



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102741452 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 17

(21) 申请号 201080049826. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 26

C23C 16/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C23C 16/56 (2006. 01)

61/255, 237 2009. 10. 27 US

B05D 7/24 (2006. 01)

61/267, 228 2009. 12. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/054058 2010. 10. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02011/056550 EN 2011. 05. 12

(71) 申请人 西尔科特克公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 D·A·史密斯 J·B·马特泽拉

P·H·西尔维斯 G·A·贝伦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 9 页

(54) 发明名称

化学气相沉积涂层、制品和方法

(57) 摘要

本发明涉及一种化学气相沉积涂层、化学气相沉积制品和化学气相沉积方法。所述涂层、制品和方法包括二甲基硅烷的热分解, 以实现期望的表面性质。

1. 一种热化学气相沉积涂层 (101), 其包括二甲基硅烷的热分解。
2. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述二甲基硅烷的热分解在层 (102) 中, 所述层 (102) 包含第一部分 (104) 和第二部分 (106), 所述第一部分和所述第二部分通过层 (102) 内的分子限定。
3. 权利要求 2 的涂层 (101), 其中所述第一部分 (104) 包含硅, 所述第二部分 (106) 包含碳。
4. 权利要求 2 的涂层 (101), 其中所述层 (102) 包含 Si-C 键合的非晶阵列和多晶微观结构中的一种或多种。
5. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述热分解在氧化的层 (802) 中, 所述氧化的层 (802) 通过向涂层 (101) 的层 (102) 施用氧化试剂而形成。
6. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述氧化的层 (802) 包含非晶羰基硅烷。
7. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述热分解在官能化的层 (110) 中, 所述官能化的层 (110) 通过氢化硅与不饱和烃的热反应而形成。
8. 权利要求 6 的涂层 (101), 其中所述官能化的层 (110) 包括与不饱和烃连接的 R- 基团, 所述 R- 基团选自烃、取代的烃、羰基、羧基、酯、胺、酰胺、磺酸、有机金属络合物和环氧化物。
9. 权利要求 6 的涂层 (101), 其中所述官能化的层 (110) 包含官能化的非晶碳硅烷。
10. 权利要求 6 的涂层 (101), 其中所述官能化的层 (110) 包括杀生物官能团作用。
11. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述热分解在官能化随后氧化的层 (804) 中, 所述官能化随后氧化的层 (804) 通过向涂层 (101) 的官能化的层 (110) 施用氧化试剂而形成。
12. 权利要求 10 的涂层 (101), 其中所述官能化随后氧化的层 (804) 包含官能化的非晶羰基硅烷。
13. 权利要求 1 的涂层 (101), 其中所述涂层 (102) 通过化学气相沉积方法 (200) 而形成, 所述方法 (200) 包括:
在化学气相沉积室中制备 (202) 基材 (100); 和
在化学气相沉积室中热分解 (204) 二甲基硅烷。
14. 一种热化学气相沉积方法 (200), 所述方法 (200) 包括:
在化学气相沉积室中制备 (202) 基材 (100);
在化学气相沉积室中热分解 (204) 二甲基硅烷以形成涂层 (102)。
15. 权利要求 14 的方法 (200), 其中引入到化学气相沉积室中的二甲基硅烷包括气态二甲基硅烷。
16. 权利要求 14 的方法 (200), 所述方法还包括通过引入结合剂使至少一部分涂层 (102) 官能化 (206), 以形成官能化的层 (110)。
17. 权利要求 16 的方法 (200), 其中通过使表面与由二甲基硅烷的热分解 (204) 提供的初始碳硅烷沉积剩余的氢化硅部分反应进行所述官能化 (206)。
18. 权利要求 16 的方法 (200), 所述方法还包括通过施用氧化试剂来氧化 (205) 至少一部分官能化的层 (110)。
19. 权利要求 14 的方法 (200), 所述方法还包括通过施用氧化试剂来氧化 (205) 至少一部分涂层 (102)。

20. 一种化学气相沉积制品 (103), 所述制品 (103) 包括:
表面 (105);

层 (102), 其通过在化学气相沉积室中二甲基硅烷的热分解而在制品 (103) 的表面 (105) 上形成;

其中所述层 (102) 包括由在层 (102) 上沉积的分子限定的第一部分 (104) 和第二部分 (106);

其中限定第一部分 (104) 和第二部分 (106) 的所述分子包括含 H、C 和 Si 的分子片段。

化学气相沉积涂层、制品和方法

[0001] 优先权

[0002] 本申请要求 2009 年 10 月 27 日提交并且题为“DIMETHYLSILANE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COATING AND COATING PROCESS(二甲基硅烷化学气相沉积涂层和涂布方法)”的美国临时专利申请号 61/255,237 和 2009 年 12 月 7 日提交并且题为“OXIDIZED VAPOR DEPOSITION COATING AND COATING PROCESS(氧化气相沉积涂层和涂布方法)”的美国临时专利申请号 61/267,228 的优先权和权益,这两个临时申请通过全文引用结合到本文中。

发明领域

[0003] 本公开涉及化学气相沉积。更具体地,本公开涉及由于二甲基硅烷的分解而在基材上化学气相沉积。

[0004] 发明背景

[0005] 通常,基材的表面不包括期望的性能特征。不能包括特定的期望的性能特征可导致在某些环境中表面劣化、不能满足某些性能要求或它们的组合。例如,在某些环境中,金属、玻璃和陶瓷表面可经受不期望的表面活性,例如化学吸附、催化活性、腐蚀性侵袭、氧化、副产物聚集或静摩擦和 / 或其他不期望的表面活性。

[0006] 不期望的表面活性可引起其他分子的化学吸附、其他分子的可逆和不可逆的物理吸附、与其他分子的催化反应性、来自外来物类 (specy) 的侵袭、表面的分子分解或它们的组合。

[0007] 可施用涂层以保护表面免受不期望的表面活性。在表面上沉积涂层的一种已知的方法为化学气相沉积。化学气相沉积在受控的气氛和温度条件下由蒸气使固体材料沉积预定的时间以形成涂层。化学气相沉积可包括初级处理,接着官能化 (表面反应),以加入预定的分子。

[0008] 为了提供某些期望的性能特征,可沉积非晶氢化硅表面,并且可与不饱和烃试剂反应,以使基材的表面改性。然而,基于非晶硅的化学气相沉积材料对被苛性高 pH 介质溶解敏感,由此限制它们的应用。这些材料不耐磨或足够硬以有效用于具有冲击或滑动磨损的环境。此外,使用不饱和烃对硅材料的官能化通常需要使用金属催化剂。这些方法遭受从经处理的系统完全除去该催化剂通常困难并且催化剂的存在可再次引入不期望的表面活性的缺点。

[0009] 包括硅、碳和氢的分子以前认为不期望用作化学气相沉积前体或在另外的沉积能量 (例如等离子体和微波场) 存在下与其他化学气相沉积前体结合施用。因此,通过热化学气相沉积技术,以前未认识到与这些分子相关的性质。

[0010] 需要的是不遭受现有技术缺点的涂层、制品和方法。

[0011] 发明概述

[0012] 一个示例性实施方案包括热化学气相沉积涂层。所述热化学气相沉积涂层包括二甲基硅烷的热分解。

[0013] 另一个示例性实施方案包括热化学气相沉积方法。所述方法包括在化学气相沉积

室中制备基材和在化学气相沉积室中热分解二甲基硅烷以形成涂层。

[0014] 另一个示例性实施方案包括化学气相沉积制品 (article)。所述制品包括表面和通过在化学气相沉积室中二甲基硅烷的热分解而在制品的表面上形成的层。所述层包括由在该层上沉积的分子限定的第一部分和第二部分。限定第一部分和第二部分的所述分子包括含 H、C 和 Si 的分子片段。

[0015] 实施方案的一个优点在于可将以前不能利用的包括硅、碳和氢的分子施用于基材表面。

[0016] 实施方案的另一个优点在于无需另外的分解能量 (例如等离子体和微波能量) 即可进行热化学气相沉积, 以帮助二甲基硅烷的分解。

[0017] 实施方案的另一个优点在于所述硅、碳和氢材料对在高 pH 介质中溶解不敏感。

[0018] 实施方案的另一个优点在于氧化的材料显示改进的耐磨性和硬度, 用于具有冲击或滑动磨损的环境的改进的应用。

[0019] 实施方案的另一个优点在于在形成包括硅、碳和氢的涂层中可避免使用另外的金属催化剂。

[0020] 实施方案的另一个优点在于降低或消除残余的催化剂活性。

[0021] 实施方案的另一个优点在于可消除用于除去催化剂的步骤。

[0022] 实施方案的另一个优点为使用可改进安全性的非自燃物质。

[0023] 本文公开了本发明的实施方案的其他方面。由以下附图和详细说明, 本领域技术人员将认识和理解以上讨论的特征以及本申请的其他特征和优点。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 显示根据本公开在基材上的碳硅烷涂层的一个示例性实施方案。

[0026] 图 2 显示根据本公开在基材上具有层的碳硅烷涂层的一个示例性实施方案的俄歇电子能谱图。

[0027] 图 3 显示根据本公开在基材上的官能化的碳硅烷涂层的一个示例性实施方案。

[0028] 图 4 显示根据本公开的一个示例性实施方案的化学气相沉积方法。

[0029] 图 5 显示在根据本公开的化学气相沉积方法中的一种示例性处理方法。

[0030] 图 6 显示在根据本公开的化学气相沉积方法中的一种示例性热分解。

[0031] 图 7 显示在根据本公开的化学气相沉积方法中的一种示例性官能化步骤。

[0032] 图 8 显示在根据本公开的一个实施方案的化学气相沉积方法中的一种示例性氧化过程。

[0033] 图 9 显示在根据本公开的一个实施方案的化学气相沉积方法中的一种示例性水氧化过程。

[0034] 图 10 显示二甲基硅烷沉积的官能化的表面和二甲基硅烷沉积的官能化的和水氧化的表面的 FT-IR 图。

[0035] 图 11 显示根据本公开在基材上具有水氧化的层的涂层的一个示例性实施方案的俄歇电子能谱图。

[0036] 在可能的任何地方, 在整个附图中相同的附图标记用于表示相同的部件。

[0037] 发明详述

[0038] 本发明提供了不遭受现有技术的缺点的化学气相沉积涂层、化学气相沉积制品和

化学气相沉积的方法。例如,所述涂层、制品和方法的实施方案可利用包括硅、碳和氢的分子。在一个实施方案中,可无需另外的金属催化剂、缺乏另外的残余的催化剂活性和它们的组合来采用所述方法。在一个实施方案中,所述方法提高硬度,而没有实质降低惰性、化学耐腐蚀性和/或其他期望的性质。根据本公开形成的示例性涂层可改变官能度、惰性、适应性、疏水性、抗腐蚀性和/或抗静摩擦性能、硬度、耐磨性或它们的组合。

[0039] 参考图 1,根据一个示例性实施方案的基材 100 可包括具有改进的表面性质的表面 105,所述改进的表面性质通过受控沉积层 102 而实现,所述层 102 将期望的表面作用赋予基材 100、涂层 101、制品 103 或它们的组合。涂层 101 通过化学气相沉积(例如,二甲基硅烷的分解以形成碳硅烷),接着氧化(例如,空气-氧化以形成羧基硅烷)和/或官能化(例如,在氢化硅烷和不饱和烃之间,以形成官能化的羧基硅烷)而形成。

[0040] 通过使层 102 和/或涂层 101 扩散进入基材 100 的表面 105,赋予期望的表面作用可改进表面 105 的性能。可将层 102 施用于任何合适的基材。例如,基材 100 可为金属基材(含铁或非含铁)、玻璃基材或陶瓷基材。

[0041] 在一个示例性实施方案中,层 102 通过二甲基硅烷的热分解而形成。通过热分解二甲基硅烷,层 102 包括包含硅、碳和氢原子的可为活性部位的分子。在层 102 内的这些分子可包括第一部分 104 和第二部分 106。通常,第一部分 104 和第二部分 106 不是空间可分辨的(例如,第一部分 104 和第二部分 106 由在层 102 上沉积的分子限定,并且这些分子可散布整个层 102)。此外,使用术语“第一”和“第二”不旨在暗示任何顺序、数量差别、尺寸差别或两部分之间的其他区别。相反,术语“第一”和“第二”用于区别两部分的分子组成。例如,在一个实施方案中,第一部分 104 包括硅,而第二部分 106 包括碳。在一个实施方案中,第一部分 104 和第二部分 106 在整个层 102 中任意结合在一起。

[0042] 图 2 举例说明根据一个示例性实施方案层 102 和/或涂层 101 扩散进入基材 100。向预先选择的表面施用二甲基硅烷导致改进的耐化学性、改进的惰性和在非扩散涂层之上改进的粘着性。图 2 相应于具有含碳的第一部分 104 和具有硅的第二部分 106 的层 102。具体地,图 2 通过层 102 的俄歇电子能谱测量显示在基材 100 和/或制品 103 内的层 102 的组成。

[0043] 在一个实施方案中,将二甲基硅烷热分解并作为非晶碳硅烷沉积 15 小时。在该实施方案中,层 102 延伸至约 130 纳米并且包括一部分扩散区 108,该扩散区 108 可基于 O 浓度提高以及 C 和 Si 浓度下降(例如,至少四的因数)识别。层 102 的范围可为约 0.1 微米-约 3.0 微米。扩散区 108 可为约 5 纳米-500 纳米。在一个实施方案中,扩散区 108 为约 20 纳米。层 102 的组成为约 1 : 0.95 : 0.12 比率的 C : Si : O(从 5 纳米-120 纳米深度的少量存在的氧可能是由于背景噪声和痕量污染物)。与此相反,引入到化学气相沉积室的二甲基硅烷的组成为约 2 : 1 比率的 C : Si。我们认为 CH_x ($x = 0-3$) 部分被保留并且 Si-C 键被破坏,因此说明层 102 包括 Si-C 键合的非晶阵列和/或多晶微观结构。非晶阵列提供了另外的益处,例如降低裂纹或剥落(例如,当张力或压缩力作用于基材 100 上时)和/或提高粘着性。在一个实施方案中,沉积多层涂层 101 或类似的涂层,用于更厚的层或用于期望的性质。

[0044] 图 3 显示具有官能化的层 110 的一个示例性实施方案。官能化的层 110 通过氢化硅部分与不饱和烃(例如,具有式 $\text{H}_2\text{C} = \text{CH-R}$ 和/或 $\text{HC} \equiv \text{C-R}$) 热反应而形成,并且包括与

层 102 的第一部分 104 的全部或部分键合的 R- 基团。R- 基团可通过具有一个或多个不饱和和羟基的任何合适的有机试剂而形成。R- 基团可通过烃、取代的烃（例如，卤代）、羰基、羧基、酯、胺、酰胺、磺酸、有机金属络合物和 / 或环氧化物而形成。

[0045] 图 4 显示用于形成层 102 的一种示例性化学气相沉积方法 200，其包括制备基材（步骤 202）和热分解二甲基硅烷（步骤 204）。制备基材（步骤 202）可通过任何合适的处理方法进行。例如，参考图 5，制备基材（步骤 202）可包括在化学气相沉积室中分离基材（子步骤 208），预热基材（子步骤 210），使用惰性气体冲洗室（子步骤 212），和将室抽空（子步骤 214）。

[0046] 分离基材（子步骤 208）在室内在惰性气氛中进行。室中气体的流动和 / 或真空的保持可提供受控的气氛。热源可控制室中的温度，以从基材表面脱附水和除去剩余的污染物（子步骤 210）。例如，待处理的表面可包含在化学气相沉积室中，所述室具有管材连接，以允许气体流入和流出化学气相沉积室。该室可包括多个受控的入口和出口，其设置用于提供和除去多个气体流。真空可与一个或多个出口管连接。

[0047] 取决于基材的清洁度，可通过在超过约 100°C 的温度，在低于约 1 大气压的压力下加热几分钟 - 约 15 小时的时间（子步骤 210），来制备基材。通常，加热的温度相应于基材 100 的性质。在一个实施方案中，时间为约 0.5 - 约 15 小时。在另一个实施方案中，在约 450°C 下将基材加热约 2 小时。在真空下制备后，可使用惰性气体选择性冲洗室（子步骤 212）并抽真空（子步骤 214）。

[0048] 方法 200 包括热分解二甲基硅烷（步骤 204）。总的来说，二甲基硅烷由于其低需求而不容易得到。二甲基硅烷由于包括碳而在一些化学气相沉积应用中认为是不期望的。已发现，当通过常规技术施用，产生较低耐磨性涂层，并且比硅烷贵得多。硅烷和二甲基硅烷的单甲基类似物（甲基硅烷）均自燃并且可在空气中爆炸。二甲基硅烷虽然易燃，但是不自燃。因此，使用二甲基硅烷可降低安全性风险。此外，使用二甲基硅烷可导致涂层的惰性和 / 或耐化学性，由此保护基材的表面。

[0049] 参考图 6，二甲基硅烷的热分解（步骤 204）包括在足以分解二甲基硅烷的预定的压力和温度下将二甲基硅烷引入到室中（子步骤 216），将来自分解的组分沉积在基材 100 上（子步骤 217），涂布基材（子步骤 218）预定的时间期间，以实现预定的厚度，和 / 或吹扫二甲基硅烷的室（子步骤 220）。如美国专利 6,444,326 中所描述的，该专利通过全文引用结合到本文中，示例性工艺条件可包括压力为约 0.01p. si. a. - 约 200p. si. a. 温度可为约 200°C - 600°C。时间期间可为约 10 分钟 - 约 24 小时。

[0050] 在一个实施方案中，引入（子步骤 216）的二甲基硅烷包括气态形式的二甲基硅烷。在一个实施方案中，在约 1.0p. s. i. a. - 约 100p. s. i. a. 压力和约 300°C - 600°C 温度下，将基材暴露于二甲基硅烷气体约 30 分钟 - 约 24 小时的时间。在一个示例性实施方案中，在约 400°C - 约 500°C 温度下将基材 100 暴露于二甲基硅烷气体约 15 小时。二甲基硅烷气体的压力可为约 5p. s. i. a. - 约 40p. s. i. a. 。

[0051] 随后将二甲基硅烷热解离成为包括 H、C、Si 和它们的组合的分子片段，并将该成分沉积在基材 100 上（子步骤 217），由此使用由二甲基硅烷的分解产生的包括硅、碳和氢的材料形成涂层 102（子步骤 218）。可在减压下或使用惰性气体（例如氮气、氦气和 / 或氩气）作为分压稀释剂，将二甲基硅烷气体引入到反应室中。虽然不旨在束缚于理论，我们认

为二甲基硅烷热分解以形成碳甲硅烷基片段,其重新组合并结合至基材表面。我们认为在基材表面上以及在室的暴露的表面上所得到的涂层包括具有碳、硅和氢的非晶碳硅烷。沉积的材料也扩散进入基材 100 的表面 105,如在俄歇电子能谱深度曲线中说明的(图 2,扩散区 108),因此支持与基材 100 粘着的模式。室可随后吹扫二甲基硅烷和挥发性非沉积的碳甲硅烷基片段(子步骤 220)。如果期望较厚的沉积层,改变沉积条件。这通过改变温度、压力、时间或它们的组合来实现。也可通过重复步骤 204 来施用多个层。

[0052] 形成层 102 后(如参考图 1 和 2 进一步描述的),可进行另外的步骤。在一个实施方案中,接着将层 102 官能化(步骤 206),如以下参考图 7 进一步描述,以形成官能化的层 110。在一个实施方案中,将层 102(例如,非晶碳硅烷)氧化(步骤 205),如以下参考图 8 进一步描述的,以形成氧化的层 802(例如,非晶羧基硅烷)。在一个实施方案中,将官能化的层 110(例如,官能化的非晶碳硅烷)氧化,以形成官能化随后氧化的层 804(例如,官能化的非晶羧基硅烷),如以下参考图 9 进一步描述的。在一个实施方案中,将氧化的层 802 官能化。

[0053] 在一个实施方案中,方法 200 进一步包括使基材 100 的层 102 官能化(步骤 206),以形成官能化的层 110,如以上参考图 3 简要描述的。参考图 7,通过与由初始碳硅烷沉积(步骤 204)剩余的氢化硅部分反应,可进行使基材 100 的层 102 官能化(步骤 206)。在碳硅烷在基材上沉积(步骤 204)之后,使用惰性气体吹扫系统(其可为子步骤 220 的吹扫或单独的吹扫步骤),同时可将反应室设定为预定的官能化温度(子步骤 232)。吹扫除去未与基材表面结合的气态碳硅烷部分和/或未反应的二甲基硅烷部分。吹扫和设定温度(子步骤 232)后,将室抽真空(子步骤 234)。

[0054] 接着,在室内,在预定的温度和压力下,将结合剂引入到室内(子步骤 236)。在一个实施方案中,使用热量作为驱动力,经由氢化硅部分,结合试剂与碳甲硅烷基表面反应并结合。结合剂实例为乙烯、丙烯和取代的不饱和有机分子。氢化硅的残余部分可在加热下(例如,在约 400°C 下)与 $H_2C=CH-R$ 和/或 $HC\equiv C-R$ 反应。 $R-$ 基团可通过烃、取代的烃(例如,卤代)、羰基、羧基、酯、胺、酰胺、磺酸、有机金属络合物和/或环氧化物而形成。

[0055] 在一个实施方案中,结合剂分子随后与基材结合(子步骤 240)。涂层可包括含有 $R-$ 基团的碳-硅共价键。可改变 $R-$ 基团,以调节表面的性质。例如,可改变 $R-$ 基团,以调节表面的疏水性。为了调节表面的疏水性, $R-$ 基团可为氟化烃。氟化烃可形成疏水性和/或疏油性表面。此外或备选, $R-$ 基团可包括提供催化或杀生物性质的有机金属取代基。虽然不旨在束缚于理论,但是我们认为氢化硅的部分可经由氢化硅烷化机理与不饱和烃基热反应,以与涂布的基材的表面共价键合。在反应室内在所有暴露的表面上得到的涂层包括共价结合的 $R-$ 基团,该共价结合的 $R-$ 基团包括 $R-$ 基团和碳、硅和氢部分。

[0056] 在一个实施方案中,方法 200 进一步包括使基材 100 的层 102 氧化(步骤 205),以形成氧化的层 802,如以上参考图 3 简要描述的。在另一个实施方案中,将官能化的层 110 氧化。通过暴露于在预定的氧化条件下能向层 102 中供给反应性氧化物类的任何合适的化学物类,将层 102 氧化。例如,该化学物类可为水、氧、空气、氧化亚氮、臭氧、过氧化物和它们的组合。总的来说,氧化为影响涂层 101 的主体的主体反应。可通过提高或降低室内的温度、在室内的暴露时间、稀释气体的类型和/或量、压力和/或其他合适的工艺条件来控制氧化。控制氧化可提高或降低氧化的量和/或深度,因此,可提高或降低表面的耐磨性和

/ 或硬度。在一个实施方案中,将层 102 暴露于水(例如,在惰性气体中,在约 100–200p. s. i. a. 压力下,在约 450℃下,约 2 小时)。在一个实施方案中,将官能化的层 110 暴露于水(例如,在惰性气体中,在约 100–200p. s. i. a. 压力下,在约 450℃下,约 2 小时)。

[0057] 通过受控的氧化,氧化改进含铁金属表面、非含铁金属表面和 / 或玻璃表面上的基于碳硅烷和官能化的碳硅烷的化学气相沉积方法材料的硬度和 / 或耐磨性。在一个实施方案中,参考图 8,层 102 为碳硅烷的非晶层,将其氧化以形成羧基硅烷的非晶层作为氧化的层 802。在一个实施方案中,参考图 9,官能化的层 110 为官能化的碳硅烷的非晶层,将其氧化以形成官能化的碳硅烷的非晶表面,将其氧化以形成官能化的羧基硅烷的非晶表面作为氧化的层 802。

[0058] 在一个实施方案中,使用氧化亚氮 (N_2O) 进行氧化(步骤 205)。具体地,在加热下(例如,约 450℃),在实质纯的 N_2O 压力下,在含有涂布碳硅烷的样品的容器中,施用 N_2O 。在该实施方案中,氧化(步骤 205)过度氧化,并且过度氧化导致接触角为约 60°,提高 N-H、Si-OH 和 / 或 C-OH 基团的量,并导致具有相对易碎的耐划痕性。

[0059] 在一个实施方案中,使用臭氧进行氧化(步骤 205)。在该实施方案中,认为氧化(步骤 205)降低耐磨性、降低耐化学性、降低耐划痕性、降低硬度和提高耐酸性 / 耐腐蚀性。

[0060] 在一个实施方案中,(仅)使用水作为氧化试剂形成氧化的层 802(例如,在约 100℃ – 约 600℃ 的温度范围内,约 300℃ – 约 600℃ 的温度范围,或在约 450℃ 的温度下)。在该实施方案中,氧化(步骤 205)导致在 Si 晶片上的接触角为约 86.6°、降低摩擦(与使用空气和水的氧化试剂相比较)、降低耐磨性(例如,与使用空气和水的氧化试剂相比较)和形成 Si-O-Si 基团。

[0061] 在另一个实施方案中,使用包括空气和水的氧化试剂形成氧化的层 802(例如,在约 100℃ – 约 600℃ 的温度范围内,约 300℃ – 约 600℃ 的温度范围,或在约 450℃ 的温度)。在该实施方案中,氧化(步骤 205)过度氧化,并降低 C-H 基团的量(例如,与仅使用水作为氧化试剂相比较)、降低 Si-C 基团的量(例如,与仅使用水作为氧化试剂相比较)和提高 Si-OH/C-OH 基团的量(例如,与仅使用水作为氧化试剂相比较)。

[0062] 在另一个实施方案中,(仅)使用空气形成氧化的层 802(例如,在约 100℃ – 约 600℃ 的温度范围内,约 300℃ – 约 600℃ 的温度范围,或在约 450℃ 的温度)。在该实施方案中,氧化(步骤 205)降低摩擦、提高耐磨性(例如,与使用水的氧化试剂相比较)和形成 Si-O-Si 和 Si-OH 基团。

[0063] 在一个实施方案中,层 102 具有预定的接触角(例如,约 98.3° 往前(advancing)),而官能化的层 110 具有较高的接触角(例如,约 100° 往前)。在一个实施方案中,层 102 具有预定的接触角(例如,约 95.6° 往前),而官能化随后氧化的层 804 具有较低的接触角(例如,约 65.9° 往后(reseding))。在该实施方案中,氧化(步骤 205)形成 Si-O-Si 基团,降低 Si-H 基团的量(例如,与官能化的层 110 相比较)。

[0064] 在一个实施方案中,层 802 具有较低的摩擦系数(例如,约 0.84),相比之下,层 102 具有较高的摩擦系数(例如,约 0.97)。类似地,在一个实施方案中,氧化的层 802 具有较低的磨损速率(例如,约 $6.75E-05\text{mm}^3/\text{N/m}$),相比之下,层 102 具有较高的磨损速率(例如,约 $4.73E-04\text{mm}^3/\text{N/m}$)。

[0065] 图 11 举例说明根据一个示例性实施方案水氧化的层 802 扩散进入基材 100(例

如,不锈钢)。具体地,图 11 通过俄歇电子能谱显示在基材 100、涂层 101 和制品 103 内的水氧化的层 802 的组成。如所示的,如下说明氧化:Si-H 部分经历氧化和消除以产生 Si-O-Si 连接,以及一些 Si-C 和 / 或游离碳物类也被消除。在一个实施方案中,氧化的层 802 延伸至约 1600 埃,并包括约 250 埃的扩散区 108,可基于 C 和 Si 的浓度降低而识别。水氧化的层的范围可为约 0.1 微米 - 约 3.0 微米。扩散区 108 可为约 5 纳米 - 500 纳米。水氧化的层 802 的组成为约 1.0 : 1.22 : 0.91(C : Si : O),由于在基材 100 上预先存在的氧化层,氧提高。

[0066] 实施例 1

[0067] 第一实施例包括在 8p. si. a. 气体下,在 450℃下,向基材 100 引入二甲基硅烷 2 小时,以形成层 102。在第一实施例中,在镜面抛光的 316 不锈钢试样(稍微变黄)上层 102 几乎不能检测(即,非常难以在视觉上察觉)。测量显示在沉积处理之前水接触角数据为约 60°。在用二甲基硅烷沉积处理之后,接触角提高至约 102°。虽然层 102 看不见,但是数据说明在表面 105 的层 102 上具有显著密度的碳甲硅烷基材料的极薄的沉积。由于可用的光谱技术不足够灵敏来检测涂层,估计层 102 的厚度为约 100 埃。

[0068] 实施例 2

[0069] 第二实施例包括在 8p. s. i. a. 气体下,在 450℃下,向基材 100 引入二甲基硅烷 15 小时,以形成层 102。在第二实施例中,层 102 具有色彩的可见发彩虹排列。对于镜面整饰的 316 不锈钢表面和抛光的硅晶片表面,测量显示平均去离子水接触角数据为约 100°。FT-IR 显示基于在 2950cm⁻¹ 的读数存在 C-H,基于在 792cm⁻¹ 的读数存在 Si-C,和基于在 2102cm⁻¹ 的读数存在 Si-H 部分。通过分光光度计测定层 102 的厚度为约 800 埃。还进行利用俄歇电子能谱的其他测量。测量显示在层 102 上 Si 和 C 原子的浓度提高。测量进一步显示当到达扩散区 108 时 Si 和 C 原子的浓度降低,如 Fe、Cr 和 Ni 原子的浓度提高所说明。当到达超出扩散区 108 的点时,测量显示 Si 和 C 原子的浓度渐进至零。测量还显示扩散区 108 可基于 O 原子的浓度提高而识别(在沉积之前,在基材 100 的表面 105 上的表面氧化物的结果)。

[0070] 实施例 3

[0071] 第三实施例包括在 8p. s. i. a. 气体下,在 450℃下,向基材 100 引入二甲基硅烷 15 小时,以形成层 102,随后在约 100-200p. s. i. a. 气体下,在 450℃下,使用水,在惰性气体中,将基材 100 的层 102 氧化 2 小时,以形成氧化的层 802。FT-IR 数据不能揭示显著存在于表面改性化学的任何官能部分(Si-OH 或 Si-H)。所得到的羧基硅烷材料揭示与天然的碳硅烷相比,硬度和耐磨性改进。氧化的层 802 在 Si 晶片上的接触角为 86.6°,并且提高 Si-O-Si 基团的存在。

[0072] 实施例 4

[0073] 第四实施例包括在 8p. s. i. a. 气体下,在 450℃下,向基材 100 引入二甲基硅烷 15 小时,以形成层 102,随后在约 100-200p. s. i. a. 气体下,在 300℃下,使用氧化试剂混合物,将基材 100 的层 102 氧化 2 小时,以形成氧化的层 805。该氧化试剂混合物包括空气和水。根据 FT-IR 数据,氧化的层 805C-H 基团降低(与实施例 3 相比较),Si-C 基团降低(与实施例 3 相比较)和 Si-OH 基团提高(与实施例 3 相比较)。

[0074] 实施例 5

[0075] 第五实施例包括在 8p. si. a. 气体下, 在 450℃下, 向基材 100 引入二甲基硅烷 15 小时, 以形成层 102, 随后在约 100-200p. si. a. 气体下, 在 300℃下, 使用空气, 将在基材 100 上的层 102 氧化 2 小时, 以形成氧化的层 805。第五实施例产生氧化的碳硅烷材料, 在 FT-IR 数据中观察到显著的 Si-OH 拉伸 (宽 ; 3414cm^{-1})。对于去离子水, 接触角经测量为 50.9° 。电化学阻抗能谱显示低频率阻抗 Z_{lf} = 约 $7.27\text{k}\Omega$ 。使用摩擦计 (CSM Instruments S/N 18-343) 分析材料的耐磨性, 经由标准 100Cr6 球施用 0.5N 力, 圆形线速度为 3.00cm/s , 由此显示 4.141e^{-03} 磨损 ($\text{mm}^3/\text{N m}$)。氧化的层 805 具有更低的摩擦 (与实施例 3 相比较)、更高的耐磨性 (与实施例 3 相比较) 并且存在 Si-O-Si 基团。

[0076] 实施例 6

[0077] 第六实施例包括使用乙烯将在实施例 2 中形成的层 102 官能化, 以形成官能化的层 110。官能化的层 110 的水接触角为 98.3° 往前和 85.1° 往后。如图 10 所示, 基于缺乏 Si-O-Si 基团 (基于在 1027cm^{-1} 的拉伸) 和降低的 Si-H 基团量 (基于在 2091cm^{-1} 的拉伸), FT-IR 数据显示很少氧化发生。

[0078] 实施例 7

[0079] 第七实施例包括使用乙烯将在实施例 2 中形成的层 102 官能化, 以形成官能化的层 110。接着, 通过将 5ml 去离子水 (DI) 加入到室中, 使官能化的层 110 氧化。将室暴露于一些氮气冲洗和温和真空, 以从密封的容器中除去空气。室中的温度在 450℃下保持约 2 小时, 随后返回至室温。将官能化的层 110 氧化形成官能化随后氧化的层 804。官能化随后氧化的层 804 的水接触角数据为 95.6° 往前和 65.9° 往后。与在实施例 6 中形成的官能化的层 110 相比较, 如图 10 所示, FT-IR 显示氧化提高 Si-O-Si 基团的量 (基于在 1027cm^{-1} 的拉伸) 和降低 Si-H 基团的量 (基于在 2091cm^{-1} 的拉伸)。

[0080] 虽然已显示和描述了本发明的仅某些特征和实施方案, 但是本领域技术人员可想到许多修改和变化 (例如, 各元件的大小、尺寸、结构、形状和比例, 参数值 (例如, 温度、压力等)、安装排列、材料的使用、颜色、取向等), 而不在本质上偏离权利要求中所述主题的新的教导和优点。任何过程或方法步骤的顺序或次序可根据备选的实施方案变化或重新排序。因此, 应理解的是, 所附权利要求旨在涵盖落入本发明的真实精神范围内的所有的这些修改和变化。此外, 在试图提供示例性实施方案的简要描述时, 可能未描述实际执行的所有特征 (即, 与目前预期的实施本发明的最佳方式无关的那些, 或使请求保护的发明授权无关的那些)。应理解的是, 在开发任何这些实际的执行时, 如在任何工程或设计项目中, 可进行众多对执行特定的决定。这样的开发努力可能是复杂和耗时的, 但仍然是受益于本公开的普通技术人员的设计、制作和制造的常规任务, 而无需过度实验。

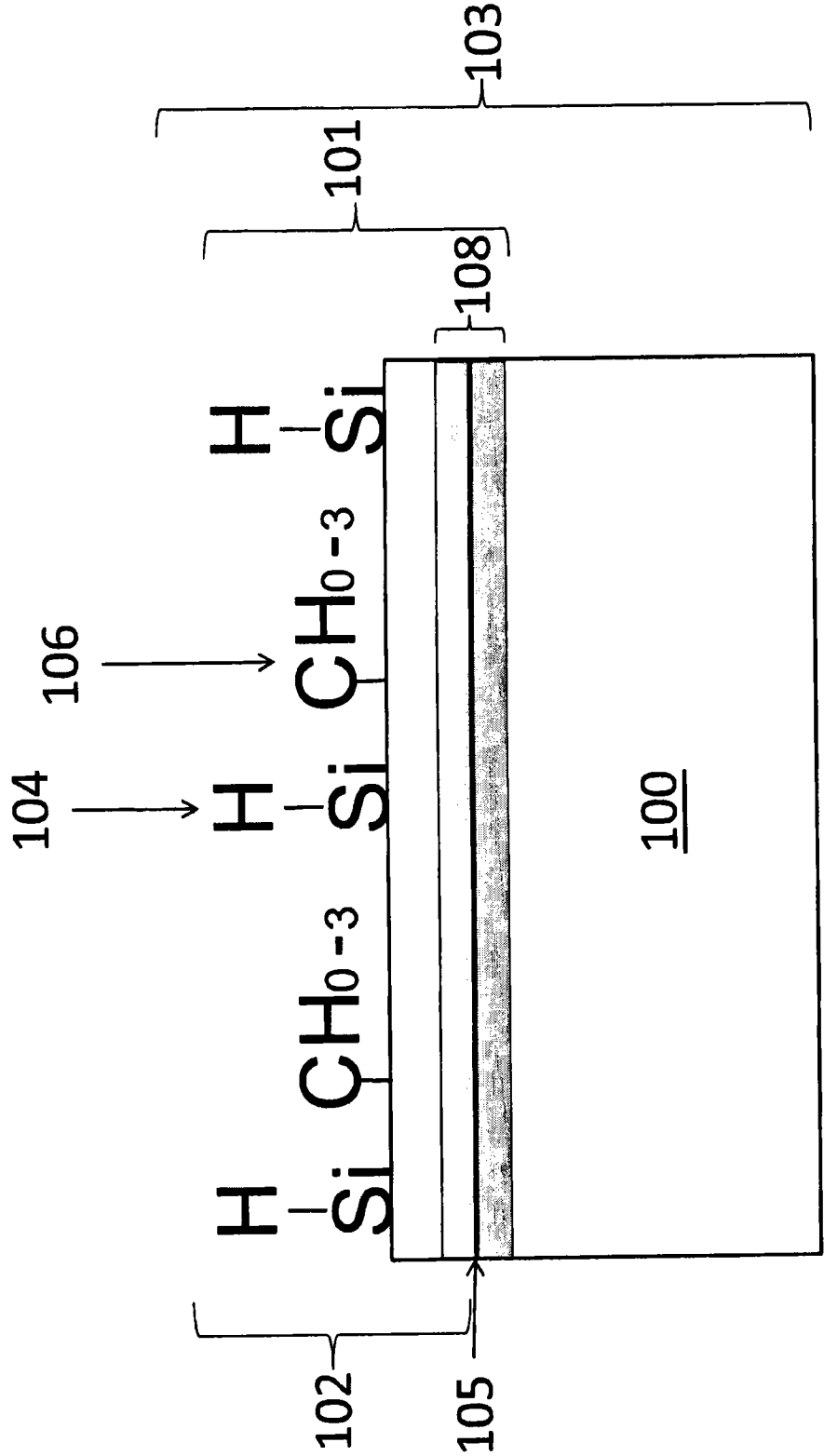


图 1

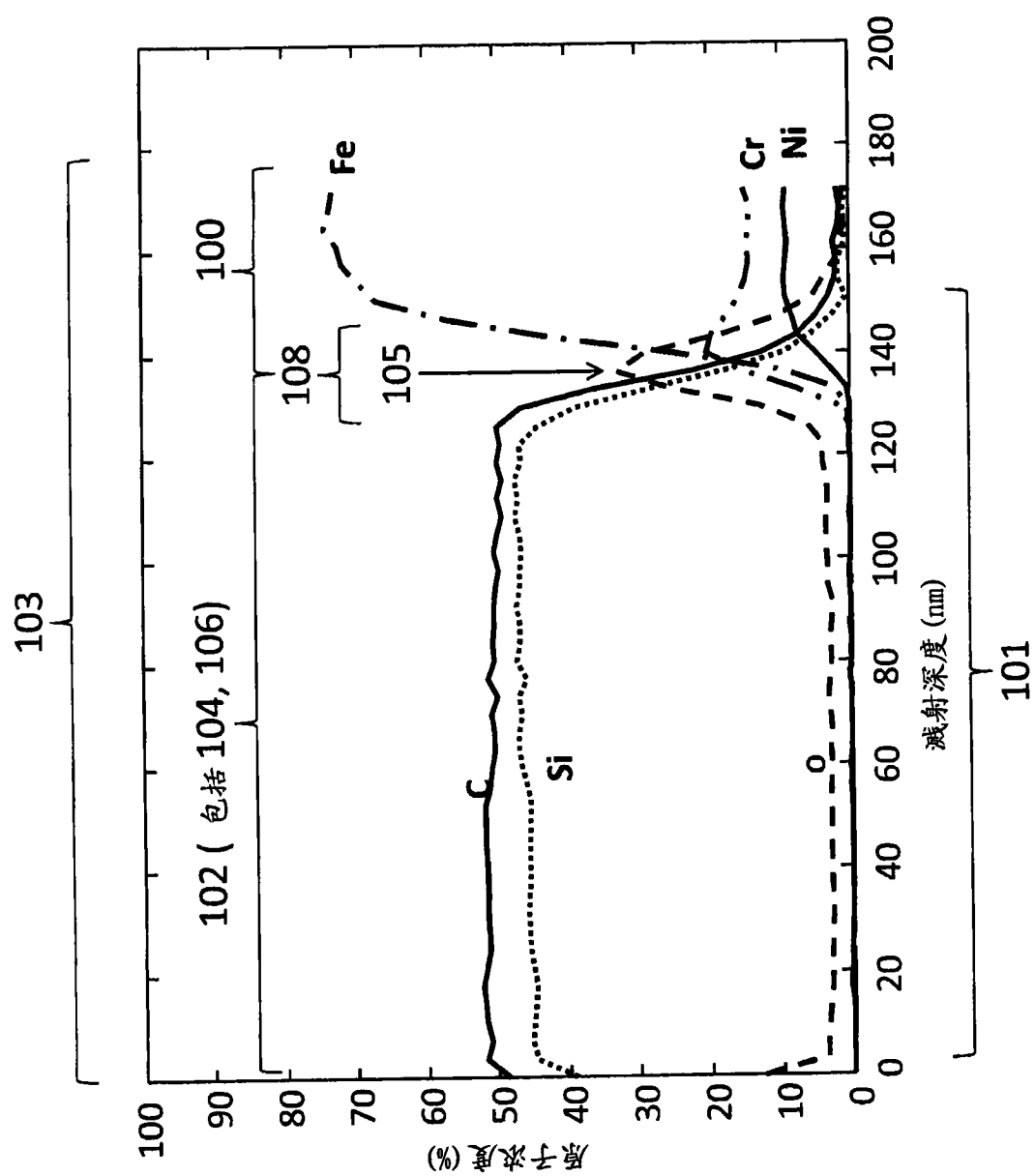


图 2

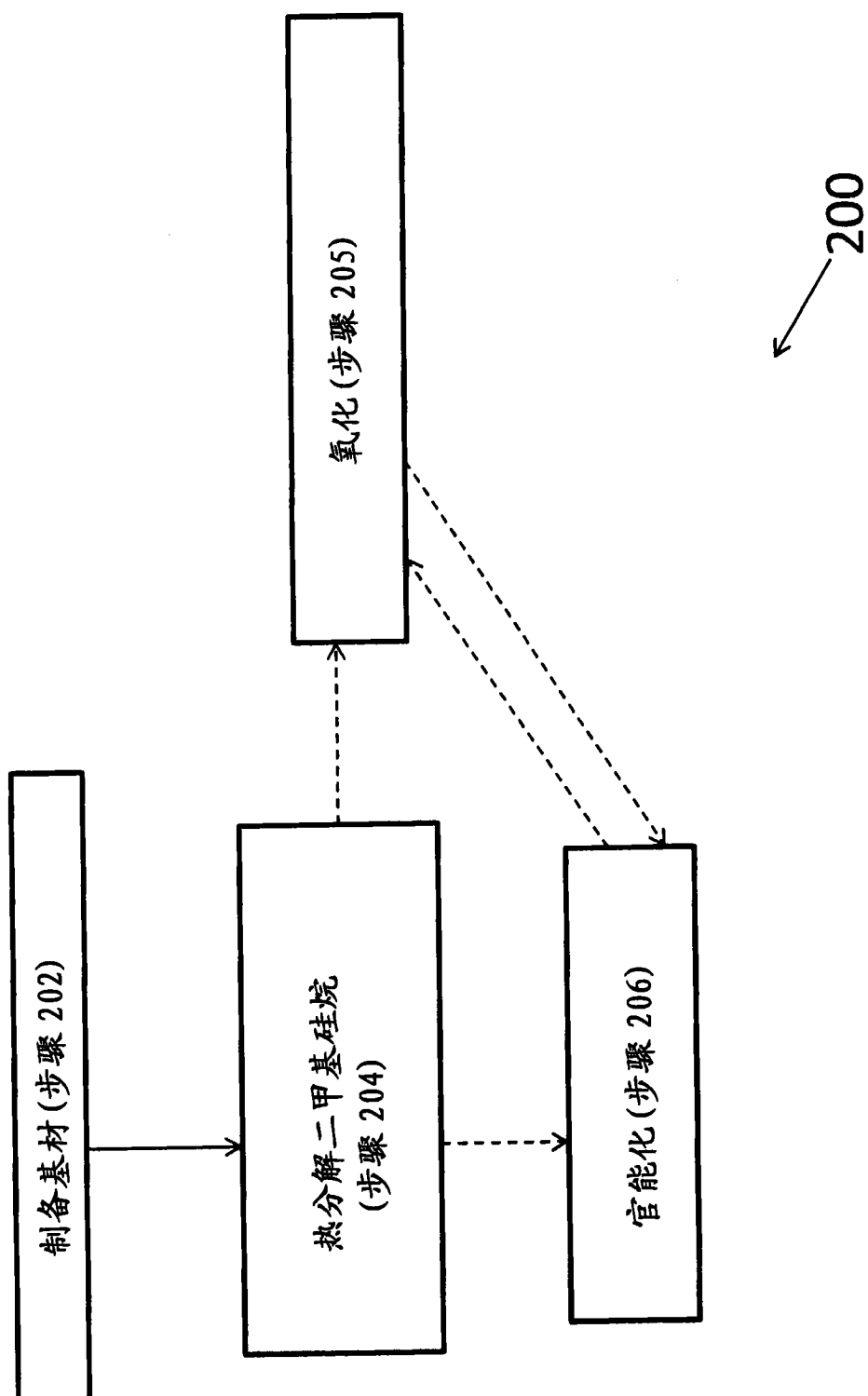


图 4

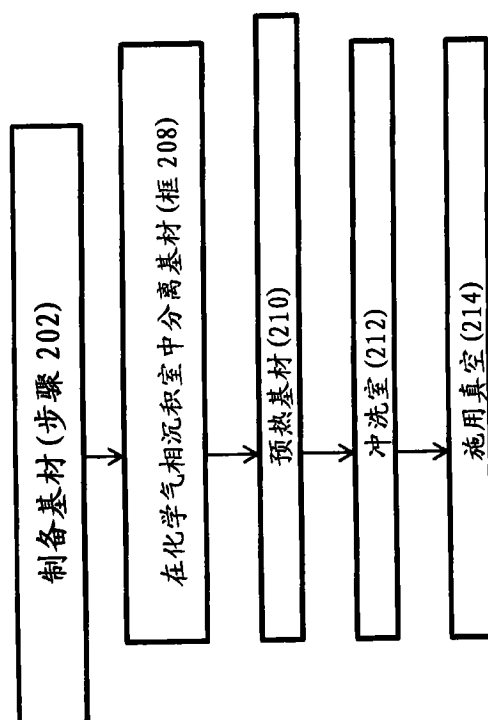


图 5

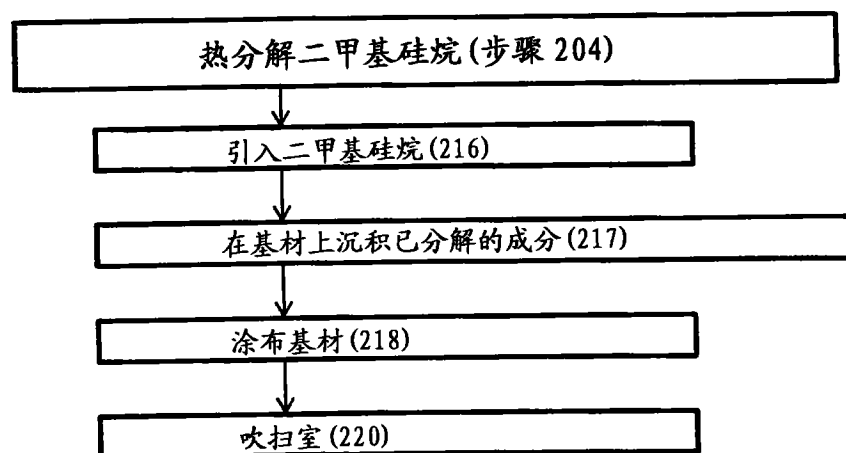


图 6

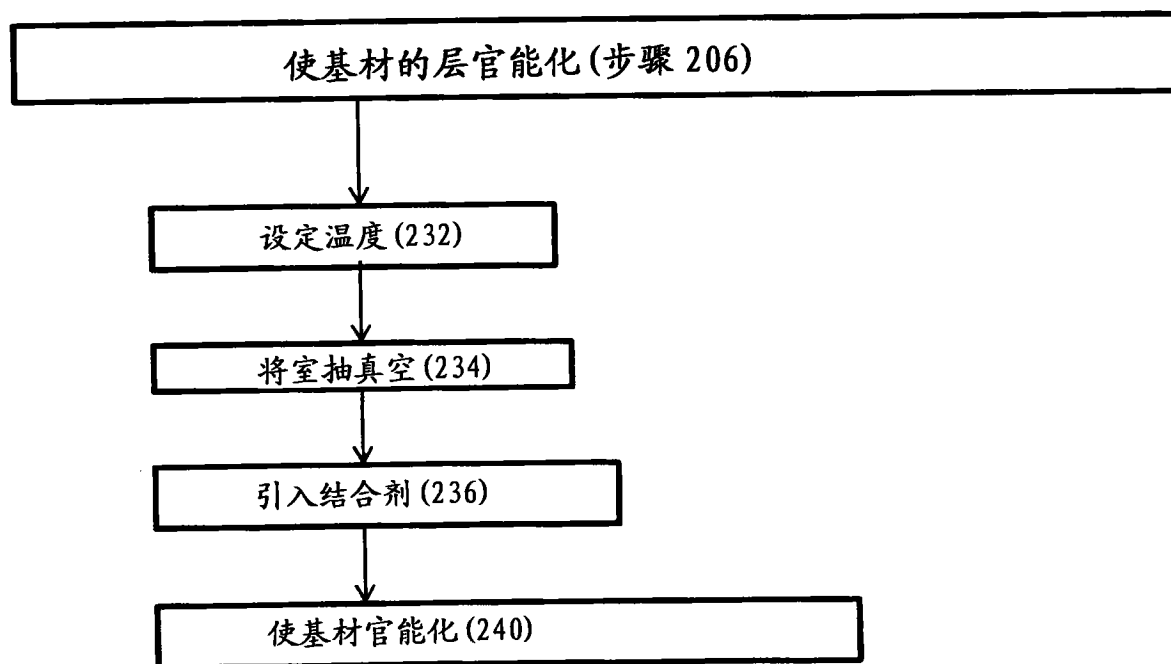


图 7

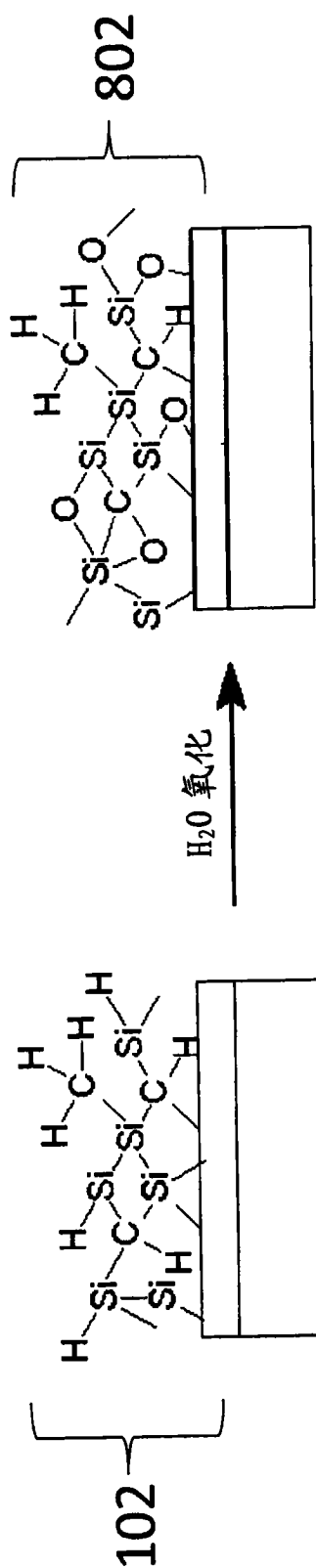


图 8

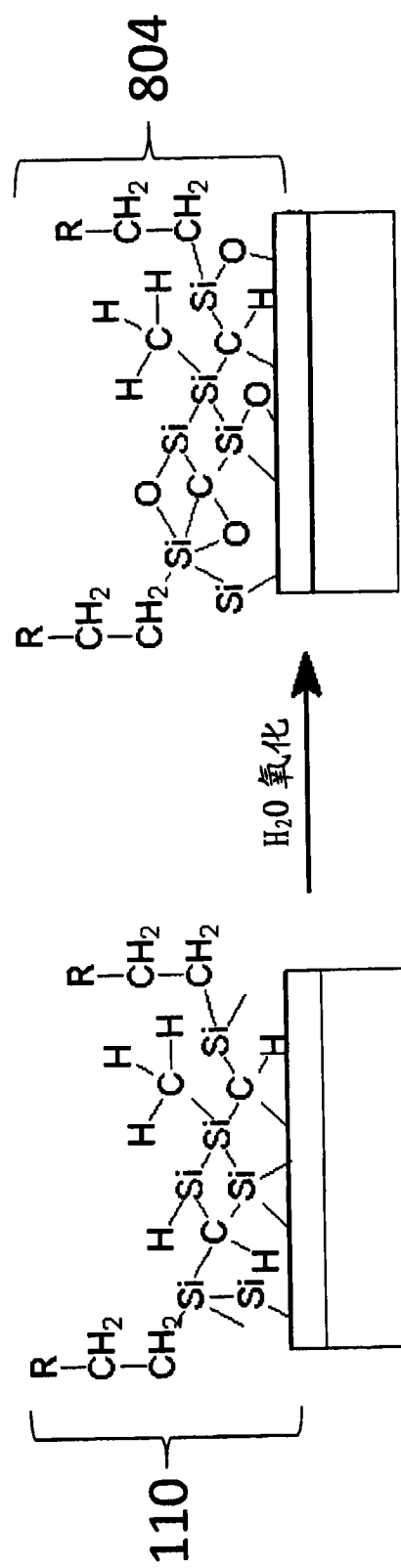


图 9

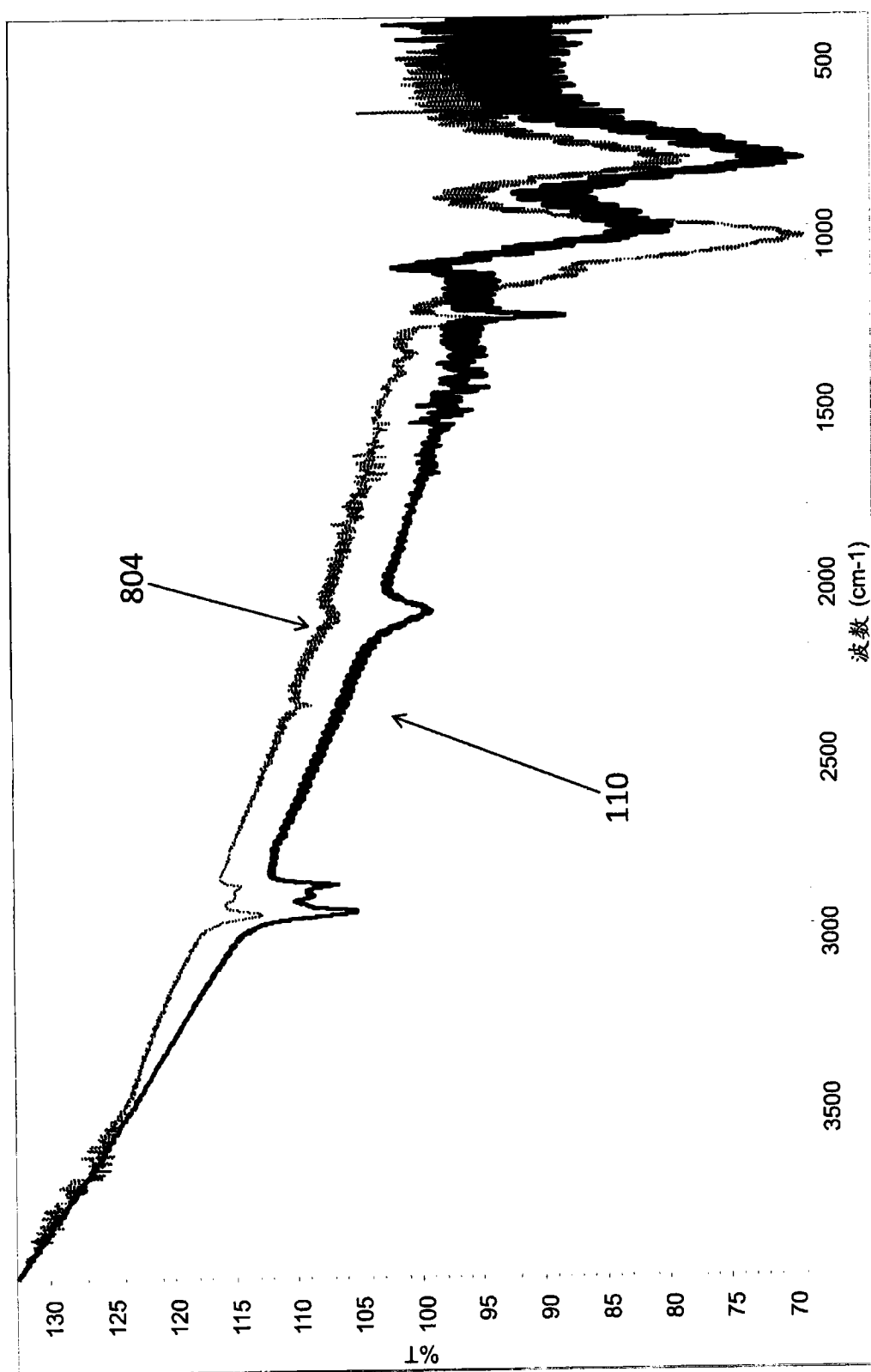


图 10

