르보닐(carbonyls), 카복실(carboxyls), 에스테르(esters), 에테르(ethers), 아민(amines), 아마이드(amides), 술폰산(sulfonic acids), 유기금속 착물(organometallic complexes) 및/또는 에폭사이드(epoxides)로부터 형성될 수 있다.

[0035] 도 4는 기질의 준비(단계 202)과 디메틸실란의 열적으로(thermally) 분해(단계 204)를 포함하여 형성된 상기 레이어(102)를 위한 바람직한 화학기상증착방법(200)을 보여준다. 준비된 기질(단계 202)은 어떠한 적당한 처리에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 5를 참조하면, 기질의 준비(단계 202)는 화학기상증착 챔버(하위단계 208) 내의 기질의 격리(isolate), 기질의 예열(하위단계 210), 불활성 가스에 의한 챔버의 세정(하위단계 212) 및 챔버의 제거(evacuating)(하위단계 214)를 포함할 수 있다.

[0036] 기질의 격리(isolate)(하위단계 208)는 챔버 내의 불활성 분위기(atmosphere) 내에서 수행된다. 가스의 흐름

및/또는 챔버 내의 진공의 유지는 통제된(controlled) 분위기를 제공할 수 있다. 열원(heat source)은 기질 표면(하위단계 210)으로부터 물을 제거하고 남은 오염 물질을 제거하기 위하여 챔버 내의 온도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 처리되기 위한 상기 표면은 화학기상증착 챔버의 내부와 외부의 가스 흐름을 위한 연결관(tubing connections)과 함께 화학기상증착 챔버에 포함될 수 있다. 상기 챔버는 다수의 가스 증기(steam)을 공급 및 제거하기 위해 구성된 다수의 통제된 입구(inlet) 및 출구(outlet)를 포함할 수 있다. 진공은 하나 또는 그 이상의 출구 튜브에 연결되는 것이 바람직하다.

[0037] 기질의 청결(cleanliness)에 따라, 상기 기질은 몇 분에서 15시간 범위에 기간 동안 약 1 대기(atmosphere) 아래의 압력에서 약 100℃의 온도에서 열(heat)에 의해 준비된다. 일반적으로, 가열의 상기 온도는 기질(100)의 특성에 일치한다. 일 실시예에서, 상기 기간은 약 0.5 내지 약 15시간이다. 일 실시예에서, 상기 기질은 약 450℃에서 2시간동안 가열된다. 진공에서 준비 후, 불활성 가스 및 제거(evacuated)(하위단계 214)을 통해서 상기 챔버는 선택적으로 세정된다(flushed)(하위단계 212).

[0038] 방법(200)은 디메틸실란(단계 204)의 열적으로(thermally) 분해를 포함한다. 일반적으로, 디메틸실란은 낮은 수요(demand) 때문에 쉽게 얻어지지 않는다. 디메틸실란은 탄소를 포함하고 실란(silane)보다 비싸기 때문에 화학 기상증착에 바람직하지 않다고 간주되어 왔다. 디메틸실란, 메틸실란과 유사체(analogue)인 실란과 모노메틸(monomethyl)은 둘 다 인화성(pyrophoric)이 있고 공기 중에서 폭발할 수 있다. 디메틸실란, 비록 가연성(flammable)이지만 인화성(pyrophoric)은 아니다. 그러므로, 디메틸실란의 사용은 안전 위험(safety risks)을 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 디메틸실란의 사용은 코팅의 불활성(inertness) 및/또는 화학 저항성을 야기하므로 기질의 표면을 보호한다.

[0039] 도 6을 참조하면, 디메틸실란의 열적(thermal) 분해(단계 204)는 미리 결정된 두께를 달성 및/또는 디메틸실란(하위단계 220)의 챔버를 제거하기 위하여 미리 결정된 기간 동안 디메틸실란의 분해, 상기 기질(100) 위에 분해된 구성성분 증착(하위단계 217), 상기 기질의 코팅(하위단계 218)에 미리 결정된 충분한 압력과 온도에서 챔버 내로 디메틸실란의 첨가(하위단계 216)를 포함한다. 미국특허 6,444,326에 언급되어 있듯이 상기 미국특허의 모든 내용은 본 명세서에 참조로서 포함되고, 바람직한 공정 조건(conditions)은 약 0.01 psia 내지 약 200 psia 사이의 압력을 포함한다. 상기 온도는 약 200℃ 내지 약 600℃ 사이가 될 수 있다. 시간 범위는 약 10분 내지 약 24시간 이 될 수 있다.

[0040] 일 실시예에서, 첨가된(introduced) 상기 디메틸실란(하위단계 216)은 기체 형태(gaseous form)인 디메틸실란을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 기질은 약 30분 내지 약 24시간 동안 약 1.0 psia 내지 약 100 psia 사이의 압력 및 약 300℃ 내지 약 600℃에서 디메틸실란 가스에 노출된다. 바람직한 실시예에서, 상기 기질(100)은 약 15시간 동안 약 400℃ 내지 약 500℃ 사이의 온도에서 디메틸실란 가스에 노출된다. 상기 디메틸실란 가스의 압력은 약 5 psia 내지 약 40 psia 사이인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 디메틸실란은 열적으로(thermally) 분해되어 H, C, Si 및 이의 조합을 포함하는 분자 조각(molecular fragments)이 되고, 상기 구성성분은 상기 기질(100) 위에 증착(하위단계 217)되기 때문에, 디메틸실란의 분해의 결과인 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 재료와 함께 상기 코팅(100)(하위단계 218)을 형성한다. 디메틸실란 가스는 감소된 압력 또는 부분 압력 희석제(diluent)로서 질소, 헬륨 및/또는 아르곤과 같은 불활성 gas와 함께 반응 챔버에 첨가된다. 이론에 구속(bound)하려는 것은 아니지만, 디메틸실란은 열적으로(thermally) 분해되어 기질 표면과 재결합 및 연결시키기 위한 카보실릴(carbosilyl) 조각(fragments)을 형성된다고 믿어졌다. 코팅 결과는 챔버의 표면에 노출되는 것뿐만 아니라, 기질 표면 위에 탄소, 실리콘 및 수소를 갖는 무정형의 카보실란(carbosilanes)을 포함한다고 믿어졌다. 상기 증착되는 재료는 또한 오거 전자 분광법의 수심곡선(depth profile)(도 2, 확산영역 108)에 설명되었듯이 상기 기질(100)의 상기 표면(105) 위에 확산된다. 따라서, 상기 기질(100)에 접착(adhesion) 모드(mode)를 제공한다. 상기 챔버는 디메틸실란 및 휘발성, 증착하지 않는 카보실릴 조각이 제거(purged)된다(하위단계 220). 만약 두꺼운 증착 레이어가 요구되면, 증착 조건은 변한다. 이것은 온도, 압력, 시간 또는 이의 조합의 변화로부터 달성된다. 다수의 층(multiple layer)은 단계(204)를 반복하여 적용할 수 있다.

[0042] 레이어(102)(도 1 및 2에 설명되어 있는 대로)가 형성되자마자, 추가적인 단계가 수행된다. 일 실시예에서, 상기 레이어(102)는 기능화 레이어(110)를 형성하기 위한 도 7에 설명되어 있는 대로 옆에 기능화(functionalized next) 된다. 일 실시예에서, 상기 레이어(102)(예를 들어, 무정형 카보실란)는 처음 산화된 레이어(802)(예를 들어, 무정형 카복시실란)를 형성하기 위한 도 8을 참조하여 자세히 설명한 대로 산화(단계 205)된다. 일 실시예에서, 도 9에 설명되어 있는 대로, 물과 함께 기능화-다음-산화 레이어(functionalized-then-oxidized



layer)(804)(예를 들어, 기능화된 무정형 카복시실란)를 형성하기 위하여 기능화된 레이어(110)(예를 들어, 기능화된 무정형 카보실란(carbosilane))는 산화된다. 일 실시예에서, 산화-다음-기능화 레이어(표시되지 않음)를 형성하기 위하여 상기 산화된 레이어(802)는 기능화 된다. 본 발명에서 사용된, 상기 “산화된 레이어”라는 단어는 일반적으로 상기 처음 산화된 레이어(802), 상기 기능화-다음-산화 레이어(804) 및 상기 산화-다음-기능화 레이어(표시되지 않음)의 하나 또는 그 이상을 참조한다.

[0043] 일 실시예에서, 상기 방법(200)은 도 3을 참조하여, 참조한 도 7에 간단히 언급된 것 같이 상기 기능화된 레이어(110)를 형성하기 위하여 상기 기질(100)(단계 206)의 상기 기능화한 레이어(102)를 더 포함하고, 상기 기질(100)의 상기 기능화한 레이어(102)는 원래 카보실란 증착(단계 204)으로부터 남은 실리콘 수소화물(silicon hydride) 잔기(moieties)에 반응을 함으로서 수행된다. 상기 기질(단계 204) 위에 카보실란 증착 후, 상기 반응 챔버(reaction chamber)는 미리 결정된 기능화 온도를 설정(하위단계 232)할 수 있는 반면, 상기 시스템(system)은 (하위단계 220의 제거(purging) 또는 별도의 제거 단계(purge step)로 할 수 있는) 불활성 가스를 제거(purged)할 수 있다. 상기 제거(purge)는 잔기 카보실란 가스 및/또는 잔기 기질 표면에 묶이지 않은 미반응 디메틸실란을 제거(removes)한다. 정화 그리고 온도의 설정(하위단계 232) 후, 상기 챔버는 제거된다(하위단계 234).

[0044] 그 다음, 챔버 내의 미리 결정된 온도와 압력에서, 결합제(binding agent)는 상기 챔버에 첨가된다(하위단계 236). 일 실시예에서, 추진력(driving force)으로서 열, 상기 결합제는 반응 및 실리콘 수소화물 잔기(silicon hydride moieties)를 통해 카보실릴(carbosilyl) 표면과 결합한다. 상기 결합제의 예는 에틸렌, 프로필렌 및 치환된 불포화 유기 분자(substituted unsaturated organic molecules)이다. 상기 실리콘 수소화물의 남은 잔기는 열(예를 들어 약 400℃) 아래에서  $H_2=C-R$  및/또는  $HC\equiv C-R$ 와 함께 반응된다. R-기는 탄화수소(hydrocarbon), 치환된 탄화수소(예를 들어, 할로겐화(halogenated)), 카르보닐(carbonyls), 카복실(carboxyls), 에스테르(esters), 에테르(ethers), 아민(amines), 아마이드(amides), 술폰산(sulfonic acids), 유기금속 착물(organometallic complexes) 및/또는 에폭사이드(epoxides)에 의해 형성된다.

[0045] 일 실시예에서, 결합제 분자들(binding agent molecules)은 상기 기질(하위단계 240)에 묶인다. 상기 코팅은 R-기와 함께 탄소-실리콘 공유결합(covalent bond)을 포함할 수 있다. 상기 R-기는 표면의 특성에 맞춰(adjust) 변화(modified)될 수 있다. 예를 들어, 상기 R-기는 표면의 소수성(hydrophobicity)에 맞춰 변화될 수 있다. 상기 표면의 소수성에 맞추는 것은, 상기 R-기는 불화계 탄화수소(fluorinated hydrocarbon)일 수 있다. 상기 불화계 탄화수소는 소수성 및/또는 친유성(oleophobic) 표면에 형성될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 상기 R-기는 촉매 또는 살균 특성을 제공하는 유기금속 치환기(organometallic substituent)를 포함할 수 있다. 이론에 구속(bound)하려는 것은 아니지만, 실리콘 수소화물(silicon hydrocarbon) 잔기(moieties)는 코팅된 기질의 표면과 공유결합된 불포화 탄화수소기(unsaturated hydrocarbon group)와 함께 수소규소화 반응(hydrosilylation)을 통해 열적으로(thermally) 반응을 한다고 믿어졌다. 상기 R-기 및 탄소, 실리콘 및 수소 잔기 포함된 공유결합에 묶인 R-기(covalently-bound R-group)를 포함하는 반응 챔버 내의 모든 노출된 표면위를 코팅한다.

[0046] 일 실시예에서, 방법(200)은 위에 간단히 언급된 것처럼 상기 기질(100)의 상기 레이어(102)를 산화(단계 205)하는 것을 더 포함한다. 레이어(102)는 상기 산화 레이어(위쪽 참조)를 형성하기 위하여 미리 결정된 산화 조건 아래에서 상기 레이어(102)에 산소종(oxygen species)을 줄 수 있는 적당한 화학종(chemical species)을 노출 함으로써 산화된다. 예를 들어, 상기 화학종은 물, 산소, 공기, 아산화질소(nitrous oxide), 오존, 과산화수소( Peroxide) 및 이들의 조합으로 구성되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 산화는 코팅(101)의 규모(bulk)에 영향을 주는 대량반응(bulk reaction)이다. 상기 산화는 챔버 내의 온도, 챔버 내의 노출 시간, 희석 가스(diluent gases)의 종류 및/또는 양, 압력 증가 또는 감소 및/또는 다른 알맞은 공정(process) 조건에 의해서 조절된다. 상기 산화의 조절은 그러므로, 표면의 마모 저항성 및/또는 경도와 산화의 양 및/또는 깊이의 증가 또는 감소를 할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 레이어(102)는 물에 노출된다(예를 들어, 약 100 내지 약 200 psia 압력 약 450℃에서 약 2시간 동안 불활성 가스 내에서).

[0047] 상기 산화는 경도 및/또는 카보실란 및 기능화된 카보실란-기반 화학기상증착 공정 재료인 산화에 의해 조절된 철(ferrous) 금속 표면, 비철(non-ferrous) 금속 표면 및/또는 유리 표면의 마모 저항성을 향상시킨다. 일 실시예에서, 도 8을 참조하여, 상기 레이어(102)는 상기 처음산화된 레이어(802)로서 카보실란의 무정형 레이어를 형성하기 위하여 산화된 카보실란의 무정형 레이어이다. 일 실시예에서, 도 9를 참조하여, 상기 기능화된 레이어(110)는 기능화된 기능화-다음-산화 레이어(804)로서 카복시실란의 무정형 표면을 형성하기 위하여 산화된 기능

화된 카보실란의 무정형 레이어다.

- [0048] 일 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 아산화 질소( $N_2O$ )와 함께 수행된다. 특히,  $N_2O$ 는 카보실란 코팅된 샘플의 통(vessel) 안에 완전한(pure)  $N_2O$ 의 압력과 함께 열(예를 들어 약  $450^{\circ}C$ ) 아래에서 적용된다. 일 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 오버-산화(over-oxidizes)이고 상기 오버-산화는 약  $60^{\circ}$ 의 접촉각(contact angle)을 갖고, N-H, Si-OH 및/또는 C-OH기의 양의 증가를 야기하고, 상대적으로 취약한 스크래치 저항성 및 산 저항성 / 부식 저항성 증가를 야기한다.
- [0049] 일 실시예에서, 산화(단계 205)는 오존(ozone)과 함께 수행된다. 상기 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 마모 저항성을 감소, 화학 저항성을 감소, 스크래치 저항성을 감소, 경도 감소 및 산 저항성 / 부식 저항성을 증가시킨다.
- [0050] 일 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 산화제(예를 들어, 약  $450^{\circ}C$ 의 온도에서)로서 물(오로지)과 함께 수행된다. 상기 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 약  $86.6^{\circ}$ 의 실리콘 웨이퍼(wafer) 위에 접촉각, 낮은 마찰(공기와 물의 산화제 사용과 비교하여), 및 Si-O-Si기(도 10에  $995.2cm^{-1}$ 에서 물이 없는(non-water) 기능화 피크와 비교해서,  $1026.9cm^{-1}$ 에서 Si-O-Si 피크(peak)의 성장에 의해 설명되어 있듯이)를 형성하는 것을 야기한다.
- [0051] 또 다른 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 공기와 물을 포함한 산화제(예를 들어, 약  $450^{\circ}C$ 의 온도에서)와 함께 수행된다. 일 실시예에서, 산화(단계 205)는 오버-산화(over-oxidizes) 및 C-H기의 양을 감소(예를 들어, 산화제로서 물 혼자 사용하는 것과 비교하여), Si-C기의 양을 감소(예를 들어, 산화제로서 물 혼자 사용하는 것과 비교하여) 및 Si-OH/C-OH기의 양을 증가(예를 들어, 산화제로서 물 혼자 사용하는 것과 비교하여)시킨다.
- [0052] 또 다른 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 공기(오로지)와 함께 수행된다(예를 들어, 약  $450^{\circ}C$ 의 온도에서). 상기 실시예에서, 산화(단계 205)는 낮은 마찰(예를 들어, 공기 및 물이 산화제로서 사용되는 것과 비교하여), 마모 저항성을 증가(예를 들어, 공기 및 물이 산화제로서 사용되는 것과 비교하여) 및 Si-O-Si기를 형성한다.
- [0053] 일 실시예에서, 상기 레이어(102)는 미리 결정된 접촉각(예를 들어, 최대(advancing) 약  $98.3^{\circ}$ )을 갖고 기능화된 레이어(110)은 더 높은 접촉각(예를 들어, 최대(advancing) 약  $100^{\circ}$ )을 갖는다. 일 실시예에서, 상기 레이어(102)는 미리 결정된 접촉각(예를 들어 최대(advancing) 약  $95.6^{\circ}$ ) 및 기능화된 다음 산화된 레이어(804)는 더 낮은 접촉각(예를 들어 최소(receding) 약  $65.9^{\circ}$ )을 갖는다. 일 실시예에서, 상기 산화(단계 205)는 Si-O-Si기를 형성하고 Si-H기의 양은 감소한다(예를 들어 기능화된 레이어(110)과 비교하여).
- [0054] 일 실시예에서, 상기 산화 레이어는 산화되지 않은 레이어(102)보다 더 낮은 마찰계수(fraction coefficient)(예를 들어 약 0.84)를 갖는다. 유사하게, 일 실시예에서, 상기 산화 레이어는 산화되지 않은 레이어(102)(예를 들어,  $4.73 \times 10^{-4} mm^3/N/m$ )보다 더 낮은 마모율(wear rate)(예를 들어, 약  $6.75 \times 10^{-5} mm^3/N/m$ )을 갖는다.
- [0055] 도 11은 산화를 위한 물을 사용한 바람직한 실시예에 따라 상기 기질(100)(예를 들어, 스테인리스강(stainless steel))에 산화된 레이어의 확산을 설명한다. 특히, 도 11은 오거 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy)에 의한 상기 기질(100), 상기 코팅(101) 및 상기 물건(103)에서 산화된 레이어의 구성성분을 보여준다. 도면과 같이 상기 산화는 약간의 Si-C 및/또는 제거되는 유리(free) 탄소종(carbon species) 뿐만 아니라, Si-O-Si 결합(linkages)을 만들기 위한 산화 및 제거가 진행되는 Si-H잔기에 의해 설명된다. 일 실시예에서, 상기 산화 레이어는 약 1600 옹스트롬(angstroms)으로 늘리고 약 250 옹스트롬(angstroms)인 확산영역(diffusion region)(108)을 포함하고, 탄소 및 실리콘의 농도 감소를 인식할 수 있다. 상기 산화된 레이어의 범위는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 3.0 마이크로미터 사이가 될 수 있다. 상기 산화된 레이어의 구성성분은 기질(100)위에 기존 산화층 때문에 증가한 산소와 함께 약 1.0:1.22:0.91 (C:Si:O)이다.
- [0056] 상기 레이어(102)는 또한 다양한(different) 산화제의 존재 하에서 산화될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 산화제는 제로 공기(zero air)이다. 본 발명에서 사용된, 상기 “제로 공기”라는 단어는 전체 탄화수소(hydrocarbons)가 0.1 ppm 미만인 대기(atmospheric air)를 나타낸다. 일 실시예에서, 상기 산화제는 가스 시약(gaseous reagent)으로 이루어진다. 가스 상태(phase)인 가스 공정 시약(processing agents)(예를 들어 디메틸실란 및/또는 질소) 때문에, 가스 산화제의 사용은 간단하게 제조의 규모를 확장(scale-up), 더 많은 전환(transferable) 공정, 및 더욱 경제적인 공정의 결과를 야기한다.
- [0057] 그러므로, 일관되게 실시된 본 발명의 실시예에서, 디메틸실란은 화학기상증착을 위해 여러가지 장점을 갖는다. 뿐만 아니라, 디메틸실란 증착 재료(material)는  $H_2C=CH-R$  또는  $HC \equiv C-R$  화학식(formula)의 불포화 탄화수소와

함께 열적(thermal) 화학기상증착을 통해 표면 기능화를 위한 Si-H 잔기를 갖는다. 그러나 카복시실란(carboxysilane) 재료가 재료 경도 및 마모 저항성의 현격한(dramatic) 향상을 제공하기 위한 카보실란(carbosilane) 재료의 산화는 하지만, 불활성(inertness) 및 방식제(anti-corrosive) 특성과 같은 바람직한 품질을 희생시킨다고 또한 알려져 있다.

[0058] 더욱이, 본 발명의 산화제는 여러 경우(instances)에서 만족되지만, 산화제로서 일부 물을 사용하는 경우 여러 복잡한 특징들(complexities)을 나타낸다. 압력과 부식 저항성(corrosion-resistance)의 사양(specifications)을 달성하기 위하여, 필요한 챔버(chamber)의 크기 및 무게는 매우 높을 수 있고 안전 위험(safety hazards)을 초래할 수 있다. 챔버로 물을 안전하게 주입하기 위하여, 상당한 냉각(cooling)이 사용된다. 예를 들어, 약 300℃ 이상으로 작동(runs)되는 챔버를 위해서, 상기 시스템(system)은 처음으로 약 100℃ 이하로 냉각된다. 이것은 에너지 및/또는 제조 자원(resources)을 낭비하는 결과를 야기한다. 또한, 챔버에 들어가는 정확한 물의 투여(dispensing)는 액체인 물로 인해서 복잡하고 비용이 많이 들 수 있게 할 수 있다.

[0059] 유사하게, 시약으로서 공기의 사용은 어떠한 상황(situations)에서는 많은 복잡한 특징들(complexities)을 또한 나타낼 수 있다. 상기 형성된 코팅된 재료는 분석적(analytical)이고 크로마토그래피의(chromatographic) 응용(applications)에서 흡착(adsorption)을 유도할 수 있는 -OH 기능(functionalities)의 존재를 포함한다. 상기 형성된 재료는 열등한(inferior) 방식제(anti-corrosive) 성능(performance)으로 전환하는(translating) 저주파(low frequency)에서 낮은 임피던스(impedance) 값을 가진다. 또한, 형성된 재료는 낮은 물 접촉각 값 또는 높은 친수성(hydrophilicity)을 가질 수 있다.

[0060] 간단하지만, 산화제로서 공기의 사용은 코팅의 재료 특성의 상실(loss)을 야기할 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서, 상기 코팅(101)은 분석적(analytical)이고 크로마토그래피의(chromatographic) 응용(applications)에서 흡수(adsorption)를 유발할 수 있는 -OH 기능(functionalities)의 존재를 포함한다. 일 실시예에서, 상기 코팅(101)은 열등한(inferior) 방식제(anti-corrosive) 성능(performance)으로 전환하는(translating) 저주파에서 낮은 임피던스(impedance) 값을 가진다. 일 실시예에서, 상기 코팅(101)은 낮은 접촉각(contact angle) 값 또는 높은 친수성을 가진다.

[0061] 산화제로서 공기의 사용은 바람직하지 않은 것 같은 이러한 주어진(render) 특성에도 불구하고, 도 12에 보여지는 방법(300)을 포함하는 바람직한 실시예에 따라 발명자는 결정해왔다. 코팅(101) 또는 증착 후의 코팅의 일부를 더 처리하는 것은 경도 및/또는 마모 저항성의 향상의 희생이 없는 반면 산화제는 앞서 설명한 바람직한 실시예에 사용되었지만 가스 산화제(gaseous oxidizing reagent) 사용의 장점은 유지하면서 열등한 효과가 개선(ameliorated)되기 위하여 허용한다.

[0062] 도 12를 참조하면, 일 실시예에서, 처리(예를 들어)를 포함한 상기 방법(300)은 처리된 레이어(806)를 형성하기 위하여 기질(100)(단계 207)의 레이어(102) 처리(예를 들어, 가열 및/또는 표면 변경)를 포함한다. 도 13을 참조하여 아래 더 자세히 설명하였다. 상기 방법(300)은 도 4 및 처리(단계 207)에 보여진 상기 방법(200)을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 처리(단계 207)는 예를 들어, 처음 산화된 레이어(802)의 산화(단계 205) 다음이다. 다른 실시예에서, 기능화(단계 209)는 처리(단계 207) 다음이다. 따라서, 일 실시예에서, 공기 산화된 레이어(805)로서 상기 산화된 레이어는 도 13에 설명된 것처럼 처리된 레이어(806)(예를 들어, 트리메틸실릴이 처리된 무정형 카복시실란 레이어) 형성을 위하여 처리(단계 207)된다.

[0063] 도 13 및 14를 참조하면, 상기 처리된 레이어(806)는 디메틸실란 및/또는 공기-산화 레이어(805)과 함께 형성된 상기 기능화된 레이어(110)보다 더 큰 마모 저항성을 갖는다. 상기 방법(300)의 일 실시예 같이 상기 처리(단계 207)는 마모 저항성을 증가시킨다. 예를 들어, 일 실시예에서, 상기 처리된 레이어(806)는 디메틸실란과 함께 상기 기능화된 레이어(110)보다 약 34배(thirty-four-fold) 마모 저항성이 향상된다. 상기 처리된 레이어(806)의 형성(예를 들어, 공기 산화된 카복시실란 레이어)은 축합반응(condensation reaction)을 진행하기 위해(예를 들어, Si-H(실란(silane))기) 반응(예를 들어, 실리콘(실라놀(silanols)) 위에 -OH기(수산기))에 의해서 수행된다. 일 실시예에서, 상기 처리(단계 207)는 다음 반응을 포함한다.

[0064] 
$$R_3Si-OH + H-SiR'_3 \rightarrow R_3Si-O-SiR'_3 + H_2 \quad (R \text{ 및 } R' = \text{유기 그룹(organo group)})$$

[0065] R'기의 변형(modifying) 및 변화(varying)를 통해, 또는 수산기 반응성(hydroxyl reactivity)이 있는 다른 분

자들을 사용함으로써, 처리된 레이어(806)의 표면 특성은 조절된다(adjusted). 예를 들어, 일 실시예에서, 상기 조절(adjustments)은 경도 및 마모 저항성, 불활성, 전기화학적 임피던스(electrochemical impedance), 접촉각 및 이들의 조합을 증가 또는 감소시킴으로써 공정, 분석, 가스, 오일 및 반도체 산업 현상에서 사용하기 위한 적용성(applicability) 및 내구성(durability)을 확장한 물리적 성능특성을 제공한다. 상기 R-기(R-group)는 탄화수소(hydrocarbons), 치환된 탄화수소, 카르보닐(carbonyls), 카복실(carboxyls), 에스테르, 에테르, 아민, 아마이드, 술폰산, 유기금속 착물(organometallic complexes) 및/또는 에폭시드(epoxides)에 의해 형성될 수 있다. 이론에 구속(bound)하려는 것은 아니지만, 실리콘 수소화물(silicon hydrocarbon) 잔기(moieties)는 코팅된 기질의 표면과 공유결합된 불포화 탄화수소기(unsaturated hydrocarbon group)와 함께 수소규소화 반응(hydrosilylation)을 통해 열적으로(thermally) 반응을 한다고 믿어졌다. 일 실시예에서, 반응 챔버 내에 모든 노출된 표면 상기 코팅(101)은 공유결합에 묶인(covalently-bound) R-기와 탄소, 실리콘 및 수소 잔기(hydrogen moieties)를 포함하는 R-기(R-group)를 포함한다.

[0066]

도 14는 바람직한 실시예에 따른 기질(100)(예를 들어, 스테인리스강)에 처리된 레이어(806)의 확산(diffusion)을 설명한다. 특히, 도 14는 오거 전자 분광법(Auger Electron Spectroscopy)에 의한 기질(100) 및/또는 물건(103) 내에서 처리된 레이어(806)의 증착을 보여준다. 일 실시예에서, 상기 처리(treatment)는 확산 레이어(108)에 도달(reaching)할 때까지 처리된(treated) 레이어(806) 전체에 걸쳐 대체로(substantially) Si, O 및 C의 안정한 농도를 야기한다. 일 실시예에서, Si, O 및 C 원자 농도는 각각 약 40%, 35% 및 20% 이다. 일 실시예에서, 상기 처리된 레이어(806)는 약 3500 앙스트롬(angstroms)으로 확장하며 및 확산영역(108)은 약 400 앙스트롬(angstroms)을 포함하고, C와 Si와 스파이크(spike) 그리고 O 감소 농도의 감소를 식별의 기반으로 한다. 상기 확산영역(108)은 약 5 나노미터 내지 약 500 나노미터 사이가 될 수 있다. 상기 처리된 레이어(806)의 구성성분은 약 1.0:2.25:1.75 (C:Si:O)이다.

[0067]

일 실시예에서, 상기 처리(단계 207)는 상기 물건(100), 상기 코팅(101), 상기 레이어(102), 상기 기능화된 레이어(110), 상기 공기 산화된 레이어(805) 또는 이들의 조합의 유기실란제(organosilane agent)에 대한 노출(exposure)을 포함한다. 일 실시예에서, 상기 유기실란제(organosilane agent)는 R,R',R''가 유기관능기(organofunctional group)인 일반 식  $RR'R''Si-H$ 로 구성되는 3작용성 유기실란(trifunctional organosilane)이다. 상기 유기관능기(organofunctional group)의 예로 알킬(alkyl), 아릴(aryl), 할로젠화된(halogenated) 알킬과 아릴, 케톤(ketones), 알데히드(aldehydes), 아실(acyl), 알코올(alcohol), 에폭시(epoxy)와 질소-유기 그룹(nitro-organo group)과 유기금속 기능(organometallic functionalities)이다. 일 실시예에서, 상기 유기실란은 트리메틸실란(trimethylsilane)이다.

[0068]

열, 노출시간, 희석가스(diluents gas) 및 압력은 처리(단계 207) 정도(degree)에 영향을 주기 위해 조정된다. 처리(단계 207) 정도의 조절(control)은 바람직한 특성을 부여(imparts)한다. 일 실시예에서, 산화된 레이어는 약 300 내지 약 600℃의 온도, 약 1 내지 약 24시간 동안 및 약 5 내지 약 100 psia의 압력에서, 어떤 경우는 약 25 psia, 약 27 psia, 약 54 psia, 또는 이 사이의 적절한 범위(suitable ranges therebetween)의 유기실란제에 노출된다. 반응을 돕기 위한 약 1 내지 약 10 psia의 부분압력에서 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 희석 가스는 사용되는 것이 바람직하다.

[0069]

일 실시예에서, 공기-산화 레이어(805)(예를 들어, 공기-산화(air-oxidizing) 레이어(102)에 의해 형성된 카르복시실란(carboxysilane) 레이어에 기반을 둔 디메틸실란(dimethylsilane))은 트리메틸실란(trimethylsilane)의 노출(예를 들어, 25 psia에서 10시간 동안 450℃에서)에 의해 처리된다. 일 실시예에서, 상기 처리된 레이어(806)는 Si-OH 기능(functionality)의 손실(loss)(공기-산화된 레이어(806), 도 15 참조, 3411.8  $cm^{-1}$ 에서), 접촉각(contact angle) 측정의 증가(예를 들어, 50.9°인 앞선 반응과 비교하여 이온화된 물을 위한 약 99.1°), 소수성의 존재, 우수한 임피던스(impedance)(예를 들어, 약 15.4 Mohm( $Z_{if}$ ) = 약 7.27 kohm으로부터 증가 공기-산화된 레이어(805)로부터, 도 16 및 17)의 낮은 주파수( $Z_{if}$ ), 및/또는 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)으로부터 약 0.072의 터미널(terminal)  $Z_R/Z_L$  비율, 도 18 및 19) 및 이들의 조합을 포함한다.

[0070]

일 실시예에서, 코팅(101) 및/또는 레이어(102)가 증착된 마모(슬라이딩(sliding) 또는 롤링(rolling) 운동이 있는 표면) 및 마찰(접촉 물체(bodies)의 상대적 운동에 대한 저항)을 포함하는 구성성분의 표면마모를 보호하기 위해 충분한 저항성 제공하는 것은 바람직하다. 상기 마모는 무게가 실린 슬라이딩 또는 롤링과 같은 움직이는 두 표면 또는 재료(materials)에서 발생한다. 마모는 필수적으로 고체 표면에서 물질의 제거 과정이고, 마멸(abrasion), 침식(erosion), 접착(adhesion), 표면피로(surface fatigue) 및/또는 부식(corrosion)에 의해 야기된다. 응용(applications)의 예로 마모는 도 20 및 21에 설명되어 있다. 도 20은 표면(901) 및 표면(902)의



두 표면이 접촉되어 있고 왕복동식(reciprocating) 운동으로 서로 상대적으로 움직이는 응용(application)을 설명한다. 보여지는 바람직한 실시예에서, 상기 표면은 피스톤 헤드(903)(piston head) 및 실린더(904)(cylinder)지만, 상기 표면은 어떠한 움직일 수 있는 부분이다. 도 21은 유체이동(moving fluid)에 의해 표면(910)이 접촉된 응용(application)을 설명한다. 보여지는 바람직한 실시예에서, 상기 표면은 화살표(912)가 나타내는 것처럼, 가스 및/또는 액체 흐름(flow)과 같은 유동체(fluid)가 통과하는 파이프(911)의 내부(interior)이지만, 상기 표면은 유체운동(fluid motion)과 접촉하는 어떠한 부분도 될 수 있다.

[0071]

적절한 마모 저항성과 함께, 표면마모는 감소되기 때문에 구성요소의 작동수명(operational life)의 효과적인 확장이 된다. 작동 환경은 일반적으로 복잡하기 때문에, 구성요소(component)의 표면에 대한 화학적 및 물리적 저하(degradation)를 보호하기 위해 코팅(101) 및/또는 상기 레이어(102)가 구상되는(formulated) 것은 중요하다. 거친(aggressive) 환경에서 작업(working) 구성요소의 응용(application)의 예는 오일과 가스 산업에 사용되는 천공기구(drilling tool)이다. 상기 도구(tool)는 높은 부하(loads), 높은 속도와 마찰 및 연속적인 높은 온도를 경험한다. 이러한 요소(factors)는 구성요소의 표면마모를 유도할 수 있다. 코팅(101) 및/또는 레이어(102)의 거친 또는 가혹한(harsh) 환경에서 다른 이러한 응용(application)은 도움이 될 수 있고, 포함하고(include), 입자(particulate)의 흐름(flow) 및/또는 슬라이딩(sliding) 마모의 시스템(system) 또는 구성요소(component)는 한계가 없다. 이러한 응용(application)은 한계가 없지만, 오일 및 가스 산업에서 사용하기 위한 배관(tubing), 설비(fittings), 밸브(valves)(로터리(rotary), 볼(ball), 슬라이드(slide) 등), 인젝터(injectors), 피스톤링(piston rings), 슬라이딩 오-링(sliding o-rings), 실린더(cylinders), 조절장치(regulators), 혼합 시스템(mixing systems), 시료채취기구(sampling apparatus), 분석 시스템(analytical systems), 공정(process)과 분석장비(analytical equipment), 내부 연소 엔진(internal combustions engines), 반도체(semiconductors)와 같은 것을 포함한다.

[0072]

코팅 두께는 코팅될 부분의 기하학적 구조와 요구되는 마무리(finish)의 타입에 따라 달라진다. 본 발명의 일 실시 예에 개시된 방법에 따라, 상기 코팅(101) 또는 레이어(102)는 약 100 nm 내지 약 10,000 nm 또는 보다 바람직하게, 약 200 nm 내지 약 5,000 nm 또는, 가장 바람직하게, 약 300 nm 내지 약 1,500 nm의 두께를 가진다. 상기 마모 저항성은 약  $13 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지 약  $0.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  사이, 또는 보다 바람직하게, 약  $9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지 약  $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  사이, 또는 가장 바람직하게, 약  $6.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  내지 약  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  사이의 범위이다.

[0073]

상기 코팅(101) 및/또는 상기 레이어(102)는 마멸(abrasion), 접착(adhesion) 및 피로(fatigue)과 같은 접합면(mating surfaces)의 스트레스 상호작용(stress interactions) 및 변형 속성(deformation properties)으로 인한 마모에 대한 저항의 향상에 따라 적용하였다. 연마마모(abrasive wear)(스크래칭(scratching), 가우징(gouging) 또는 스코어링(scoring)을 참조)은 다른 더 단단한 재료에 의해 한 표면으로부터 재료가 제거되고 두 표면 사이의 잔해(debris)의 단단한 입자가 유출(leaving)될 때 발생한다. 응착마모(adhesive wear)(중중 골링(galling) 또는 스커핑(scuffing)이라고 부른다)은 계면 응착 접합(interfacial adhesive junction)이 압력 하에서 서로를 통해 두 표면은 미끄러지므로써 서로 고정되어(lock) 발생한다. 보통(normal) 압력이 적용됨으로써, 국소압력은 돌기(asperities)에서 매우 높아지고, 상기 돌기가 유연하게(plastically) 변형하기 때문에 종종 항복응력을 초과하기도 한다. 피로(fatigue)는 구성요소의 표면의 스트레스로 인하여 기계로 작동되는 기계(mechanical machinery)가 주기운동(periodic motion)할 때 발생한다. 고려된 표면의 직접 물리 접촉의 필요 없이, 이러한 효과는 주로 표면 또는 표면 내부 스트레스 작용에 따른다. 두 표면이 서로 움직일 때, 구성요소의 실패(failure)를 유도하고 표면에 전파(propagate)되는 미세크랙(microcrack)을 유발하는 상기 표면 아래 약간의 거리(some distance)에 최고 공유(share) 스트레스(stress)가 놓인다.

[0074]

또한, 코팅(101) 및/또는 레이어(102)는 침식(erosion)(액체와 고체 둘로부터)되고 부식(corrosion)되는 구성요소의 표면의 저항성을 향상시킨다. 침식(erosion)(액체와 고체 둘로부터)은 충돌하는 입자 또는 증기가 구성요소의 표면에 접촉할 때 발생한다. 부식 마모(corrosive wear)에서 접촉 표면은 환경(environment)에 반응하고 반응 생성물은 표면 돌기 위에 형성된다. 반응 생성물의 소모는 균열형성 및/또는, 마멸(abrasion), 재료의 접촉 상호작용(contact interaction)의 결과로서 발생한다.

[0075]

상기 코팅(101) 및/또는 레이어(102)는 기질(100)에 코팅(101) 및/또는 레이어(102)의 증가된 접착(adhesion)의 제공에 따라 만들어지고 적용되기 때문에 코팅(102) 및/또는 레이어(102)의 마모 특성을 향상시킨다. 상기 코팅(101) 및/또는 레이어(102)는 기질(100)의 베어링 표면(bearing surface)에 단단(hard)하고 집요하게 접착(adheres)된다. 이것은 상기 코팅(101) 및/또는 레이어(102)가 기질(100)이 노출되는 마모(wear) 및/또는 침식

(erosion)될 수 있는 거친(aggressive) 또는 가혹한(harsh) 환경에서 사용되는 것을 허락한다. 도 20에서 보여주는 바람직한 실시예에서, 표면(901)이나 표면(902)는 거기에(thereto) 적용된 코팅(101)을 포함할 수 있다. 그렇지 않으면, 표면(901)과 표면(902) 둘 다 적용된 코팅을 포함할 수 있다. 또한, 또 외부(outer) 표면(913)은 운송 도중(during transportation)과 같은 손상으로부터 물품(item)(911)을 보호하기 위해 적용된 코팅(101)을 포함할 수 있다.

### 실시예 1

[0076]

첫 번째 실시예는 상기 기질(100)에 레이어(102)를 형성하기 위하여 2시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 디메틸실란을 첨가(introducing)하는 것을 포함한다. 첫 번째 실시예에서, 상기 레이어(102)는 거울 광택(316)(mirror-polished)인 스테인리스강 쿠폰(coupon)(약간 노란색) 위에서 대부분 감지(즉, 시각적으로 구분하기에는 매우 어렵다)할 수 없었다. 측정(measurements)은 약 60°에서 증착 처리에 앞서 물 접촉각(contact angle) 데이터를 보여준다. 디메틸실란으로 상기 증착 처리 후, 상기 접촉각은 약 102°로 증가하였다. 상기 레이어(102)가 보이지 않더라도, 상기 데이터는 상기 표면(105)의 레이어(102) 위에 카보실릴 재료의 충분한 농도와 함께 극히(extremely) 얇은 증착(deposition)을 타나냈다. 상기 레이어(102)의 상기 두께는 코팅을 감지할 만큼 민감하지 않은 사용 가능한 분광 기술 때문에 약 100 옹스트롬(angstroms)으로 측정되었다.

### 실시예 2

[0077]

상기 두 번째 실시예는 상기 기질(100)에 레이어(102)를 형성하기 위하여 15시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 디메틸실란이 첨가(introducing)되는 것을 포함한다. 상기 두 번째 실시예에서, 상기 레이어(102)는 색의 발광 무지개(luminescent rainbow) 배열이 보이는 것을 포함한다. 측정(measurements)은 거울 광택(316)(mirror-polished)인 스테인리스강 표면과 광택 실리콘 웨이퍼(wafer) 표면을 위한, 약 100°의 평균 이온화 물 접촉 각 데이터를 보여준다. FT-IR은 2950  $\text{cm}^{-1}$ 에서 해석(reading)되는 C-H의 존재, 792  $\text{cm}^{-1}$ 에서 해석(reading)되는 Si-C의 존재, 2102  $\text{cm}^{-1}$ 에서 해석(reading)되는 Si-H 잔기(moieties)의 존재를 보여준다. 상기 레이어(102)의 두께는 약 800 옹스트롬(angstrom)으로 분광계에 의해서 결정된다. 또한 오거 전자 분광법을 활용한 추가 측정(measurements)은 수행된다. 상기 측정(measurements)은 상기 레이어(102)의 Si 및 C 원자의 농도의 증가를 보여준다. 상기 측정(measurements)은 또한 Fe, Cr 및 Ni 원자의 농도 증가로 설명된 상기 확산 표면(108)에 접촉 시 감소하는 Si 및 C 원자의 농도를 보여준다. 상기 측정(measurements)은 상기 확산영역(108)을 넘는 지점(point)의 접촉에 따라 제로(zero)에 점근(asymptotic)하는 Si 및 C 원자의 농도를 보여준다. 상기 측정(measurements)은 상승하는 O 원자의 농도에 따라 확산영역(108)은 식별될 수 있다는 것을 또한 보여준다(증착(deposition)에 앞서 상기 기질(100)의 상기 표면(105) 위에 표면 산화(surface oxide)의 결과).

### 실시예 3

[0078]

세 번째 실시예는 상기 기질(100)에 레이어(102)를 형성하기 위하여 15시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 디메틸실란이 첨가(introducing)되는 것과 그 다음 산화된 레이어(802)를 형성하기 위하여 2시간 동안 약 100 내지 약 200 psia 가스에서 450℃에서 불활성 가스(inert gas) 내의 물로 기질(100) 위에 레이어(102) 산화하는 것을 포함한다. 상기 세 번째 실시예는 바람직하지 않은 결과를 보여주었다. 예를 들어, FT-IR 데이터는 표면 개질 화학(surface modification chemistry)을 위한 어떠한 기능화 잔기(Si-OH 또는 Si-H)의 존재를 보여주는데 실패했다. 상기 산화된 레이어(802)는 86.6°의 Si 웨이퍼(wafer)위에 접촉각과, Si-O-Si기(groups)의 존재를 가졌다.

### 실시예 4

[0079]

상기 네 번째 실시예는 상기 기질(100)에 레이어(102)를 형성하기 위하여 15시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 디메틸실란이 첨가(introducing)되는 것과 그 다음 산화된 레이어(805)를 형성하기 위하여 2시간 동안 약 100 내지 약 200 psia 가스에서 300℃에서 산화제 혼합물(mixture)로 기질(100) 위에 레이어(102) 산화하는 것

을 포함한다. 상기 산화제 혼합물은 공기 및 물을 포함한다. 상기 네 번째 실시예는 바람직하지 않은 결과를 보여준다. FT-IR 데이터에 따라, 상기 산화된 레이어(805)는 오버-산화(over-oxidized)되었고, C-H기의 감소(실시예 3과 비교하여), Si-C기의 감소(실시예 3과 비교하여) 및 Si-OH/C-OH기의 증가(실시예 3과 비교하여)를 포함하였다.

### 실시예 5

[0080]

상기 다섯 번째 실시예는 상기 기질(100)에 레이어(102)를 형성하기 위하여 15시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 디메틸실란이 첨가(introducing)되는 것과 그 다음 산화된 레이어(805)를 형성하기 위하여 2시간 동안 약 100 내지 약 200 psia 가스에서 300℃에서 기질(100) 위에 레이어(102)를 산화하는 것을 포함한다. 상기 다섯 번째 실시예는 FT-IR 데이터(폭;  $3414\text{ cm}^{-1}$ )에서 관찰된 많은 Si-OH 스트레치(stretch)와 함께 산화된 카보실란 재료를 생산하였다. 접촉각(contact angle)은 탈 이온수(deionized water)에서  $50.9^\circ$ 로 측정되었다. 전기화학 임피던스 분광학(electrochemical impedance spectroscopy)은 낮은 주파수(frequency)에서 임피던스(impedance)를 보여준다  $Z_{if} = \text{약 } 7.27\text{ kohm}$ . 재료의 마모 저항성은 표준 100 크롬6(Cr6) 볼(ball)을 통해 0.5 N의 힘과 3 cm/s 원형 선형 속도를 적용한 마찰계(tribometer)(CSM Instruments S/N 18-343)로 분석되므로  $4.141 \times 10^{-3}$  마모( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ )를 보여준다. 상기 산화된 레이어(805)는 낮은 마찰(실시예 3과 비교하여), 높은 마모(실시예 3과 비교하여), 그리고 Si-O-Si 기의 존재를 포함하였다.

### 실시예 6

[0081]

상기 여섯 번째 실시예는 기능화된(functionalized) 레이어(110)를 형성하기 위한 에틸렌과 함께 실시예 2에서 형성된 기능화한(functionalizing) 레이어(102)를 포함한다. 상기 기능화된 레이어(110)는 최대(advancing)  $98.3^\circ$  및 최소(receding)  $85.1^\circ$ 의 물 접촉각을 갖는다. 도 10에서 보여주는 것 같이, FT-IR 데이터는 Si-O-Si기(group)( $1027\text{ cm}^{-1}$ 에서 스트레치(stretch)에 따라)의 부족과 Si-H기(group)( $2091\text{ cm}^{-1}$ 에서 스트레치(stretch)에 따라) 양의 감소에 따라 발생하는 작은(little) 산화를 보여준다.

### 실시예 7

[0082]

상기 일곱 번째 실시예는 기능화된(functionalized) 레이어(110)를 형성하기 위한 에틸렌과 함께 실시예 2에서 형성된 기능화한(functionalizing) 레이어(102)를 포함한다. 그 다음, 기능화된 레이어(110)는 챔버(chamber)에 더해진 탈 이온수(deionized water, DI) 5ml에 의해 산화된다. 상기 챔버(chamber)는 각각(several) 세정되는(flushed) 질소와 밀봉된 용기(container)로부터 공기를 제거하기 위한 가벼운(mild) 진공에 노출된다. 상기 챔버(chamber)의 온도는 450℃에서 약 2시간 동안, 유지된 후 상온으로 전환된다. 상기 기능화된 레이어(110)의 산화는 기능화된 후 산화된 레이어(804)를 형성하였다. 상기 기능화된 후 산화된 레이어(804)는 최대(advancing)  $95.6^\circ$  및 최소(receding)  $65.9^\circ$ 의 물 접촉각 데이터를 갖는다. 도 10에서 볼 수 있듯이, 실시예 6에서 형성된 기능화된 레이어(110)와 비교하면, FT-IR은 Si-O-Si기(group)( $1027\text{ cm}^{-1}$ 에서 스트레치(stretch)에 따라)의 양은 증가하였고, Si-H기(group)( $2091\text{ cm}^{-1}$ 에서 스트레치(stretch)에 따라)의 양은 감소하는 산화를 보여준다.

### 실시예 8

[0083]

상기 여덟 번째 실시예는 트리메틸실란을 15 시간 동안 8 psia 가스에서 450℃에서 상기 레이어(102)(디메틸실란)에 첨가하는 것을 포함한다. 상기 여덟 번째 실시예는 바람직하지 않은 결과를 보여준다. 기질(100) 위에 보거나 분광학적으로 측정할 수 없는 코팅을 포함하고, 물 접촉각 값에서 큰 변화가 없었기 때문에, 분자 코팅의 어떠한 표시도 없다.

### 실시예 9

[0084]

상기 아홉 번째 실시예는 처리된 레이어(806)을 형성하기 위하여 트리메틸실란과 함께 실시예 5에서 형성된 산화된 레이어(805)의 처리를 포함한다. 특히, 트리메틸실란은 450℃에서 그리고 25 psia 그리고 약 10시간 동안 반응되는 재료를 포함한 제거된(evacuated) 챔버에 더해졌다. 그 결과 FT-IR 테이터는 Si-OH 기능성(functionality)의 손실(loss)을 보여준다(도 15 참조). 제안된(suggesting) 소수성의 존재 하에서 탈 이온수(deionized water)에서 접촉각은 99.1°로 측정되었다. 전기화학 임피던스 분광학(electrochemical impedance spectroscopy)은 15.4 Mohm의 낮은 주파수( $Z_{lf}$ )에서 임피던스(impedance)를 보여준다. 전기화학 임피던스 분광학은 보드선도(bode plot)와 이퀴스트 선도(Nyquist plot)(도 16-19 참조)로부터 0.072의 터미널(terminal)  $Z_R/Z_L$  비율(ratio)을 또한 보여준다. 터미널(terminal)의 재료의 마모 저항성은 표준 100 크롬6(Cr6) 볼(ball)을 통해 0.5 N의 힘과 3.00 cm/s 원형 선형 속도를 적용한 마찰계(tribometer)(CSM Instruments S/N 18-343)로 분석되므로  $1.225 \times 10^{-4}$  마모( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ), 처리되지 않은 재료와 비교해서 34배 증가를 보여준다.

[0085]

특정 특성(features) 및 본 발명의 실시예는 보여지고 설명되는 반면, 실질적으로 새로운 가르침과 청구항에서 주장하는 주제의 장점으로 출발 없이 많은 변형(modifications) 및 변화(changes)는 당업자에 의해 발생할 수 있다(예를 들어 크기의 변화, 치수, 구조, 모양 및 다양한 요소의 특성, 매개 변수 값(예를 들어, 온도, 압력 등), 설치 방법(mounting arrangement), 재료의 사용, 색, 성향(orientation) 등). 어떠한 공정(process)이나 방법(method) 단계(step)의 순서(order)나 차례(sequence)는 다른 실시예에 따라 변경 또는 재정렬(re-sequenced) 될 수 있다. 그러므로 첨부된 청구항(claims)은 모든 상기와 같은 변형과 변화를 커버(cover)하기 위한 본 발명의 진정한 정신으로서 이해되어야 한다. 뿐만 아니라, 바람직한 실시예의 간결한(concise) 설명을 제공하기 위해 노력하고, 실제 구현의 모든 기능은 설명하지 못 했다. (즉, 현실적으로 본 발명을 실행하기 위한 가장 좋은 모드(mode)를 고려하는 것에 관련 없는 사람들, 또는 주장하는 발명을 가능하게 하는데 관련 없는 사람들). 이러한 실제 실행의 개선(development)은 어느 기술(engineering) 또는 디자인 프로젝트(project)로서 평가(appreciated)되어야 하고 다수의 특정한 결정은 만들어져야 한다. 개선의 노력은 복잡하고 시간이 많이 걸리지만 그럼에도 불구하고, 디자인, 제작(fabrication) 및 제조(manufacture)가 일상인 통상의 지식을 가진 자들은 지나친 실험 없이 본 발명의 장점을 가질 수 있다.

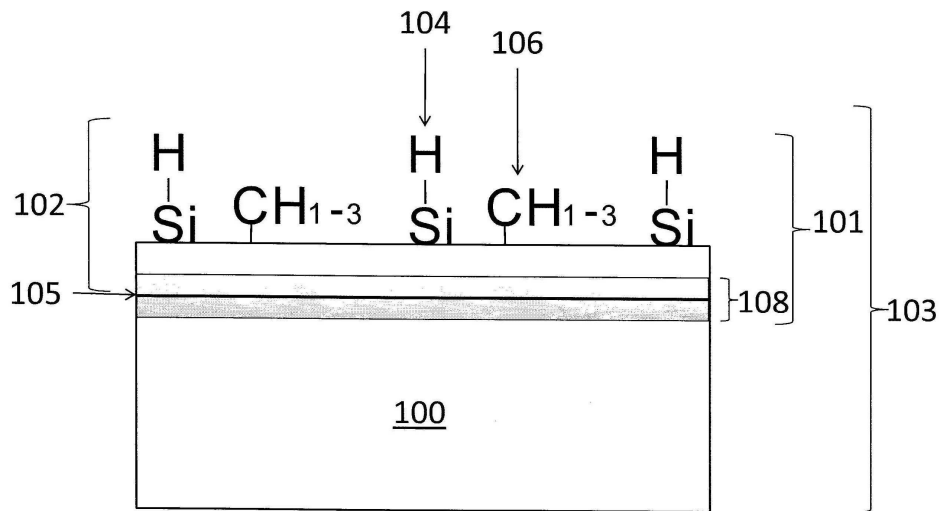
### 부호의 설명

[0086]

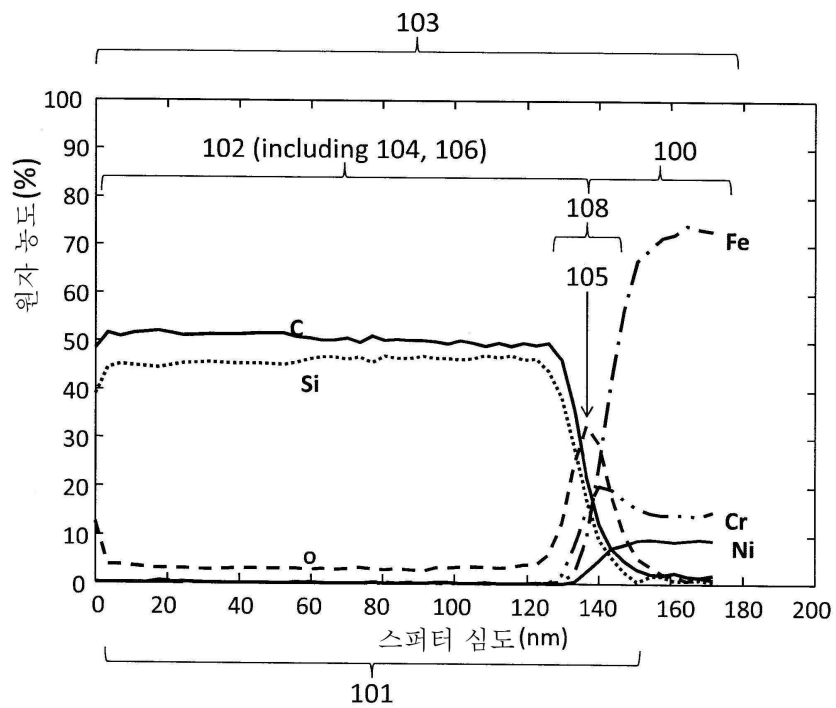
100 : 기질	804 : 기능화-다음-산화 레이어
101 : 코팅	805 : 공기 산화된 레이어
102 : 레이어	806 : 처리된 레이어
103 : 물건	901 : 표면
104 : 첫 번째 부분	902 : 표면
105 : 표면	903 : 피스톤 헤드
106 : 두 번째 부분	904 : 실린더
108 : 확산영역	910 : 표면
110 : 기능화된 레이어	911 : 파이프
200 : 화학기상증착방법	912 : 화살표
802 : 산화된 레이어	913 : 표면

도면

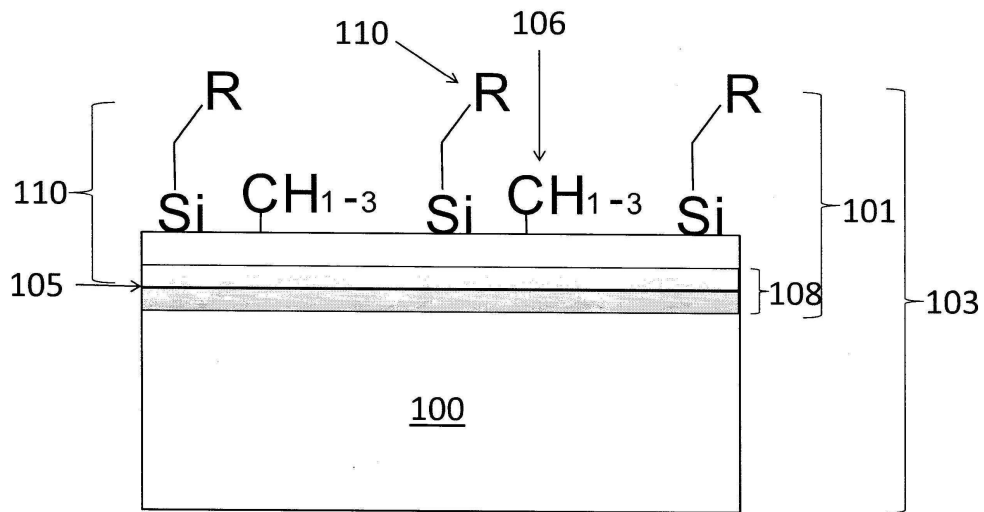
도면1



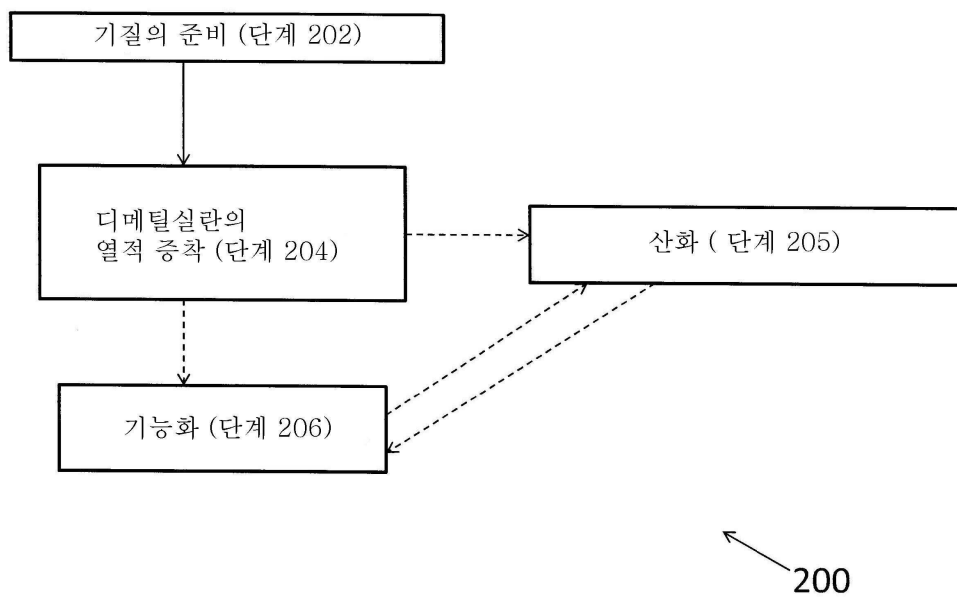
도면2



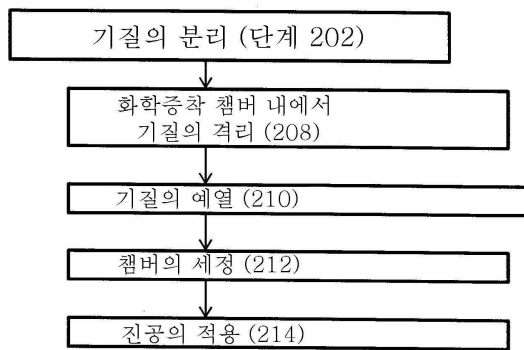
도면3



도면4



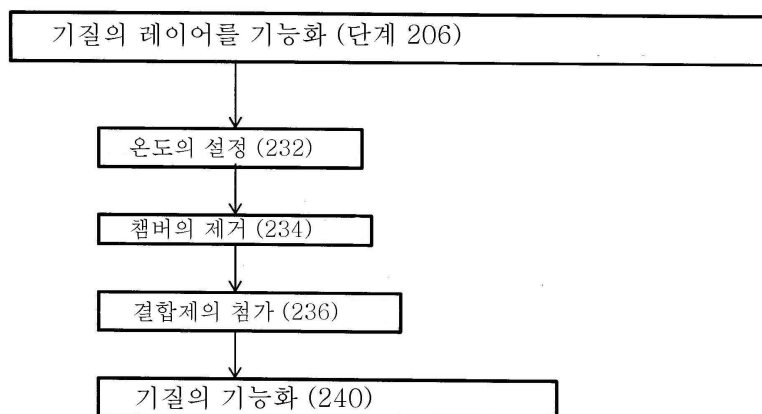
도면5



도면6



도면7



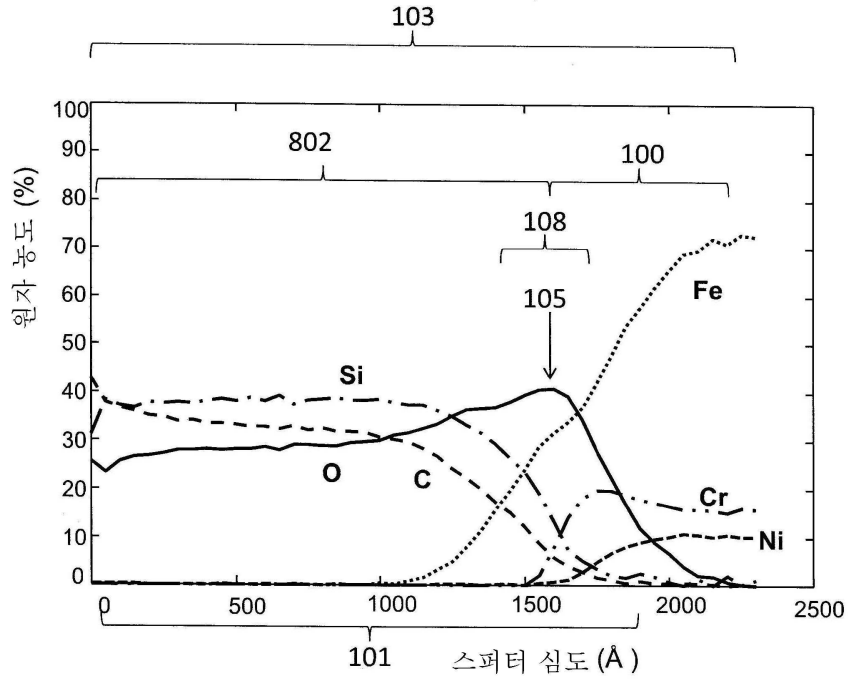




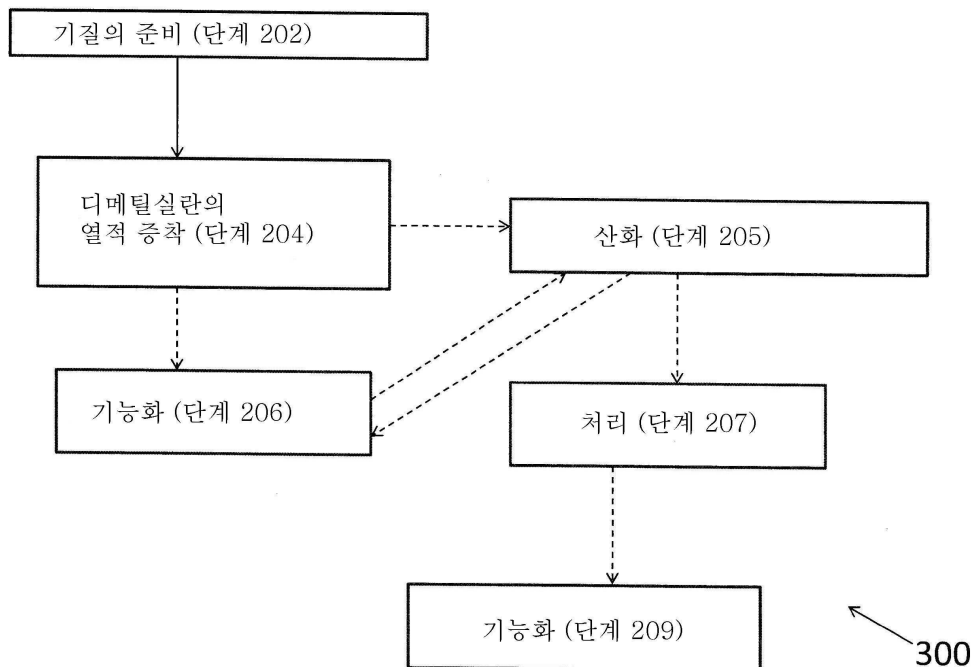


도면11

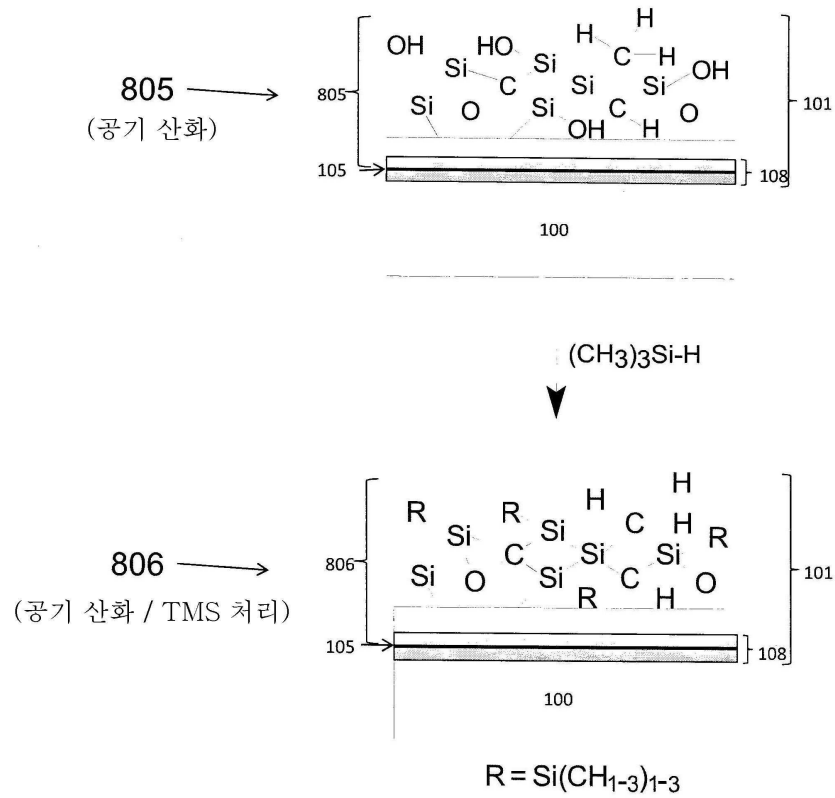
물-산화 (카보실란) 증착



도면12

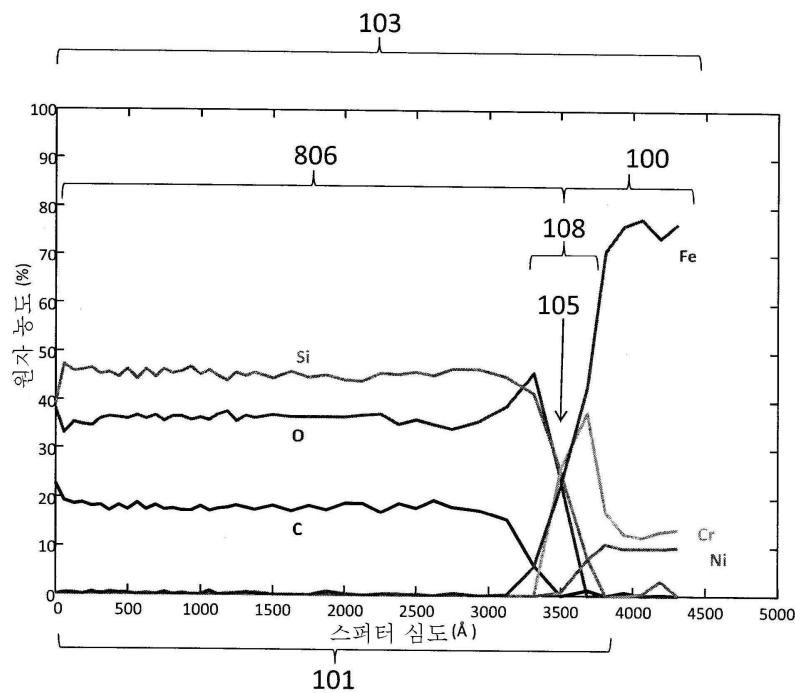


도면13

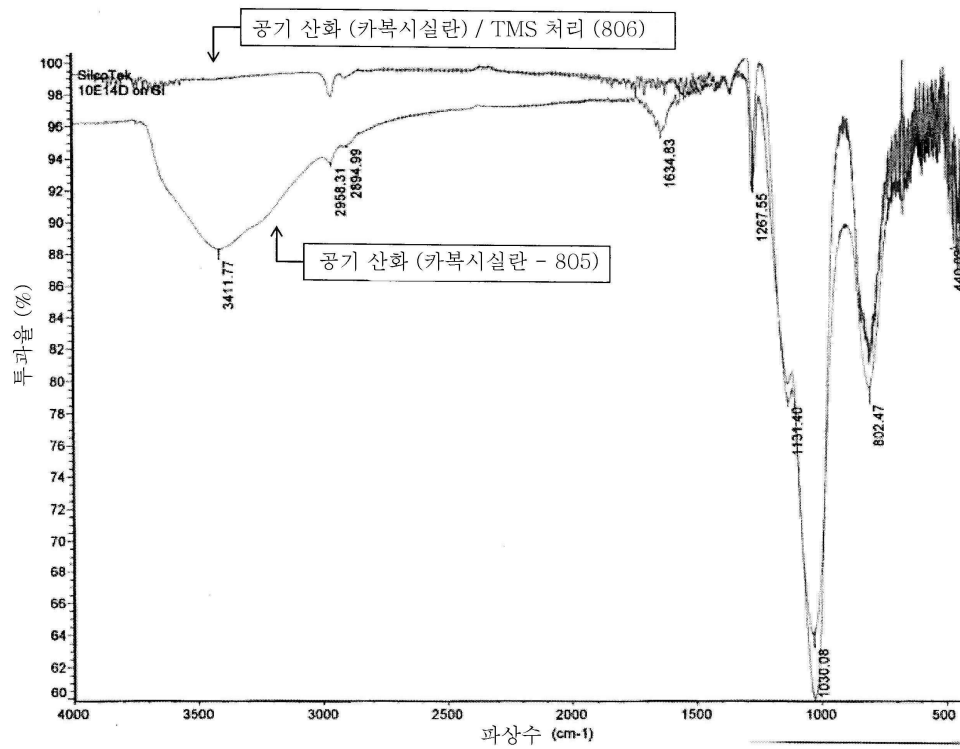


도면14

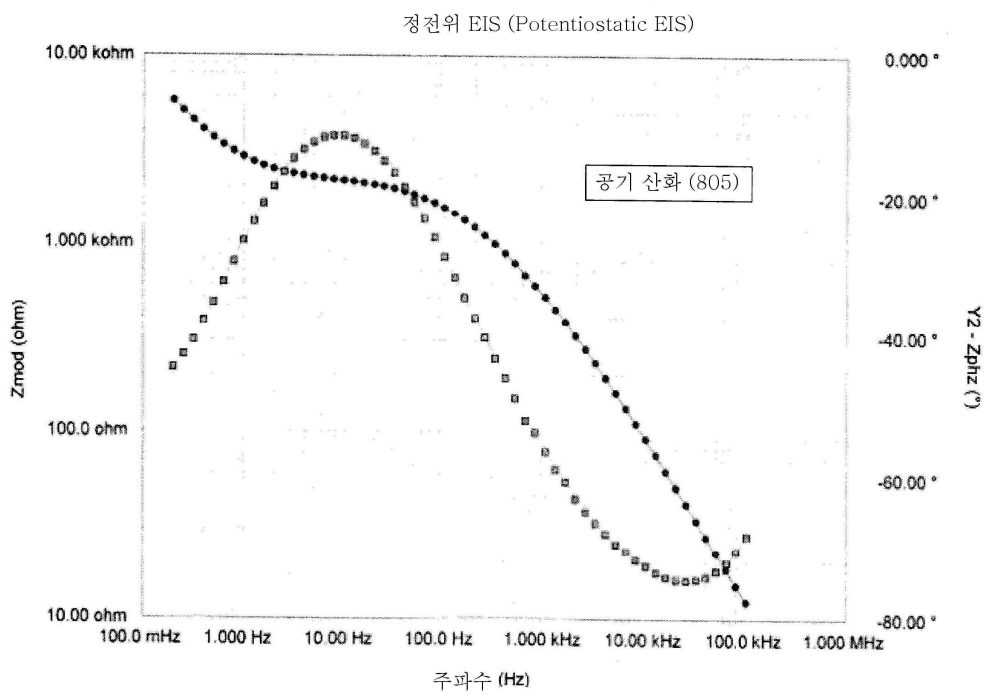
TMS 처리에 의한 공기-산화 (카복시실란) 증착



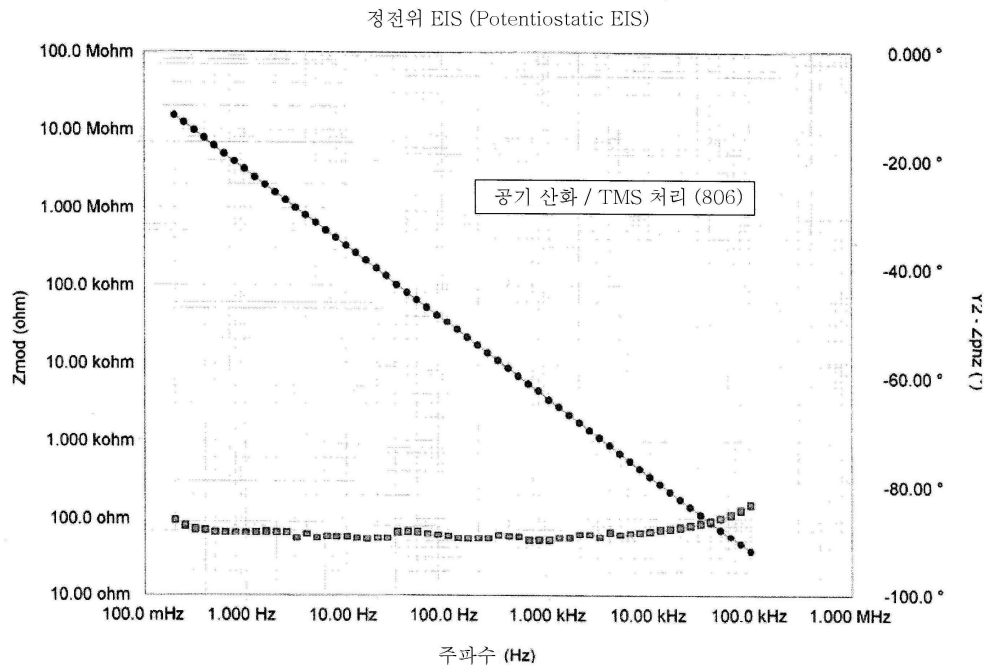
도면15



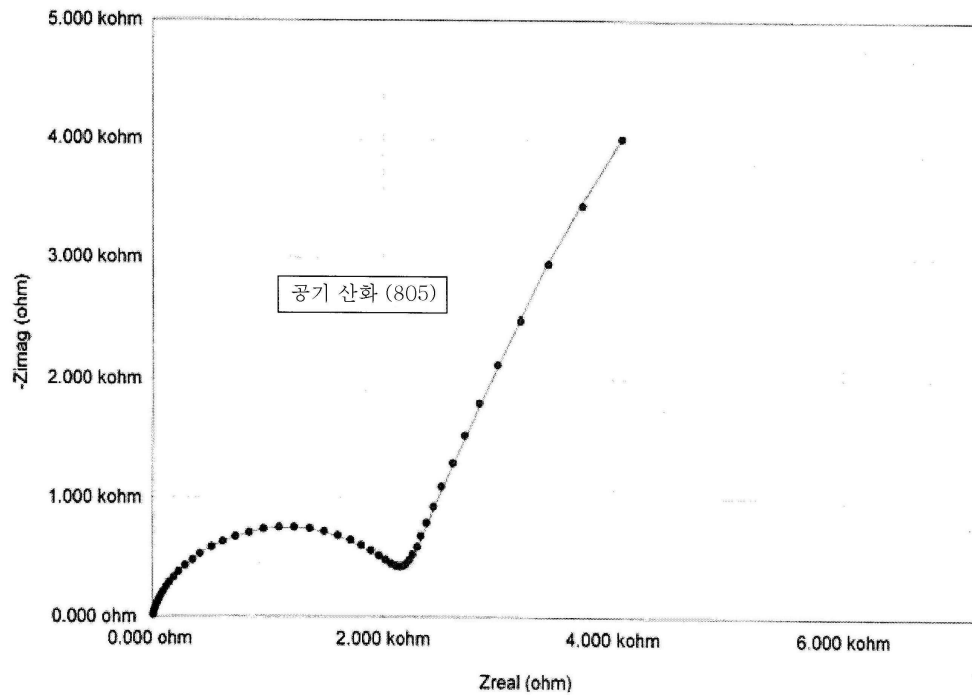
도면16



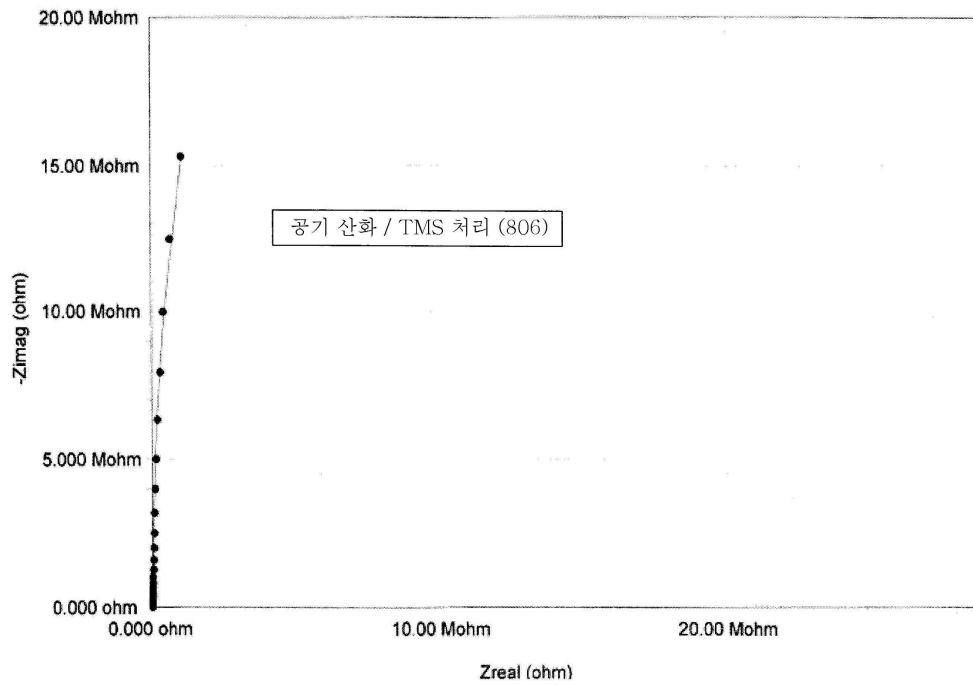
도면17



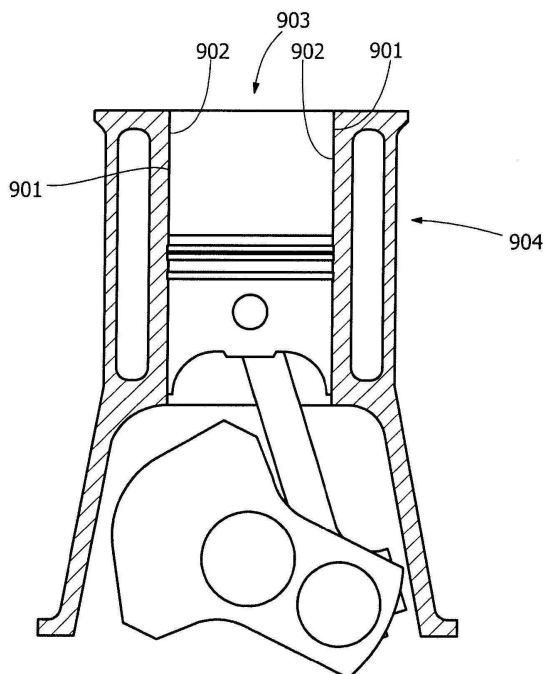
도면18



도면19



도면20



도면21

