



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106319477 A

(43)申请公布日 2017. 01. 11

(21)申请号 201610697860.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2010.10.26

G23C 16/32(2006.01)

G23C 16/56(2006.01)

(30)优先权数据

61/255,237 2009.10.27 US

61/267,228 2009.12.07 US

(62)分案原申请数据

201080049826.7 2010.10.26

(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 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 周志明 钟守期

权利要求书1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方法,包括:

在反应室内分解二甲基硅烷从而将二甲基硅烷的分子片段沉积在反应室内的所有暴露的表面上;

其中所述分解在在1.0p.s.i.a.至100p.s.i.a.的压力下和在300℃至600℃的温度下持续30分钟至24小时的时间。

2. 权利要求1的热化学气相沉积方法,其中所述暴露的表面为含铁金属表面。

3. 权利要求1的热化学气相沉积方法,其中所述暴露的表面为非含铁金属表面。

4. 权利要求1的热化学气相沉积方法,其中所述暴露的表面为玻璃表面。

5. 权利要求1的热化学气相沉积方法,其中所述暴露的表面为陶瓷表面。

6. 权利要求1的热化学气相沉积方法,还包括通过引入结合剂使二甲基硅烷的分子片段官能化,以形成官能化的层。

7. 权利要求6的热化学气相沉积方法,还包括通过施用氧化试剂来氧化至少一部分官能化的层。

8. 权利要求1的热化学气相沉积方法,还包括过施用氧化试剂来氧化至少一部分二甲基硅烷的分子片段。

9. 权利要求1的热化学气相沉积方法,其中所述压力为5p.s.i.a.至40p.s.i.a.并且温度为400℃至500℃。

10. 由权利要求1的方法形成的制品。

化学气相沉积涂层、制品和方法

[0001] 本申请是2010年10月26日提交的名称为“化学气相沉积涂层、制品和方法”的201080049826.7发明专利申请的分案申请。

[0002] 优先权

[0003] 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

[0004] 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。

[0005] 发明背景

[0006] 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。

[0007] 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。

[0008] 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。

[0009] 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活性性的缺点。

[0010] 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。

[0011] 需要的是不遭受现有技术缺点的涂层、制品和方法。

[0012] 发明概述

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 附图简述

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 发明详述

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ 和/或 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$)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烃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。

[0046] 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)。

[0047] 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。

[0048] 取决于基材的清洁度,可通过在超过约100℃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℃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)。

[0049] 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。

[0050] 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.s.i.a.-约200p.s.i.a.。温度可为约200℃-600℃。时间期间可为约10分钟-约24小时。

[0051] 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℃-600℃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℃-约500℃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.。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 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)。

[0055] 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℃下)与 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ 和/或 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$ 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。

[0056] 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。

[0057] 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)。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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)。

[0063] 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。

[0064] 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)。

[0065] 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 $4.73E-04\text{mm}^3/\text{N/m}$)。

[0066] 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。

[0067] 实施例1

[0068] 第一实施例包括在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够灵敏来检测涂层,估计层102的厚度为约100埃。

[0069] 实施例2

[0070] 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具有色彩的可见发光彩虹排列。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)。

[0071] 实施例3

[0072] 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用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。

[0073] 实施例4

[0074] 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)。

[0075] 实施例5

[0076] 第五实施例包括在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_{1f} = 约7.27kohm。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。

[0077] 实施例6

[0078] 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。

[0079] 实施例7

[0080] 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°C 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)。

[0081] 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。

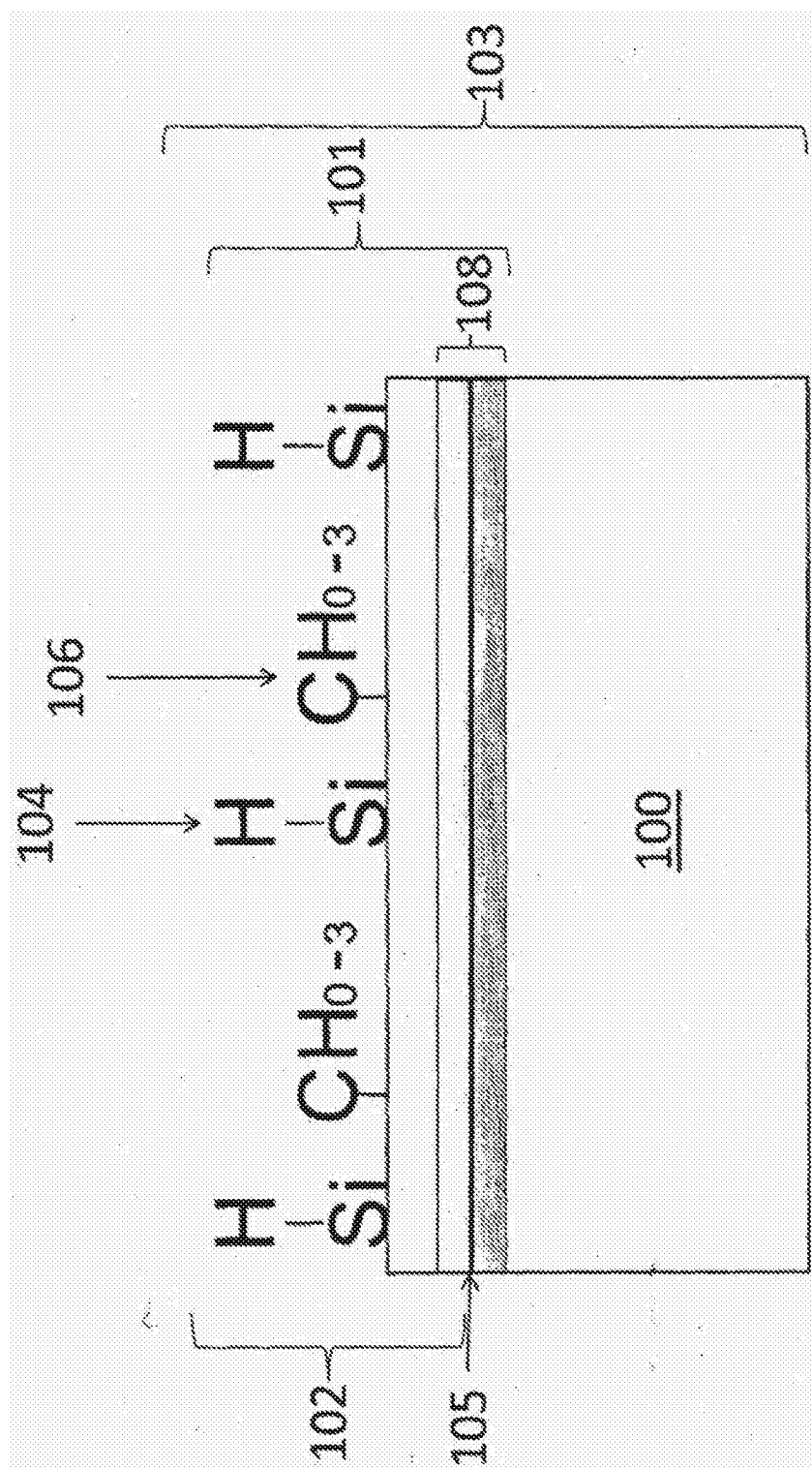


图1

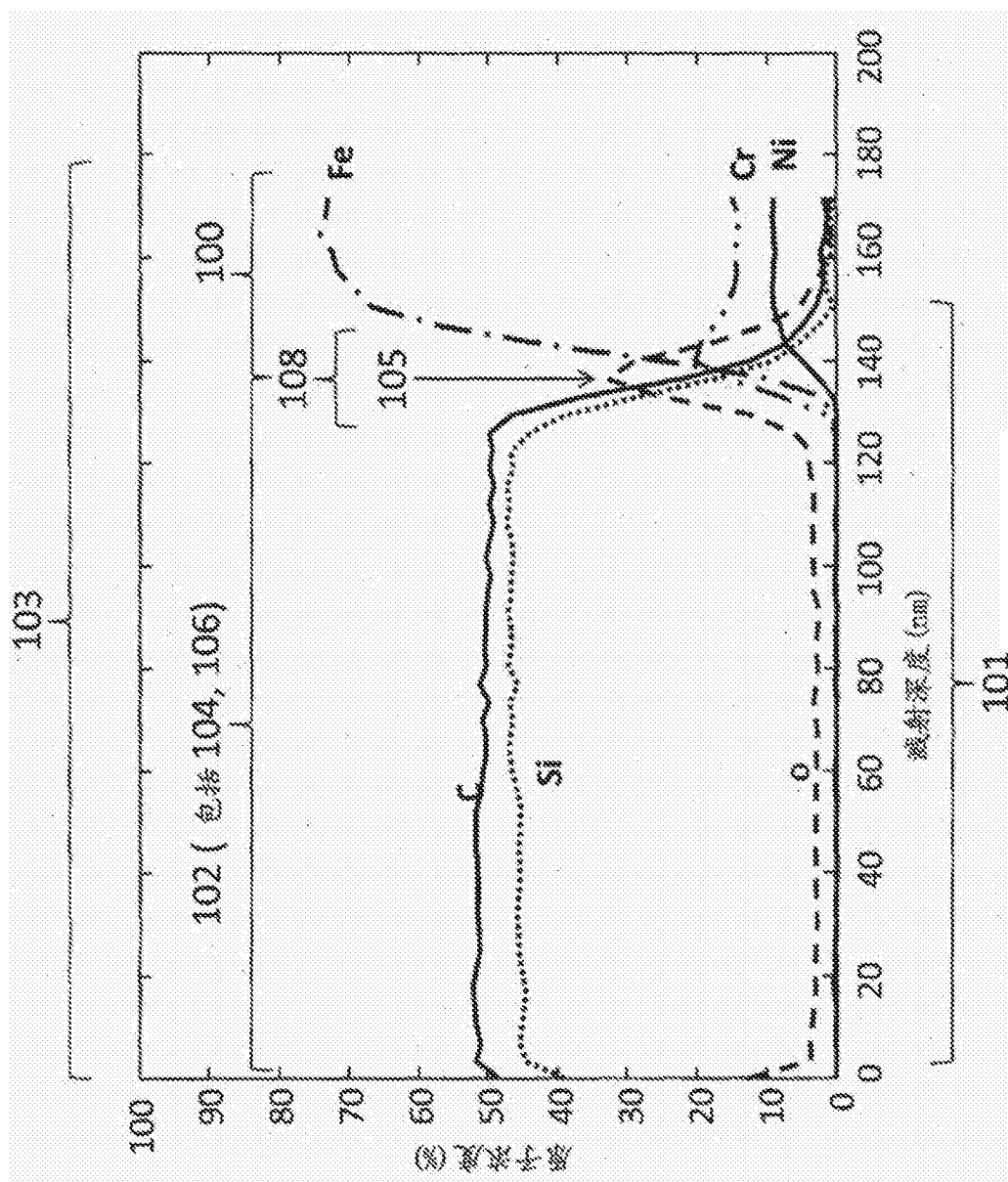


图2

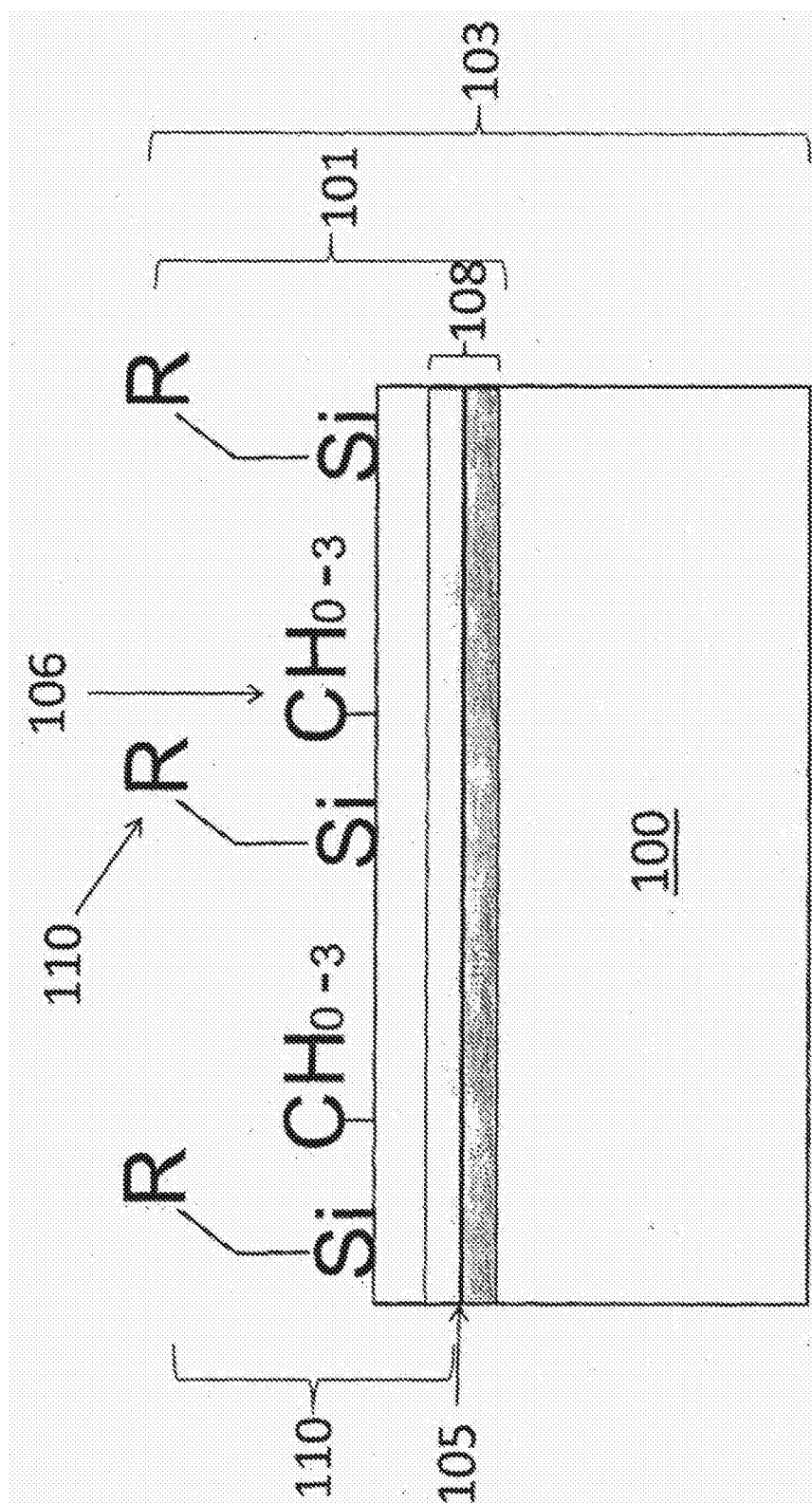


图3

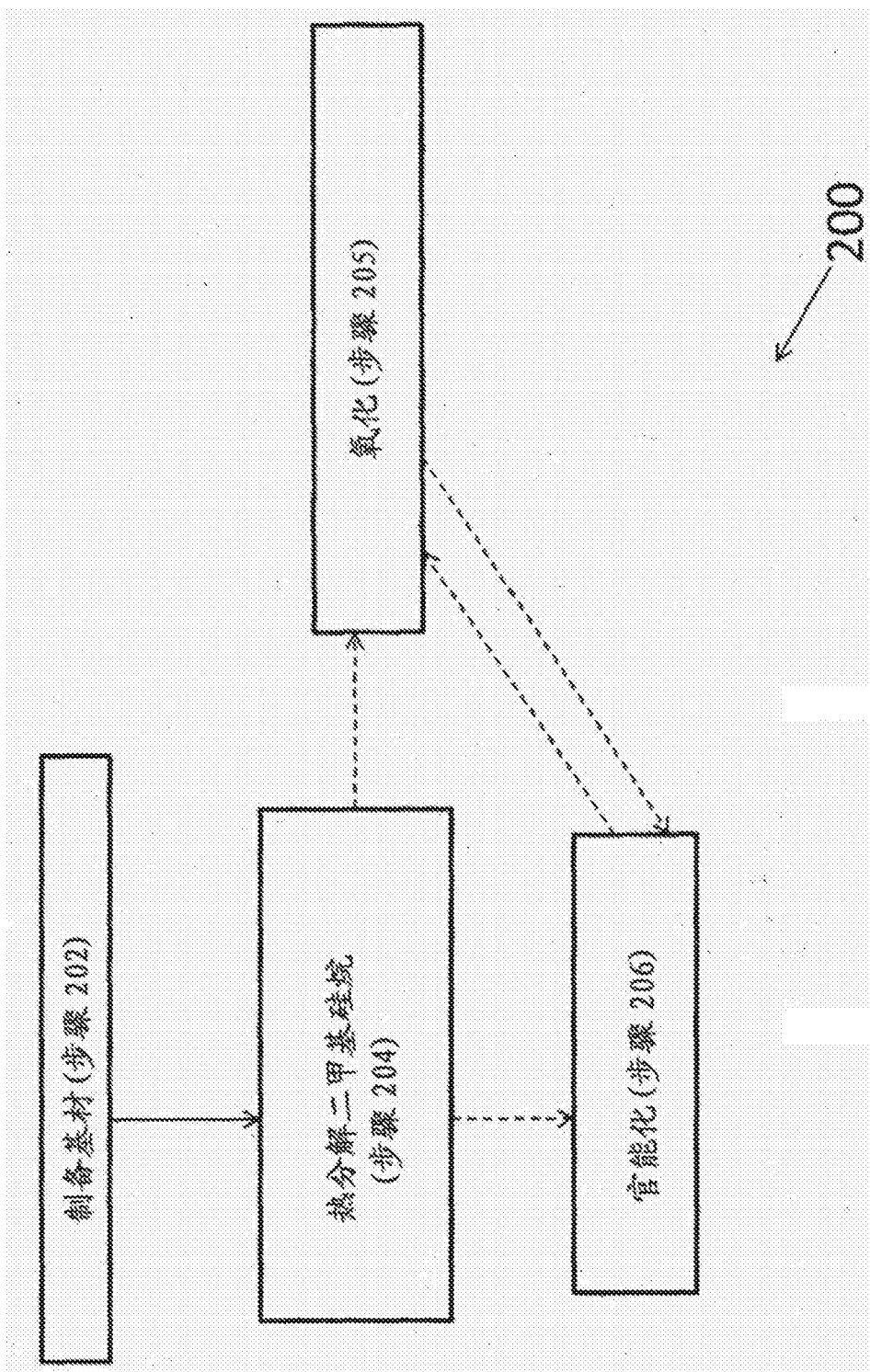


图4

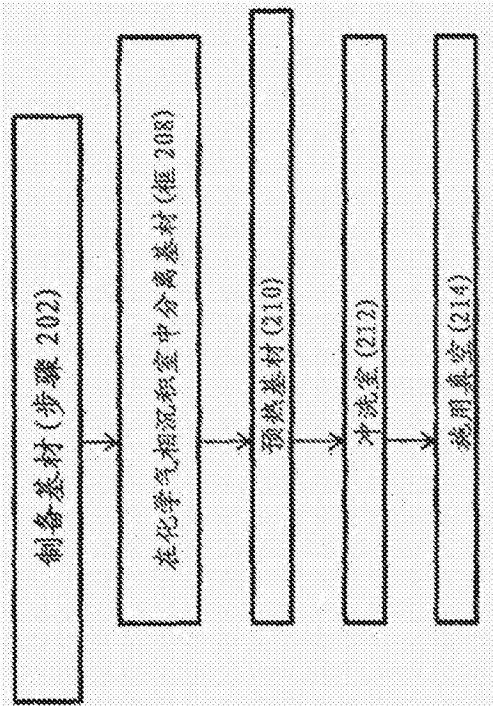


图5

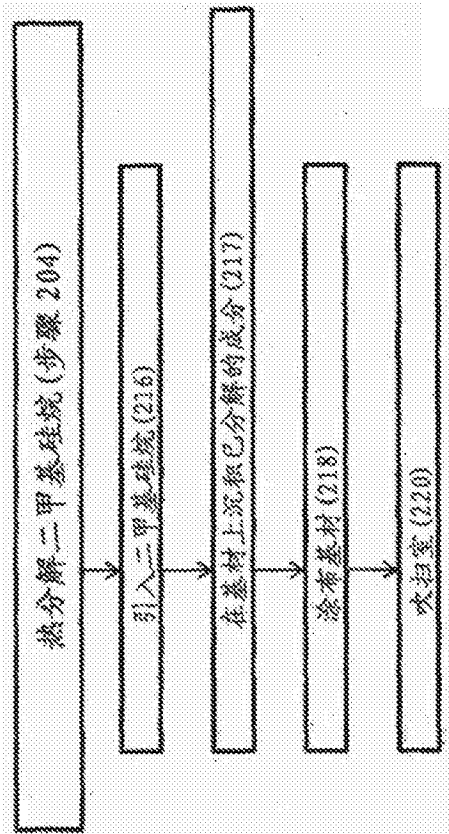


图6

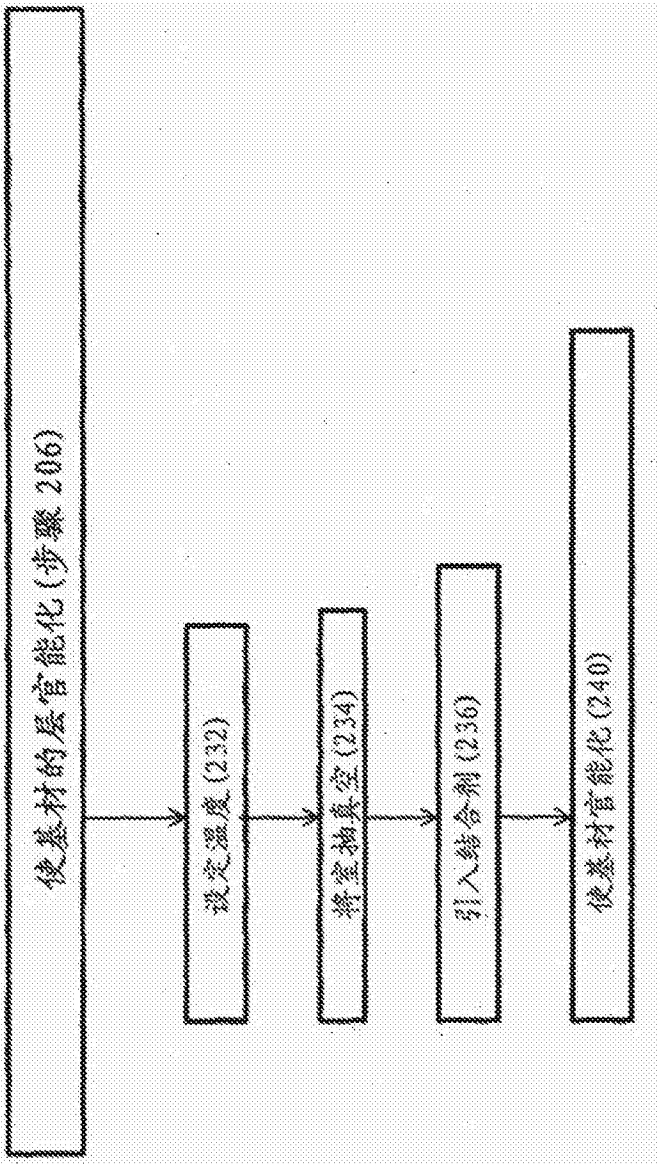


图7

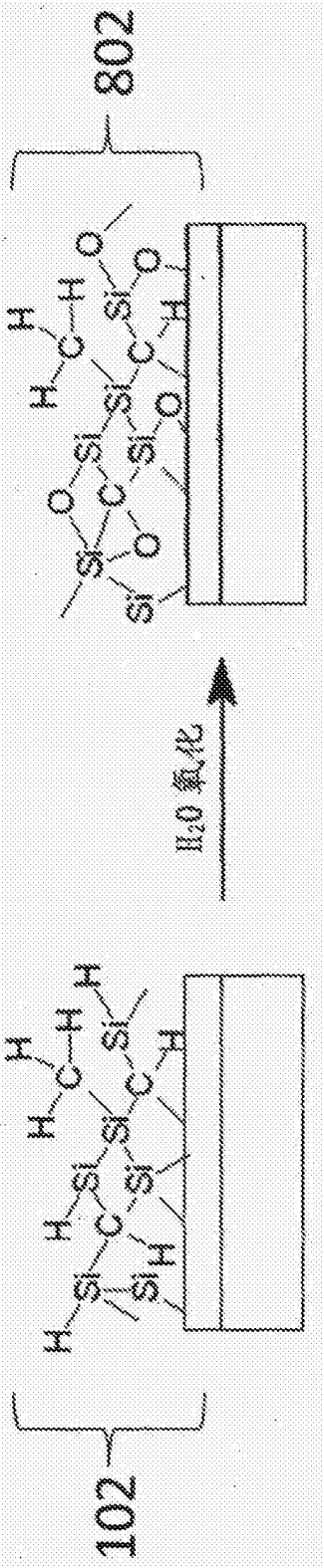


图8

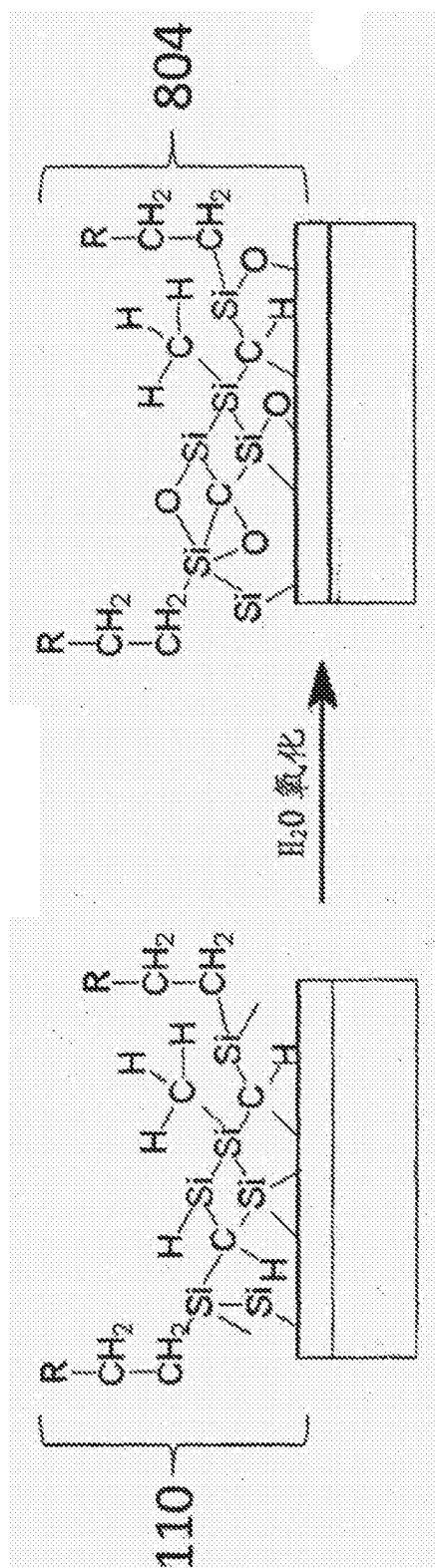


图9

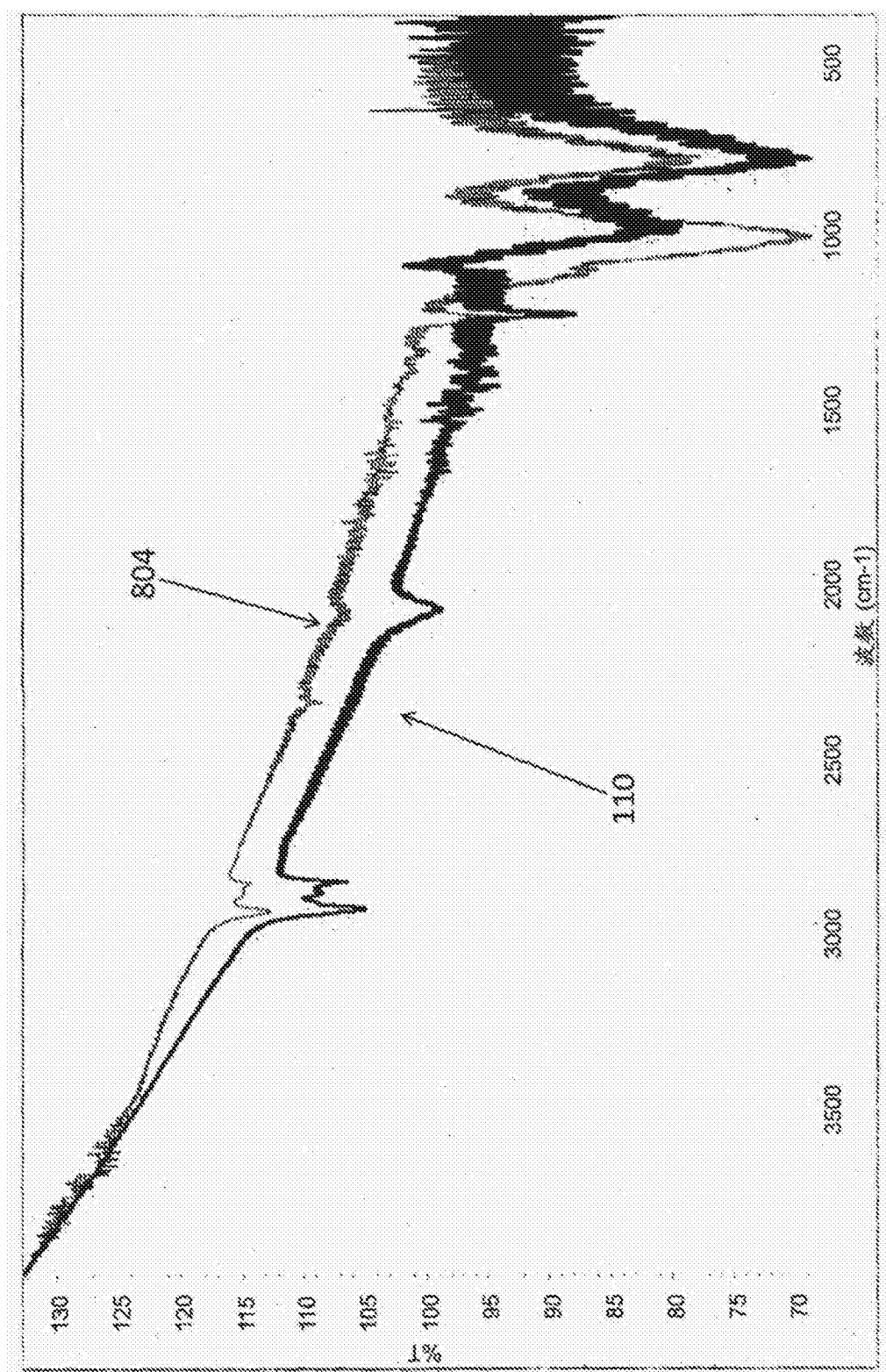


图10

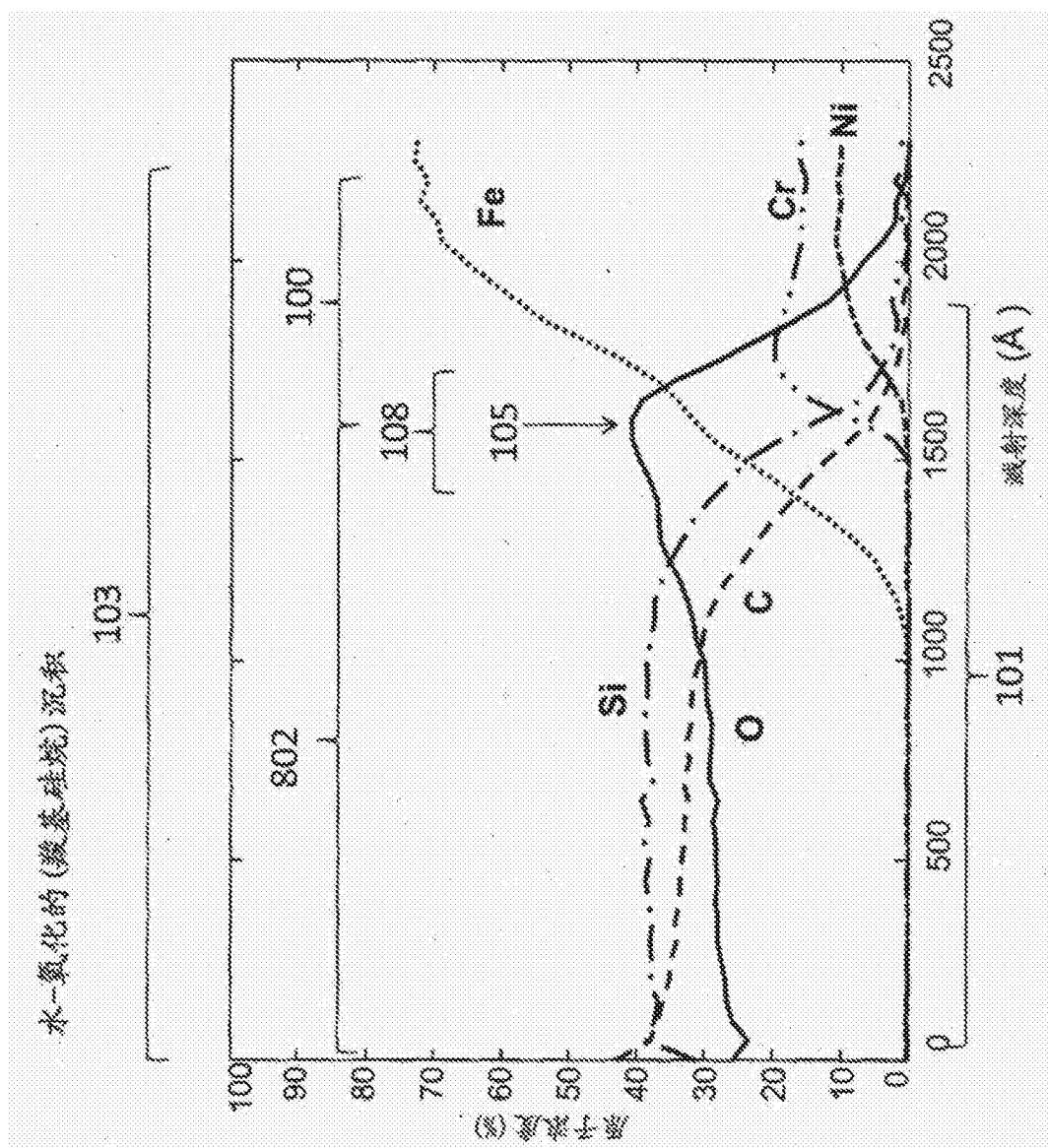


图11