



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0041223

(51)^{2020.01} C23C 28/00; E03C 1/04; C07F 9/38

(13) B

(21) 1-2021-01532

(22) 27/09/2019

(86) PCT/JP2019/038371 27/09/2019

(87) WO2020/067510 02/04/2020

(30) 2018-181763 27/09/2018 JP; 2019-066032 29/03/2019 JP

(45) 25/09/2024 438

(43) 26/07/2021 400

(73) TOTO LTD. (JP)

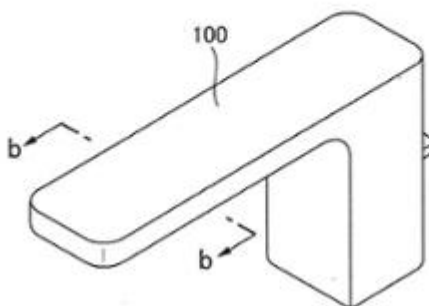
1-1, Nakashima 2-chome, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 8028601, Japan

(72) UKIGAI Saori (JP); HIJIKATA Ryojiro (JP); KOGA Ryo (JP).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHỤ KIỆN VÒI NƯỚC

(57) Sáng chế đề cập đến phụ kiện vòi nước có chức năng chống bắn mà không gây ra sự ăn mòn cục bộ. Phụ kiện vòi nước theo sáng chế bao gồm vật liệu nền kim loại và lớp mạ được tạo ra riêng phần trên bề mặt của vật liệu nền kim loại. Vật liệu nền kim loại chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, kẽm, và thiếc. Lớp mạ chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm crom và niken. Lớp hữu cơ còn được tạo ra trên lớp mạ, với lớp thụ động có trên bề mặt của lớp mạ nằm xen giữa chúng. Lớp hữu cơ được liên kết với lớp thụ động thông qua sự liên kết của thành phần kim loại (M), mà tạo ra lớp thụ động, và nguyên tử photpho (P) trong ít nhất một nhóm (X) được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm photphonat, nhóm photphat, và nhóm photphinat, với nguyên tử oxy (O) nằm xen giữa chúng (liên kết M-O-P). Nhóm X được liên kết với nhóm R (trong đó R là nhóm hydrocacbon, hoặc nhóm bao gồm nguyên tử không có cacbon ở một hoặc hai vị trí trong nhóm hydrocacbon). Nồng độ nguyên tử photpho trong phần của bề mặt của vật liệu nền kim loại, mà lớp mạ không được tạo ra trên đó, thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho trong lớp hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phụ kiện vòi nước chứa vật liệu nền kim loại.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Phụ kiện vòi nước được dùng trong môi trường nơi có nước. Do đó, nước có xu hướng bám vào bề mặt của phụ kiện vòi nước. Đã biết rằng khi nước bám vào bề mặt khô đi, các cặn chứa silic oxit và canxi, là các thành phần chứa trong nước máy, được tạo ra trên bề mặt của phụ kiện vòi nước. Ngoài ra, cũng đã biết rằng, các vết bẩn như các protein, bã nhờn, nấm mốc, vi sinh vật, và xà phòng bám vào bề mặt của phụ kiện vòi nước.

Vì khó ngăn không cho các vết bẩn này bám vào bề mặt của phụ kiện vòi nước, thường loại bỏ các vết bẩn trên bề mặt bằng cách làm sạch để khôi phục lại trạng thái ban đầu. Cụ thể là, các vết bẩn này được loại bỏ bằng cách cọ xát bề mặt của phụ kiện vòi nước bằng vải hoặc miếng bọt biển nhờ dùng chất tẩy rửa hoặc nước máy. Do đó, các phụ kiện vòi nước cần phải dễ loại bỏ các vết bẩn, tức là, tính năng loại bỏ.

Ngoài ra, phụ kiện vòi nước cũng cần có mức thiết kế cao. Cụ thể là, tốt hơn là vật liệu kim loại được dùng trên bề mặt của phụ kiện vòi nước có hình dạng bên ngoài đẹp. Do đó, cần đạt được tính năng loại bỏ mà không làm hỏng thiết kế của vật liệu kim loại.

Liên quan đến vấn đề này, kỹ thuật loại bỏ các cặn nhờ dùng lớp chống bẩn không thấm nước là đã biết. Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2000-265526 bộc lộ rằng việc cố định các vết bẩn cặn axit silicic được ngăn chặn bằng cách tạo ra lớp chống bẩn, mà chặn các nhóm hydroxin trên bề mặt đồ gốm. Tài liệu này bộc lộ rằng, lớp chống bẩn này là lớp chống bẩn được phủ và sấy khô bằng hỗn hợp của các nhóm hydroxin trên bề mặt đồ gốm, hợp chất silic hữu cơ chứa nhóm alkyl florua, hợp chất metylpolysiloxan chứa nhóm thủy phân được, và hợp chất polysiloxan hữu cơ.

Ngoài ra, công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số

2004-217950 bộc lộ rằng tính năng loại bỏ cặn thu được bằng cách xử lý bề mặt mạ của vòi nước hoặc tương tự bằng chất xử lý bề mặt dùng cho màng mạ chứa hợp chất chứa nguyên tử flo chứa nhóm chứa flo và nhóm có khả năng tạo phức.

Danh mục các tài liệu được viện dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2000-265526

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2004-217950

Mặt ngoài của phụ kiện vòi nước được phủ kim loại, mà có thể tạo ra màng thụ động, như lớp mạ crom, nhưng mặt trong của nó có kim loại bị ăn mòn khi tiếp xúc như đồng thau hoặc kẽm trong cấu trúc. Khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên chúng, vì khả năng chống ăn mòn được đảm bảo bởi lớp thụ động trên mặt ngoài, khả năng chống ăn mòn không thay đổi do lớp hợp chất hữu cơ, và có thể chỉ cần đạt được đặc tính chống bẩn. Mặt khác, khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên mặt trong, nó được coi là khả năng chống ăn mòn được nâng cao bởi chức năng chắn của lớp hợp chất hữu cơ.

Tuy nhiên, đã phát hiện ra rằng, khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên vật liệu nền kim loại, mà lớp thụ động không được tạo ra trên đó, nó gây ra "sự ăn mòn cục bộ", mà trong đó sự ăn mòn đối với phần khuyết tật của lớp hợp chất hữu cơ được thúc đẩy. Sự ăn mòn cục bộ có thể gây ra các vấn đề như giảm độ bền của cấu trúc và rò rỉ nước do các khe hở trong các phần có ren, dẫn đến làm mất chức năng cơ bản của phụ kiện vòi nước.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phụ kiện vòi nước, mà đạt được chức năng chống bẩn mà không gây ra sự ăn mòn cục bộ.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chỉ chức năng chống bẩn có thể đạt được mà không gây ra sự ăn mòn cục bộ trong trường hợp phủ phụ kiện vòi nước bằng lớp hợp chất hữu cơ nếu lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp thụ động, nhưng lớp hợp chất hữu cơ không được tạo ra trên bề mặt kim loại, mà lớp thụ động

không được tạo ra trên đó. Các tác giả sáng chế đã hoàn thành sáng chế dựa trên các phát hiện này. Cụ thể là, sáng chế đề xuất phụ kiện vòi nước, phụ kiện vòi nước này bao gồm:

vật liệu nền kim loại; và

lớp mạ được tạo ra riêng phần trên bề mặt của vật liệu nền kim loại, trong đó vật liệu nền kim loại chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, kẽm, và thiếc,

lớp mạ chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm crom và niken,

lớp hợp chất hữu cơ còn được tạo ra trên lớp mạ thông qua lớp thụ động có trên bề mặt của lớp mạ,

lớp hợp chất hữu cơ liên kết với lớp thụ động bằng cách liên kết thành phần kim loại (M) tạo ra lớp thụ động thông qua nguyên tử oxy (O) với nguyên tử photpho (P) của ít nhất một nhóm (X) được chọn từ nhóm axit photphonic, nhóm axit photphoric, và nhóm axit photphinic (liên kết M-O-P), và nhóm X được liên kết với nhóm R, trong đó R là nhóm hydrocacbon hoặc nhóm có nguyên tử không có cacbon ở một hoặc hai vị trí trong nhóm hydrocacbon, và

nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ.

Các hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, phụ kiện vòi nước có thể có chức năng chống bẩn mà không gây ra sự ăn mòn cục bộ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1A là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện ví dụ về hình dạng bên ngoài của phụ kiện vòi nước theo phương án ưu tiên của sáng chế.

Fig.1B là hình vẽ mặt cắt ngang dạng sơ đồ của phụ kiện vòi nước theo đường b-b được thể hiện trên Fig.1A.

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện kết cấu của phụ kiện vòi nước theo phương án của sáng chế.

Fig.3 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện kết cấu của phụ kiện vòi nước thông thường.

Fig.4 là hình vẽ dạng sơ đồ của phụ kiện vòi nước thông thường khi xảy ra sự ăn mòn cục bộ.

Fig.5 thể hiện phổ C1s thu được bằng cách phân tích XPS đối với mẫu 3.

Fig.6 thể hiện phổ P2p thu được bằng cách phân tích XPS đối với mẫu 3.

Fig.7 thể hiện biên dạng chiều sâu của nồng độ nguyên tử cacbon thu được bằng cách phân tích XPS đối với mẫu 3 nhờ dùng phản xạ bằng chùm ion acgon.

Fig.8 thể hiện biên dạng chiều sâu của nồng độ nguyên tử cacbon thu được bằng cách phân tích XPS nhờ dùng chùm ion nhóm khí acgon (Ar-GCIB) đối với mẫu 3.

Fig.9A là ảnh hình dạng bên ngoài của mẫu 12 sau khi đánh giá độ ăn mòn.

Fig.9B là ảnh hình dạng bên ngoài của mẫu 11 sau khi đánh giá độ ăn mòn.

Fig.9C là ảnh hình dạng bên ngoài của mẫu 10 sau khi đánh giá độ ăn mòn.

Fig.9D là ảnh hình dạng bên ngoài của mẫu 3 sau khi đánh giá độ ăn mòn.

Fig.10 thể hiện phổ khối lượng ((a) dương, (b) âm) thu được bằng cách phân tích Q-TOF-MS/MS đối với mẫu 3.

Fig.11 thể hiện phổ khối lượng ion thứ cấp (âm) thu được bằng cách phân tích TOF-SIMS đối với mẫu 3.

Fig.12 thể hiện phổ Raman ((a) 180 đến 4000 cm^{-1} , (b) 280 đến 1190 cm^{-1}) thu được bằng cách phân tích SERS Raman đối với mẫu 3.

Mô tả chi tiết sáng chế

Fig.1A là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện ví dụ về hình dạng bên ngoài của phụ kiện vòi nước theo sáng chế, và Fig.1B là hình vẽ mặt cắt ngang dạng sơ đồ của phụ kiện vòi nước theo đường b-b được thể hiện trên Fig.1A. Theo sáng chế, phụ kiện vòi nước 100 là thiết bị được nối với ống cấp nước để cấp nước, và có đường dẫn nước bên trong 300 để dẫn nước qua đó và bề mặt ngoài thường nhìn thấy được bởi người dùng. Phụ kiện vòi nước 100 bao gồm vòi phun có đầu ra nước, tay cầm thao tác, chân lắp, ống cấp nước, bệ đỡ, và tương tự. Phụ kiện vòi nước 100 có lớp mạ 70 trên bề mặt ngoài của nó, và lớp mạ không được tạo ra một cách rõ ràng trên bề mặt

trong (bao gồm cả đường dẫn nước), mà không thường nhìn thấy được bởi người dùng. Do đó, bề mặt của bề mặt trong có phần nơi mà vật liệu nền kim loại 71 bị lộ ra. Như được thể hiện trên Fig.2, phụ kiện vòi nước 100 theo sáng chế có vật liệu nền kim loại 71 và lớp mạ 70 được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền kim loại, và có lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ thông qua lớp thụ động 70a. Hướng từ vật liệu nền kim loại 71 về phía lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ được xác định là hướng Z. Vật liệu nền kim loại 71, lớp mạ 70, và lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ được bố trí theo thứ tự này theo hướng Z. Lưu ý rằng, theo sáng chế, "trên" trong "lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ" có nghĩa là trạng thái mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ không tiếp xúc trực tiếp với lớp mạ. "Trạng thái mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ không tiếp xúc trực tiếp với lớp mạ" là trạng thái mà trong đó lớp thụ động có trên bề mặt của lớp mạ, và lớp hợp chất hữu cơ được bố trí trên bề mặt của lớp thụ động.

Vì phụ kiện vòi nước có hình dạng ba chiều phức tạp, tốt hơn là việc phun hoặc ngâm được dùng để tạo ra trong công nghiệp lớp hợp chất hữu cơ. Khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra bằng phương pháp sản xuất như vậy, lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ cũng được tạo ra trong phần không có lớp mạ 70, như được thể hiện trên Fig.3. Có các phần không có lớp mạ trên mặt trong của phụ kiện vòi nước, và chúng thường là các phần, mà tiếp xúc với nước trong thời gian dài, như đường dẫn nước. Trong trường hợp tạo ra trong công nghiệp lớp hợp chất hữu cơ, khó loại bỏ hoàn toàn các chất bẩn như bụi bám vào vật liệu nền trước khi tạo ra. Do đó, lớp hợp chất hữu cơ có phần khuyết tật từ vài µm đến vài trăm µm. Ngay cả khi có phần khuyết tật như vậy, chức năng chống bẩn của lớp hợp chất hữu cơ không bị suy giảm. Tuy nhiên, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trong phần không có lớp mạ, sự ăn mòn đối với vật liệu nền kim loại được thúc đẩy trong phần khuyết tật.

Xem xét trường hợp trong đó lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền kim loại 71, mà lớp thụ động không được tạo ra trên đó. Khi lớp hợp chất hữu cơ tiếp xúc với nước, các ion kim loại rửa giải trên phần khuyết tật của lớp hợp chất hữu cơ, và phản ứng điện hóa được bắt đầu. Khi phản ứng tiến triển, nồng độ của các chất điện phân tăng cục bộ trên phần khuyết tật của lớp hợp chất

hữu cơ. Có thể hiểu được rằng, kết quả là, phản ứng được thúc đẩy hơn nữa, và sự ăn mòn tiến triển trong thời gian ngắn, đẩy nhanh sự xuất hiện "sự ăn mòn cục bộ" 200, mà trong đó sự ăn mòn đối với phần khuyết tật của lớp hợp chất hữu cơ được thúc đẩy, như được thể hiện trên Fig.4.

Mặt khác, khi lớp hợp chất hữu cơ không được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền kim loại 71, mà lớp thụ động không được tạo ra trên đó, có thể hiểu được rằng phản ứng điện hóa tiến triển chậm và không nhìn thấy được sự ăn mòn xảy ra vì thế nồng độ chất điện phân cục bộ không tăng.

Hơn nữa, liên quan đến lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ, lớp thụ động được tạo ra trên bề mặt của lớp mạ, và do vậy không thể xảy ra việc rửa giải các ion kim loại trong phần khuyết tật. Do đó, giả sử rằng "sự ăn mòn cục bộ" 200 không xảy ra vì phản ứng điện hóa trong phần khuyết tật của lớp hợp chất hữu cơ được ngăn chặn.

Cụ thể là, khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền kim loại được tạo ra có nồng độ nguyên tử photpho nhỏ hơn đáng kể so với lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên bề mặt của lớp mạ, phụ kiện vòi nước theo sáng chế có thể có có chức năng chống bẩn mà không gây ra sự ăn mòn cục bộ.

Vật liệu nền kim loại 71 được tạo ra từ kim loại có đặc tính không tạo ra màng thụ động trên bề mặt của nó. Cụ thể là, vật liệu nền kim loại chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, kẽm, và thiếc. Vật liệu nền kim loại có thể là kim loại được tạo ra từ các thành phần kim loại này, hoặc có thể là hợp kim chứa các thành phần kim loại này. Đối với vật liệu nền kim loại của phụ kiện vòi nước, tốt hơn là các hợp kim đồng như đồng thau và đồng đỏ, và các hợp kim kẽm được dùng. Theo sáng chế, phương pháp sản xuất vật liệu nền kim loại không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là nó được tạo ra bằng cách đúc hoặc rèn, và điều chỉnh hình dạng bằng cách cắt, đánh bóng, hoặc tương tự.

Lớp mạ 70 có thể có một lớp hoặc nhiều lớp, nhưng lớp trên phía bề mặt được tạo ra từ kim loại có đặc tính tạo ra màng thụ động. Các kim loại ưu tiên là crom và niken, và crom được ưu tiên hơn. Phụ kiện vòi nước thông thường có cấu trúc hai lớp mà trong đó lớp mạ crom được tạo ra trên phía bề mặt và lớp mạ hợp kim niken được tạo ra trên phía vật liệu nền. Phương pháp tạo ra lớp mạ không bị giới hạn cụ

thể, nhưng tốt hơn là nó được tạo ra bằng phương pháp mạ ướt.

Lớp thụ động 70a chứa các nguyên tử oxy và các nguyên tử kim loại, và tốt hơn là chứa các nguyên tử oxy và các nguyên tử kim loại cùng loại với thành phần kim loại tạo ra lớp mạ.

Theo sáng chế, lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ là lớp được tạo ra bằng cách dùng R-X được mô tả dưới đây, và tốt hơn là lớp đơn, và tốt hơn nữa là lớp đơn tự lắp ráp (SAM - Self-Assembled Monolayer). Vì lớp đơn tự lắp ráp là lớp mà trong đó các phân tử được lắp ráp dày đặc, hầu hết các nhóm hydroxin có trên bề mặt, mà lớp được tạo ra trên đó, có thể được chắn. Phân tử, mà có thể tự lắp ráp, có cấu trúc của chất có hoạt tính bề mặt, và có nhóm chức năng (nhóm đầu) có ái lực cao với lớp thụ động và một nửa có ái lực thấp với lớp thụ động. Các phân tử của chất có hoạt tính bề mặt có nhóm axit photphonic, nhóm axit photphoric, và nhóm axit photphinic làm các nhóm đầu có khả năng tạo ra SAM trên oxit kim loại. Độ dày của SAM tương đương với chiều dài của một phân tử cấu thành. Ở đây, “độ dày” dùng để chỉ chiều dài của SAM theo hướng Z, và không nhất thiết có nghĩa là chiều dài của chính R-X. Độ dày của SAM khoảng 10nm hoặc ít hơn, tốt hơn là khoảng 5nm hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là khoảng 3nm hoặc ít hơn. Ngoài ra, độ dày của SAM khoảng 0,5nm hoặc nhiều hơn, và tốt hơn là khoảng 1nm hoặc nhiều hơn. Trong trường hợp dùng các phân tử cấu thành sao cho độ dày của SAM nằm trong khoảng như vậy, có thể phủ có hiệu quả lớp mạ, và thu được phụ kiện vòi nước có tính năng loại bỏ cặn tuyệt vời.

Theo sáng chế, SAM là tập hợp của các phân tử được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền trong quá trình các phân tử hữu cơ hút bám vào bề mặt của chất rắn, và sự tương tác giữa các phân tử làm cho các phân tử tạo ra tập hợp thành tập hợp dày đặc. Theo sáng chế, SAM chứa các nhóm hydrocacbon. Kết quả là, sự tương tác kỵ nước hoạt động giữa các phân tử và cho phép các phân tử lắp ráp dày đặc, khiến cho có thể thu được phụ kiện vòi nước có tính năng loại bỏ cặn tuyệt vời.

Theo sáng chế, SAM là lớp được tạo ra bằng cách dùng hợp chất được biểu thị bằng công thức chung R-X (R là nhóm hydrocacbon hoặc nhóm có nguyên tử không có cacbon ở một hoặc hai vị trí trong nhóm hydrocacbon, và X được chọn ít nhất một nhóm từ nhóm axit photphonic, nhóm axit photphoric, và nhóm axit

photphonic).

Theo sáng chế, lớp 10 bằng hợp chất hữu cơ là lớp được tạo ra bằng cách dùng R-X. R là nhóm hydrocacbon được tạo ra từ C và H. Ngoài ra, R có thể có nguyên tử không có cacbon ở một hoặc hai vị trí trong nhóm hydrocacbon. Tốt hơn là, một đầu của R, là đầu không phải là đầu liên kết với X, được tạo ra từ C và H, ví dụ nhóm metyl. Kết quả là, bề mặt của bộ phận thiết bị vệ sinh trở nên không thấm nước, khiến cho có thể nâng cao tính năng loại bỏ cặn.

Tốt hơn nữa là, R là nhóm hydrocacbon được tạo ra từ C và H. Nhóm hydrocacbon có thể là nhóm hydrocacbon bão hòa hoặc nhóm hydrocacbon chưa bão hòa. Ngoài ra, nó có thể là hydrocacbon mạch hở, hoặc có thể chứa hydrocacbon mạch vòng như vòng thơm. Tốt hơn, nếu R là nhóm hydrocacbon bão hòa mạch hở, và tốt hơn nữa là nhóm hydrocacbon bão hòa mạch thẳng. Vì nhóm hydrocacbon bão hòa mạch hở là chuỗi phân tử mềm, có thể che bề mặt, mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên đó, mà không có các khe hở và nâng cao tính chịu nước. Khi R là nhóm hydrocacbon mạch hở, tốt hơn là nhóm alkyl có 6 hoặc nhiều hơn và 25 hoặc ít hơn nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa, nếu R là nhóm alkyl có 10 hoặc nhiều hơn và 18 hoặc ít hơn nguyên tử cacbon. Khi số lượng các nguyên tử cacbon là lớn, sự tương tác giữa các phân tử là lớn, khiến cho có thể rút ngắn khoảng cách giữa các chuỗi alkyl, khiến cho có thể nâng cao hơn nữa tính chịu nước. Mặt khác, số lượng các nguyên tử cacbon quá lớn dẫn đến tốc độ tạo ra lớp đơn thấp và làm giảm hiệu quả sản xuất.

Tốt hơn là, R không chứa nguyên tử halogen, cụ thể là nguyên tử flo. Tốt hơn là, R không chứa nhóm chức năng phân cực cao (nhóm axit sunfonic, nhóm hydroxin, nhóm axit cacboxyl, nhóm amin, hoặc nhóm amoni) hoặc cấu trúc dị vòng ở một phía đầu. Lớp được tạo ra bằng cách dùng hợp chất không chứa nguyên tử halogen hoặc các nhóm chức năng này có tính năng loại bỏ cặn và độ bền của nó cao.

X được chọn ít nhất một nhóm từ nhóm axit photphonic, nhóm axit photphoric, và nhóm axit photphinic trong số các nhóm chức năng chứa nguyên tử photpho, và tốt hơn là nhóm axit photphonic. Kết quả là, có thể thu được có hiệu quả phụ kiện vòi nước có tính chịu nước cao và tính năng loại bỏ cặn tuyệt vời.

Hợp chất axit photphonic hữu cơ được biểu thị bằng công thức chung R-X, tốt hơn là axit octadexylphotphonic, axit hexadexylphotphonic, axit dodexylphotphonic, axit dexylphotphonic, axit octylphotphonic, axit hexylphotphonic, và axit dexyloxy metylphotphonic, và tốt hơn nữa là axit octadexylphotphonic, axit hexadexylphotphonic, axit dodexylphotphonic, và axit dexylphotphonic. Hơn nữa, axit octadexylphotphonic được ưu tiên hơn.

Theo sáng chế, lớp hợp chất hữu cơ có thể được tạo ra từ hai hoặc nhiều loại R-X. Lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra từ hai hoặc nhiều loại R-X có nghĩa là lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra bằng cách trộn nhiều loại hợp chất nêu trên. Ngoài ra, theo sáng chế, lớp hợp chất hữu cơ có thể chứa một lượng nhỏ các phân tử hữu cơ khác với R-X với điều kiện là tính năng loại bỏ cặn không bị suy giảm.

Tốt hơn là, giới hạn trên của độ dày của lớp hợp chất hữu cơ khoảng 50nm hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là khoảng 20nm hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là 10nm hoặc ít hơn. Tốt hơn là, giới hạn dưới của độ dày của lớp hợp chất hữu cơ khoảng 0,5nm hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là khoảng 1nm hoặc nhiều hơn. Khoảng thích hợp có thể được tạo ra bằng cách kết hợp thích hợp các trị số giới hạn trên và các trị số giới hạn dưới này. Ở đây, “độ dày” dùng để chỉ chiều dài của lớp hợp chất hữu cơ theo hướng Z.

Đối với phương pháp đo độ dày của lớp hợp chất hữu cơ, có thể dùng phương pháp bất kỳ trong số phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy), Phương pháp đo phản xạ tia X (XRR - X-ray Reflectometry), phương pháp đo elip, và phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt, và theo sáng chế, độ dày của lớp hợp chất hữu cơ được đo bằng XPS. Ngay cả khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra từ hai hoặc nhiều loại R-X, độ dày, mà được đo bằng XPS, được coi là độ dày trung bình của lớp hợp chất hữu cơ, và độ dày thu được bằng phép đo được mô tả dưới đây, được xác định là độ dày của lớp hợp chất hữu cơ. Trong trường hợp đó, độ dày của lớp hợp chất hữu cơ có thể được đo bằng cái gọi là phép đo biên dạng chiều sâu XPS mà trong đó phản xạ bằng chùm ion acgon hoặc phản xạ bằng chùm ion nhóm khí acgon (Ar-GCIB) được dùng kết hợp với phép đo XPS để liên tiếp thực hiện việc phân tích thành phần bề mặt với các bề mặt phản xạ ion sau khi loại bỏ lớp từng bước (xem Fig.5, Fig.7 và Fig.8 được mô

tả dưới đây). Đường cong phân bố chiều sâu thu được bằng phép đo biên dạng chiều sâu XPS như vậy có thể được tạo ra với trục tung biểu thị mỗi nồng độ nguyên tử (đơn vị: %) và trục hoành biểu thị thời gian phản xạ. Trong đường cong phân bố chiều sâu với trục hoành là thời gian phản xạ, thời gian phản xạ thường tương quan với khoảng cách từ bề mặt theo hướng chiều sâu. Đối với khoảng cách từ bề mặt của phụ kiện vòi nước (hoặc lớp hợp chất hữu cơ) theo hướng Z, khoảng cách từ bề mặt của phụ kiện vòi nước (hoặc lớp hợp chất hữu cơ) có thể được tính từ mối quan hệ giữa tốc độ phản xạ và thời gian phản xạ được dùng trong phép đo biên dạng chiều sâu XPS.

Trong trường hợp phản xạ bằng chùm ion acgon, điểm đo với thời gian phản xạ là 0 phút được đặt trên bề mặt (0nm), và phép đo được thực hiện cho đến khi chiều sâu cách bề mặt là 20nm. Nồng độ nguyên tử cacbon trong vật liệu nền được xác định là nồng độ cacbon ở chiều sâu khoảng 20nm từ bề mặt. Nồng độ nguyên tử cacbon được đo theo hướng chiều sâu từ bề mặt, và chiều sâu tối đa mà tại đó nồng độ nguyên tử cacbon cao hơn khoảng 1% hoặc cao hơn so với nồng độ nguyên tử cacbon của vật liệu nền được đánh giá là độ dày của lớp hợp chất hữu cơ.

Ngoài ra, trong trường hợp Ar-GCIB, độ dày của lớp hợp chất hữu cơ được đánh giá như sau. Trước hết, mẫu chuẩn của độ dày màng được tạo ra là mẫu chuẩn mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra bằng cách dùng octadecyltrimetoxysilan được tạo ra trên tấm silic, và phương pháp đo phản xạ tia X (XRR) (X'pert pro được sản xuất bởi PANalytical Ltd.) được thực hiện để thu được biên dạng phản xạ (tia X). Đối với biên dạng phản xạ (tia X) thu được, phần mềm phân tích (X'pert Reflectivity) được dùng để thực hiện mức phù hợp với kiểu màng nhiều lớp của Parratt và công thức độ nhám của Nevot-Crosse, nhờ vậy thu được độ dày màng của mẫu chuẩn. Tiếp theo, phép đo Ar-GCIB được thực hiện trên mẫu chuẩn để thu được tốc độ phản xạ (nm/phút) của SAM. Đối với độ dày màng của lớp hợp chất hữu cơ trên bề mặt của phụ kiện vòi nước, tốc độ phản xạ thu được được dùng để biến đổi thời gian phản xạ thành khoảng cách từ bề mặt của phụ kiện vòi nước theo hướng Z. Các điều kiện đo và phân tích XRR và các điều kiện đo Ar-GCIB như sau.

Các điều kiện đo XRR

Thiết bị: X'pert pro (PANalytical Ltd.)

Nguồn tia X: CuK α

Điện áp ống: 45kV

Dòng điện ống: 40mA

Quang học chùm tới

Khe phân kỳ: 1/4°

Màn che: 10mm

Khe nắng: 0,04 rad

Khe chống tán xạ: 1°

Quang học chùm nhiễu xạ

Khe chống tán xạ: 5,5mm

Khe nắng: 0,04 rad

Máy phát hiện tia X: X'Celerator

Môđun cố định trước: Dụng cụ chuẩn trực dạng tấm saong song 0,27

Quang học chùm tới: Bộ suy giảm tia loại không

Chế độ quét: Omega

Góc tới: 0,105-2,935

(Các điều kiện phân tích XRR)

Các điều kiện ban đầu sau được thiết lập.

Lớp phụ: Si kim cương (2,4623g/cm³)

Lớp 1: Chỉ mật độ SiO₂ (2,7633g/cm³)

Lớp 2 Chỉ mật độ C (1,6941g/cm³)

(Các điều kiện đo Ar-GCIB)

Thiết bị: PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.)

Các điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc, 25W, 15kv

Diện tích phân tích: 100 m²

Thiết lập bộ trung hòa điện tích: 20 μ A

Thiết lập súng phun ion: 7,00mA

Góc tách quang electron: 45°

Thời gian trên mỗi bước: 50 mili giây

Quét: 10 lần

Năng lượng truyền qua: 112eV

Khoảng thời gian đo: 10 phút

Thiết lập mức phun: 2,5kV

Năng lượng liên kết: phụ thuộc vào thành phần đo

Đối với mẫu đo, điểm đo với thời gian phản xạ là 0 phút được đặt làm bề mặt (0nm), và phép đo được thực hiện với thời gian phản xạ khoảng 100 phút. Lưu ý rằng, trong phép đo độ dày của lớp hợp chất hữu cơ, phản xạ bằng chùm ion argon được dùng để thu được trị số thích hợp theo cách định lượng, và độ phân giải chiều sâu cao (do kỹ thuật phản xạ bằng chùm ion mềm) Ar-GCIB được dùng để thu được độ dày theo cách định lượng.

Theo sáng chế, khi đo độ dày của lớp hợp chất hữu cơ trên bề mặt, bề mặt của phụ kiện vòi nước được rửa trước khi đo để loại bỏ đủ các vết bẩn bám vào bề mặt. Ví dụ, việc lau rửa bằng etanol và rửa trượt bằng miếng bọt biển với chất tẩy rửa trung tính tiếp sau là rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Hơn nữa, trong trường hợp phụ kiện vòi nước có bề mặt nhám, mà bề mặt của nó đã được xử lý vết rạn, phun vi, hoặc tương tự, phần có độ nhẵn bề mặt càng cao càng tốt được chọn và đo.

Theo sáng chế, trước khi xác nhận chi tiết rằng lớp hợp chất hữu cơ là lớp được tạo ra bằng cách dùng R-X nhờ phương pháp được mô tả dưới đây, có thể xác nhận đơn giản bằng cách đo các liên kết C-C và các liên kết C-H rằng lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra bằng cách dùng hợp chất có R. Liên kết C-C và liên kết C-H có thể được xác nhận bằng phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt, và phương pháp đo phổ học hấp thụ phản xạ hồng ngoại (IRRAS - infrared reflection absorption spectroscopy). Khi XPS được dùng, thu được phổ nằm trong khoảng trong đó đỉnh C1s xuất hiện (278 đến 298eV), và đỉnh gần với 284,5eV bắt nguồn từ liên kết C-C và liên kết C-H được xác nhận. Khi đo liên kết C-C và liên kết C-H, bề mặt của phụ kiện vòi nước được rửa trước khi đo để loại bỏ đủ các vết bẩn bám vào bề mặt.

Theo sáng chế, trước khi xác nhận chi tiết rằng lớp hợp chất hữu cơ là lớp được tạo ra bằng cách dùng R-X nhờ phương pháp được mô tả dưới đây, có thể xác nhận đơn giản rằng lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra bằng cách dùng hợp chất có X bằng cách đo nguyên tử photpho (P) hoặc liên kết giữa nguyên tử photpho (P) và

nguyên tử oxy (O) (liên kết P-O). Các nguyên tử photpho có thể được xác nhận bằng cách xác định nồng độ nguyên tử photpho nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS). Liên kết P-O có thể được xác nhận bằng, ví dụ, phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt, phương pháp đo phổ học hấp thụ phản xạ hồng ngoại, và phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS). Khi XPS được dùng, thu được phổ nằm trong khoảng trong đó đỉnh P2p xuất hiện (122 đến 142eV), và đỉnh gần với 133eV bắt nguồn từ liên kết P-O được xác nhận.

Theo sáng chế, xác nhận chi tiết được bằng quy trình sau rằng lớp hợp chất hữu cơ là lớp được tạo ra bằng cách dùng R-X. Trước hết, việc phân tích nguyên tố bề mặt được thực hiện bằng cách phân tích XPS, và xác nhận được rằng C, P, và O được phát hiện. Tiếp theo, cấu trúc phân tử được xác định bằng phép trắc phổ khối từ tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z) có nguồn gốc từ các phân tử của các thành phần có trên bề mặt. Đối với phép trắc phổ khối, phép trắc phổ khối ion thứ cấp thời gian bay (TOF-SIMS) hoặc phép trắc phổ khối độ phân giải cao (HR-MS) có thể được dùng. Ở đây, phép trắc phổ khối độ phân giải cao (HR-MS) dùng để chỉ phương pháp mà trong đó độ phân giải khối lượng có thể được đo với độ chính xác nhỏ hơn 0,0001 u (u: đơn vị khối lượng nguyên tử thống nhất) hoặc 0,0001 Da, và thành phần nguyên tố có thể được ước tính từ khối lượng chính xác. HR-MS bao gồm phép trắc phổ khối tập trung kép, phép trắc phổ khối kết hợp thời gian bay (Q-TOF-MS), phép trắc phổ khối cộng hưởng xyclotron ion biến đổi Fourier (FT-ICR-MS), phép trắc phổ khối Orbitrap, và tương tự, và sáng chế dùng phép trắc phổ khối kết hợp thời gian bay (Q-TOF-MS). Đối với phép trắc phổ khối, mong muốn dùng HR-MS khi có thể lấy mẫu R-X với lượng đủ từ bộ phận. Mặt khác, khi không thể lấy mẫu R-X với lượng đủ từ bộ phận do kích thước nhỏ của bộ phận hoặc tương tự, mong muốn dùng TOF-SIMS. Khi phép trắc phổ khối được dùng, việc có R-X có thể được xác nhận bằng cách phát hiện cường độ ion của m/z tương ứng với R-X bị ion hóa. Ở đây, có thể coi là cường độ ion được phát hiện bằng cách có ba lần hoặc lớn hơn tín hiệu của trị số trung bình khoảng 50 Da trước và sau khi, tập trung vào m/z , là trị số thấp nhất trong khoảng mà trong đó cường độ ion được tính trong khoảng đo.

Ví dụ, đối với thiết bị đo trắc phổ khối ion thứ cấp thời gian bay (TOF-SIMS), TOF-SIMS 5 (được sản xuất bởi ION-TOF) được dùng. Các điều kiện đo phải sao

cho các ion sơ cấp được phát ra: $^{209}\text{Bi}_3^{++}$, điện áp gia tốc ion sơ cấp khoảng 25kV, độ rộng xung khoảng 10,5 hoặc 7,8ns, kết chùm: bật, trung hòa điện: tắt, gia tốc sau khoảng 9,5kV, khoảng đo (diện tích): khoảng $500 \times 500\mu\text{m}^2$, các ion thứ cấp được phát hiện: Dương, Âm, Thời gian chu kỳ: 110 μs , số lần quét 16. Đối với kết quả đo, thu được phổ khối lượng ion thứ cấp (m/z) có nguồn gốc từ R-X. Trong phổ khối lượng ion thứ cấp, trục hoành biểu thị tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z), và trục tung biểu thị cường độ của các ion phát hiện được (số lượng).

Đối với khối phổ kế độ phân giải cao, khối phổ kế kết hợp thời gian bay (Q-TOF-MS), ví dụ, Triple TOF 4600 (được sản xuất bởi SCIEX) được dùng. Trong phép đo, ví dụ, vật liệu nền đã được cắt ra được ngâm trong etanol, và thành phần (R-X) dùng để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ được chiết với các thành phần không cần thiết được lọc, được chuyển vào lọ (khoảng 1mL), và sau đó được đo. Phép đo MS/MS được thực hiện trong các điều kiện đo dùng nguồn ion: Nguồn ion phun ESI/Duo, chế độ ion (dương/âm), điện áp IS (-4500V), nhiệt độ nguồn (600°C), DP (100V), và CE (40V) chẳng hạn. Đối với kết quả đo, thu được phổ MS/MS. Trong phổ MS/MS, trục hoành biểu thị tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z), và trục tung biểu thị cường độ của các ion phát hiện được (số lượng).

Xác nhận được rằng một đầu của R được tạo ra từ C và H và R là hydrocacbon, được tạo ra từ C và H, được xác nhận bằng cách dùng phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt.

Khi phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt được dùng, nó được thực hiện bằng cách xác nhận dịch chuyển Raman (cm^{-1}) xuất phát từ thực tế là một đầu của R được tạo ra từ C và H và R là hydrocacbon được tạo ra từ C và H. Máy phân tích quang phổ Raman tăng cường bề mặt bao gồm cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt) và phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu. Ví dụ, đối với cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt), cảm biến được bọc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6179905 được dùng. Đối với phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu, ví dụ, NanoFinder 30 (Tokyo Instruments, Inc.) được dùng. Phép đo được thực hiện với cảm biến Raman tăng cường bề mặt kiểu truyền được đặt trên bề mặt của phụ kiện vòi nước được cắt ra. Các điều kiện đo phải

sao cho laze Nd: YAG (532nm, 1,2mW), thời gian quét (10 giây), lưới (800 rãnh/mm), và kích thước lỗ kim (100 μ m). Phổ Raman thu được là kết quả đo. Trong phổ Raman, trục hoành là dịch chuyển Raman (cm^{-1}) và trục tung là cường độ tín hiệu. Khi một đầu của R là nhóm methyl, dịch chuyển Raman (khoảng 2930 cm^{-1}) xuất phát từ nhóm methyl được xác nhận. Khi đầu của R là hydrocacbon khác, dịch chuyển Raman tương ứng được xác nhận. Ngoài ra, khi hydrocacbon có R của nó được tạo ra từ C và H là nhóm alkyl ($-(\text{CH}_2)_n-$), nó được xác nhận bằng cách phát hiện dịch chuyển Raman ở khoảng 2850 cm^{-1} và khoảng 2920 cm^{-1} . Trong trường hợp các nhóm hydrocacbon khác, dịch chuyển Raman tương ứng được xác nhận. Có thể coi là tín hiệu dịch chuyển Raman được phát hiện khi nó bằng ba lần hoặc lớn hơn trị số trung bình khoảng cường độ tín hiệu khoảng 100 cm^{-1} nằm trong khoảng trong đó cường độ tín hiệu là thấp nhất trong khoảng đo.

TOF-SIMS có thể được dùng để xác nhận R là hydrocacbon được tạo ra từ C và H. Khi việc phân tích TOF-SIMS được dùng, việc xác nhận được thực hiện theo cách sao cho trong phổ khối lượng ion thứ cấp thu được trong các điều kiện phân tích tương tự như việc xác nhận của R-X, đỉnh mà phát hiện mỗi $m/z = 14$ có nguồn gốc từ nhóm alkyl ($-(\text{CH}_2)_n-$).

Xác nhận được rằng lớp hợp chất hữu cơ là lớp đơn có thể được thực hiện dựa trên độ dày của lớp hợp chất hữu cơ thu được bằng phương pháp nêu trên và cấu trúc phân tử của hợp chất được biểu thị bằng công thức chung R-X được xác định bằng phương pháp nêu trên. Trước hết, chiều dài phân tử của hợp chất được biểu thị bằng công thức chung R-X được ước tính dựa trên cấu trúc phân tử đã được xác định. Sau đó, khi độ dày của lớp hợp chất hữu cơ thu được nhỏ hơn hai lần chiều dài phân tử của hợp chất ước tính, nó được coi là lớp đơn. Lưu ý rằng, độ dày của lớp hợp chất hữu cơ là trị số trung bình của các độ dày thu được bằng cách đo ba điểm khác nhau. Hơn nữa, khi lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra từ hai hoặc nhiều loại hợp chất được biểu thị bằng công thức chung R-X, và nếu độ dày của lớp hợp chất hữu cơ thu được nhỏ hơn hai lần chiều dài phân tử dài nhất của hợp chất ước tính, nó được coi là lớp đơn.

Xác nhận được rằng lớp hợp chất hữu cơ là SAM có thể được thực hiện bằng cách xác nhận rằng lớp hợp chất hữu cơ tạo ra lớp dày đặc ngoài xác nhận nêu trên

rằng lớp hợp chất hữu cơ là lớp đơn. Xác nhận được rằng lớp hợp chất hữu cơ tạo ra lớp dày đặc có thể được thực hiện nhờ nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt nêu trên. Cụ thể là, khi nồng độ nguyên tử photpho khoảng 1,0% hoặc nhiều hơn, có thể nói rằng lớp hợp chất hữu cơ tạo ra lớp dày đặc.

Có thể hiểu được rằng trong lớp hợp chất hữu cơ và lớp thụ động hoặc vật liệu nền, mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên đó, nguyên tử kim loại (M) có nguồn gốc từ các liên kết lớp thụ động hoặc vật liệu nền thông qua nguyên tử oxy (O) với nguyên tử photpho (P) có nguồn gốc từ hợp chất R-X (liên kết M-O-P). Ví dụ, liên kết M-O-P có thể được xác nhận bằng phép trắc phổ khối ion thứ cấp thời gian bay (TOF-SIMS), phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt, phương pháp đo phổ học hấp thụ phản xạ hồng ngoại, phương pháp đo phổ học hấp thụ hồng ngoại, và phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), và theo sáng chế, việc xác nhận được thực hiện bằng cách dùng kết hợp cả phép trắc phổ khối ion thứ cấp thời gian bay (TOF-SIMS) và phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt. Khi X là nhóm axit photphonic, tối đa ba liên kết M-O-P có thể được tạo ra cho một X. Khi một X được cố định vào oxit kim loại bằng nhiều liên kết M-O-P, lớp hợp chất hữu cơ nâng cao tính chịu nước và khả năng chịu mòn.

Theo sáng chế, liên kết M-O-P được xác nhận bằng quy trình sau. Trước hết, việc phân tích nguyên tố bề mặt được thực hiện bằng cách phân tích XPS, và xác nhận được rằng C, P, và O được phát hiện. Tiếp theo, khối phổ kế ion thứ cấp thời gian bay (TOF-SIMS), ví dụ, TOF-SIMS 5 (được sản xuất bởi ION-TOF) được dùng. Các điều kiện đo phải sao cho các ion sơ cấp được phát ra: $^{209}\text{Bi}_3^{++}$, điện áp gia tốc ion sơ cấp khoảng 25kV, độ rộng xung khoảng 10,5 hoặc 7,8ns, kết chùm: bật, trung hòa điện: tắt, gia tốc sau khoảng 9,5kV, khoảng đo (diện tích): khoảng $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, các ion thứ cấp được phát hiện: Dương, Âm, Thời gian chu kỳ: 110 μs , số lần quét 16. Đối với kết quả đo, thu được phổ khối lượng ion thứ cấp (m/z) có nguồn gốc từ R-X. Việc xác nhận được thực hiện bằng cách thu được, như các kết quả của phép đo, phổ khối lượng ion thứ cấp bắt nguồn từ sự kết hợp của R-X và thành phần oxit kim loại M (R-X-M) và phổ khối lượng ion thứ cấp xuất phát từ M-O-P (m/z). Trong phổ khối lượng ion thứ cấp, trục hoành biểu thị tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z), và trục tung biểu thị cường độ của các ion phát hiện được (số lượng).

Tiếp theo, dịch chuyển Raman (cm^{-1}) bắt nguồn từ liên kết M-O-P được xác nhận nhờ việc phân tích quang phổ học Raman tăng cường bề mặt. Máy phân tích quang phổ Raman tăng cường bề mặt bao gồm cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt) và phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu. Ví dụ, đối với cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt), cảm biến được bọc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6179905 được dùng. Đối với phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu, ví dụ, NanoFinder 30 (Tokyo Instruments, Inc.) được dùng. Phép đo được thực hiện với cảm biến Raman tăng cường bề mặt kiểu truyền được đặt trên bề mặt của phụ kiện vòi nước được cất ra. Các điều kiện đo phải sao cho laze Nd: YAG (532nm, 1,2mW), thời gian quét (10 giây), lưới (800 rãnh/mm), và kích thước lỗ kim (100 μm). Phổ Raman thu được là kết quả đo. Trong phổ Raman, trục hoành là dịch chuyển Raman (cm^{-1}) và trục tung là cường độ tín hiệu. Tín hiệu thu được từ liên kết M-O-P có thể được ấn định từ phổ Raman được ước tính cho trạng thái liên kết của liên kết M-O-P bằng cách dùng gói phần mềm tính nguyên lý đầu tiên: Material Studio. Đối với các điều kiện tính để tính nguyên lý đầu tiên, sự tối ưu hóa cấu trúc được thực hiện bằng, ví dụ, phần mềm được dùng (CASTEP), chức năng (LDA/CA-PZ), ngưỡng (830eV), điểm K ($2 * 2 * 2$), thể giả (không bảo toàn), trộn mật độ (0,05), quay (bật), và kim loại (tắt). Ngoài ra, việc tính phổ Raman được thực hiện bằng, ví dụ, phần mềm được dùng (CASTEP), chức năng (LDA/CA-PZ), ngưỡng (830eV), điểm K ($1 * 1 * 1$), thể giả (không bảo toàn), trộn mật độ (tắt cả các dải/EDFT), quay (tắt), và kim loại (tắt). Ví dụ, trong trường hợp nhóm axit photphonic, các trạng thái liên kết M-O-P có thể có bao gồm trạng thái mà trong đó có một liên kết M-O-P cho một nhóm axit photphonic, trạng thái mà trong đó có hai liên kết M-O-P cho một nhóm axit photphonic, và trạng thái mà trong đó có ba liên kết M-O-P cho một nhóm axit photphonic. Xác nhận được rằng bộ phận thiết bị vệ sinh theo sáng chế chứa ít nhất một trạng thái trong số các trạng thái liên kết. Khi phổ Raman thu được từ việc phân tích quang phổ học Raman tăng cường bề mặt được ấn định bởi phổ Raman thu được bằng việc tính nguyên lý đầu tiên, xác nhận được rằng các dịch chuyển Raman đặc trưng tương hợp ở hai hoặc nhiều điểm cho mỗi trạng thái liên kết M-O-P. Ở đây, thực tế là các dịch chuyển Raman tương

hợp có nghĩa là tín hiệu được phát hiện bằng cả việc tính nguyên lý đầu tiên và việc phân tích quang phổ học Raman tăng cường bề mặt trong khoảng $\pm 2,5\text{cm}^{-1}$ (5cm^{-1}) của trị số dịch chuyển Raman được coi là bắt nguồn từ liên kết M-O-P được so sánh.

Trong phụ kiện vòi nước theo sáng chế, tốt hơn là nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ nhiều hơn 1,0% và 10% hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 1,2% hoặc nhiều hơn và 10% hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là 1,5% hoặc nhiều hơn và 10% hoặc ít hơn. Cụ thể tốt hơn là, nồng độ nguyên tử photpho khoảng 2,0% hoặc nhiều hơn. Kết quả là, sức chống trượt của phụ kiện vòi nước được cải thiện, và có thể đạt được khả năng loại bỏ vết bẩn tốt hơn. Ngoài ra, trong phụ kiện vòi nước theo sáng chế, nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ. Điều đó ngăn chặn sự ăn mòn cục bộ. Tốt hơn là, nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại khoảng 1,0% hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là khoảng 0,9% hoặc ít hơn. Tốt hơn nữa là, không có các nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại. Ở đây, "không" có nghĩa là nằm dưới giới hạn phát hiện bởi phương pháp sau.

Nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phụ kiện vòi nước theo sáng chế có thể được xác định nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS). Việc phân tích quét rộng (còn được gọi là việc phân tích khảo sát) được thực hiện nhờ dùng điều kiện 1 làm điều kiện đo.

Điều kiện 1

Điều kiện tia X: tia $\text{AlK}\alpha$ đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: $100\mu\text{m}^2$

Khoảng hoạt động: 15,5 đến 1100eV

Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) có thể được dùng. Phổ thu được bằng cách phân tích quét rộng trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia $\text{AlK}\alpha$ đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: $100\mu\text{m}^2$, thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: 20 μA), thiết lập súng phun ion (Emission:

7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), năng lượng truyền qua (280eV), và khoảng quét (15,5 đến 1100eV). Phổ được đo ở dạng chứa các nguyên tử cacbon, các nguyên tử photpho, và tương tự được phát hiện từ lớp hợp chất hữu cơ, và các nguyên tử được phát hiện từ vật liệu nền, ví dụ trong trường hợp vật liệu nền được mạ crom, các nguyên tử crom và nguyên tử oxy. Nồng độ của các nguyên tử phát hiện được có thể được tính từ phổ thu được bằng cách dùng, ví dụ, phần mềm phân tích dữ liệu PHI MultiPak (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.). Phổ thu được phải được hiệu chỉnh điện tích với đỉnh C1s được đặt ở 284,5eV. Sau đó, phương pháp Shirley được thực hiện trên các đỉnh đo được dựa trên quỹ đạo electron của các nguyên tử để loại bỏ nền, và sau đó cường độ điện tích đỉnh được tính. Việc xử lý phân tích được thực hiện mà chia cho các hệ số độ nhạy tương đối (RSF) đã cài đặt trước XPS trong phần mềm phân tích dữ liệu. Theo cách này, nồng độ nguyên tử photpho (dưới đây được gọi là C_P) có thể được tính. Hơn nữa, theo cách tương tự, nồng độ nguyên tử cacbon (dưới đây được gọi là C_C), nồng độ nguyên tử oxy (dưới đây được gọi là C_O), và nồng độ nguyên tử kim loại (dưới đây được gọi là C_M) có thể thu được. Đối với việc tính nồng độ, các điện tích đỉnh được dùng là đỉnh P2p dùng cho photpho, đỉnh C1s dùng cho cacbon, đỉnh O1s dùng cho oxy, và đỉnh Cr2p3 dùng cho crom.

Giới hạn phát hiện bằng XPS là nồng độ nguyên tử khi tỷ số (S/N) của cường độ tín hiệu (S) của đỉnh nồng độ nguyên tử làm đích đo và cường độ tín hiệu (N) của chiều rộng của nhiễu nền được tính trong khoảng tương ứng với 20 lần nửa chiều rộng tại điểm giữa của mặt trên đỉnh bằng 3.

Theo sáng chế, khi bề mặt được phân tích, phần có bán kính cong tương đối lớn được chọn từ phụ kiện vòi nước và được cắt ra thành kích thước phân tích được làm mẫu đo. Vào thời điểm cắt, phần cần được phân tích và đánh giá được che bởi màng hoặc tương tự để ngăn không cho phá hỏng bề mặt. Bề mặt của phụ kiện vòi nước được rửa trước khi đo để loại bỏ đủ các vết bẩn bám vào bề mặt. Ví dụ, việc lau rửa bằng etanol và rửa trượt bằng miếng bọt biển với chất tẩy rửa trung tính tiếp sau là rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Theo sáng chế, các thành phần được phát hiện bằng cách phân tích XPS là cacbon, oxy, photpho, và các nguyên tử có nguồn gốc từ vật liệu nền. Các nguyên tử có nguồn gốc từ vật liệu nền khác nhau phụ thuộc

vào vật liệu nền, và có thể chứa nitơ và tương tự ngoài các nguyên tử kim loại. Trong trường hợp phụ kiện vòi nước được mạ crom, cacbon, oxy, photpho, và crom được phát hiện. Khi thành phần khác bất kỳ được phát hiện, nó được coi là chất bẩn bám vào bề mặt của phụ kiện vòi nước. Khi nồng độ cao của các nguyên tử có nguồn gốc chất bẩn được phát hiện (khi nồng độ của các nguyên tử có nguồn gốc chất bẩn vượt quá 3%), nó được coi là trị số bất thường. Nếu thu được trị số bất thường, nồng độ nguyên tử được tính bằng cách loại trừ trị số bất thường này. Nếu có nhiều trị số bất thường, bề mặt của phụ kiện vòi nước được làm sạch lại, và phép đo được thực hiện lại. Ngoài ra, khi phụ kiện vòi nước là phụ kiện vòi nước có bề mặt nhám, mà bề mặt của nó đã được xử lý vết rạn, phần có độ nhẵn bề mặt càng cao càng tốt được chọn và đo.

Trong phụ kiện vòi nước theo sáng chế, tốt hơn là nồng độ nguyên tử cacbon trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ khoảng 35% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là khoảng 40% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là khoảng 43% hoặc nhiều hơn, và tốt nhất là khoảng 45% hoặc nhiều hơn. Ngoài ra, nồng độ nguyên tử cacbon tốt hơn là ít hơn 70%, tốt hơn nữa là 65% hoặc ít hơn, và tốt hơn nữa là 60% hoặc ít hơn. Khoảng được ưu tiên của nồng độ nguyên tử cacbon có thể được kết hợp thích hợp với các trị số giới hạn trên và các trị số giới hạn dưới này. Bằng cách đặt nồng độ nguyên tử cacbon trong khoảng như vậy, có thể nâng cao tính năng loại bỏ cặn.

Nồng độ nguyên tử cacbon (dưới đây được gọi là C_C) trên bề mặt của phụ kiện vòi nước theo sáng chế có thể được xác định nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS) theo cách tương tự như phép đo nồng độ nguyên tử photpho. Việc phân tích quét rộng được thực hiện nhờ dùng điều kiện 1 nêu trên làm điều kiện đo.

Trong phụ kiện vòi nước theo sáng chế, tốt hơn là tỷ lệ nồng độ nguyên tử oxy/nguyên tử kim loại (tỷ lệ O/M) trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ khoảng 1,4 hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là khoảng 1,7 hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là khoảng 1,8 hoặc nhiều hơn, và tốt hơn nữa là khoảng 2,0 hoặc nhiều hơn. Bằng cách đặt tỷ lệ O/M trong khoảng như vậy, tính chịu nước có thể được nâng cao hơn nữa.

Tỷ lệ O/M ($R_{O/M}$) có thể được tính bằng công thức (A) nhờ dùng C_O và C_M nêu trên thu được bằng cách phân tích XPS.

$$R_{O/M} = C_O/C_M \dots \text{công thức (A)}$$

Lưu ý rằng, trong trường hợp tính $R_{O/M}$ khi R chứa nhóm ete hoặc nhóm cacbonyl, nó có thể được tính dựa trên công thức (B), lưu ý rằng C_O là tổng của nồng độ nguyên tử oxy $C_{O'}$ có nguồn gốc từ R-X và nồng độ nguyên tử oxy có nguồn gốc từ vật liệu nền kim loại.

Cách tìm $C_{O'}$: từ cấu trúc phân tử được xác định bằng TOF-SIMS hoặc HR-MS, tỷ lệ của các nguyên tử oxy với các nguyên tử cacbon chứa trong R được dùng để so sánh tương đối với C_C , và nồng độ nguyên tử oxy $C_{O'}$ chứa trong R được ước tính.

$$R_{O/M} = (C_O - C_{O'})/C_M \dots \text{công thức (B)}$$

Trong phụ kiện vôi nước theo sáng chế, trạng thái oxy hóa của thành phần kim loại trong lớp thụ động có thể được xác nhận bằng XPS. Việc phân tích quét hẹp được thực hiện nhờ dùng điều kiện 2 làm điều kiện đo.

Điều kiện 2

Điều kiện tia X: tia $AlK\alpha$ đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: $100\mu m^2$

Khoảng hoạt động: khác nhau đối với mỗi thành phần (xem đoạn tiếp theo)

Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) có thể được dùng. Phổ của mỗi thành phần kim loại đỉnh thu được bằng cách phân tích quét hẹp trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia $AlK\alpha$ đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: $100\mu m^2$, thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: $20\mu A$), thiết lập súng phun ion (Emission: 7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), và năng lượng truyền qua (112eV). Ví dụ, khi thành phần kim loại chứa trong lớp thụ động là Cr, phổ của đỉnh $Cr2p3$ có thể thu được bằng cách phân tích quét hẹp trong khoảng từ 570 đến 590eV. Crom (Cr) ở trạng thái oxy hóa có thể được xác nhận bằng việc có đỉnh gần với 577eV.

Trong phụ kiện vôi nước theo sáng chế, tốt hơn là góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ khoảng 90°

hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là khoảng 100° hoặc lớn hơn. Góc tiếp xúc của giọt nước có nghĩa là góc tiếp xúc tĩnh, và thu được bằng cách nhỏ 2 μ l giọt nước lên vật liệu nền và chụp ảnh giọt nước sau 1 giây từ bề mặt bên của vật liệu nền. Ví dụ, đối với thiết bị đo, máy đo góc tiếp xúc (kiểu số: SDMs-401, được sản xuất bởi Kyowa Interface Science Co., Ltd.) có thể được dùng.

Phụ kiện vòi nước có lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra dày đặc, tức là, phụ kiện vòi nước có nồng độ nguyên tử photpho khoảng 1,0% hoặc nhiều hơn trên bề mặt của nó, hoặc phụ kiện vòi nước mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ là SAM có độ bền rất cao của lớp hợp chất hữu cơ ngay cả khi tiếp xúc với nước ấm, và do vậy có thể được dùng thích hợp làm vòi nước xả nước nóng.

Các ví dụ cụ thể về phương pháp sản xuất phụ kiện vòi nước theo sáng chế được mô tả dưới đây.

Phương pháp sản xuất phụ kiện vòi nước theo sáng chế có thể là phương pháp mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ chỉ được tạo ra trên lớp mạ, hoặc có thể là phương pháp mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên cả lớp mạ và vật liệu nền kim loại, và sau đó lớp hợp chất hữu cơ trên vật liệu nền kim loại được loại bỏ khiến cho nồng độ nguyên tử photpho của vật liệu nền kim loại thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho của lớp mạ.

Theo sáng chế, đối với phương pháp tạo ra lớp hợp chất hữu cơ chỉ trên lớp mạ, bề mặt của lớp mạ được rửa, và sau đó dung dịch chứa hợp chất được biểu thị bằng công thức chung R-X được đưa vào tiếp xúc với bề mặt của lớp mạ để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ. Tốt hơn là, bề mặt của lớp mạ cần được xử lý thụ động trước để tạo ra đủ lớp thụ động. Đối với việc xử lý thụ động, ngoài các phương pháp đã biết, tốt hơn là phương pháp chiếu tia cực tím, tiếp xúc với ozon, xử lý ẩm, và các kết hợp của chúng có thể được dùng. Các ví dụ về phương pháp đưa dung dịch vào tiếp xúc với bề mặt của lớp mạ bao gồm phương pháp phủ bằng cách phun hoặc lau, và phương pháp phun sương mà trong đó bề mặt của lớp mạ được đưa vào tiếp xúc với sương mù của dung dịch. Phương pháp ngâm mà trong đó phụ kiện vòi nước được ngâm trong dung dịch có thể được dùng, nhưng tốt hơn là ngâm phụ kiện vòi nước trong dung dịch sau khi thực hiện việc xử lý trước khiến cho dung dịch không đi vào tiếp xúc với vật liệu nền kim loại. Việc xử lý ngăn không cho dung dịch đi vào tiếp

xúc với vật liệu nền kim loại bao gồm việc che bề mặt của vật liệu nền kim loại, đặt nắp ở lõi vào của hốc như đường dẫn nước hoặc phần có ren, và tương tự. Nhiệt độ và thời gian ngâm khi bề mặt của lớp mạ được ngâm trong dung dịch thay đổi phụ thuộc vào bề mặt của lớp mạ và loại hợp chất axit photphonic hữu cơ, nhưng nói chung khoảng 0°C hoặc cao hơn và 60°C hoặc thấp hơn, và 1 phút hoặc lâu hơn và 48 giờ hoặc ngắn hơn. Để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ dày đặc, tốt hơn là nên kéo dài thời gian ngâm. Tốt hơn là tạo ra lớp hợp chất hữu cơ trên bề mặt của lớp mạ và sau đó làm nóng phụ kiện với nước. Cụ thể là, nó được làm nóng sao cho nhiệt độ của vật liệu nền khoảng 40°C hoặc cao hơn và khoảng 250°C hoặc thấp hơn, và tốt hơn là khoảng 60°C hoặc cao hơn và khoảng 200°C hoặc thấp hơn. Kết quả là, liên kết giữa lớp hợp chất hữu cơ và lớp mạ được thúc đẩy, khiến cho có thể tăng số lượng các liên kết M-O-P trên mỗi nhóm axit photphonic. Do vậy, lớp hợp chất hữu cơ nâng cao tính chịu nước và khả năng chịu mòn.

Theo sáng chế, đối với phương pháp mà trong đó lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên cả lớp mạ và vật liệu nền kim loại, và sau đó lớp hợp chất hữu cơ trên vật liệu nền kim loại được loại bỏ khiến cho nồng độ nguyên tử photpho của vật liệu nền kim loại thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho của lớp mạ, ví dụ, tốt hơn là thực hiện việc xử lý tạo ra lớp hợp chất hữu cơ trên cả lớp mạ và vật liệu nền kim loại bằng phương pháp ngâm và sau đó loại bỏ lớp hợp chất hữu cơ trên vật liệu nền kim loại. Các ví dụ về việc xử lý loại bỏ lớp hợp chất hữu cơ của vật liệu nền kim loại bao gồm phương pháp đưa phần vật liệu nền kim loại vào tiếp xúc với dung dịch loại bỏ để thực hiện việc làm sạch bằng siêu âm. Dung dịch loại bỏ có thể là dung dịch nước hoặc dung môi hữu cơ. Đối với chất phụ gia của dung dịch loại bỏ, chất có hoạt tính bề mặt hoặc tương tự cũng có thể được bổ sung. Các điều kiện để tiếp xúc với dung dịch loại bỏ không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốc độ loại bỏ có thể được tăng bằng cách đặt nhiệt độ của dung dịch loại bỏ đến 30°C hoặc cao hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có dựa vào các ví dụ dưới đây. Sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

1. Tạo ra mẫu

1-1. Vật liệu nền

Đối với các mẫu từ 1 đến 9, tấm được dùng có lớp mạ được tạo ra bằng cách mạ niken crom trên bề mặt của vật liệu nền làm bằng đồng thau. Ngoài ra, đối với các mẫu từ 10 đến 12, tấm đồng thau (được sản xuất bởi YAMAMOTO-MS Co., Ltd.) dùng cho thiết bị thử nghiệm tế bào vỏ (R) được dùng. Để loại bỏ các vết bẩn trên bề mặt của vật liệu nền và bề mặt của lớp mạ, vật liệu nền được rửa siêu âm bằng dung dịch nước chứa chất tẩy rửa trung tính, và được rửa kỹ bằng nước chảy sau khi rửa. Ngoài ra, để loại bỏ chất tẩy rửa trung tính của vật liệu nền, việc làm sạch bằng siêu âm được thực hiện với nước trao đổi ion, và sau đó nước được loại bỏ nhờ thiết bị khử bụi bằng không khí.

1-2. Xử lý sơ bộ (ở đây, tấm có lớp mạ được tạo ra trên bề mặt của vật liệu nền còn được gọi là "vật liệu nền" cho thuận tiện)

Các mẫu 1, 5, 9, và 10

Vật liệu nền được đưa vào trong bộ xử lý bề mặt UV/Ozon (PL21-200 (S), được sản xuất bởi Sen Engineering Co., Ltd.), và việc xử lý ozon bằng tia UV được thực hiện trong khoảng thời gian định trước.

Mẫu 2

Vật liệu nền được đưa vào trong thiết bị CVD plasma (PBII-C600, được sản xuất bởi Kurita Manufacturing Co., Ltd.) và phải được xử lý phản xạ acgon trong khoảng thời gian định trước trong điều kiện độ chân không khoảng 1Pa. Sau đó, oxy được đưa vào trong thiết bị để thực hiện việc xử lý bằng oxy plasma.

Mẫu 3

Vật liệu nền được ngâm trong dung dịch nước natri hydroxit trong khoảng thời gian định trước, và sau đó được rửa kỹ bằng nước trao đổi ion.

Mẫu 4

Vật liệu nền được ngâm trong axit sunfuric loãng trong khoảng thời gian định trước, và sau đó được rửa kỹ bằng nước trao đổi ion.

Mẫu 6

Vật liệu nền được cọ sạch bằng chất mài mòn được tạo ra từ oxit xeri, và được rửa kỹ bằng nước trao đổi ion.

Mẫu 7

Vật liệu nền được cọ sạch bằng chất mài mòn có tính kiềm yếu (tên sản phẩm: Kiraria (nhãn hiệu đăng ký), được sản xuất bởi TOTO), và được rửa kỹ bằng nước trao đổi ion.

Các mẫu 8, 11 và 12

Vật liệu nền không cần phải xử lý sơ bộ.

1-3. Tạo ra lớp hợp chất hữu cơ

Các mẫu từ 1 đến 8, 10, và 11

Đối với chất xử lý để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ, dung dịch axit octadecylphosphonic (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., mã sản phẩm O0371) được hòa tan trong etanol (được sản xuất bởi FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Wako 1st Grade) được dùng. Vật liệu nền được ngâm trong chất xử lý trong khoảng thời gian định trước, và được rửa bằng etanol. Thời gian ngâm khoảng 1 phút hoặc lâu hơn đối với các mẫu từ 1 đến 8 và 10, và 10 giây hoặc ngắn hơn đối với mẫu 11. Sau đó, nó được sấy khô trong máy sấy ở nhiệt độ khoảng 120°C trong khoảng thời gian 10 phút để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ trên bề mặt của vật liệu nền.

Mẫu 9

Đối với chất xử lý để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ của các nhóm hydrocacbon chứa flo các nguyên tử, dung dịch của (1H,1H,2H,2H-heptadecafluorodexyl) axit phosphonic (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., mã sản phẩm H1459) được hòa tan trong etanol được dùng. Thời gian ngâm khoảng 1 phút hoặc lâu hơn. Sau đó, nó được sấy khô ở nhiệt độ khoảng 120°C trong khoảng thời gian 10 phút trong máy sấy để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ của các nhóm hydrocacbon chứa flo các nguyên tử trên bề mặt của vật liệu nền.

Mẫu 12

Lớp hợp chất hữu cơ không được tạo ra.

2. Các phương pháp phân tích và đánh giá

Các phương pháp phân tích và đánh giá dưới đây được thực hiện đối với mỗi mẫu được tạo ra trên đây.

2-1. Đo góc tiếp xúc của giọt nước

Trước khi đo, mỗi mẫu được cọ sạch bằng miếng bọt biển uretan nhờ dùng

chất tẩy rửa trung tính, và được rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Máy đo góc tiếp xúc (kiểu số: SDMs-401, được sản xuất bởi Kyowa Interface Science Co., Ltd.) được dùng để đo góc tiếp xúc của giọt nước với mỗi mẫu trong số các mẫu từ 1 đến 12. Nước siêu tinh khiết được dùng làm nước để đo, và kích thước của giọt nước được nhỏ khoảng 2 μ l. Góc tiếp xúc được gọi là góc tiếp xúc tĩnh, mà được đặt thành trị số một giây sau khi nước được nhỏ, và thu được trị số trung bình được đo ở năm vị trí khác nhau. Tuy nhiên, khi trị số bất thường xuất hiện ở vị trí bất kỳ trong số năm vị trí, trị số trung bình được tính bằng cách loại trừ trị số bất thường này. Bảng 1 thể hiện các kết quả đo về góc tiếp xúc với nước: ban đầu.

2-2. Khả năng loại bỏ các vết bẩn cặn

Trên bề mặt của mỗi mẫu trong số các mẫu từ 1 đến 12, 20 μ l nước máy được nhỏ và để trong thời gian khoảng 24 giờ để tạo ra các cặn trên bề mặt mẫu. Mẫu có các cặn được tạo ra trên đó được đánh giá bằng quy trình sau.

(i) vải khô được dùng để cho phép mẫu trượt qua lại 10 lần trong khi tác dụng tải trọng nhẹ (50gf/cm²) vào bề mặt của mẫu.

(ii) vải khô được dùng để cho phép mẫu trượt qua lại 10 lần trong khi tác dụng tải trọng nặng (100gf/cm²) vào bề mặt của mẫu.

Bảng 1 tóm tắt các chất mà có thể được loại bỏ ở bước (i) là "◎", các chất mà có thể được loại bỏ ở bước (ii) là "○", và các chất có thể không bị loại bỏ là "×."

Lưu ý rằng, việc các cặn có thể được loại bỏ hay không được xác định bằng mắt thường xem liệu các cặn có còn bám trên bề mặt của mẫu hay không sau khi bề mặt của mẫu được rửa bằng nước chảy, và nước được loại bỏ nhờ thiết bị khử bụi bằng không khí. Bảng 1 thể hiện các kết quả đánh giá là khả năng loại bỏ cặn: ban đầu.

2-3. Thử nghiệm tính chịu nước

Bề mặt của mỗi mẫu trong số các mẫu từ 1 đến 9 được ngâm trong nước ấm ở nhiệt độ khoảng 70°C trong khoảng thời gian định trước, và sau đó bề mặt của mẫu được rửa bằng nước chảy, và nước được loại bỏ nhờ thiết bị khử bụi bằng không khí. Khả năng loại bỏ các vết bẩn cặn được đánh giá đối với mỗi mẫu sau khi thử nghiệm tính chịu nước. Các chất mà có thể được loại bỏ nhờ phương pháp (ii) theo 2-2 sau khi thời gian ngâm 2 giờ được đánh dấu bằng "○," và các chất mà có thể không được

loại bỏ được đánh dấu bằng "×." Hơn nữa, các chất mà có thể được loại bỏ nhờ phương pháp (ii) theo 2-2 sau khi thời gian ngâm 120 giờ được đánh dấu bằng "◎" Bảng 1 thể hiện các kết quả đánh giá sau khi khả năng loại bỏ cặn và các thử nghiệm tính chịu nước.

2-4. Đo mỗi nồng độ nguyên tử

Mỗi nồng độ nguyên tử trên bề mặt của các mẫu từ 1 đến 12 được xác định nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS). Trước khi đo, nó được cọ sạch bằng miếng bọt biển uretan nhờ dùng chất tẩy rửa trung tính, và sau đó được rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) được dùng. Phổ thu được bằng việc phân tích quét rộng trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia $AlK\alpha$ đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: $100\mu m^2$, thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: $20\mu A$), thiết lập súng phun ion (Emission: 7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), năng lượng truyền qua (280eV), và khoảng quét (15,5 đến 1100eV). Nồng độ của các nguyên tử phát hiện được được tính từ phổ thu được bằng cách dùng phần mềm phân tích dữ liệu PHI MultiPuk (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.). Phổ thu được phải được hiệu chỉnh điện tích với đỉnh C1s được đặt ở 284,5eV. Sau đó, phương pháp Shirley được thực hiện trên các đỉnh đo được dựa trên quỹ đạo electron của các nguyên tử để loại bỏ nền, và sau đó cường độ điện tích đỉnh được tính. Việc xử lý phân tích được thực hiện mà chia cho các hệ số độ nhạy tương đối (RSF) đã cài đặt trước XPS trong phần mềm phân tích dữ liệu. Theo cách này, nồng độ nguyên tử photpho (dưới đây được gọi là C_P), nồng độ nguyên tử oxy (dưới đây được gọi là C_O), nồng độ nguyên tử kim loại (dưới đây được gọi là C_M), và nồng độ nguyên tử cacbon (dưới đây được gọi là C_C) được tính. Đối với việc tính nồng độ, các điện tích đỉnh được dùng là đỉnh P2p dùng cho photpho, đỉnh C1s dùng cho cacbon, đỉnh O1s dùng cho oxy, và đỉnh Cr2p3 dùng cho crom. Trị số của mỗi nồng độ là trị số trung bình được đo ở ba vị trí khác nhau. Tuy nhiên, khi trị số bất thường xuất hiện ở vị trí bất kỳ trong số ba vị trí, trị số trung bình được tính bằng cách loại trừ trị số bất thường này. Bảng 1 thể hiện các nồng độ của nguyên tử photpho, nguyên tử oxy, nguyên tử kim loại, và nguyên tử cacbon thu được.

2-5. Tính $R_{O/M}$

C_O và C_M thu được bằng cách phân tích XPS được dùng để tính $R_{O/M}$ bằng công thức (A). Bảng 1 thể hiện các trị số của $R_{O/M}$ thu được.

$$R_{O/M} = C_O/C_M \dots \text{ công thức (A)}$$

2-6. Phổ C1s

Trước khi đo, miếng bột biển được phép trượt và rửa với chất tẩy rửa trung tính, và sau đó được rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) được dùng. Phổ C1s thu được bằng đo trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia AlK α đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: 100 μm^2 , thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: 20 μA), thiết lập súng phun ion (Emission: 7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), năng lượng truyền qua (112eV), và khoảng quét (278 đến 298eV). Fig.5 thể hiện phổ C1s của mẫu 3.

2-7. Phổ P2p

Trước khi đo, miếng bột biển được phép trượt và rửa với chất tẩy rửa trung tính, và sau đó được rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) được dùng. Phổ P2p thu được bằng đo trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia AlK α đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: 100 μm^2 , thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: 20 μA), thiết lập súng phun ion (Emission: 7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), năng lượng truyền qua (112eV), và khoảng quét (122 đến 142eV). Fig.6 thể hiện phổ P2p của mẫu 3.

2-8. Xác nhận các thành phần kim loại trong lớp oxit

Đối với các mẫu từ 1 đến 9, nó được xác nhận nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS) rằng thành phần kim loại ở trạng thái oxit. Trước khi đo, miếng bột biển được phép trượt và rửa với chất tẩy rửa trung tính, và sau đó được rửa kỹ bằng nước siêu tinh khiết. Đối với thiết bị XPS, PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.) có thể được dùng. Phổ của mỗi thành phần kim loại đỉnh thu được bằng việc phân tích quét hẹp trong các điều kiện của điều kiện tia X (tia AlK α đơn sắc, 25W, 15kv), diện tích phân tích: 100 μm^2 , thiết lập bộ trung hòa điện tích (Emission: 20 μA), thiết lập súng phun ion (Emission: 7,00mA), góc tách quang electron (45°), Thời gian trên mỗi bước (50 mili giây), quét (10 lần), và năng lượng

truyền qua (112eV). Khoảng phân tích quét hẹp là khoảng của Cr2p3 đỉnh. Đã xác nhận được rằng nền của các đỉnh thu được được loại bỏ nhờ phương pháp Shirley, và tất cả các mẫu chứa các thành phần kim loại ở trạng thái oxy hóa.

2-9. Đánh giá 1 về độ dày của lớp hợp chất hữu cơ

Độ dày của lớp hợp chất hữu cơ được đánh giá bằng phép đo biên dạng chiều sâu XPS. Phép đo XPS được thực hiện trong các điều kiện tương tự như 2-4. Các điều kiện phản xạ bằng chùm ion acgon phải sao cho tốc độ phản xạ khoảng 1 nm/phút. Tốc độ phản xạ này được dùng để biến đổi thời gian phản xạ thành khoảng cách từ bề mặt mẫu theo hướng Z. Điểm đo với thời gian phản xạ là 0 phút được đặt ở bề mặt (0nm), và phép đo được thực hiện cho đến khi chiều sâu cách bề mặt khoảng 20nm. Nồng độ nguyên tử cacbon trong vật liệu nền được xác định là nồng độ cacbon ở chiều sâu khoảng 20nm từ bề mặt. Nồng độ nguyên tử cacbon được đo theo hướng chiều sâu từ bề mặt mẫu, và chiều sâu tối đa mà tại đó nồng độ nguyên tử cacbon cao hơn khoảng 1% hoặc cao hơn so với nồng độ nguyên tử cacbon của vật liệu nền được đánh giá là độ dày của lớp hợp chất hữu cơ. Đối với tất cả các mẫu, độ dày của lớp hợp chất hữu cơ khoảng 5nm hoặc ít hơn. Như một ví dụ đo, Fig.7 thể hiện biên dạng chiều sâu XPS của mẫu 3.

2-10. Đánh giá 2 về độ dày của lớp hợp chất hữu cơ

Độ dày của lớp hợp chất hữu cơ được đánh giá bằng phép đo biên dạng chiều sâu XPS nhờ dùng chùm ion nhóm khí acgon (Ar-GCIB). Phép đo XPS được thực hiện trong các điều kiện tương tự như 2-9. Các điều kiện phản xạ acgon phải sao cho nguồn ion: Ar2500+, điện áp gia tốc: 2,5kV, mẫu điện áp: 100nA, diện tích phản xạ: 2mm × 2mm, điều kiện trung hòa điện tích 1,1V, và súng phun ion: 7V. Tốc độ phản xạ được dùng là trị số (0,032 nm/phút) thu được bằng cách thực hiện phép đo Ar-GCIB trên α -dexyltrimetoxysilan (1,6nm) được tạo ra trên tấm silic, mà độ dày màng của nó đã được đo trước nhờ phương pháp đo phản xạ tia X (XRR) làm mẫu chuẩn.

Độ dày màng của mẫu chuẩn được đo bằng phương pháp đo phản xạ tia X (XRR) (X'pert pro được sản xuất bởi PANalytical Ltd.) để thu được biên dạng phản xạ (tia X). Đối với biên dạng phản xạ (tia X) thu được, phần mềm phân tích (X'pert Reflectivity) được dùng để thực hiện mức phù hợp với kiểu màng nhiều lớp của

Parratt và công thức độ nhám của Nevot-Crosse, nhờ vậy thu được độ dày màng của mẫu chuẩn. Tiếp theo, phép đo Ar-GCIB được thực hiện trên mẫu chuẩn để thu được tốc độ phản xạ (0,029 nm/phút) của lớp hợp chất hữu cơ. Đối với độ dày màng của lớp hợp chất hữu cơ trên mẫu (lớp hợp chất hữu cơ), tốc độ phản xạ thu được được dùng để biến đổi thời gian phản xạ thành khoảng cách từ bề mặt mẫu theo hướng Z. Các điều kiện đo và phân tích XRR và các điều kiện đo Ar-GCIB như sau.

Các điều kiện đo XRR

Thiết bị: X'pert pro (PANalytical Ltd.)

Nguồn tia X: CuK α

Điện áp ống: 45kV

Dòng điện ống: 40mA

Quang học chùm tới

Khe phân kỳ: 1/4°

Màn che: 10mm

Khe năng: 0,04 rad

Khe chống tán xạ: 1°

Quang học chùm nhiễu xạ

Khe chống tán xạ: 5,5mm

Khe năng: 0,04 rad

Máy phát hiện tia X: X'Celerator

Mô đun cố định trước: Dụng cụ chuẩn trực dạng tấm saong song 0,27

Quang học chùm tới: Bộ suy giảm tia loại không

Chế độ quét: Omega

Góc tới: 0,105-2,935

Các điều kiện phân tích XRR

Các điều kiện ban đầu sau được thiết lập.

Lớp phụ: Si kim cương (2,4623g/cm³)

Lớp 1: Chỉ mật độ SiO₂ (2,7633g/cm³)

Lớp 2 Chỉ mật độ C (1,6941g/cm³)

Các điều kiện đo Ar-GCIB

Thiết bị: PHI Quantera II (được sản xuất bởi ULVAC-PHI, Inc.)

Các điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc, 25W, 15kv

Diện tích phân tích: 100 mm²

Thiết lập bộ trung hòa điện tích: 20 μ A

Thiết lập súng phun ion: 7,00mA

Góc tách quang electron: 45°

Thời gian trên mỗi bước: 50 mili giây

Quét: 10 lần

Năng lượng truyền qua: 112eV

Khoảng thời gian đo: 10 phút

Thiết lập mức phun: 2,5kV

Năng lượng liên kết: C1s (278 đến 298eV)

Tốc độ phản xạ này được dùng để biến đổi thời gian phản xạ thành khoảng cách từ bề mặt mẫu theo hướng Z. Nồng độ nguyên tử cacbon được đo theo hướng chiều sâu từ bề mặt của mẫu bằng cách đo với thời gian phản xạ khoảng 100 phút với bề mặt (0nm) làm điểm đo với thời gian phản xạ là 0 phút. Biên dạng chiều sâu được lập cho chiều sâu được vẽ với trục hoành biểu thị chiều sâu (nm) mà được biến đổi từ tốc độ phản xạ và trục tung biểu thị nồng độ cacbon (C1s) trên bề mặt là 100%, và độ dày màng của lớp hợp chất hữu cơ được tính từ trục hoành của điểm uốn của đường cong biên dạng chiều sâu. Độ dày màng là trị số trung bình được đo ở ba vị trí khác nhau. Tuy nhiên, khi trị số bất thường xuất hiện ở vị trí bất kỳ trong số ba vị trí, trị số trung bình được tính bằng cách loại trừ trị số bất thường này. Bảng 1 thể hiện các kết quả. Như một ví dụ đo, Fig.8 thể hiện biên dạng chiều sâu Ar-GCIB của XPS của mẫu 3. Độ dày màng thu được từ điểm uốn của biên dạng chiều sâu khoảng 2,0nm.

Bảng 1

	Vật liệu nền kim loại	Lớp mạ	Xử lý sơ bộ	Lớp hợp chất hữu cơ	Độ dày của lớp hợp chất hữu cơ (nm)
Mẫu 1	Đồng thau	Có	Ozon bằng tia UV	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 2	Đồng thau	Có	Ar, O ₂ Plasma	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 3	Đồng thau	Có	NaOHaq	Axit octadecylphosphonic	2,0
Mẫu 4	Đồng thau	Có	H ₂ SO ₄ aq	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 5	Đồng thau	Có	Ozon bằng tia UV	Axit octadecylphosphonic	1,1
Mẫu 6	Đồng thau	Có	Oxit xeri Chất mài mòn	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 7	Đồng thau	Có	Chất mài mòn có tính kiềm yếu	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 8	Đồng thau	Có	Không có	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 9	Đồng thau	Có	Ozon bằng tia UV	Axit heptadecafluorododecylphosphonic	1,1
Mẫu 10	Đồng thau	Không có	Ozon bằng tia UV	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 11	Đồng thau	Không có	Không có	Axit octadecylphosphonic	-
Mẫu 12	Đồng thau	Không có	Không có	Không có	-

	Nồng độ nguyên tử trên bề mặt XPS (%)			R _{OM}	Khả năng loại bỏ cặn		Góc tiếp xúc với nước
	Photpho (C _P)	Oxy (C _O)	Kim loại (C _M)		Cacbon (C _C)	Sau khi thử nghiệm tính chịu nước	
						Ban đầu	Ban đầu

Mẫu 1	2,0%	29%	8%	61%	3,5	⊙	⊙	107°
Mẫu 2	2,5%	31%	9%	57%	3,3	⊙	⊙	107°
Mẫu 3	2,3%	24%	9%	64%	2,8	⊙	⊙	108°
Mẫu 4	2,4%	29%	12%	56%	2,5	⊙	⊙	108°
Mẫu 5	1,5%	35%	14%	49%	2,5	⊙	⊙	106°
Mẫu 6	2,2%	24%	14%	59%	1,7	⊙	○	108°
Mẫu 7	1,9%	23%	17%	58%	1,4	⊙	○	108°
Mẫu 8	1,2%	33%	11%	54%	2,9	○	○	105°
Mẫu 9	1,3%	30%	12%	56%	2,5	○	×	115°
Mẫu 10	2,0%	18%	5%	51%	3,6	×	-	106°
Mẫu 11	0,9%	-	-	-	-	×	-	94°
Mẫu 12	0,0%	-	-	-	-	×	-	

Bảng 2

	Vật liệu nền kim loại	Lớp mạ	P-Nồng độ (%)	Đánh giá độ ăn mòn
Mẫu 12	Đồng thau	Không có	0	⊙
Mẫu 11	Đồng thau	Không có	0,9	○
Mẫu 10	Đồng thau	Không có	2,0	×
Mẫu 3	Đồng thau	Có	2,3	⊙

2-8. Đánh giá độ ăn mòn

Các mẫu 3 và từ 10 đến 12 được ngâm trong nước (tên sản phẩm: CONTREX (nhãn hiệu đăng ký), được sản xuất bởi Nestlé) ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 60 giờ. Sau đó, mỗi mẫu được quan sát bằng mắt thường, và chúng được đánh giá là "⊙" đối với mẫu không quan sát thấy sự ăn mòn cục bộ, chúng được đánh giá là "○" đối với mẫu không được quan sát bằng mắt thường nhưng quan sát được một chút bằng kính hiển vi, và chúng được đánh giá là "×" đối với mẫu quan sát được bằng mắt thường. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá thu được, và Fig.9 thể hiện ảnh hình dạng bên ngoài sau khi được ngâm trong nước.

2-9. Tạo ra lớp hợp chất hữu cơ trên phụ kiện vòi nước

Phụ kiện vòi nước (số sản phẩm: TLG04305JA, được sản xuất bởi TOTO Ltd., các mẫu 13 và 14) được mạ niken crom trên đồng thau được dùng. Trước khi việc xử lý, phụ kiện vòi nước được tháo rời thành phần tay cầm và phần thân chính. Mẫu 13 được xử lý để bảo vệ mỗi phần thân chính và phần tay cầm bằng băng sao cho chất xử lý không thể đi vào tiếp xúc với phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra. Đối với băng, băng Kapton (được sản xuất bởi Nitto Denko Corporation) được dùng. Cụ thể là, đối với phần tay cầm, phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra, được che trực tiếp bởi băng. Đối với phần thân chính, ba lỗ được đóng bởi băng sao cho chất xử lý không thể thấm vào phần bên trong nơi mà lớp mạ không được tạo ra, như đường dẫn nước. Trong mẫu 14, phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra, không được bảo vệ bởi băng.

2-9. Tạo ra lớp hợp chất hữu cơ trên phụ kiện vòi nước

Mỗi phần của mẫu được rửa siêu âm bằng dung dịch nước chứa chất tẩy rửa trung tính để loại bỏ các vết bẩn trên bề mặt của nó, và sau khi rửa, nó được rửa kỹ bằng nước chảy. Ngoài ra, để loại bỏ chất tẩy rửa trung tính của mỗi phần, việc làm sạch bằng siêu âm được thực hiện với nước trao đổi ion, và sau đó nước được loại bỏ nhờ thiết bị khử bụi bằng không khí. Sau đó, mỗi phần được ngâm trong dung dịch nước natri hydroxit trong khoảng thời gian định trước, và sau đó được rửa kỹ bằng nước trao đổi ion. Đối với chất xử lý để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ, dung dịch axit octadecylphosphonic (được sản xuất bởi Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., mã sản phẩm O0371) được hòa tan trong etanol (được sản xuất bởi FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Wako 1st Grade) được dùng. Mỗi phần được ngâm trong chất xử lý trong khoảng thời gian 1 phút hoặc lâu hơn để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ, và

sau đó mỗi phần được lấy ra, và etanol được đổ lên bề mặt của mỗi phần để làm sạch nhằm loại bỏ chất lỏng xử lý còn dư trên bề mặt. Sau đó, nó được sấy khô trong máy sấy ở nhiệt độ khoảng 120°C trong khoảng thời gian 10 phút, và lớp hợp chất hữu cơ được cố định trên bề mặt của mỗi phần. Sau khi phụ kiện vòi nước được để ở nhiệt độ phòng trong một khoảng thời gian, băng gắn vào mỗi phần của mẫu 13 được bóc để lộ ra phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra.

2-10. Đánh giá độ ăn mòn của phụ kiện vòi nước

Các mẫu 13 và 14 được ngâm trong nước (tên sản phẩm: CONTREX (nhãn hiệu đăng ký), được sản xuất bởi Nestlé) ở nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 168 giờ. Sau đó, phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra được quan sát bằng mắt thường. Không quan sát thấy sự ăn mòn cục bộ trong mẫu 13. Mặt khác, trong mẫu 14, quan sát thấy sự ăn mòn cục bộ trong phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra.

Xác nhận R-X

Để xác nhận R-X, TOF-SIMS và ESI-TOF-MS/MS được dùng.

Xác nhận R-X by TOF-SIMS

Các điều kiện đo TOF-SIMS phải sao cho các ion sơ cấp được phát ra: $^{209}\text{Bi}_3^{++}$, điện áp gia tốc ion sơ cấp khoảng 25kV, độ rộng xung khoảng 10,5 hoặc 7,8ns, kết chùm: bật, trung hòa điện: tắt, gia tốc sau khoảng 9,5kV, khoảng đo (diện tích): khoảng $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, các ion thứ cấp được phát hiện: Dương, Âm, Thời gian chu kỳ: 110 μs , số lần quét 16.

Đối với các mẫu từ 1 đến 8 và 10 nhờ dùng axit octadexylphosphonic ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}$) làm chất xử lý, đã xác nhận được rằng các đỉnh được phát hiện ở $m/z = 335$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}^+$) ở chế độ dương và ở $m/z = 333$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}^-$) ở chế độ âm.

ESI-TOF-MS/MS

Đối với phép đo ESI-TOF-MS/MS, Triple TOF 4600 (được sản xuất bởi SCIEX) được dùng. Trong phép đo, vật liệu nền đã được cắt ra được ngâm trong etanol, và các chất xử lý dùng để tạo ra lớp hợp chất hữu cơ được chiết với các thành phần không cần thiết được lọc, được chuyển vào lọ (khoảng 1mL), và sau đó được đo. Phép đo MS/MS được thực hiện trong các điều kiện đo dùng nguồn ion: Nguồn ion phun ESI/Duo, chế độ ion (dương/âm), điện áp IS (4500/-4500V), nhiệt độ nguồn (600°C), DP (100V), và CE (40V/-40V) chẳng hạn.

Đối với các mẫu từ 1 đến 8 và 10 nhờ dùng axit octadexylphosphonic ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{P}$) làm chất xử lý, đã xác nhận được rằng các đỉnh được phát hiện ở $m/z =$

335.317 ($C_{18}H_{40}O_3P^+$) ở chế độ dương của phân tích MS/MS, và ở $m/z = 333,214$ ($C_{18}H_{38}O_3P^-$) và $m/z = 78,952$ (ion phân đoạn PO_3^- của $C_{18}H_{38}O_3P^-$) ở chế độ âm. Fig.10 thể hiện phổ thu được bằng cách phân tích Q-TOF-MS/MS đối với mẫu 3.

Xác nhận được rằng một đầu của R, là đầu không phải là đầu liên kết với X, được tạo ra từ C và H

Phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt được dùng để xác nhận rằng một đầu của R được tạo ra từ C và H và rằng R là hydrocacbon được tạo ra từ C và H.

Xác nhận bằng Raman tăng cường bề mặt

Đối với máy phân tích quang phổ Raman tăng cường bề mặt, cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt) bọc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6179905 được dùng làm cảm biến Raman tăng cường bề mặt, và NanoFinder 30 (Tokyo Instruments, Inc.) được dùng làm phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu. Phép đo được thực hiện với cảm biến Raman tăng cường bề mặt kiểu truyền được đặt trên bề mặt cắt bỏ của vật liệu nền. Các điều kiện đo phải sao cho laser Nd: YAG (532nm, 1,2mW), thời gian quét (10 giây), lưới (800 rãnh/mm), và kích thước lỗ kim (100 μ m).

Đối với các mẫu từ 1 đến 8 và 10 nhờ dùng axit octadexylphosphonic ($C_{18}H_{39}O_3P$) làm chất xử lý, việc phát hiện dịch chuyển Raman $2930cm^{-1}$ đã xác nhận rằng một đầu của R là nhóm methyl.

Ngoài ra, việc phát hiện dịch chuyển Raman 2850 và $2920cm^{-1}$ đã xác nhận rằng R là hydrocacbon được tạo ra từ C và H.

Xác nhận liên kết M-O-P

Để xác nhận liên kết M-O-P, TOF-SIMS và phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt được dùng.

Xác nhận M-O-P nhờ TOF-SIMS

Các điều kiện đo TOF-SIMS phải sao cho các ion sơ cấp được phát ra: $^{209}Bi_3^{++}$, điện áp gia tốc ion sơ cấp khoảng 25kV, độ rộng xung khoảng 10,5 hoặc 7,8ns, kết chùm: bật, trung hòa điện: tắt, gia tốc sau khoảng 9,5kV, khoảng đo (diện tích): khoảng $500 \times 500\mu m^2$, các ion thứ cấp được phát hiện: Dương, Âm, Thời gian chu kỳ: 110 μ s, số lần quét 16. Đối với kết quả đo, thu được phổ khối lượng ion thứ cấp (m/z) có nguồn gốc từ R-X. Việc xác nhận được thực hiện bằng cách thu được, như các kết quả của phép đo, phổ khối lượng ion thứ cấp bắt nguồn từ sự kết hợp của

R-X và thành phần oxit kim loại M (R-X-M) và phổ khối lượng ion thứ cấp xuất phát từ M-O-P (m/z). Fig.11 thể hiện phổ khối lượng ion thứ cấp ở chế độ âm thu được bằng cách phân tích TOF-SIMS đối với mẫu 3.

Đối với các mẫu từ 1 đến 8 chứa Cr trong lớp thụ động và nhờ dùng axit octadecylphosphonic ($C_{18}H_{39}O_3P$) làm chất xử lý, đã xác nhận được rằng ion bất kỳ trong số các ion với $m/z = 417$ ($C_{18}H_{38}PO_5Cr^-$) và $m/z = 447$ ($C_{18}H_{37}P_2O_5Cr^-$) (R-X-M) cũng được phát hiện ion với 146 (PO_4Cr^-) (O-M-O-P) ở chế độ âm.

Xác nhận M-O-P bằng Raman tăng cường bề mặt

Đối với máy phân tích quang phổ Raman tăng cường bề mặt, cảm biến plasmonic kiểu truyền (dùng cho phương pháp đo phổ học Raman tăng cường bề mặt) bọc lộ trong bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 6179905 được dùng làm cảm biến Raman tăng cường bề mặt, và NanoFinder 30 (Tokyo Instruments, Inc.) được dùng làm phổ kế Raman trên kính hiển vi đồng tiêu. Phép đo được thực hiện với cảm biến Raman tăng cường bề mặt kiểu truyền được đặt trên bề mặt cắt bỏ của vật liệu nền. Các điều kiện đo phải sao cho laze Nd: YAG (532nm, 1,2mW), thời gian quét (10 giây), lưới (800 rãnh/mm), và kích thước lỗ kim (100 μ m).

Tín hiệu thu được từ liên kết M-O-P được ấn định từ tín hiệu Raman mà trong đó trạng thái liên kết của liên kết M-O-P mà được cố định trên lớp oxit đã được ước tính trước nhờ dùng Material Studio làm gói phần mềm tính nguyên lý đầu tiên. Đối với các điều kiện tính để tính nguyên lý đầu tiên, sự tối ưu hóa cấu trúc được thực hiện nhờ phần mềm được dùng (CASTEP), chức năng (LDA/CA-PZ), ngưỡng (830eV), điểm K ($2 * 2 * 2$), thể giả (không bảo toàn), trộn mật độ (0,05), quay (bật), và kim loại (tắt). Ngoài ra, việc tính phổ Raman được thực hiện nhờ phần mềm được dùng (CASTEP), chức năng (LDA/CA-PZ), ngưỡng (830eV), điểm K ($1 * 1 * 1$), thể giả (không bảo toàn), trộn mật độ (tắt cả các dải/EDFT), quay (tắt), và kim loại (tắt).

Đã xác nhận được dưới đây rằng tín hiệu xuất phát từ mỗi trạng thái liên kết của M-O-P được phát hiện đối với các mẫu từ 1 đến 8 chứa crom là thành phần kim loại của vật liệu nền.

Bằng cách phát hiện hai hoặc nhiều tín hiệu cho các dịch chuyển Raman 377 cm^{-1} , 684 cm^{-1} , 772 cm^{-1} , và 1014 cm^{-1} , đã xác nhận được rằng axit photphonic thu được bằng việc tính nguyên lý đầu tiên chứa trạng thái được liên kết với một nguyên tử crom (trạng thái với một liên kết M-O-P trên mỗi nhóm axit photphonic: "liên kết

1").

Bằng cách phát hiện hai hoặc nhiều tín hiệu cho các dịch chuyển Raman 372cm^{-1} , 433cm^{-1} , 567cm^{-1} , 766cm^{-1} , và 982cm^{-1} , đã xác nhận được rằng axit photphonic thu được bằng việc tính nguyên lý đầu tiên chứa trạng thái được liên kết với hai nguyên tử crom (trạng thái với hai liên kết M-O-P trên mỗi nhóm axit photphonic: "liên kết 2").

Bằng cách phát hiện hai hoặc nhiều tín hiệu cho các dịch chuyển Raman 438cm^{-1} , 552cm^{-1} , 932cm^{-1} , và 1149cm^{-1} , đã xác nhận được rằng axit photphonic thu được bằng việc tính nguyên lý đầu tiên chứa trạng thái được liên kết với ba nguyên tử crom (trạng thái với ba liên kết M-O-P trên mỗi nhóm axit photphonic: "liên kết 3").

Fig.12 thể hiện phổ Raman tăng cường bề mặt kiểu truyền của mẫu 3. Đối với mẫu 3, vì các tín hiệu được phát hiện cho các dịch chuyển Raman 377cm^{-1} , 684cm^{-1} , 772cm^{-1} , 1014cm^{-1} , 372cm^{-1} , 433cm^{-1} , 567cm^{-1} , 766cm^{-1} , 982cm^{-1} , 438cm^{-1} , 552cm^{-1} , 932cm^{-1} , 1149cm^{-1} , đã xác nhận được rằng axit photphonic chứa tất cả các liên kết của liên kết 1, liên kết 2, và liên kết 3 cho các nguyên tử crom.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phụ kiện vòi nước bao gồm:

vật liệu nền kim loại; và

lớp mạ được tạo ra riêng phần trên bề mặt của vật liệu nền kim loại, trong đó vật liệu nền kim loại chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm đồng, kẽm, và thiếc,

lớp mạ chứa ít nhất một thành phần kim loại được chọn từ nhóm bao gồm crom và niken,

lớp hợp chất hữu cơ còn được tạo ra trên lớp mạ thông qua lớp thụ động có trên bề mặt của lớp mạ,

lớp hợp chất hữu cơ liên kết với lớp thụ động bằng cách liên kết thành phần kim loại (M) tạo ra lớp thụ động thông qua nguyên tử oxy (O) với nguyên tử photpho (P) của ít nhất một nhóm (X) được chọn từ nhóm axit photphonic, nhóm axit photphoric, và nhóm axit photphinic (liên kết M-O-P), và nhóm X được liên kết với nhóm R, trong đó R là nhóm hydrocacbon hoặc nhóm có nguyên tử không có cacbon ở một hoặc hai vị trí trong nhóm hydrocacbon, và

nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại thấp hơn nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ.

2. Phụ kiện vòi nước theo điểm 1, trong đó nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra trên vật liệu nền kim loại, mà được tính từ diện tích đỉnh của phổ P2p được đo theo điều kiện 1 nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), nhỏ hơn giới hạn phát hiện dưới.

Điều kiện 1

Điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: 100 μ m²

Khoảng quét: 15,5 đến 1100eV

3. Phụ kiện vòi nước theo điểm 1 hoặc 2, trong đó phần nơi mà lớp mạ không được tạo ra là đường dẫn nước hoặc phần có ren.

4. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó vật liệu nền kim loại được tạo ra từ hợp kim.

5. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó trong lớp hợp chất hữu cơ, một đầu của R, là đầu không phải là đầu liên kết với X, được tạo ra từ C và H.

6. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó trong lớp hợp chất hữu cơ, X được tạo ra từ axit photphonic.

7. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó lớp hợp chất hữu cơ không chứa nguyên tử flo.

8. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó lớp hợp chất hữu cơ là lớp đơn tự lắp ráp.

9. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8, trong đó nồng độ nguyên tử photpho trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ, mà được tính từ diện tích đỉnh của phổ P2p được đo theo điều kiện 1 nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), lớn hơn 1,0% và 10% hoặc ít hơn.

Điều kiện 1

Điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: 100 μ m ϕ

Khoảng quét: 15,5 đến 1100eV

10. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó nồng độ nguyên tử cacbon trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ, mà được tính từ diện tích đỉnh của phổ C1s được đo theo điều kiện 1 nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), khoảng 35% hoặc nhiều hơn.

Điều kiện 1

Điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: 100 μm^2

Khoảng quét: 15,5 đến 1100eV

11. Phụ kiện vôi nước theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, trong đó tỷ lệ nồng độ nguyên tử oxy/nguyên tử kim loại (tỷ lệ O/M) trên bề mặt của phần nơi mà lớp hợp chất hữu cơ được tạo ra trên lớp mạ, mà được tính từ các diện tích đỉnh của phổ O1s và kim loại phổ được đo theo điều kiện 1 nhờ phương pháp đo phổ học quang electron tia X (XPS), khoảng 1,4 hoặc nhiều hơn.

Điều kiện 1

Điều kiện tia X: tia AlK α đơn sắc (công suất 25W)

Góc tách quang electron: 45°

Diện tích phân tích: 100 μm^2

Khoảng quét: 15,5 đến 1100eV

1/9

FIG.1A

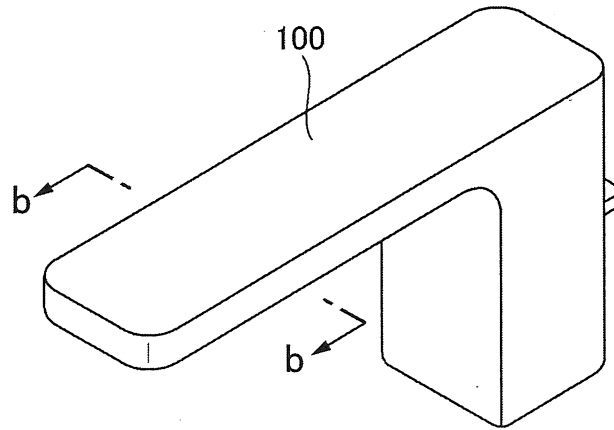


FIG.1B

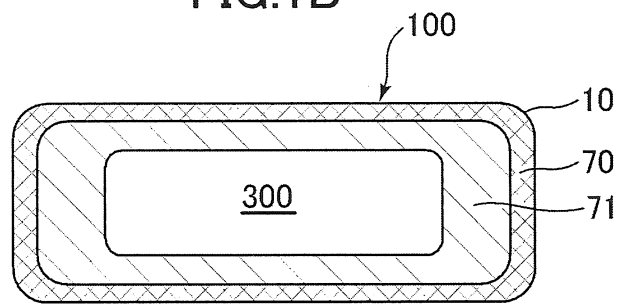


FIG.2

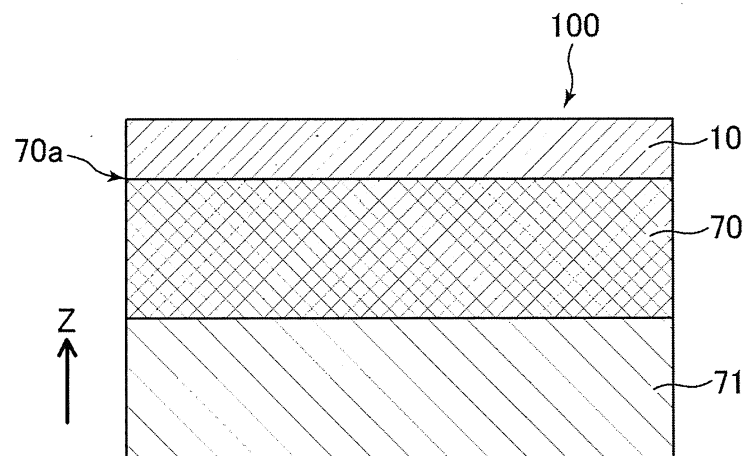


FIG.3

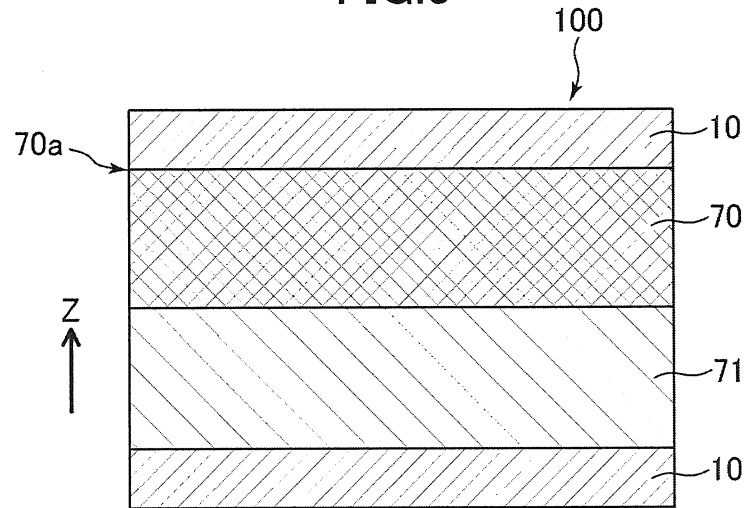
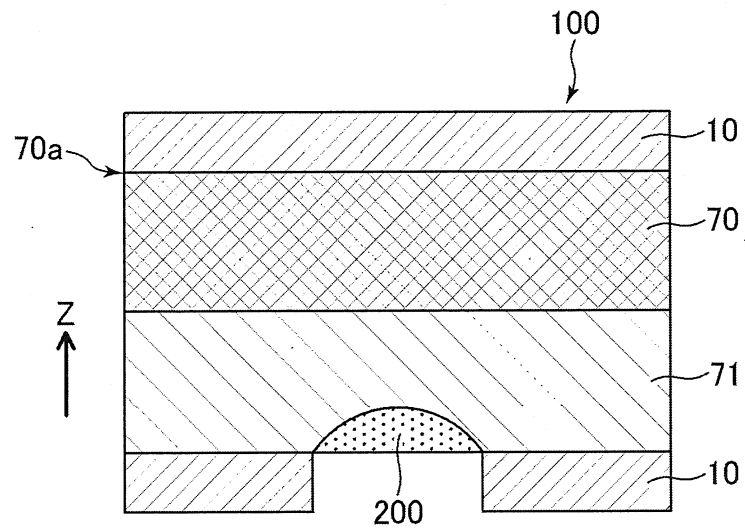


FIG.4



3/9

FIG.5

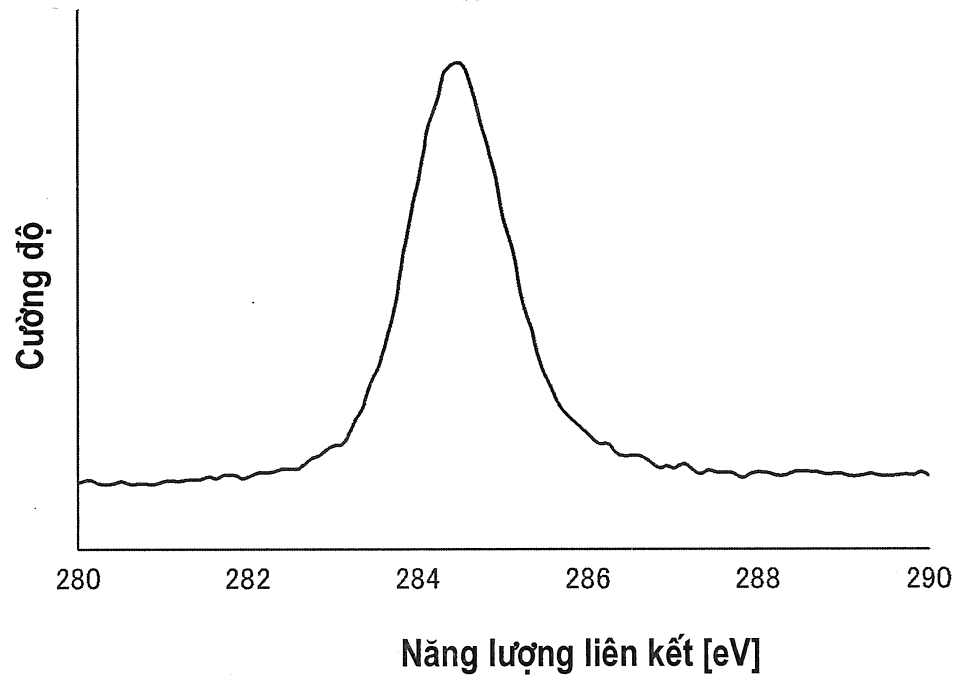


FIG.6

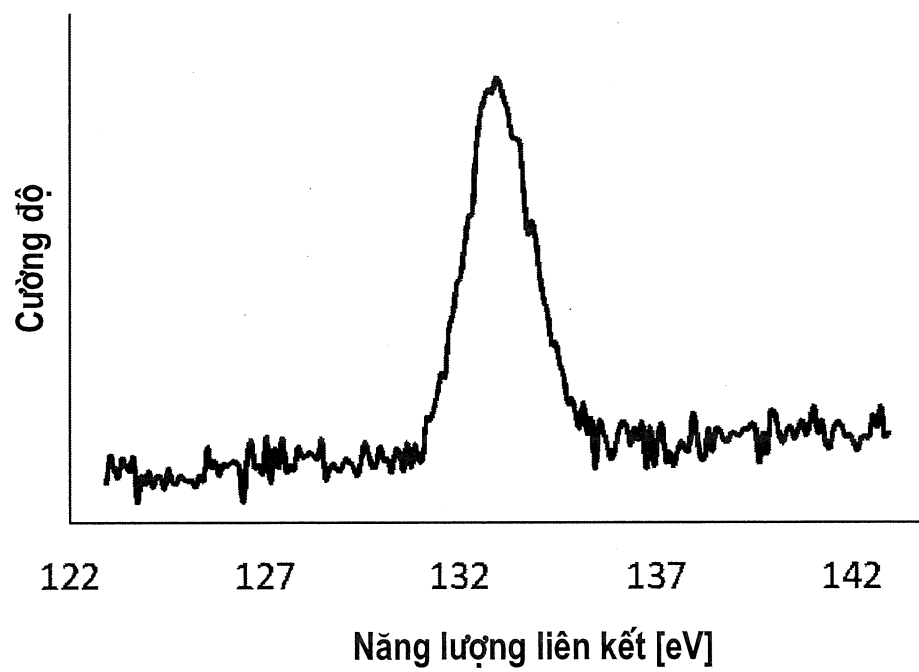


FIG.7

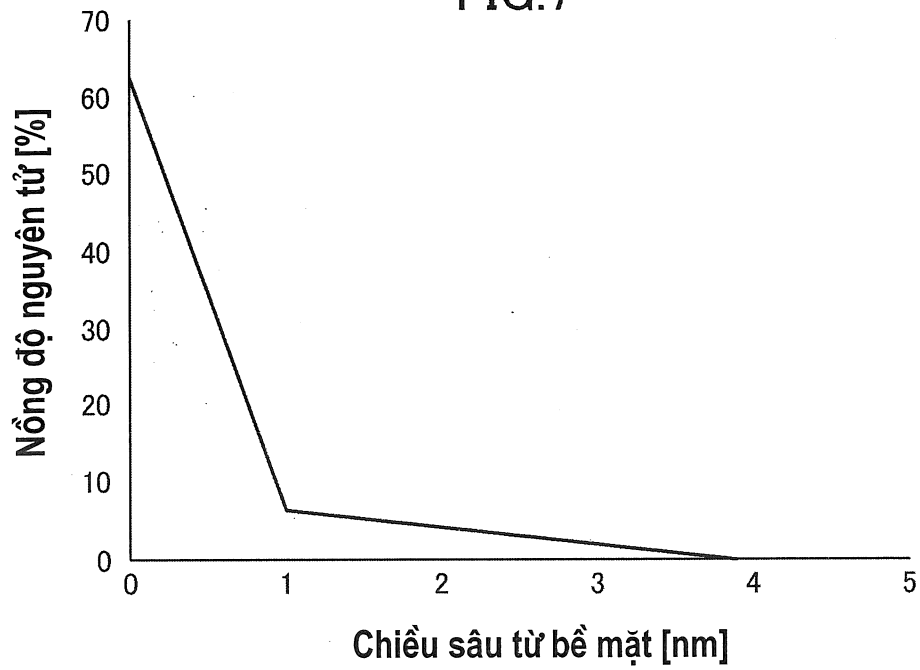
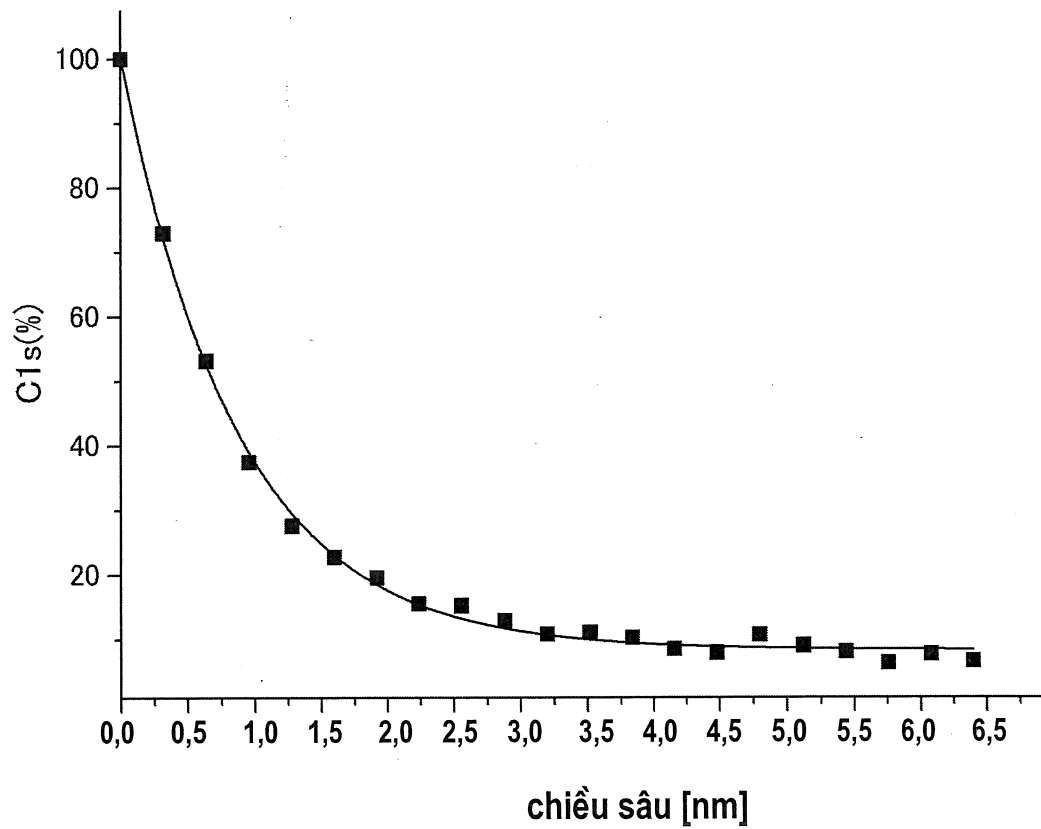


FIG.8



5/9

FIG.9A

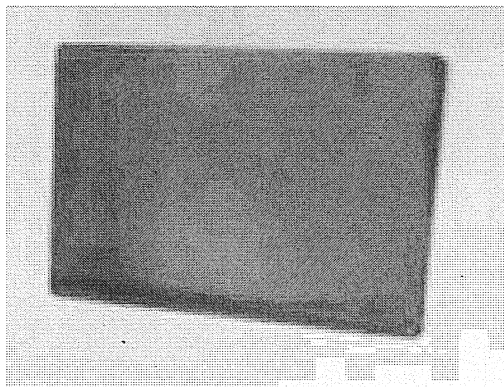
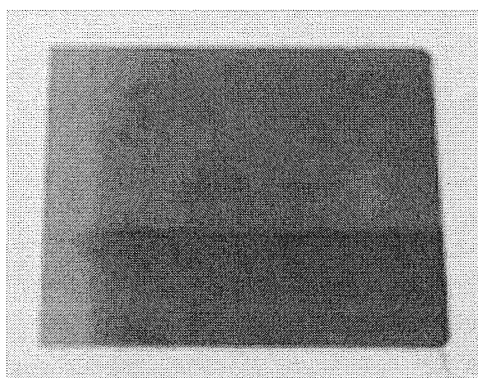
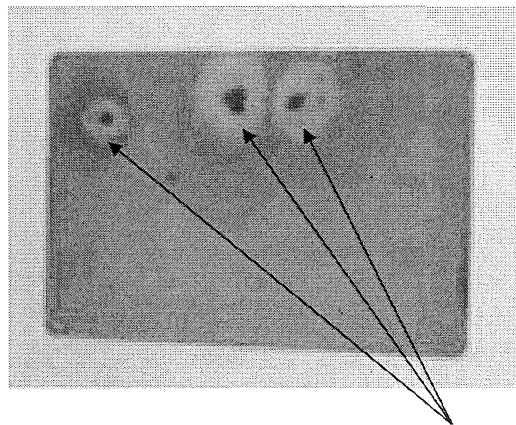


FIG.9B



6/9

FIG.9C



Các phần bị ăn mòn

FIG.9D

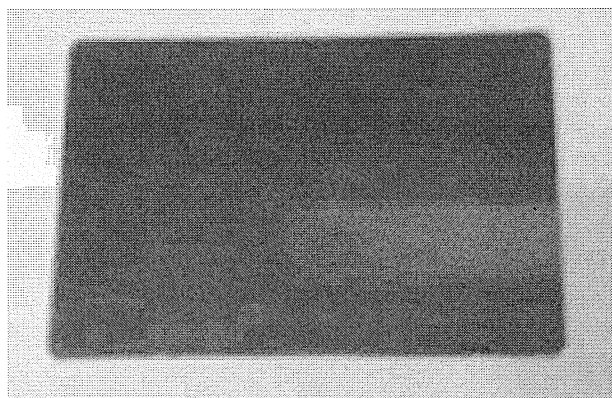
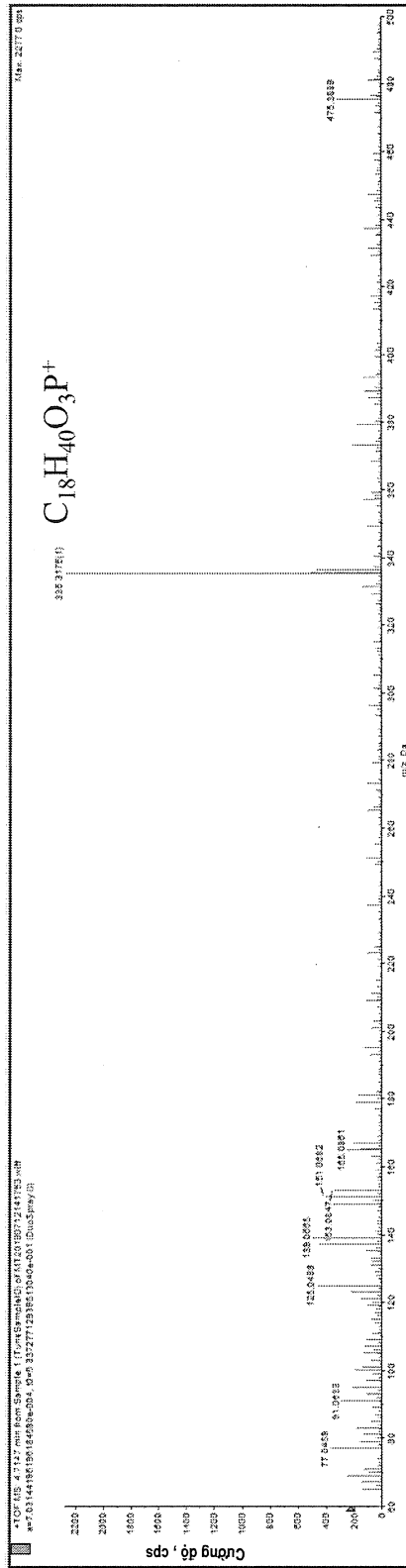


FIG.10

(a)



(b)

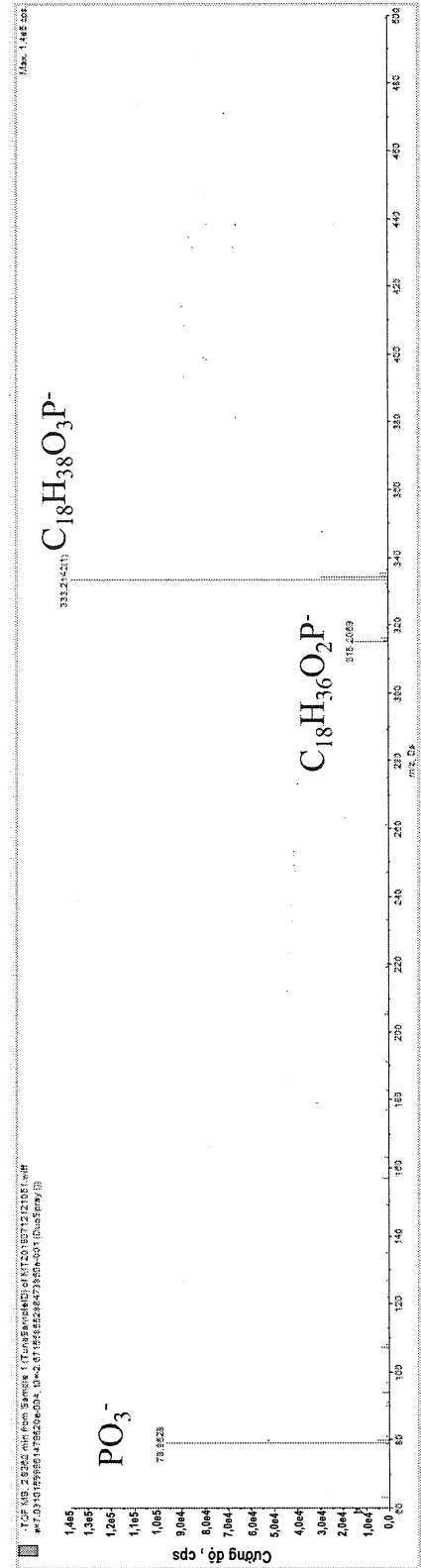
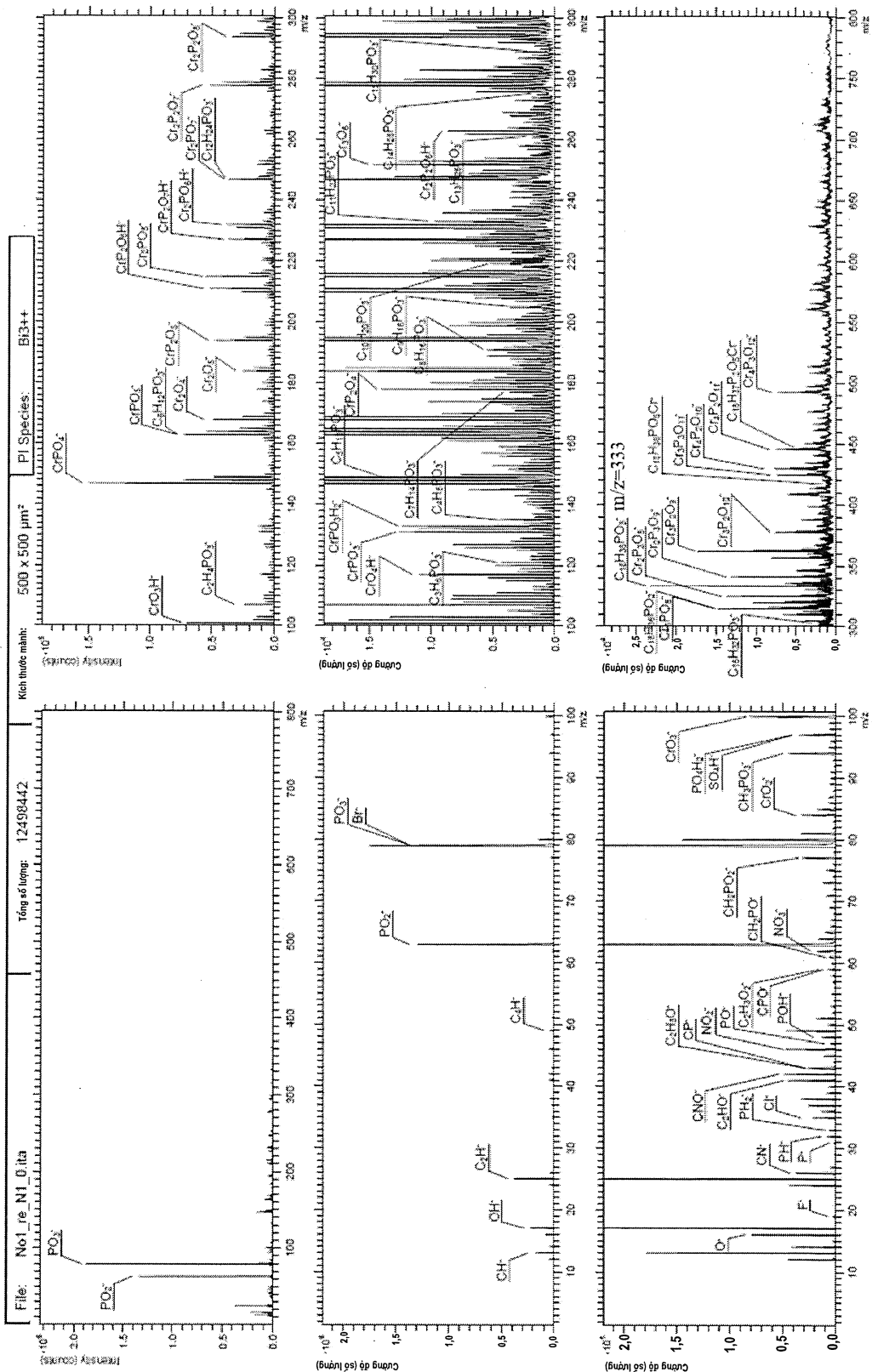
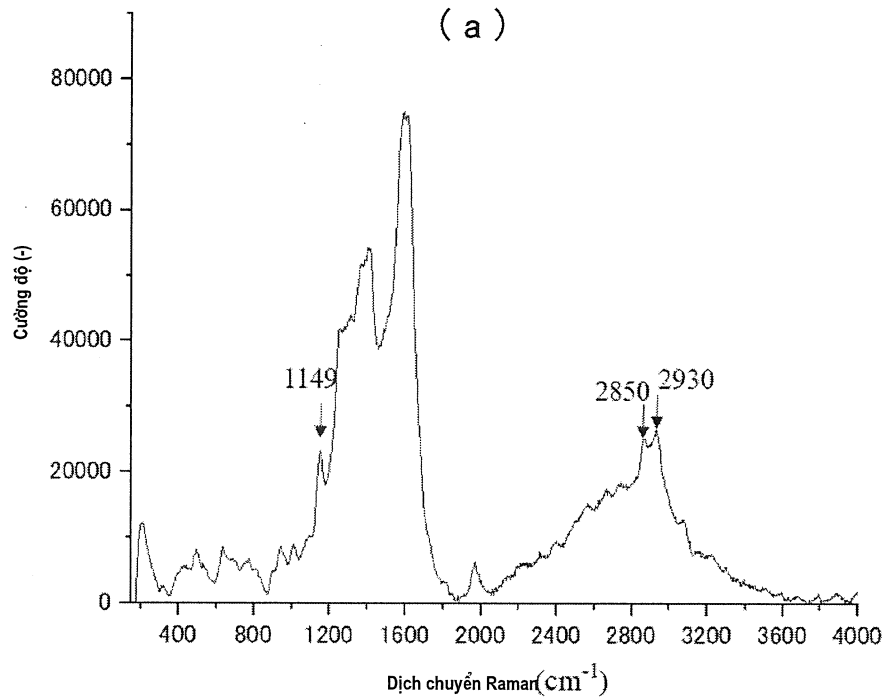


FIG. 11



9/9

FIG.12
(a)

(b)

