



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월24일
 (11) 등록번호 10-1911196
 (24) 등록일자 2018년10월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/32 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01) *C23C 8/10* (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/325 (2013.01)
B05D 1/60 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7023140(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년10월26일
 심사청구일자 2017년09월04일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월18일
- (65) 공개번호 10-2017-0100041
- (43) 공개일자 2017년09월01일
- (62) 원출원 특허 10-2012-7010812
 원출원일자(국제) 2010년10월26일
 심사청구일자 2015년08월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/054058
- (87) 국제공개번호 WO 2011/056550
 국제공개일자 2011년05월12일
- (30) 우선권주장
 61/255,237 2009년10월27일 미국(US)
 61/267,228 2009년12월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020010123 A*

(뒷면에 계속)

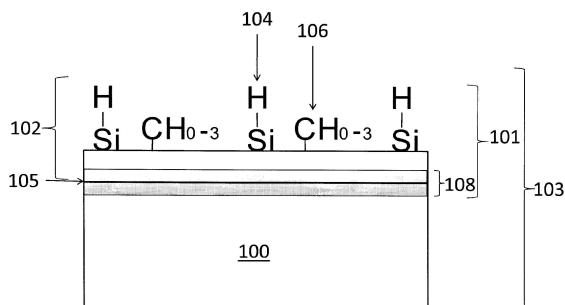
전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 화학적 증기 증착 코팅, 물품, 및 방법

(57) 요약

본 발명은 화학적 증기 증착 코팅, 화학적 증기 증착 물품, 및 화학적 증기 증착 방법에 관한 것이다. 상기 코팅, 물품 및 방법은 요망하는 표면 특성을 얻기 위해 디메틸실란의 열분해를 포함한다.

대표도

(52) CPC특허분류

C23C 16/56 (2013.01)

C23C 8/10 (2013.01)

H01L 21/205 (2013.01)

B05D 2202/15 (2013.01)

(72) 발명자

서비스, 폴 에이치.

미국 16870 펜실베니아 포트 마틸다 실탑 레인 600
바로네, 게리 에이.

미국 16801 펜실베니아 스테이트 컬리지 라임 락
테라스 142

(56) 선행기술조사문헌

WO2009032488 A1*

Masanori Shinohara, 'Infrared study of carbon incorporation during chemical vapor deposition of SiC using methylsilanes', Applied Surface Science 175-176(2001). 1부.*

A.V. Vasin 등, 'Light-emitting properties of amorphous Si:C:H layers fabricated by oxidation of carbon-rich a-Si:C:H films', Solid State Sciences 11 (2009) 1833-1837. 1부.*

KR1020050074965 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

금속성 기판; 및

상기 금속성 기판 상에, 플루오르화 탄화수소 및 디메틸실란의 열분해층 중 어느 하나 또는 둘 모두를 포함하고, 산화된 층을 추가로 포함하는 열적 화학적 증기 증착층;을 포함하는 물품으로서,

상기 열적 화학적 증기 증착층은 플라즈마 및 마이크로파 에너지의 추가적인 분해 에너지로 인한 성질이 없는 것인, 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 플루오르화 탄화수소를 포함하는 것인, 물품.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 상기 금속성 기판 및 상기 플루오르화 탄화수소 사이에 상기 산화된 층을 포함하는 것인, 물품.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 상기 금속성 기판 및 상기 플루오르화 탄화수소 사이에 디메틸실란의 열분해층을 포함하는 것인, 물품.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 상기 금속성 기판 및 상기 디메틸실란의 열분해층 사이에 상기 산화된 층을 포함하는 것인, 물품.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 상기 디메틸실란의 열분해층 및 상기 플루오르화 탄화수소 사이에 상기 산화된 층을 포함하는 것인, 물품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 하나 또는 그 이상의 비정질 카르보실란, 비정질 카르복시실란, 작용성화된 비정질 카르보실란, 및 작용성화된 비정질 카르복시실란을 포함하는 것인, 물품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 금속성 기판은 철 기판인, 물품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 금속성 기판은 316 스테인레스 스틸인, 물품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 금속성 기판은 비철 기판인, 물품.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 Si-O-Si 기를 포함하는, 물품.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 Si-O 기를 포함하는, 물품.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 Si- O-C 기를 포함하는, 물품.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 C-F 기를 포함하는, 물품.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 소수성인, 물품.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 소유성인, 물품.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 열적 화학적 증기 증착층은 소수성 및 소유성인, 물품.

청구항 18

삭제

청구항 19

열적 화학적 증기 증착층을 갖는 물품으로서,

상기 열적 화학적 증기 증착층은 디메틸실란의 열분해층;을 포함하고,

상기 열적 화학적 증기 증착층은 금속성 기판 및 상기 디메틸실란의 열분해층 사이에 산화된 층을 포함하는, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 우선권

[0002] 본 발명은 2009년 10월 27일자 출원된 미국 특허 출원 제61/255,237호(발명의 명칭: "DIMETHYLSILANE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COATING AND COATING PROCESS") 및 2009년 12월 7일자 출원된 미국 특허 출원 번호 제61/267,228(발명의 명칭: "OXIDIZED VAPOR DEPOSITION COATING AND COATING PROCESS")의 우선권 및 이익을 주장하며, 이 둘 모두는 그 전체 내용이 참조로 포함된다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 화학적 증기 증착에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 디메틸실란의 분해에 따른 기판 상으로의 화학적 증기 증착에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 종종, 기판 표면은 요망하는 성능 특징을 포함하지 않는다. 특이적인 요망하는 성능 특징을 포함하지 못하면 특정 환경에서 표면 열화, 특정 성능 요건에 부합하지 않음, 또는 이들의 조합이 초래된다. 예를 들어, 특정 환경에서, 금속성, 유리 및 세라믹 표면은 화학적 흡착, 촉매 활성, 부식성 침식, 산화, 부산물 축적 또는 정지 마찰(stiction)과 같은 바람직하지 않은 표면 활성 및/또는 그 밖의 바람직하지 않은 표면 활성이 일어날 수 있다.

[0006] 바람직하지 않은 표면 활성은 다른 분자의 화학적 흡착, 다른 분자의 가역적 및 비가역적 물리적 흡착, 다른 분자의 촉매 반응성, 외래 화학종으로부터의 침식, 표면의 분자 파괴, 또는 이들의 조합을 초래할 수 있다.

[0007] 코팅은 바람직하지 않은 표면 활성을 보호하기 위해 적용될 수 있다. 표면 상에 코팅을 증착시키는 한 가지의 공지된 방법이 화학적 증기 증착이다. 화학적 증기 증착은 소정 시간 동안 제어된 분위기 및 온도 조건 하에서 증기로부터 고형 물질을 증착시켜 코팅을 형성하는 것이다. 화학적 증기 증착은 예비 처리 후 소정의 분자를 첨가하는 작용성화(표면 반응)를 포함할 수 있다.

[0008] 특정 바람직한 성능 특징을 제공하기 위해, 비정질 실리콘 하이드라이드 표면이 증착될 수 있으며, 불포화 탄화수소 시약이 기판 표면을 개질시키도록 반응할 수 있다. 그러나, 비정질 실리콘 기반 화학적 증기 증착 물질은 가성(caustic)의 높은 pH 매질에 의해 분해되기 쉽고, 이에 따라 그것의 용도를 제한한다. 이들 물질은 임팩트(impact) 또는 미끄럼 마모(sliding wear)가 있는 환경에서 효과적으로 사용하기에 충분히 내마모성이거나 견고하지 않다. 추가로, 불포화 탄화수소로의 실리콘 물질의 작용성화는 종종 금속 촉매의 사용을 요한다. 이러한 공정은 종종 처리된 시스템으로부터 이러한 촉매를 완전히 제거하기가 어렵고, 촉매의 존재가 바람직하지 않은 표면 활성을 재도입시킬 수 있다는 문제점이 있다.

[0009] 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 분자는 이전에 화학적 증기 증착 전구체로서 사용하기에 바람직하지 않은 것으로 간주되거나, 플라즈마 및 마이크로파 필드(microwave filed)와 같은 부가적인 증착 에너지의 존재 하에 다른 화학적 증기 증착 전구체와 함께 적용되었다. 따라서, 이러한 분자와 연관된 특성은 이전에는 화학적 증기 증착 기술을 통해 실현되지 않았다.

[0010] 요구되는 것은 종래 기술의 문제점이 없는 코팅, 물품 및 방법이다.

발명의 내용

[0011] 발명의 개요

[0012] 예시적인 구체예는 열적 화학적 증기 증착 코팅을 포함한다. 열적 화학적 증기 증착 코팅은 디메틸실란의 열분해를 포함한다.

[0013] 또 다른 예시적인 구체예는 열적 화학적 증기 증착 방법을 포함한다. 이 방법은 화학적 증기 증착 챔버에서 기판을 준비하고, 화학적 증기 증착 챔버에서 디메틸실란을 열분해하여 코팅을 형성시키는 것을 포함한다.

[0014] 또 다른 예시적인 구체예는 화학적 증기 증착 물품을 포함한다. 물품은 표면 및 이 표면 상의, 화학적 증기 증

착 챔버에서의 디메틸실란의 열분해에 의해 형성된 층을 포함한다. 이 층은 층 상에 증착되는 분자에 의해 규정되는 제 1 부분 및 제 2 부분을 포함한다. 제 1 부분 및 제 2 부분을 규정하는 분자는 H, C 및 Si 함유 분자 분획을 포함한다.

[0015] 구체예의 이점은 이전에는 이용가능하지 않은, 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 분자가 기판 표면에 적용될 수 있다는 점이다.

[0016] 구체예의 또 다른 이점은 열적 화학적 증기 증착이 디메틸실란의 분해를 보조하기 위한 플라즈마 및 마이크로파 에너지와 같은 추가의 분해 에너지 없이 수행될 수 있다는 점이다.

[0017] 구체예의 또 다른 이점은 실리콘, 탄소 및 수소 물질이 높은 pH 매질 중에서 쉽게 분해되지 않는다는 점이다.

[0018] 구체예의 또 다른 이점은 산화된 물질이 임팩트 또는 미끄럼 마모를 갖는 환경에서의 개선된 사용을 위해 개선된 내마모성 및 경도를 나타낸다는 점이다.

[0019] 구체예의 또 다른 이점은 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 코팅을 형성하는데 추가의 금속 촉매의 사용이 회피될 수 있다는 점이다.

[0020] 구체예의 또 다른 이점은 잔존 촉매 활성이 감소되거나 제거된다는 점이다.

[0021] 구체예의 또 다른 이점은 촉매의 제거 단계가 생략될 수 있다는 점이다.

[0022] 구체예의 또 다른 이점은 안전성을 향상시킬 수 있는 비-발화성 물질(non-pyrolytic substance)을 사용한다는 점이다.

[0023] 본 발명의 구체예의 추가의 특징들이 본원에 기재된다. 상기 논의된 바와 같은 특징 뿐만 아니라 본 발명의 그밖의 특징 및 이점이 하기 도면 및 상세한 설명으로부터 당업자들에게 인지되고 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 기판 상의 카르보실란 코팅의 예시적인 구체예를 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 기판 상의 층을 지닌 카르보실란 코팅의 예시적인 구체예에 대한 오제 전자 분광법 (Auger Electron Spectroscopy) 플롯을 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따른 기판 상의 작용성화된 카르보실란 코팅의 예시적인 구체예이다.

도 4는 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 화학적 증기 증착 방법을 도시한 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 화학적 증기 증착 방법에서의 예시적인 처리 방법을 나타낸다.

도 6은 본 발명에 따른 화학적 증기 증착에서의 예시적인 열분해를 나타낸다.

도 7은 본 발명에 따른 화학적 증기 증착에서의 예시적인 작용성화 단계를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 구체예에 따른 화학적 증기 증착 방법에서의 예시적인 산화 공정을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 구체예에 따른 화학적 증기 증착 방법에서의 예시적인 물 산화(water oxidation) 공정을 나타낸다.

도 10은 디메틸실란이 증착되고, 작용성화된 표면, 및 디메틸실란이 증착되고, 작용성화되고, 물 산화된 표면에 대한 FT-IR 플롯을 나타낸다.

도 11은 본 발명에 따른 기판 상의 물 산화된 층을 지닌 코팅의 예시적인 구체예에 대한 오제 전자 분광법 플롯을 나타낸다.

가능한 어디에서든지, 동일한 참조 번호는 도면 전체에 동일한 부분을 나타내기 위해 사용될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 종래 기술의 문제점을 갖지 않는 화학적 증기 증착 코팅, 화학적 증기 증착 물품, 및 화학적 증기 증착 방법이 제공된다. 예를 들어, 코팅, 물품 및 방법의 구체예는 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 분자를 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 방법은 추가의 금속 촉매 없이, 추가의 잔존 촉매 활성 없이, 그리고 이들의 조합 없이 사용될 수 있다. 일 구체예에서, 방법은 실질적으로 불활성도(inertness)를 감소시키지 않고, 경도(hardness),

화학적 내부식성, 및/또는 그 밖의 바람직한 특성을 증가시킨다. 본 발명에 따라 형성된 예시적인 코팅은 작용성, 불활성도, 맞춤성(tailorability), 소수성(hydrophobicity), 부식방지 및/또는 정지마찰 방지 거동, 경도, 내마모성 또는 이들의 조합을 변형시킬 수 있다.

[0026] 도 1과 관련하여 보면, 예시적인 구체예에 따른 기판(100)은 기판(100), 코팅(101), 물품(103), 또는 이들의 조합에 바람직한 표면 효과를 부여하는 층(102)을 조절가능하게 증착시킴으로써 탈성되는 개선된 표면 특성을 지닌 표면(105)을 포함할 수 있다. 코팅(101)은 화학적 증기 증착(예를 들어, 카르보실란을 형성하기 위한 디메틸실란의 분해) 후, 산화(예를 들어, 카르복시실란을 형성하기 위한 공기-산화) 및/또는 작용성화(예를 들어, 작용성화된 카르복시실란을 형성하기 위한 하이드로실란과 불포화 탄화수소 간의 작용성화)에 의해 형성된다.

[0027] 요망되는 표면 효과의 부여는 층(102) 및/또는 코팅(101)이 기판(100)의 표면(105)으로 확산함으로써 기판(105)의 성능을 개선시킬 수 있다. 층(102)은 임의의 적합한 기판에 적용될 수 있다. 예를 들어, 기판(100)은 금속성 기판(철 또는 비철), 유리 기판, 또는 세라믹 기판일 수 있다.

[0028] 예시적 구체예에서, 층(102)은 디메틸실란의 열 분해에 의해 형성된다. 디메틸실란을 열분해함으로써, 층(102)은 활성 자리일 수 있는 실리콘, 탄소 및 수소 원자를 포함하는 분자를 포함한다. 층(102) 내 이러한 분자들은 제 1 부분(104) 및 제 2 부분(106)을 포함할 수 있다. 일반적으로, 제 1 부분(104) 및 제 2 부분(106)은 공간적으로 분리가능하지 않다(예를 들어, 제 1 부분(104) 및 제 2 부분(106)은 층(102) 상에 증착된 분자에 의해 규정되며, 분자는 층(102) 전체에 산재되어 있을 수 있다). 또한, 사용되는 용어 "제 1" 및 "제 2"는 어떠한 순차성(sequentiality), 양의 차이, 크기의 차이, 또는 그 밖의 두 부분 간의 차별을 나타내고자 하는 것은 아니다. 반대로, 용어 "제 1" 및 "제 2"는 두 부분의 문자 조성을 구별하기 위해 사용되는 것이다. 예를 들어, 일 구체예에서, 제 1 부분(104)은 실리콘을 포함하고, 제 2 부분(106)은 탄소를 포함한다. 일 구체예에서, 제 1 부분(104) 및 제 2 부분(106)은 층(102) 전체에 무작위로 함께 결합되어 있다.

[0029] 도 2는 예시적인 구체예에 따라 층(102) 및/또는 코팅(101)이 기판(100)에 확산되는 것을 도시한 것이다. 사전 선택된 표면에 디메틸실란을 가함으로써 개선된 화학물질 내성, 개선된 불활성도, 및 비화산 코팅 상의 개선된 부착력을 유도하였다. 도 2는 탄소를 지닌 제 1 부분(104) 및 실리콘을 지닌 제 2 부분(106)을 갖는 층(102)에 해당한다. 특히, 도 2는 층(102)의 오제 전자 분광법 측정에 의한 기판(100) 또는 물품(103) 내 층(102)의 조성을 나타낸다.

[0030] 일 구체예에서, 디메틸실란은 15시간 동안 열분해되어 비정질 카르보실란으로서 증착된다. 이러한 구체예에서, 층(102)은 약 130나노미터까지 확장되며, 증가된 O 농도 및 감소된 C 및 Si 농도(예를 들어, 4배 이상)를 기반으로 식별가능한 확산 영역(108)의 일부를 포함한다. 층(102)의 범위는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 3.0 마이크로미터일 수 있다. 확산 영역(108)은 약 5 나노미터 내지 500 나노미터일 수 있다. 일 구체예에서, 확산 영역(108)은 약 20 나노미터이다. 층(102)의 조성은 약 1:0.95:0.12 비의 C:Si:O이다(5 나노미터 내지 120 나노미터의 깊이에서의 산소의 소량 존재가 암소음(background noise) 및 트레이스 오염(trace contamination)의 원인일 것이다). 대조적으로, 화학적 증기 증착 챔버에 도입되는 디메틸실란의 조성은 약 2:1 비의 C:Si이다. CH_x(x = 0 - 3) 부분이 보유되고, 이에 따라 Si-C 결합이 파괴되는 것으로 여겨지며, 이는 층(102)이 Si-C 결합의 비정질 배열 및/또는 다결정 미세구조를 포함함을 시사한다. 비정질 배열은 크랙킹 또는 박편화 감소(예를 들어, 기판(100)에 작용하는 인장력 또는 압축력에 대해) 및/또는 부착력 증가와 같은 추가의 이점을 제공한다. 일 구체예에서, 코팅(101) 또는 유사한 코팅의 다중 층은 보다 두꺼운 층을 위해 또는 요망하는 특성을 위해 증착된다.

[0031] 도 3은 작용성화된 층(110)을 지닌 예시적인 구체예를 나타낸다. 작용성화된 층(110)은 실리콘 하이드라이드 부분을 불포화 탄화수소(예를 들어, 화학식 H₂C=CH-R 및/또는 HC≡C-R을 지닌)과 열적으로 반응시켜 형성되며, 층(102)의 제 1 부분(104)의 일부 또는 전부에 결합된 R-기를 포함한다. R-기는 하나 또는 그 초과의 불포화 탄화수소 기를 지닌 임의의 적합한 유기 시약에 의해 형성될 수 있다. R-기는 탄화수소, 치환된 탄화수소(예를 들어, 할로겐화된), 카르보닐, 카르복실, 에스테르, 아민, 아미드, 셀론산, 유기금속 치물, 및/또는 에폭사이드에 의해 형성될 수 있다.

[0032] 도 4는 기판 준비(단계 202), 및 디메틸실란 열분해(단계 204)를 포함하는, 층(102) 형성을 위한 예시적인 화학적 증기 증착 방법(200)을 나타낸다. 기판 준비(단계 202)는 임의의 적합한 처리 방법에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 도 5와 관련하면, 기판 준비(단계 202)는 화학적 증기 증착 챔버에서의 기판 분리(하위단계 208), 기판 예열(하위단계 210), 불활성 가스로 챔버 플러싱(하위단계 212) 및 챔버 소기(하위단계 214)를 포함할 수

있다.

[0033] 기관 분리(하위단계 208)는 챔버 내 불활성 분위기에서 수행된다. 챔버에서의 가스 흐름 및/또는 진공 유지는 제어된 분위기를 제공할 수 있다. 열원은 기관 표면으로부터 물을 탈착시키고, 남아있는 오염물질을 제거하도록 챔버내 온도를 제어할 수 있다(하위단계 210). 예를 들어, 처리되는 기관은 가스 흐름을 화학적 증기 증착 챔버 내로, 그리고 밖으로 허용하는 튜브 연결관을 구비한 화학적 증기 증착 챔버 내에 포함될 수 있다. 챔버는 다수의 가스 스트림을 제공하거나 제거하도록 구성된 다수의 제어되는 유입구 및 배출구를 포함할 수 있다. 진공은 하나 또는 그 초과의 배출관에 연결될 수 있다.

[0034] 기관의 청결 상태에 의거하여, 기관은 수분 내지 약 15시간 범위의 기간 동안 약 1 대기압 미만의 압력에서 약 100°C 초과의 온도에서 가열함으로써(단계 210) 준비될 수 있다. 일반적으로, 가열 온도는 기관(100)의 특성에 상응한다. 일 구체예에서, 기간은 약 0.5 내지 약 15 시간이다. 또 다른 구체예에서, 기관은 약 450°C에서 약 2 시간동안 가열된다. 진공 하에서 준비된 후, 챔버는 불활성 기체로 선택적으로 플러싱되고(하위단계 212), 소기된다(하위단계 214).

[0035] 방법(200)은 디메틸실란의 열분해(단계 204)를 포함한다. 일반적으로, 디메틸실란은 이것에 대한 낮은 수요로 인해 쉽게 얻을 수 있는 것은 아니다. 디메틸실란은 이것이 탄소를 포함하기 때문에 일부 화학적 증기 증착 적용에 바람직하지 않은 것으로 간주되어 왔다. 디메틸실란이 통상적인 기술에 의해 적용되는 경우, 보다 낮은 내마모성 코팅을 생성하는 것으로 나타났으며, 그것은 실란보다 훨씬 더 고가이다. 실란, 및 디메틸실란에 대해 모노메틸 유사체인 메틸실란은 둘 모두 발화성이고, 공기 중에서 폭발할 수 있다. 디메틸실란은 가연성이기는 하지만, 발화성은 아니다. 따라서, 디메틸실란의 사용이 안전 위험요소(safety risk)를 줄일 수 있다. 또한, 디메틸실란의 사용은 코팅의 불활성도 및/또는 화학물질 내성이 생기게 함으로써 기관 표면을 보호할 수 있다.

[0036] 도 6과 관련하면, 디메틸실란의 열분해(단계 204)는 디메틸실란을 분해시키기에 충분한 소정 압력 및 온도에서 디메틸실란을 챔버에 도입하고(하위단계 216), 분해로부터의 성분을 기관(100) 상에 증착시키고(하위단계 217), 소정 두께를 달성하기 위해 소정 시간 동안 기관을 코팅하고/거나(하위단계 218), 디메틸실란의 챔버를 펴어징함(하위단계 220)을 포함한다. 그 전체 내용이 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 제6,444,326호에 개시된 바와 같이, 예시적인 공정 조건은 약 0.01 p.s.i.a. 내지 약 200 p.s.i.a인 압력을 포함할 수 있다. 온도는 약 200° 내지 600°C일 수 있다. 기간은 약 10 분 내지 약 24 시간일 수 있다.

[0037] 일 구체예에서, 도입된 디메틸실란(하위단계 216)은 디메틸실란을 가스 형태로 포함한다. 일 구체예에서, 기관은 약 1.0 p.s.i.a. 내지 약 100 p.s.i.a.의 압력 및 약 300° 내지 600°C의 온도에서 약 30 분 내지 약 24 시간 동안 디메틸실란 가스에 노출된다. 일 예시적 구체예에서, 기관(100)은 약 400° 내지 약 500°C의 온도에서 약 15 시간 동안 디메틸실란 가스에 노출된다. 디메틸실란 가스의 압력은 약 5 p.s.i.a. 내지 약 40 p.s.i.a일 수 있다.

[0038] 이후, 디메틸실란은 H, C, Si, 및 이들의 조합물을 포함하는 분자 분획으로 열분해되고, 성분들이 기관(100)으로 증착되고(하위단계 217), 이로써 디메틸실란의 분해로부터 형성되는 실리콘, 탄소 및 수소를 포함하는 물질에 의해 코팅(102)을 형성한다(하위단계 218). 디메틸실란 가스는 감압 하에서, 또는 분압 희석물(partial pressure dilutant)로서 질소, 헬륨 및/또는 아르곤과 같은 불활성 가스와 함께 도입될 수 있다. 이론에 결부되고자 하는 것은 아니지만, 디메틸실란은 열분해하여 카르보실릴 분획을 형성하고, 이것이 재결합하고 기관 표면에 결합하는 것으로 여겨진다. 형성되는 코팅은 기관 표면 상에 뿐만 아니라 챔버의 노출된 표면 상에 탄소, 실리콘 및 수소를 갖는 비정질 카르보실란을 포함하는 것으로 여겨진다. 증착된 물질은 또한 오제 전자 분광법 깊이 프로파일(도 2, 확산 영역(108))에 나타나 있는 바와 같이 기관(100)의 표면(105)으로 확산되고, 이에 따라 기관(100)에 대한 부착 방식을 지지한다. 이후, 챔버에서는 디메틸실란 및 휘발성의 증착되지 않은 카르보실릴 분획이 펴어징될 수 있다(하위단계 220). 보다 두꺼운 증착 층이 요망되는 경우, 증착 조건을 변경한다. 이는, 온도, 압력, 시간 또는 이들의 조합을 변경함으로써 달성된다. 또한, 단계(204)를 반복함으로써 다중 층이 적용될 수도 있다.

[0039] 층(102)(도 1 및 2와 관련하여 추가로 기술됨)이 형성되면, 추가의 단계가 수행될 수 있다. 일 구체예에서, 층(102)은 도 7과 관련하여 하기에서 추가로 기술되는 바와 같이 이후에 작용성화되어(단계 206), 작용성화된 층(110)을 형성한다. 일 구체예에서, 층(102)(예를 들어, 비정질 카르보실란)은 도 8과 관련하여 하기에서 추가로 기술되는 바와 같이 산화되어(단계 205), 산화된 층(802)(예를 들어, 비정질 카르보실란)을 형성한다. 일 구체예에서, 작용성화된 층(110)(예를 들어, 작용성화된 비정질 카르보실란)은 도 9와 관련하여 하기에서 추가로 기술되는 바와 같이 산화되어 작용성화된 후 산화된 층(804)(예를 들어, 작용성화된 비정질 카르복시실란)을

형성한다. 일 구체예에서, 산화된 층(802)은 작용성화된다.

[0040] 일 구체예에서, 방법(200)은 도 3과 관련하여 상기에서 간략하게 논의된 바와 같이, 기판(100)의 층(102)를 작용성화시켜(단계 206), 작용성화된 층(110)을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 도 7과 관련하면, 기판(100)의 층(102)(단계 206)은 원래의 카르보실란 증착(단계 204)으로부터 잔존하는 실리콘 하이드라이드 부분과 반응함으로써 수행될 수 있다. 기판 상의 카르보실란 증착(단계 204) 후, 시스템은 불활성 가스로 퍼어징되면서(이는 하위단계(220)의 퍼어징 또는 별개의 퍼어징 단계일 수 있음), 반응 챔버는 소정의 작용성화 온도로 설정될 수 있다(하위단계 232). 퍼어징은 기판 표면에 결합되지 않은 미반응된 디메틸실란 부분 및/또는 가스상 카르보실란 부분을 제거한다. 퍼어징 및 온도 설정 후(하위단계 232), 챔버는 소기된다(하위단계 234).

[0041] 다음으로, 결합제가 챔버내 소정의 온도 및 압력에서 챔버에 도입된다(하위단계 236). 일 구체예에서, 구동력으로서의 열로 인해, 결합제는 실리콘 하이드라이드 부분을 통해 카르보실릴 표면과 반응하고 결합한다. 결합제의 예는 에틸렌, 프로필렌, 및 치환된 불포화 유기 분자이다. 실리콘 하이드라이드의 나머지 부분은 가열(예를 들어, 약 400°C에서) 하에 $H_2C=CH-R$ 및/또는 $HC\equiv C-R$ 와 반응할 수 있다. R-기는 탄화수소, 치환된 탄화수소(예를 들어, 할로겐화된 탄화수소), 카르보닐, 카르복실, 에스테르, 아민, 아미드, 셀프산, 유기금속 착물 및/또는 에폭사이드에 의해 형성될 수 있다.

[0042] 일 구체예에서, 결합제 분자는 이후 기판에 결합된다(하위단계 240). 코팅은 R-기와의 탄소-실리콘 공유 결합을 포함할 수 있다. R-기는 표면의 특성을 조절하기 위해 개질될 수 있다. 예를 들어, R-기는 표면의 소수성을 조절하기 위해 개질될 수 있다. 표면의 소수성을 조절하기 위해, R-기는 플루오르화 탄화수소일 수 있다. 플루오르화 탄화수소는 소수성 및/또는 소유성(oleophobic) 표면을 형성할 수 있다. 추가로 또는 대안적으로, R-기는 촉매적 또는 살생물적(biocidal) 특성을 제공하는 유기금속 치환기를 포함할 수 있다. 이론에 의해 결부되고자 하는 것은 아니지만, 실리콘 하이드라이드 부분이 하이드로실릴화 메커니즘을 통해 불포화 탄화수소기와 열적으로 반응하여 코팅된 기판의 표면에 공유 결합할 수 있는 것으로 여겨진다. 반응 챔버 내 노출된 모든 표면 상에 형성된 코팅은 공유 결합된 R-기를 포함하며, 공유 결합된 R-기는 R-기 및 탄소, 실리콘 및 수소 부분을 포함한다.

[0043] 일 구체예에서, 방법(200)은 도 3과 관련하여 간략하게 기술된 바와 같이, 기판(100)의 층(102)을 산화시켜 산화된 층(802)을 형성하는 것을 추가로 포함한다. 다른 구체예에서, 작용성화된 층(110)은 산화된다. 층(102)은 반응성 산소 종을 소정의 산화 조건 하에서 층(102)에 제공할 수 있는 임의의 적합한 화학 종에 노출됨으로써 산화된다. 예를 들어, 화학 종은 물, 산소, 공기, 아산화질소(nitrous oxide), 오존, 페온사이드, 및 이들의 조합물일 수 있다. 일반적으로, 산화는 코팅(101)의 별크에 영향을 미치는 별크 반응이다. 산화는 챔버내 온도, 챔버내 노출 시간, 희석 가스의 유형 및/또는 양, 및/또는 그 밖의 적합한 공정 조건을 증가시키거나 감소시킴으로써 조절될 수 있다. 산화의 조절은 산화의 양 및/또는 깊이를 증가시키거나 감소시킬 수 있고, 이에 따라 표면의 내마모성 및/또는 경도를 증가시키거나 감소시킬 수 있다. 일 구체예에서, 층(102)이 물에 노출된다(예를 들어, 불활성 가스 하에 약 100 내지 200 p.s.i.a.의 압력에서 약 2시간 동안 약 450°C에서). 일 구체예에서, 작용성화된 층(110)은 물에 노출된다(예를 들어, 불활성 가스 하에 약 100 내지 200 p.s.i.a.의 압력에서 약 2시간 동안 약 450°C에서).

[0044] 산화는 조절된 산화에 의해 철 금속성 기판, 비철 금속성 기판, 및/또는 유리 기판 상의 카르보실란 및 작용성화된 카르보실란 기반 화학적 증기 증착 공정 물질의 경도 및/또는 내마모성을 개선시킨다. 일 구체예에서, 도 8과 관련하면, 층(102)은, 산화되어 산화된 층(802)으로서 카르복시실란의 비정질 층을 형성하는 카르보실란의 비정질 층이다. 일 구체예에서, 도 9와 관련하면, 작용성화된 층(110)은 산화되어 작용성화된 카르보실란의 비정질 표면을 형성하는 작용성화된 카르보실란의 비정질 층이고, 작용성화된 카르보실란의 비정질 표면은 산화되어 산화된 층(802)으로서 작용성화된 카르복시실란의 비정질 표면을 형성한다.

[0045] 일 구체예에서, 산화(단계 205)는 아산화질소(N_2O)로 수행된다. 특히, N_2O 는 카르보실란 코팅된 샘플을 지닌 용기 내에서 실질적으로 순수한 N_2O 의 압력에 의해 가열 하에(예를 들어, 약 450°C) 적용된다. 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 오버-산화(over-oxidize)하고, 오버-산화는 약 60°의 접촉각을 갖게 하고, N-H, Si-OH, 및/또는 C-OH 기의 양을 증가시키고, 비교적 약한 스크래치 내성을 갖게 한다.

[0046] 일 구체예에서, 산화(단계 205)는 오존으로 수행된다. 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 내마모성을 감소시키고, 화학물질 내성을 감소시키고, 스크래치 내성을 감소시키고, 경도를 감소시키고, 산 내성/내부식성을 증가시키는 것으로 여겨진다.

- [0047] 일 구체예에서, 산화된 층(802)은 산화제로서 물(단독)에 의해 형성된다(예를 들어, 약 100°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 약 300°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 또는 약 450°C의 온도에서). 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 Si 웨이퍼 상에 약 86.6°의 접촉각을 지니게 하고, 마찰을 저하시키고(공기 및 물의 산화제를 사용하는 것과 비교하여), 내마모성을 감소시키고(예를 들어, 공기 및 물의 산화제를 사용하는 것과 비교하여), Si-O-Si 기를 형성한다.
- [0048] 또 다른 구체예에서, 산화된 층(802)은 공기 및 물을 포함하는 산화제에 의해 형성된다(예를 들어, 약 100°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 약 300°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 또는 약 450°C의 온도에서). 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 오버-산화하고, C-H 기의 양을 감소시키고(예를 들어, 산화제로서 물을 단독으로 사용하는 것과 비교하여), Si-C 기의 양을 감소시키고(예를 들어, 산화제로서 물을 단독으로 사용하는 것과 비교하여), Si-OH/C-OH 기의 양을 증가시킨다(예를 들어, 산화제로서 물을 단독으로 사용하는 것과 비교하여).
- [0049] 또 다른 구체예에서, 산화된 층(802)은 공기(단독)에 의해 형성된다(예를 들어, 약 100°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 약 300°C 내지 약 600°C의 온도 범위 내에서, 또는 약 450°C의 온도에서). 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 오버-산화하고, 마찰을 저하시키고, 내마모성을 증가시키고(예를 들어, 산화제로서 물을 사용하는 것과 비교하여), Si-O-Si 및 Si-OH 기를 형성시킨다.
- [0050] 일 구체예에서, 층(102)은 소정의 접촉각을 가지며(예를 들어, 약 98.3° 전진), 작용성화된 층(110)은 보다 높은 접촉각을 갖는다(예를 들어, 약 100° 전진). 일 구체예에서, 층(102)은 소정의 접촉각을 가지며(예를 들어, 약 95.6° 전진), 이후 작용성화된 산화된 층(804)은 보다 낮은 접촉각을 갖는다(예를 들어, 약 65.9° 후퇴). 이러한 구체예에서, 산화(단계 205)는 Si-O-Si 기를 형성시키고, Si-H 기의 양을 감소시킨다(예를 들어, 작용성화된 층(110)과 비교하여).
- [0051] 일 구체예에서, 층(802)은 층(102)에 대한 보다 높은 마찰 계수(예를 들어, 약 0.97)에 비해 보다 낮은 마찰 계수(예를 들어, 약 0.84)를 갖는다. 유사하게, 일 구체예에서, 산화된 층(802)은 층(102)에 대한 보다 높은 마모율(예를 들어, $4.73 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)에 비해 보다 낮은 마모율(예를 들어, 약 $6.75 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)을 갖는다.
- [0052] 도 11은 물 산화된 층(802)이 예시적인 구체예에 따른 기판(100)(예를 들어, 스테인레스 스틸)으로 확산됨을 도시한 것이다. 구체적으로, 도 11은 오제 전자 분광법에 의한 기판(100), 코팅(101) 및 물품(103) 내 물 산화된 층(802)의 조성을 나타낸다. 도시된 바와 같이, 산화는 Si-H 부분이 산화가 일어나고 제거되어 Si-O-Si 결합을 생성시키는 것 뿐만 아니라 일부 Si-C 및/또는 유리 탄소 종도 제거되는 것이 예시된다. 일 구체예에서, 산화된 층(802)은 약 1600 옹스트롱으로 연장되며, C 및 Si의 감소된 농도에 근거하여 확인가능한 약 250 옹스트롱인 확산 영역(108)을 포함한다. 물 산화된 층의 범위는 약 0.1 마이크로미터 내지 약 3.0 마이크로미터일 수 있다. 확산 영역(108)은 약 5 나노미터 내지 500 나노미터일 수 있다. 물 산화된 층(802)의 조성비는 기판(100) 상의 선재(preeexisting) 옥사이드 층으로 인해 산소가 증가한 약 1.0:1.22:0.91 (C:Si:O)이다.
- [0053] 실시예 1
- [0054] 제 1 실시예는 450°C에서 2시간 동안 8 p.s.i.a. 가스에서 디메틸실란을 기판(100)에 도입하여 층(102)을 형성하는 것을 포함한다. 제 1 실시예에서, 층(102)은 미러-폴리싱된(mirror-polished)(316) 스테인레스 스틸 쿠폰(약간 황색화됨) 상에서 거의 검출불가능하였다(즉, 육안으로 분별하기가 매우 어려움). 측정은 증착 처리하기 전 대략 60°의 물 접촉 각 데이터를 나타내었다. 디메틸실란으로의 증착 처리 후, 접촉 각은 대략 102°로 증가하였다. 층(102)을 볼 수는 없었지만, 데이터는 표면(105)의 층(102) 상에 상당한 밀도의 카르보실릴 물질을 지닌 매우 얇은 증착을 나타내었다. 층(102)의 두께는 이용가능한 분광학 기술이 코팅을 검출하기에 충분한 감도를 갖지 않았기 때문에 대략 100 옹스트롱인 것으로 추정되었다.
- [0055] 실시예 2
- [0056] 제 2 실시예는 450°C에서 15시간 동안 8 p.s.i.a. 가스에서 디메틸실란을 기판(100)에 도입하여 층(102)을 형성하는 것을 포함한다. 제 2 실시예에서, 층(102)은 볼 수 있는 발광성 무지개 색 배열을 가졌다. 측정은 미러-피니싱된(mirror-finished)(316) 스테인레스 스틸 표면 및 폴리싱된 실리콘 웨이퍼 표면에 대해 대략 100°의 평균 탈이온수 접촉각 데이터를 나타내었다. FT-IR은 2950 cm^{-1} 에서의 판독에 근거한 C-H의 존재, 792 cm^{-1} 에서의 판독에 근거한 Si-C의 존재, 및 2102 cm^{-1} 에서의 판독에 근거한 Si-H의 존재를 나타내었다. 층(102)의 두께는 분광기에 의해 약 800 옹스트롱인 것으로 측정되었다. 또한, 오제 전자 분광법을 이용한 추가의 측정을 수행하였

다. 측정은 층(102) 상의 Si 및 C 원자의 증가된 농도를 나타내었다. 측정은 추가로 Fe, Cr, 및 Ni 원자의 농도 증가에 의해 도시된 바와 같이 확산 영역(108)에 도달하면 Si 및 C 원자의 농도가 감소함을 나타내었다. 측정은 확산 영역(108)을 지나친 지점에 이르면 0으로 점근적(asymptotic)이 되는 Si 및 C 원자의 농도를 나타내었다. 측정은, 또한 확산 영역(108)이 상승한 O 원자의 농도(증착 전 기판(100)의 표면(105) 상의 표면 옥사이드의 결과로)에 근거하여 확인될 수 있음을 보여주었다.

[0057] 실시예 3

제 3 실시예는 450°C에서 15시간 동안 8 p.s.i.a. 가스에서 디메틸실란을 기판(100)에 도입하여 층(102)을 형성하고, 이후, 기판(100)의 층(102)을 불활성 가스 중에서 450°C에서 2시간 동안 약 100 내지 200 p.s.i.a. 가스에서 물로 산화시켜 산화된 층(802)을 형성하는 것을 포함한다. FT-IR 데이터는 표면 개질 화학에 대해 어떠한 작용성 부분(Si-OH 또는 Si-H)에 대한 유의한 존재를 밝혀내지 못하였다. 형성된 카르복시실란 물질은 원래의 카르보실란에 비해 경도 및 내마모성이 개선된 것으로 나타났다. 산화된 층(802)은 86.6°의 Si 웨이퍼에 대한 접촉각 및 Si-O-Si 기의 존재가 증가하였다.

[0059] 실시예 4

제 4 실시예는 450°C에서 15시간 동안 8 p.s.i.a. 가스에서 디메틸실란을 기판(100)에 도입하여 층(102)을 형성하고, 이후, 기판(100)의 층(102)을 300°C에서 2시간 동안 약 100 내지 200 p.s.i.a. 가스에서 산화제 혼합물로 산화시켜 산화된 층(805)을 형성하는 것을 포함한다. 산화제 혼합물은 공기 및 물을 포함하였다. FT-IR 데이터에 따르면, 산화된 층(805)은 C-H 기가 감소하였고(실시예 3과 비교하여), Si-C 기가 감소하였고(실시예 3과 비교하여), Si-OH 기가 증가하였다(실시예 3과 비교하여).

[0061] 실시예 5

제 5 실시예는 450°C에서 15시간 동안 8 p.s.i.a. 가스에서 디메틸실란을 기판(100)에 도입하여 층(102)을 형성하고, 이후, 기판(100)의 층(102)을 300°C에서 2시간 동안 약 100 내지 200 p.s.i.a. 가스에서 공기로 산화시켜 산화된 층(805)을 형성하는 것을 포함한다. 제 5 실시예는 FT-IR 데이터(브로드(broad): 3414cm⁻¹)에서 관찰된 유의한 Si-OH 신축(stretch)을 갖는 산화된 카르보실란 물질을 생성하였다. 접촉 각은 탈이온수에 대해 50.9°인 것으로 측정되었다. 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)은 저주파수 Z_{lf} = 약 7.27 kohm에서 임피던스를 나타내었다. 물질의 내마모성을 표준 100 Cr6 볼(ball)을 통해 0.5 N의 힘 및 3.00 cm/s의 썬클러 선형 속도(circular linear speed)가 적용되는 트리보미터(Tribometer)(CSM Instruments S/N 18-343)로 분석하였으며, 이에 따라 4.141e⁻⁰³ 마모율(mm³/N m)이 나타났다. 산화된 층(805)은 마찰이 보다 낮았으며(실시예 3과 비교하여), 내마모성이 보다 높았으며(실시예 3과 비교하여), Si-O-Si 기가 존재하였다.

[0063] 실시예 6

제 6 실시예는 실시예 2에서 형성된 층(102)을 에틸렌으로 작용성화시켜 작용성화된 층(110)을 형성하는 것을 포함한다. 작용성화된 층(110)은 98.3° 전진 및 85.1° 후퇴의 물 접촉각을 가졌다. 도 10에 도시된 바와 같이, FT-IR 데이터는 Si-O-Si 기의 부족(1027 cm⁻¹에서의 신축에 근거하여) 및 Si-H 기의 감소된 양(2091 cm⁻¹에서의 신축에 근거하여)에 근거하여 산화가 거의 일어나지 않았음을 나타내었다.

[0065] 실시예 7

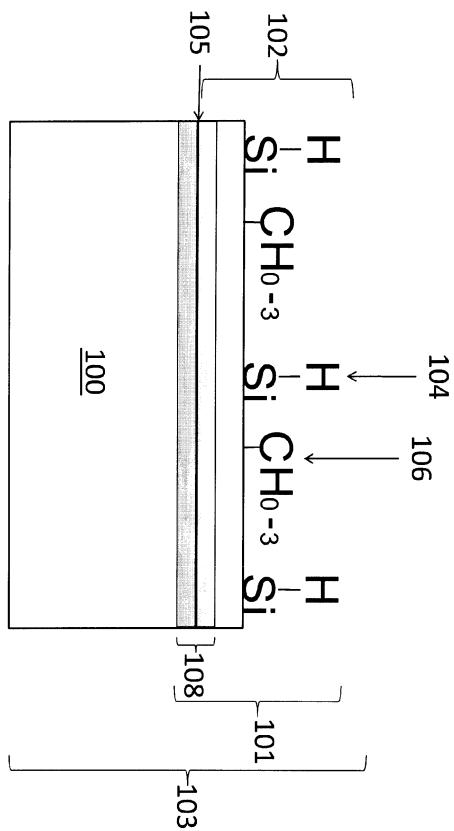
제 7 실시예는 실시예 2에서 형성된 층(102)을 에틸렌으로 작용성화시켜 작용성화된 층(110)을 형성하는 것을 포함한다. 이후, 작용성화된 층(110)을 챔버에 첨가되는 5m1의 탈이온수(DI)로 산화시켰다. 챔버를 여러 질소 플러시 및 약한 진공에 노출시켜서 밀폐된 용기로부터 공기를 제거하였다. 챔버 내 온도를 약 2시간 동안 450°C에서 유지시킨 후, 실온으로 되돌렸다. 작용성화된 층(110)의 산화는, 작용성화된 후 산화된 층(804)을 형성하였다. 이후, 작용성화된 후 산화된 층(804)은 95.6° 전진 및 65.9° 후퇴의 물 접촉각 데이터를 가졌다. 도 10에 도시된 바와 같이, FT-IR 데이터는 실시예 6에서 형성된 작용성화된 층(110)과 비교하여 Si-O-Si 기의 양이 증가하고(1027 cm⁻¹에서의 신축에 근거하여), Si-H 기의 양이 감소한(2091 cm⁻¹에서의 신축에 근거하여), 산화를 나타내었다.

본 발명의 특정 특징들 및 구체예들 만을 나타내고 기재하였지만, 당업자들에게는 특허청구범위에서 언급된 요지의 신규한 교시 및 이점으로부터 물질적으로 벗어나지 않고, 다수의 변형 및 변경(예를 들어, 여러 엘리먼트

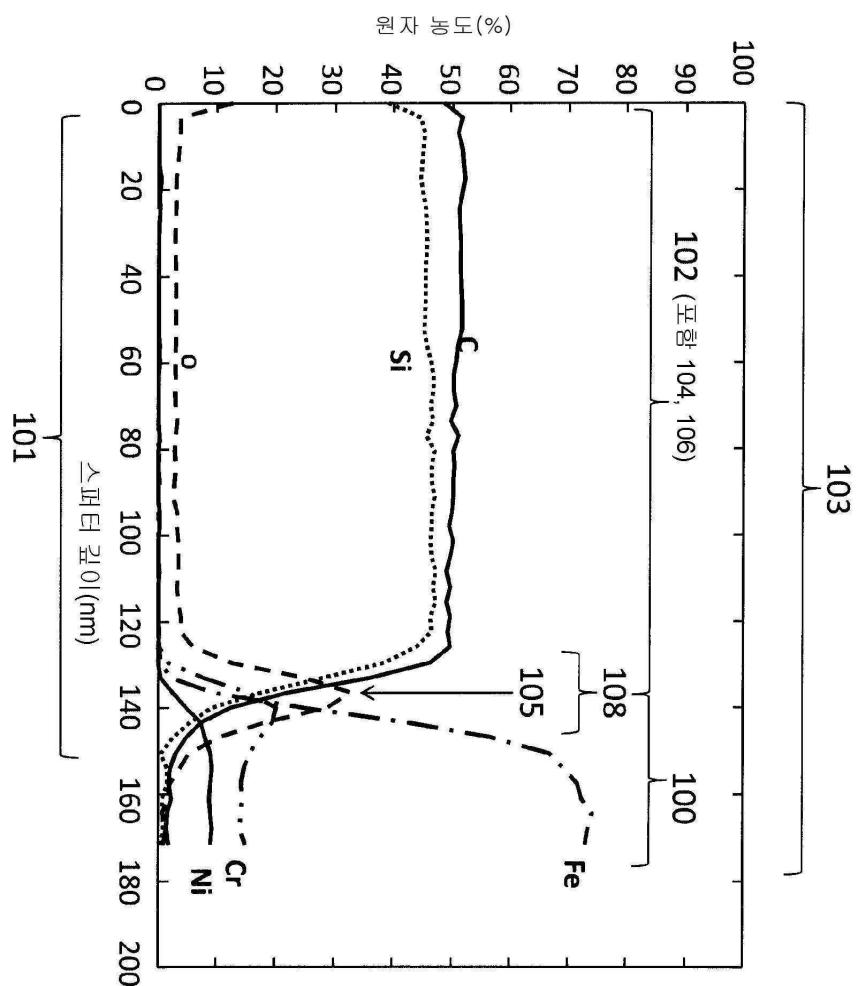
의 크기, 치수, 구조, 형태 및 비율, 파라미터 값(예를 들어, 온도, 압력 등), 설치 배열, 물질 용도, 색상, 배향 등에서의 변경)이 이루어질 수 있다. 어떠한 공정 또는 방법 단계의 순서 또는 순차는 대안적인 구체예에 따라 달라지거나 순차를 다시 정할 수 있다. 그러므로, 첨부되는 특허청구범위는 본 발명의 전정한 사상 내에 있는 그러한 모든 변형 및 변경을 포함하고자 하는 것으로 이해해야 한다. 또한, 예시적인 구체예의 간결한 기재를 제공하고자, 실제 실시된 모든 특징들이 기술된 것은 아니다(즉, 본 발명의 실시하는 현재 고려되는 최상의 방식과 관련되지 않은 것들 또는 청구된 발명을 가능하게 하는 것과 관련되지 않은 것들). 임의의 공학 또는 설계 프로젝트에서와 같이 그러한 임의의 실제 실행의 전개 시에, 다수의 실시 특이적인 결정들이 이루어질 수 있음을 인지해야 한다. 이러한 개발 노력은 복잡하고 시간 소비적인 것이지만, 그럼에도 불구하고, 그러한 노력은 본 발명의 이익을 갖는 당업자들에게는 과도한 실험이 필요하지 않은 설계, 제작 및 제조의 통상적인 일일 것이다.

도면

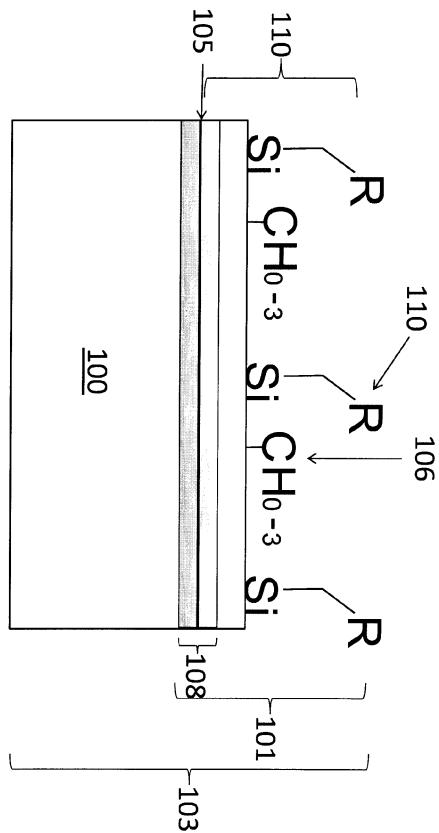
도면1



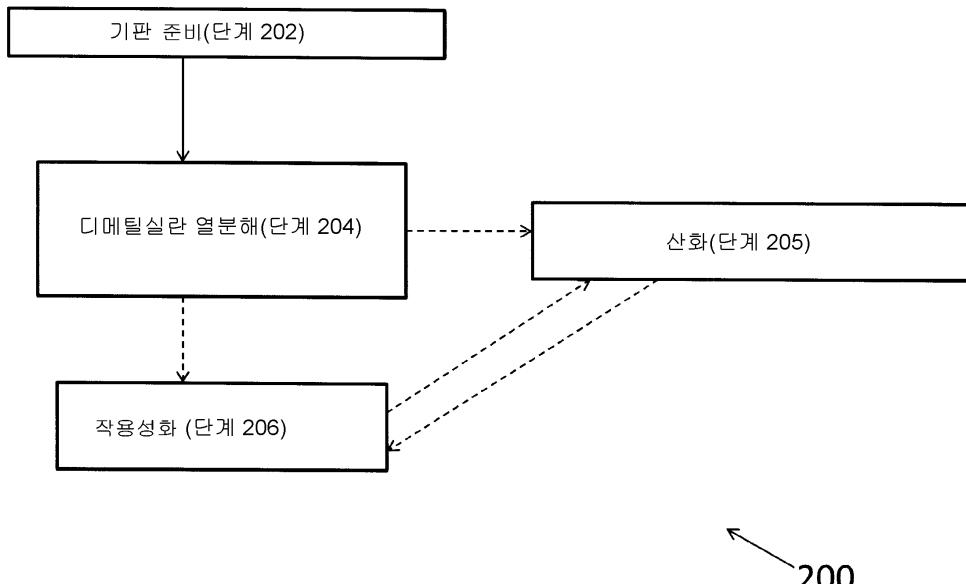
도면2



도면3



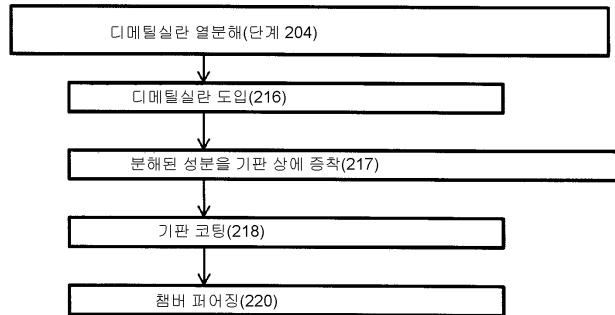
도면4



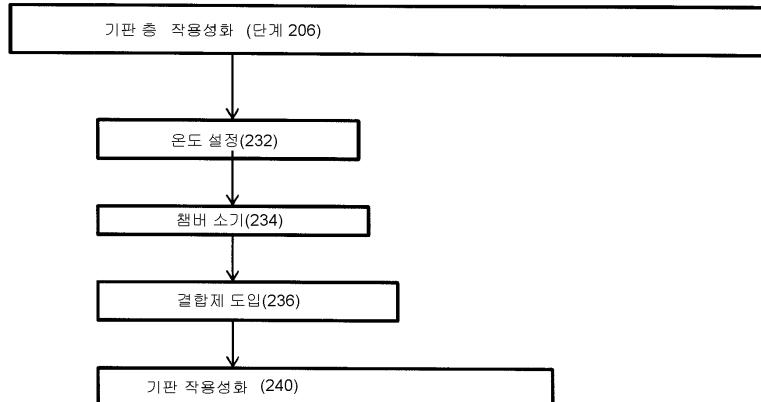
도면5



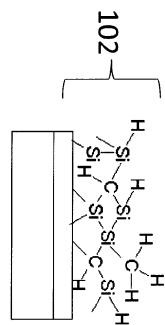
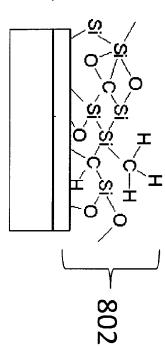
도면6



도면7

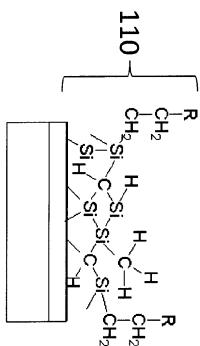
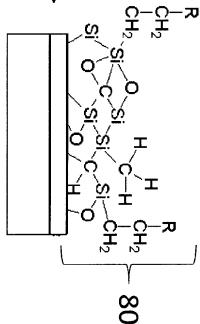


도면8

 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O 산화}}$ 

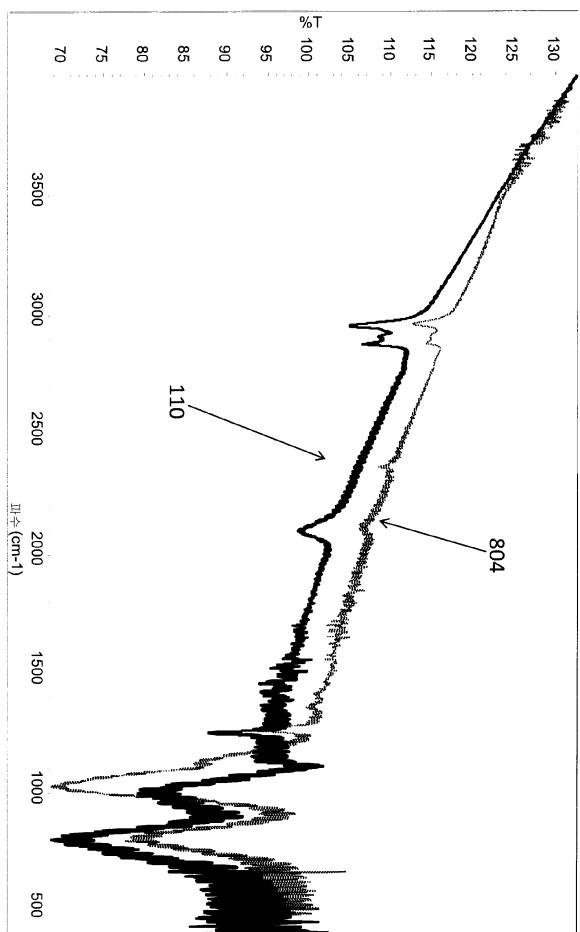
802

도면9

 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O 산화}}$ 

804

도면10



도면11

