(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4768225号
(P4768225)
(45)発行日　平成23年9月7日(2011.9.7)　(24)登録日　平成23年6月24日(2011.6.24)

(51)Int.Cl.　　F I
*B01D 67/00 (2006.01)*　　B01D 67/00　500
*B01J 19/08 (2006.01)*　　B01J 19/08　E

請求項の数 1　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2003-552421 (P2003-552421)
(86)(22)出願日　平成14年10月11日 (2002.10.11)
(65)公表番号　特表2005-511297 (P2005-511297A)
(43)公表日　平成17年4月28日 (2005.4.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/032570
(87)国際公開番号　WO2003/051498
(87)国際公開日　平成15年6月26日 (2003.6.26)
審査請求日　平成17年10月7日 (2005.10.7)
(31)優先権主張番号　10/023,267
(32)優先日　平成13年12月14日 (2001.12.14)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔質物品の親水性を改善する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１つの接地電極と、ＲＦ源により電力供給された少なくとも１つの電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、
前記チャンバー内でプラズマを生成して、少なくとも１つの前記電極周囲にイオンさやを生じさせる工程と、
前記イオンさや中に、物品のポアが前記プラズマ中の種の平均自由行程より小さい多孔質物品を配置する工程と、
前記プラズマからの反応性種を前記物品の表面およびポア内部と反応させることによって物品を処理して前記物品の親水性を変更する工程と
を含む多孔質物品の親水性を改善する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プラズマ処理方法を用いて多孔質物品の親水性を変更すること、および得られる物品に関する。
【背景技術】
【０００２】
多孔質物品には多くの用途がある。しかしながら、多孔質物品は所望の用途に好適な親水性を有していない場合がある。例えば、水性液体をろ過するのに望ましい多孔質合成膜

は疎水性であることが多い。

【０００３】

物品の親水性は、物品の意図する用途に好適な親水性を有する材料で物品をコートしたり、物品にこれを付加する化学的または物理的な反応により変更することができる。しかし、この種の処理で、物品のポア内部を選択的に処理するのは難しい。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明の一面は、物品のバルク湿潤特性が変更されるよう表面とポアの両方において多孔質物品の親水性を変更するプラズマ処理方法を特徴としている。得られる物品も特徴としている。

【０００５】

本発明の一面は、少なくとも１つの接地電極と、ＲＦ源により電力供給された少なくとも１つの電極とを含む容量結合システムを有する反応チャンバーを提供する工程と、チャンバー内でプラズマを生成して、少なくとも１つの電極周囲にイオンさやを生じさせる工程と、イオンさや中に多孔質物品を配置する工程と、プラズマからの反応性種を物品の表面およびポア内部と反応させることによって、物品のバルク湿潤特性が改善されるように物品の親水性を変更する工程とを含む多孔質物品の親水性を改善する方法を特徴としている。

【０００６】

多孔質物品の処理は、連続であってもよい。多くの場合において、物品のポアサイズはプラズマ中の種の平均自由行程より小さい。物品が配置されるイオンさやは電力供給電極近傍にあることが多い。多孔質物品は、発泡体、不織材料、織材料、膜、フリット、生地、布地およびマイクロポーラス物品であってもよい。物品は、片側または両側処理してもよいし、酸素プラズマで後処理してもよい。シャドーマスクを用いてパターン化または勾配処理領域を作成してもよい。プラズマは、炭素、水素、ケイ素、窒素、硫黄および酸素のような材料を含んでいてもよい。反応器は、平行板電極またはドラム電極を含んでいてもよい。

【０００７】

本発明のもう１つの面は、下限が約０．０５マイクロメートルで上限が約１．５マイクロメートルのポアサイズを有するマイクロポーラス膜であって、表面およびポアに物品のバルク湿潤特性を改善するプラズマ成膜組成物を有するマイクロポーラス膜を含む物品を特徴としている。

【０００８】

本発明の他の面は、（１）一主面が物品のバルク湿潤特性を改善する親水性プラズマ成膜組成物を有し、他主面が疎水性である、２つの主面を有する多孔質物品と、（２）パターン化プラズマ成膜組成物を有する多孔質物品とを含む物品である。

【０００９】

本発明において、

「バルク湿潤特性」とは、水を吸収し吸い上げる物品の傾向のことを意味する。

「マイクロポーラス（微孔質）膜」とは、下限が約０．０５μｍ、上限が約１．５μｍのポア（細孔）サイズを有する膜のことを意味する。

「プラズマ処理」とは、薄膜成膜、表面改質および物品の親水性を変更可能なその他のプラズマ誘導の化学的または物理的反応のことを意味する。

「多孔質（ポーラス）物品」とは、表面から内部まで開いた蛇行経路を有する物品のことを意味する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の少なくとも１つの態様の利点は、物品、特に連続物品、例えば、長シートの材料を有効に処理することのできる連続プラズマ処理方法を提供できるということである。

【００１１】
本発明の少なくとも１つの態様の他の利点は、マイクロポーラス膜をはじめとする多孔質物品のバルクに耐久性親水性処理を与えるということである。
【００１２】
本発明のその他の特徴および利点は、図面、詳細な説明および請求項から明白であろう。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
本発明は、多孔質物品の親水性を改善するプラズマ処理方法を提供する。得られる物品の親水性度は、処理の種類および量に応じて、強～弱まで可能である。
【００１４】
本方法には、システム中でプラズマが生成されるときに、少なくとも１つの電極周囲にイオンさやが形成される容量結合電極システムを有する反応チャンバーを提供することが含まれる。イオンさやは、イオン衝撃が行われる電極周囲の領域である。処理される多孔質物品はイオンさや内に配置される。
【００１５】
本発明の方法は、イオンさやが化学種をプラズマから処理する物品の小ポアへと押し付けるため、小ポアを備えた物品に特に有効である。その結果、ポア内部の親水性が変化して、物品のバルク湿潤特性が変わる。プラズマ処理は、ポアがプラズマ中の種の平均自由行程より小さい場合には特に、蛇行経路を有する小ポア内で成されるとは予想されなかった。
【００１６】
特定種の平均自由行程（ＭＦＰ）は、他の種と衝突する前に、種が移動した平均距離である。種の近接度が衝突周波数に影響するため、ＭＦＰは圧力に一部依存している。例えば、０．１３Ｐａ（１mトル）および室温では、アルゴン原子の平均自由行程は８０mmである。ブリアンチャプマン（Ｂｒｉａｎ　Ｃｈａｐｍａｎ）、グロー放電プロセス（Ｇｌｏｗ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ）、１５３（ジョンウィリー＆サンズ、ニューヨーク、１９８０年）（Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ　１９８０）。本発明に用いられる大半のその他のガスは、この圧力でこの値の３倍（すなわち、２６～２４０mm）以内である。プラズマ処理に有用な圧力範囲では、アルゴンの平均自由行程は、圧力の変化によって８０mm～０．０８mm（すなわち８０ミクロン）である。その他のガスも同様の変化をするであろう。
【００１７】
多孔性物品のプラズマ処理において、ポアサイズがプラズマ中の種の平均自由行程より小さい（すなわち約２０ミクロンより小さい）場合、通常、プラズマ中に生成されたフリーラジカル種がポア開口部近くのポア壁と衝突する。フリーラジカルは、ポアの深さへと移動するよりも、ポア開口部近くのポア壁において分子と反応する。従って、プラズマ処理によって、ポアの深さへと浸透することは、特にポアが蛇行経路を有しているときは、予想されない。
【００１８】
多孔質物品
本発明に用いるのに好適な多孔質物品としては、発泡体、不織材料、織材料、膜、フリット、生地およびマイクロポーラス物品が挙げられる。これらの物品は、約０．０５マイクロメートル以上のポアサイズを有している。特に好適な物品は、米国特許第４，５３９，２５６号（シップマン（Ｓｈｉｐｍａｎ））、同第４，７２６，９８９号、同第５，１２０，５９４号（ミロジンスキー（Ｍｒｏｚｉｎｓｋｉ））および同第５，２６０，３６０号（ミロジンスキーら（Ｍｒｏｚｉｎｓｋｉ　ｅｔ　ａｌ．））に記載されているような熱誘導相分離（ＴＩＰＳ）により作成されたマイクロポーラスフィルムである。そこには、熱可塑性ポリマーの多数の離間した、不規則に分散された、等軸の不均一形状の粒子を含有するかかるフィルムについて記載されている。これらのフィルムのポアサイズの下

限は約０．０５マイクロメートル、上限は約１．５マイクロメートルである。

【００１９】

上記物品に好適なポリマーとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ－（４－メチル－１－ペンテン）のようなポリオレフィンおよびこれらの組み合わせ、ハロゲン化ビニルポリマー（例えば、ポリ塩化ビニル）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドおよびこれらの組み合わせが挙げられる。不織布は、これらに限られるものではないが、カーディング、ランドーウェバー（ｒａｎｄｏ－ｗｅｂｂｅｒ）の使用、スパンボンディング、ヒドロレーシングまたはブローンマイクロファイバーをはじめとする様々な方法により形成することができる。生地および布地は、不織布として、ニットとして、または織材料として形成することができる。生地および布地の秤量は、好ましくは１平方メートル当たり約１０～５００グラム、より好ましくは１平方メートル当たり約１５～２００グラムである。ポリマー、金属、ガラスおよびセラミックから合成された多孔質フリットは、様々なポアサイズで市販されている。ポアサイズは一般的に１～２５０ミクロンであり、フリットの空隙容量は２０～８０％である。フリットの代表的な用途としては、ろ過、膜カートリッジの支持媒体、溶剤フィルタ、ディフューザ、流動化支持体、バイオバリア、筆記器具の先端、クロマトグラフィー担体媒体、触媒担体媒体等が挙げられる。

【００２０】

電極を囲むイオンさや内に配置可能であれば、物品は、ロッド、シリンダ等如何なる形状とすることもできる。一般に、物品は２つの平行な主面を備えたシート状である。物品は、不連続な物品であっても、材料の連続シートであってもよい。処理前は、いかなるレベルの疎水性または親水性を有していてもよい。

【００２１】

装置

本発明に好適な装置は、ＲＦ源により電力供給された少なくとも１つの電極と、少なくとも１つの接地電極を備えた容量結合システムを有する反応チャンバーを与える。

【００２２】

好適な反応チャンバーは真空排気可能であり、プラズマ処理を行う条件を維持できる。すなわち、チャンバーは、特に、圧力、様々な不活性および反応性ガスのフロー、電力供給された電極への電圧供給、イオンさやの電界の強度、反応性種を含有するプラズマの形成、イオン衝撃の強度、反応性種からのフィルムの成膜レートの制御を可能とする環境を提供する。低スパッタ収率を有している、つまり、チャンバー表面から生じる汚染が非常に少ないため、アルミニウムが好ましいチャンバー材料である。しかしながら、グラファイト、銅、ガラスまたはステンレス鋼のようなその他の好適な材料を用いてもよい。

【００２３】

電極システムは対称であっても非対称であってもよい。本発明については、非対称電極が好ましい。非対称システムについての接地電極と電力供給電極の好ましい電極表面積比は２：１～４：１、より好ましくは３：１～４：１である。比率が増大するにつれて、小さな電力供給電極のイオンさやは増大するが、４：１の比を超えても更なる利点は得られない。小さな接地電極のＤＣバイアスは分岐されて接地されるため、電力供給電極は小さな方が一般的に好ましい。電力供給電極は、例えば、水で冷却してもよい。

【００２４】

チャンバー内でガスから作成されたプラズマが生成され、少なくとも１つの電極に電力（例えば、０．００１～１００ＭＨｚの範囲の周波数で操作されるＲＦ生成器）を供給することによって維持される。ＲＦ電源は、０．０１～５０ＭＨｚの範囲、好ましくは１３．５６ＭＨｚまたはこの整数倍（例えば、１、２または３倍）の周波数で電力を供給する。ＲＦ電源は、１３．５６ＭＨｚ発振器のようなＲＦ生成器とすることができる。有効な電力結合（反射電力が入射電力の一部である）を得るために、電源は、電源のインピーダンスを伝送線のインピーダンス（通常、５０オーム反応性）に整合させて、同軸伝送線を通してＲＦ電力を有効に伝送するネットワークを介して電極に接続される。かかるネット

ワークの説明は、ブリアンチャプマン（Ｂｒｉａｎ　Ｃｈａｐｍａｎ）、グロー放電プロセス（Ｇｌｏｗ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ）、１５３（ジョンウィリー＆サンズ、ニューヨーク、１９８０年）（Ｊｏｈｎ　Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ　Ｙｏｒｋ　１９８０）にある。２つの可変コンデンサとインダクタを含むある種類の整合ネットワークは、ニュージャージー州クレソンのＲＦパワープロダクツ（ＲＦ　Ｐｏｗｅｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ，Ｋｒｅｓｓｏｎ，ＮＪ）より型番＃ＡＭＮ３０００として入手可能である。電力結合の従来の方法には、電力供給電極と電源の間のインピーダンス整合ネットワークに阻止コンデンサを用いることが含まれる。この阻止コンデンサは、ＤＣバイアス電圧が電気回路の残りへ分岐されるのを防ぐ。逆に、ＤＣバイアス電圧は接地電極において分岐される。ＲＦ電源からの許容される周波数範囲は、小さな電極に大きな負のＤＣセルフバイアスを形成するのに十分高くて構わないが、プラズマ処理が不十分となる得られるプラズマに定在波を作成するほど高くてはいけない。

【００２５】

処理される物品は、真空排気可能なチャンバーに配置する、またはこれに通す。ある実施形態において、本発明のプロセス中、多数の物品を同時にプラズマに晒してもよい。不連続な平面物品については、例えば、物品を非対称の構成の小電極と直接接触させてプラズマ処理を行うことができる。これによって、電力供給された電極と物品の間の容量結合のために物品は電極として働く。これについては、Ｍ．Ｍ．デイヴィットら（Ｍ．Ｍ．Ｄａｖｉｄ，ｅｔ　ａｌ．）、ダイヤモンドライクカーボンフィルムのプラズマ成膜とエッチング（Ｐｌａｓｍａ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ　ａｎｄ　Ｅｔｃｈｉｎｇ　ｏｆ　Ｄｉａｍｏｎｄ－Ｌｉｋｅ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｆｉｌｍｓ）、ＡＩＣｈＥジャーナル、第３７巻、Ｎｏ．３、ｐ．３６７（１９９１年）に記載されている。細長い物品の場合には、物品は任意で真空チャンバーから連続して引っ張る。その結果、細長い物品が連続プラズマ処理される。

【００２６】

図１に、本発明に好適な平行板装置１０を示す。ポンピングスタック（図示せず）により空気が除去される接地チャンバー１２が示されている。プラズマを形成するガスは、反応器壁を通って、チャンバー中心の出口ポンピングポートへと内側に放射状に注入される。物品１４は、ＲＦ電力供給電極１６に近接配置される。電極１６は、テフロン（Ｔｅｆｌｏｎ™）支持体１８によりチャンバー１２から絶縁されている。

【００２７】

図２に、本発明に好適な単一ドラム装置１００を示す。この装置の詳細については米国特許第５，９４８，１６６号に記載されている。装置１００の主なコンポーネントは、無線周波数（ＲＦ）電源により電力供給可能な回転ドラム電極１０２、接地電極として働く接地チャンバー１０４、処理される物品１０８を連続供給する供給リール１０６、および処理済物品を集めるテークアップリール１１０である。

【００２８】

物品１０８は、ドラム電極１０２周囲およびテークアップリール１１０へと供給リール１０６から操作中に移動する長シートである。リール１０６および１１０は、任意でチャンバー１０４内に密閉したり、チャンバー内で低圧プラズマが維持できる限りはチャンバー１０４外とすることができる。

【００２９】

ドラムの湾曲によって、物品と電極が密着する。これによって、圧力のようなその他の操作条件にも関らず、イオンさや内に物品が確実に残る。これによって、たとえ高圧（例えば、４０～１３３Ｐａ（３００～１０００ｍトル））であっても厚い物品がイオンさや内に保持できる。物品がドラムにより支持および搬送されるため、この密着によって繊細な材料の処理も可能となる。密着はまた、プラズマ処理が物品に確実になされて、電極が清浄に保たれる。望ましいときは、これによって有効な片側処理が行える。しかしながら、両側処理は、物品を装置に２回通過させて、１回通過毎に片側を処理することにより成される。ドラム電極はまた、長い処理ゾーン（π×直径）を与え、電極に対称に電力を分

布させ、操作上有利である。ドラムを冷却または加熱して、処理される物品の温度を制御してもよい。さらに、電流の方向の長さ寸法を、ＲＦ放射線の波長に比べて小さくして、定在波の問題を排除する。

【００３０】

他の好適な装置において、２つ以上の電力供給電極と２つ以上の接地電極があってもよい。本発明のある好適な装置は電力供給電極の表面積の２～３倍である接地反応チャンバー内に２つのドラム形状の電力供給電極を含む反応器である。処理される物品を、両側がプラズマ処理されるようなやり方で２つのドラム（各ドラムにおいて片側が処理される）周囲に移動できるようにドラムを構成することができる。ドラムは、単一チャンバーまたは別個の複数のチャンバーに配置してもよいし、同じチャンバーにあってもよいが、離して、異なる処理が各ドラム周囲で生じるようにしてもよい。例えば、一方のドラムは炭素を用いる処理を行い、他方は得られる物品の２つの側が異なるレベルの親水性を有するように酸素を用いる処理を行ってもよい。

【００３１】

複数の電極を用いるときは、単一ＲＦ電源により電力供給しても、別々に電力供給してもよい。単一供給を用いるときは、電力を電極間で時々不均一に分配する。これは、発振器回路を位相角調整器を通して主電源に連結し、各電極について異なる電源を用いることにより修正できる。このように、プラズマを通した電極間の電力結合は、主電源と従属電源の電圧波形間の位相角を調整することにより微調整してよい。電力結合の柔軟性および異なる電極間の調整はこのやり方によって得られる。

【００３２】

容量結合システムに加えて、反応器には、誘導コイル、格子電極等のようなその他の磁気または電気手段が含まれていてもよい。

【００３３】

プラズマ処理方法

本発明の１つの面はさらに、物品のプラズマ処理方法に関する。本方法は、上述したような好適な容量結合反応器システムで実施される。

【００３４】

処理される物品は、プラズマ処理を妨げる恐れのある汚染物質を除去するために業界に公知の方法により、任意で予備清浄してもよい。有用な予備清浄化方法は、酸素プラズマに晒すものである。この予備清浄の際、反応器の圧力は１．３Ｐａ（１０ｍトル）から２７Ｐａ（２００ｍトル）の間に維持する。プラズマは５００Ｗ～３０００ＷのＲＦ電力レベルで生成される。例えば、アルゴン、空気、窒素、水素またはアンモニアまたはこれらの混合物といったその他のガスを予備清浄に用いてもよい。

【００３５】

プラズマ処理プロセスの前に、空気および不純物を除去するのに必要な程度までチャンバーを真空排気する。これは、チャンバーに接続されたポンピングスタックで真空ポンプにより行ってもよい。不活性ガス（アルゴンのような）をチャンバーに入れて圧力を変えてもよい。チャンバーが真空排気されると、付着される種を含有する原料ガスが入口管を介してチャンバーに入れられる。反応器のサイズ、電極の表面積および処理される物品の多孔性に応じて異なる所望のフローレートで原料ガスをチャンバーに導入する。かかるフローレートは、プラズマ処理を実施するのに好適な圧力を確立するのに十分なものでなければならず、一般的に０．１３Ｐａ～１３０Ｐａ（０．００１トル～１．０トル）である。内径が約５５ｃｍおよび高さが約２０ｃｍの円柱形反応器については、フローレートは一般的に、約５０～約５００立方センチメートル毎分（ｓｃｃｍ）である。プラズマ処理の圧力および温度（一般的に０．１３～１３３Ｐａ（０．００１～１．０トル）（本明細書で述べる圧力は全て絶対圧力である）および５０℃未満）で、原料ガスは蒸気の形態のままである。

【００３６】

ＲＦ電界を電力供給電極に印加すると、プラズマが確立される。ＲＦ生成プラズマにお

いて、エネルギーは電子を通してプラズマと結合する。プラズマは電極間の電荷担体として働く。プラズマは反応チャンバー全体を充填でき、一般的に着色された雲に見える。

【００３７】

プラズマはまた少なくとも１つの電極近傍にイオンさやを形成する。非対称電極構成において、小さな電極には高いセルフバイアス電圧が生じる。このバイアスは通常負であり、１００～２０００ボルトの範囲である。このバイアスによりプラズマ内のイオンが電極に向かって加速されて、イオンさやが形成される。イオンさやは、電極周囲に暗い領域として現れる。イオンさや内で、加速イオン衝突種がプラズマから物品のポアに付着する。

【００３８】

イオンさやの深さは、通常、約１ｍｍ（もしくはそれ以下）～５０ｍｍ（もしくはそれ以上）であり、用いるガスの種類および濃度、チャンバー内の圧力、電極間の距離、および電極の相対サイズのような因子に応じて異なる。例えば、減圧するとイオンさやのサイズが増大する。複数の電極が異なるサイズのとき、より大きな（すなわち、より強い）イオンさやが小さな電極周囲に形成される。通常、電極サイズの差が大きければ大きいほど、イオンさやのサイズの差も大きくなる。また、イオンさやにかかる電圧を増大すると、イオン衝撃エネルギーが増大する。

【００３９】

物品をイオンさや内の反応性種に晒す。プラズマ内の種は、物品の表面およびポア内で反応する。多孔質物品を処理するのに用いるプラズマは、物品に付着すると、物品の親水性を変える組成物を形成することのできる種を含有している。好適なプラズマは、酸素、窒素、ケイ素、炭素、水素および硫黄のうち２種以上を様々な組み合わせおよび比率で含む。最終物品の親水性は、例えば、プラズマの成分、処理の長さ、およびプラズマ成分の分圧等数多くの因子によって制御される。プラズマ処理により、種が共有結合により物品表面（ポア表面も含む）に付加する。付着した親水性組成物は、露出した物品表面全体（ポア表面を含む）に完全な層を構成してもよいし、物品に疎に分配されてもよいし、あるいはシャドーマスクを通してパターンとして付着されてもよい。

【００４０】

プラズマを用いて、所望の親水性を有する材料と後に反応可能な反応性種を付着させてもよい。例えば、多孔質物品をケイ素、酸素および水素を含有するプラズマで処理して、ダイヤモンドライクガラス（ＤＬＧ）を物品上または物品内に形成するようにしてもよい。物品に酸素プラズマを施してもよい。これによって、ＤＬＧのメチル基が酸化物へと変換されて、ＤＬＧの場合よりも物品がより親水性となる。ＤＬＧおよびその特性については、米国特許出願第０９／５１９４４９号に記載されている。

【００４１】

炭素または炭素および水素リッチなプラズマでの処理については、源として炭化水素が特に好ましい。好適な炭化水素源としては、アセチレン、メタン、ブタジエン、ベンゼン、メチルシクロペンタジエン、ペンタジエン、スチレン、ナフタレンおよびアズレンが挙げられる。これらの炭化水素の混合物を用いてもよい。水素の他の源は分子水素（$H_2$)である。ケイ素源としては、$SiH_4$、$Si_2H_6$、テトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラエチルオルトシリケート（ＴＥＯＳ）のようなシランが挙げられる。酸素源としては、酸素ガス（$O_2$）、過酸化水素（$H_2O_2$）、水（$H_2O$）、一酸化二窒素（$N_2O$）およびオゾン（$O_3$）が挙げられる。窒素源としては、窒素ガス（$N_2$）、アンモニア（$NH_3$）およびヒドラジン（$N_2H_6$）が挙げられる。硫黄源としては、二酸化硫黄（$SO_2$）および硫化水素（$H_2S$）が挙げられる。

【００４２】

親水性化プラズマ処理のその他の源としては、アクリルおよびメタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸およびフマル酸、ビニルエーテル、ピロリドン、アルコール、グリコール等が挙げられ、親水性を変えるのに用いてよい。得られる付着物は架橋度が高く、プラズマポリマーとして一般的に知られている。

【００４３】

その他のプラズマ処理としては、窒化ケイ素、酸化ケイ素、窒化ホウ素、チタニア、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム等、オキシ窒化物等のアモルファスフィルムのような窒化物および酸化物の付着が挙げられる。さらに、これらには、アミン、ヒドロキシル、カルボキシル、シラノール等の官能基の付加が含まれる。

【００４４】

処理にフィルムの成膜が含まれるときは、圧力、電力、ガスの濃度、ガスの種類、電極の相対的なサイズをはじめとする条件に応じて、一般に、約１～１００ｎｍ／秒（毎秒約１０～１０００オングストローム（Ａ／秒））のレートでなされる。一般に、電力、圧力およびガスの濃度の増大に伴って、付着レートは増大するが、上限に近づく。

【００４５】

物品はまた、異なる程度の親水性を物品の異なる領域に与えるようなやり方で処理されてもよい。これは、例えば、多孔質物品の部分をプラズマ処理に選択的に晒すコンタクトマスクを用いて行うことができる。マスクは、物品に取り付けてもよいし、物品と共に動く別個のウェブであってもよい。この方法によって、疎水性物品に親水性領域を与えることができる。親水性領域はシャドーマスクを用いて得られる形状、例えば、円形、ストリップ、四角形等であってよい。図６ａおよび図６ｂは、実施例８に記載した物品のデジタル画像である。物品は、ポリエチレン多孔質ＴＩＰＳ膜を含んでおり、その上にはダイヤモンドライクガラス（ＤＬＧ）が多くの円形の穴を有するコンタクトマスクを通して付着される。ＤＬＧ表面のメチル基を、後酸素プラズマ処理によって酸化物に変換して、物品をより親水性とした。物品をメチレンブルーで染色して、物品の親水性部分のみに吸収させた。

【００４６】

親水性勾配を有する物品を製造してもよい。これは、物品の異なる領域をプラズマ処理に異なる時間の長さにわたって晒すことによって成される。疎水性物品を処理する場合には、例えば、物品の親水性を超親水性から超疎水性へと徐々に（または段階的に）変化させることによって行うことができる。

【００４７】

パターン化された親水性領域を有する物品は、（１）多数の水性試料の分離を保つこと、（２）バイオテク用途の高処理量アッセイ（多くの試料をクロストークなしに同時に評価できる）、および（３）バイオチップ用途を必要とする用途に特に有用である。

【００４８】

前述した説明において、特定の用語は簡潔、明瞭および理解のために用いてある。先行技術の必要性を超えた不必要な限定は含まれていない。というのは、かかる用語は説明のためであり、広く解釈されるからである。さらに、本発明の説明および例証は例示のためであり、本発明の範囲は示され記載されたもののみに限定されるものではない。

【実施例】

【００４９】

本発明を以下の実施例により例証する。実施例において製造されるプラズマ処理物品を評価および特定するのに用いた試験方法も併記してある。

【００５０】

試験方法

接触角

水の接触角を、スウィングアルバートインスツルメント社（Ｔｈｗｉｎｇ　Ａｌｂｅｒｔ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ　Ｃｏｍｐａｎｙ）より入手可能な型番ＤＡＴ１１００フィブロダート（Ｆｉｂｒｏｄａｔ）接触角測定器により多孔質試料表面で測定した。試料を、８つのウェルによりパターン化され、８ウェル試料ホルダーに固定された両面コート接着剤テープの片側に置いた。試料の各ウェルに付着した脱イオン水の液滴を３０倍で観察した。接触角を３０秒間モニターして記録した。報告された値は、異なるウェルの３回の測定値の平均である。

【００５１】

水流

ある量の水が、厚さ２２μｍ（０．９ミル）の処理済多孔質試料を通過するのにかかる時間を測定することにより水流を求めた。直径４７ｍｍのディスクを試料から切断した。ディスクを、真空ポンプに接続されたフラスコを覆うフィルタ支持体に置いた。１００ｍｌの水が試料を流れる時間を測定した。

【００５２】

水湿潤（ウオーターソーク）

一滴の水道水を処理済多孔質試料表面に滴下した。処理で表面に親水性が与えられなかった場合、水滴は表面でビーズとなった。表面を処理したために表面が親水性だった場合、水滴はポアを湿潤せずに試料表面に広がった。ポア内の表面エネルギーを変化させる処理において、水滴は表面に広がるばかりでなく、ポアを通って膜の他方の側を湿潤させた。

【００５３】

水吸収

合計吸収－サイズの分かっている試料を秤量して、ぬるま湯に浸漬した。試料を水から取り出し、一回の速動で秤量パンに置いた。合計吸収を、平方メートルで（湿潤重量－乾燥重量）／サイズとして記録した。

【００５４】

６０秒吸収－サイズの分かっている試料を秤量して、ぬるま湯に浸漬した。試料をピンセットで水から取り出し、ばねクランプを用いて隅に吊るした。６０秒後、試料を秤量パンに移した。６０秒吸収を、平方メートルで（６０秒滴下後の重量－乾燥重量）／サイズとして記録した。

【００５５】

ガーレーエアフロー

この値は、ＡＳＴＭ　Ｄ－７２６方法Ｂに従って５０ｃｃの空気がフィルムを通過するのに必要な時間を秒で測定したものであった。試験開始から１００秒間にわたってエアフローが観察されなかった場合は、１０，０００秒／５０ｃｃを超える値を割り当てた。

【００５６】

赤外分光学（ＩＲ）

カナダ、ケベック州のボーメム（Ｂｏｍｅｍ，Ｑｕｅｂｅｃ，Ｃａｎａｄａ）より入手可能な型番ＭＢ－１０２ＦＴＩＲを用いることにより、表面官能基を求めた。

【００５７】

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）

処理済試料の表面外観を、日本、日立（Ｈｉｔａｃｈｉ，Ｊａｐａｎ）より入手可能な型番Ｓ－４５００走査型電子顕微鏡で５０，０００倍で走査型電子顕微鏡により分析した。

【００５８】

二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）

ミネソタ州ミネアポリスのフィジカルエレクトロニクス（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ，Ｍｉｎｎｅａｐｏｌｉｓ，Ｍｉｎｎｅｓｏｔａ）より入手可能な四極子ＳＩＭＳを用いて試料の深さプロフィールを得る二次イオン質量分析により多孔質試料の深さ内でのプラズマ処理の存在を測定した。４５０ｎＡの電流により、８００×８００μｍの領域にわたってラスタ化された５ｋｅＶ　Ｃｓ＋一次イオンビームを用いて分析を行った。イオンを集めるアパーチャは１０％に設定した。５００×５００μｍの領域にわたってラスタ化された４００ｅＶ電子ガンを用いて電荷補償を行った。

【００５９】

プラズマ反応器

反応性イオンエッチングに一般的に用いられる市販の平行板容量結合型プラズマ反応器（フロリダ州セントピータースバーグのプラズマサーム（ＰｌａｓｍａＴｈｅｒｍ　ｏｆ　Ｓｔ．Ｐｅｔｅｒｓｂｕｒｇ，Ｆｌｏｒｉｄａ）より型番２４８０として市販されてい

る）を用いて、多孔質試料のプラズマ処理を行った。反応器は、円柱形状で、内径が７６２ｍｍ（３０インチ）、高さが１５０ｍｍ（６インチ）のチャンバーを有しており、チャンバー内部に装着された直径６８６ｍｍ（２７インチ）の円形電力供給電極を備えていた。電力供給された電極を整合ネットワークおよび１３．５６ＭＨｚの周波数で操作される３ｋＷのＲＦ電源に取り付けた。チャンバーを、背部にメカニカルポンプを備えたルーツ（Ｒｏｏｔｓ）送風機により真空ポンピングした。特に断りのない限り、チャンバーの底面圧は０．６７Ｐａ（５ｍトル）であった。質量流量コントローラかニードルバルブのいずれかにより処理ガスをチャンバーへ計量した。特に断りのない限り、プラズマ処理は全て、プラズマ反応器の電力供給電極に配置した試料に行った。

【００６０】

実施例１および比較例１～２

本例は、多孔質フィルムの水湿潤処理の影響を示すものである。

【００６１】

多孔質物品（フィルムを一方向に６回伸張し、ポアサイズが約０．０９マイクロメートルであった以外は米国特許第４，５３９，２５６号の実施例８に従って作成したマイクロポーラスポリエチレン膜）を、ケイ素、炭素、水素および酸素を含有するプラズマによりプラズマ反応器中で処理した。

【００６２】

約１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍ、厚さ約２２μｍ（０．９ミル）の厚さの正方形の膜をリアクターワン（Ｒｅａｃｔｏｒ　Ｏｎｅ）の電力供給電極に装着した。反応器チャンバーを１．３Ｐａ（１０ｍトル）未満の底面圧までポンピングした。次に、テトラメチルシラン（ＴＭＳ、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル社（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，Ｗｉｓｃｏｎｓｉｎ）より液体として入手可能）を２５立方センチメートル毎分（ｓｃｃｍ）のフローレートでチャンバーに導入した。ＴＭＳのフローが確立されたら、酸素（$O_2$、ミネソタ州ミネアポリスのオキシジェンサービス社（Ｏｘｙｇｅｎ　Ｓｅｒｖｉｃｅ　Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｍｉｎｎｅａｐｏｌｉｓ，Ｍｉｎｎｅｓｏｔａ）よりガスシリンダで入手可能）を５００ｓｃｃｍのフローレートでチャンバーに計量した。合計チャンバー圧力は２３．９Ｐａ（１８０ｍトル）であった。次に、４５０ワットの無線周波数（ＲＦ）電力でプラズマを点火した。電力供給された電極周囲に形成されたイオンさやは約１０～１５ｍｍ外側へ広がって多孔質物品を囲んだ。プラズマ処理を２分間続けた。プラズマを消弧した後、ガスのフローを停止し、チャンバー圧を１０ｍトル未満まで下げた後、チャンバーを大気まで脱気した。試料を裏返し、処理をもう一方の側に繰り返した。

【００６３】

膜をイオンさや外で吊るした以外は実施例１と同様の方法で比較例１を作成した。膜を、電力供給電極の上約２５ｍｍ（１インチ）、電力供給電極の上部のプラスチック枠にあるイオンさや外に置いた。この方法で処理した吊るした膜は、膜の各側に存在するプラズマからの熱により破滅的に損傷した。

【００６４】

反応器が異なり、イオンさや外で処理を行った以外は実施例１と同様にして比較例２を作成した。反応器は、カリフォルニア州の第４の州として知られているベルモントのハイモントプラズマサイエンス（Ｈｉｍｏｎｔ　Ｐｌａｓｍａ　Ｓｃｉｅｎｃｅ，Ｂｅｌｍｏｎｔ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ）より入手したＰＳ０５２４プラズマコーティングトリートメントシステム（Ｐｌａｓｍａ　Ｃｏａｔｉｎｇ　Ｔｒｅａｔｍｅｎｔ　Ｓｙｓｔｅｍ）であった。プラズマ処理中、酸素フローレートは２１０ｓｃｃｍ、ＴＭＳフローレートは１８ｓｃｃｍ、チャンバー圧は３５．３Ｐａ（２６５ｍトル）、電力は５００Ｗであった。約８６ｍｍ（３　３／８インチ）の距離離れた電力供給電極と接地電極間の中間で膜を捻った。膜は各電極から４０ｍｍ、十分にイオンさや外であった。ウェブを３メートル／分（１０フィート／分）のレートで動かしたところ、処理時間は２０秒となった。

【００６５】

ＣＥ２の後酸素プラズマ処理中、酸素フローレートは２１０ｓｃｃｍ、チャンバー圧は３５Ｐａ（２６０ｍトル）、電力は５００Ｗであった。ウェブを３メートル／分（１０フィート／分）のレートで動かしたところ、処理時間は２０秒となった。

【００６６】

実施例１ならびに比較例１および２の水湿潤について試験した。実施例１は、膜の水湿潤について良好な水湿潤特性を示した。プラズマ処理による目視される熱的損傷はなかった。これとは対照的に、比較例１および２では膜は水に湿潤されなかった。

【００６７】

実施例２

本例は、第２のタイプの多孔質物品の水湿潤処理の影響を示すものである。

【００６８】

多孔質物品が、秤量が４０グラム／平方メートル、厚さが約１５０μｍ（６ミル）および有効ポア直径が約３．３ミクロンのポリプロピレンブローンマイクロファイバー不織ウェブであった以外は実施例１と同様にして実施例２を作成した。

【００６９】

実施例２は、熱的損傷が観察されず、良好な水湿潤性を示した。表面に吸収されなかった水はなく、水滴は物品全体を容易に湿潤させた。

【００７０】

実施例３

本例は、実施例２に記載したタイプの多孔質物品の３工程水湿潤処理の影響を示すものである。

【００７１】

多孔質物品（ポリプロピレン不織膜）は、（１）$O_2$プラズマ、（２）ＴＭＳ／$O_2$プラズマおよび（３）$O_2$プラズマの一連の３つのプラズマによりプラズマ反応器中で処理した。電力供給された電極近傍のイオンさや内に配置しつつ膜を３つのプラズマそれぞれに晒した。約１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍ平方の膜をプラズマ反応器の電力供給された電極に装着した。反応器チャンバーを１．３Ｐａ（１０ｍトル）未満の底面圧までポンピングした。次に、チャンバー圧が４．９Ｐａ（３７ｍトル）に達するまで、$O_2$ガスを１２０ｓｃｃｍのフローレートでチャンバーへと計量した。第１のプラズマを点火し、１分間にわたって５００ワットの電力で維持した。このプラズマ処理は、膜を下塗りするためのものであった。下塗り工程の後、ＴＭＳ／$O_2$混合物を、ＴＭＳおよび酸素のフローレートを２４．３ｓｃｃｍと５００ｓｃｃｍにそれぞれ維持してチャンバーへと計量した。合計チャンバー圧力は２０．０Ｐａ（１５０ｍトル）であった。第２のプラズマを、５分間にわたって５００ワットの電力でこの混合物と共に維持した。これに続いて、１７０ｓｃｃｍで計量した酸素から形成された第３のプラズマで処理した。チャンバー圧は５０ｍトルであり、プラズマ電力を２分間にわたって５００ワットで維持した。試料を裏返し、３工程処理をもう一方の側に繰り返した。

【００７２】

３工程処理により、良好な水湿潤性を有する不織ポリプロピレン膜が作成された。表面に吸収されなかった水はなく、水滴は処理済不織膜全体を容易に湿潤させた。この処理によってまた、「ウオータークリア」な透明性を有するコーティングが生成された。

【００７３】

実施例４～５

本例は、３つのその他のタイプの多孔質フィルムの３工程水湿潤処理の影響を示すものである。

【００７４】

多孔質試料が異なり、プロセス条件を第１表に示すように変更した以外は実施例３と同様にして実施例４～５を作成した。実施例４の多孔質試料は、ジョージア州フェアバーンのポレックス社（Ｐｏｒｅｘ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｆａｉｒｂｕｒｎ，Ｇｅｏｒｇｉａ）より入手可能なポアサイズが２５ミクロン、直径が３．１ｍｍ（０．１２５インチ

）および長さが９．５ｍｍ（０．３７５インチ）の固体円柱高密度ポリエチレンフリットであった。実施例５の多孔質試料は、厚さが約２５ｍｍのセルローススポンジ（３Ｍ社（３Ｍ　Ｃｏｍｐａｎｙ）より入手可能な３Ｍ等級２１の市販等級のスポンジ）であった。

【００７５】

【表１】

第１表

| 条件 | 実施例４ | 実施例５ |
|---|---|---|
| 第１のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 480 | 500 |
| 第１のプラズマ:圧力、Pa（ｍトル） | 19.2（144） | 20.0（150） |
| 第１のプラズマ:電力、W | 250 | 250 |
| 第１のプラズマ:時間、秒 | 60 | 80 |
| 第２のプラズマ:TMSフローレート sccm | 22 | 32 |
| 第２のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 500 | 500 |
| 第２のプラズマ:圧力、Pa（ｍトル） | 20.0（150） | 20.0（150） |
| 第２のプラズマ:電力、W | 280 | 250 |
| 第２のプラズマ:時間、秒 | 60 | 60 |
| 第３のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 480 | 500 |
| 第３のプラズマ:圧力、Pa（ｍトル） | 18.9（142） | 20.2（152） |
| 第３のプラズマ:電力、W | 280 | 250 |
| 第３のプラズマ:時間、秒 | 60 | 60 |

【００７６】

実施例４は完全に湿潤可能で、水を完全に湿潤した。処理の深さを評価するために、メチレンブルーの水溶液を用いて、フリットを湿潤させて、フリットを鋭刃で切断して、深さの関数として吸収を評価した。意外にも、溶液はポアの深さまで完全に湿潤しており、青色に目立つ勾配はなかった。これは、物品の深さ全体にわたってポアに良好な処理がなされたことを示している。これとは対照的に、実施例４で用いたフリットの未処理試料のポアには青色が認められず、あったとしても僅かしか認められなかった。

【００７７】

実施例５の処理済スポンジは、同じタイプのスポンジの未処理試料よりも大幅に水で湿潤された。これもまた、ポア内の処理の程度を示している。

【００７８】

実施例６および比較例２

本例は、他のタイプの多孔質フィルムの水湿潤処理の影響を示すものである。

【００７９】

実施例１と同じタイプの物品を用いて、９つの試料についてそれぞれプラズマ組成を変更し、プロセス条件を変えた以外は実施例１と同じようにして実施例６を作成した。各試料は３００ＷのＲＦ電力および合計チャンバー圧２０Ｐａ（１５０ｍトル）で作成した。プラズマ露出時間がそれぞれの工程について１０、３０および１０秒であった以外は、実施例３の３工程プラズマ処理により試料Ａを処理した。アリゾナ州キンガムのプラクスエアスペシャルティガス（Ｐｒａｘａｉｒ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｇａｓｅｓ，Ｋｉｎｇｈａｍ，Ａｒｉｚｏｎａ）よりアルゴン中２％の濃度で入手可能なシラン（$SiH_4$）ガスおよび酸素から第３表に示すフローレートで形成されたプラズマにより３０秒間単一工程で試料Ｂを処理した。第３表に示すように、ＴＭＳ対$O_2$の比を漸減させたガス組成から形成されたプラズマにより３０秒間単一工程で試料Ｃ～試料Ｉを処理した。

【００８０】

比較例２は、実施例６で用いたのと同じ材料の未処理の多孔質試料であった。

【００８１】

実施例６Ａ～６Ｉの各試料の表面層、すなわち、プラズマ処理により成膜された層の組成を測定した。結果を第３表に示す。

【００８２】

【表２】

第３表

| 試料 | 処理 | TMS または $SiH_4$ sccm | 表面化学組成 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $O_2$ sccm | C % | O % | Si % | O／Si |
| 6A | ３工程* | * | * | 19 | 53 | 27 | 1.96 |
| 6B | $SiH_4$ | 500** | 500 | 79 | 18 | 2.4 | 7.5 |
| 6C | TMS/$O_2$ | 50 | 500 | 22 | 50 | 28 | 1.78 |
| 6D | TMS/$O_2$ | 50 | 400 | 24 | 48 | 28 | 1.71 |
| 6E | TMS/$O_2$ | 50 | 300 | 25 | 47 | 28 | 1.68 |
| 6F | TMS/$O_2$ | 50 | 200 | 29 | 43 | 28 | 1.53 |
| 6G | TMS/$O_2$ | 50 | 100 | 35 | 38 | 27 | 1.41 |
| 6H | TMS/$O_2$ | 50 | 50 | 40 | 33 | 27 | 1.22 |
| 6I | TMS/$O_2$ | 50 | 0 | 63 | 14 | 23 | 0.61 |
| CE2 | なし | － | － | 100*** | － | － | － |

*3 工程処理は、3 工程についてそれぞれ 10、30 および 10 秒の露出時間であった以外は実施例 3 で用いたのと同じであった。

**TMS をシラン、$SiH_4$ ガスに代えた。

***未処理フィルムの炭素を検出させるだけで処理は行わなかった。

【００８３】

酸素対ケイ素比１．９６の試料６Ａに水流試験を行ったところ、４分で膜に１００ｍｌの水が流れる良好な水流を示した。酸素対ケイ素比が０．６１の試料６Ｉは膜を流れなかった。このデータによれば、処理の疎水性が示される。

【００８４】

実施例７

本例は、露出時間および電力レベルの影響を示すものである。

【００８５】

試料が異なり、プロセス条件を変え、マスクを用いた以外は、実施例１と同様の方法で実施例７を作成した。多孔質試料は、フィルムを一方向に６回伸張した以外は、米国特許第４，５３９，２５６号の実施例７と同様にして作成されたマイクロポーラスポリエチレン膜であった。平均ポアサイズは約０．０９マイクロメートルであった。プロセス条件および露出時間が異なる以外は実施例３の３工程処理と同様のプラズマ処理に多孔質試料を晒した。プロセス条件および露出時間を第４表に示す。

【００８６】

【表３】

第４表

| 条件 | 7A | 7B | 7C |
|---|---|---|---|
| 第１のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 500 | 500 | 500 |
| 第１のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） | 20（150） |
| 第１のプラズマ:電力、W | 300 | 300 | 100 |
| 第１のプラズマ:時間、秒 | 10 | 10 | 10 |
| 第２のプラズマ:TMSフローレート、Pa（mトル） | 21.2（160） | 21.2（160） | 21.2（160） |
| 第２のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 500 | 500 | 500 |
| 第２のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） | 20（150） |
| 第２のプラズマ:電力、W | 300 | 300 | 100 |
| 第２のプラズマ:時間、秒 | 10 | 30 | 30 |
| 第３のプラズマ:$O_2$フローレート sccm | 500 | 500 | 500 |
| 第３のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） | 20（150） |
| 第３のプラズマ:電力、W | 300 | 300 | 100 |
| 第３のプラズマ:時間、秒 | 10 | 10 | 10 |

【００８７】
実施例７に用いた同じ材料でできた未処理の多孔質試料である比較例３および試料７Ｂをガーレーエアフロー、接触角、水流、赤外（ＩＲ）および走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）技術により測定した。結果を第５表および表の後に示す。
【００８８】
【表４】

第５表

| 例 | ガーレーエアフロー g/50cc | 接触角 度 | 水流 分/100 mL |
|---|---|---|---|
| CE3 | 61 | 110 | なし |
| 7B | 57 | 8 | 4 |

【００８９】
第５表に示される通り、処理によって、蒸留水の接触角が減少し、水流が増大した。これとは対照的に、比較例３には水は湿潤さえしなかった。本発明者らは、試料７Ｂのポア内のプラズマ処理は、水流試験を試料の同じ領域で数回繰り返したときでも除去されなかったということをさらに発見した。
【００９０】
図３ａ、図３ｂ及び図３ｃに、未処理試料ＣＥ３（ａ）、試料７－Ｂ（ｂ）および水で洗浄した後の試料７－Ｂ（ｃ）の赤外スペクトルをそれぞれ示す。（ｂ）および（ｃ）のＩＲスペクトルは、追加のＩＲ帯域を有していたが、（ａ）については検出されなかった。帯域は、Ｓｉ－ＯＨおよび酸化されていないシランの存在を示していた。
【００９１】
図４ａ及び図４ｂに、未処理多孔質試料ＣＥ３（ａ）および試料７Ｂ（ｂ）のＳＥＭ写真をそれぞれ示す。図４ｂの付着コーティングは明確に見ることができた。図５は、試料

７－Ａ（第２のプラズマに１０秒の露光時間）および試料７－Ｂ（第２のプラズマに３０秒の露光時間）についてのＳＩＭＳ（二次イオン質量分析）により得られた深さプロフィールを示す。図面には、スパッタリング時間に対してケイ素濃度を比較することによりポア内のケイ素含量の深さプロフィールが示されている。５００秒のスパッタリング時間は、約０．２４ミクロンの厚さに対応する。膜の厚さは０．９ミル（２２．５ミクロン）であったため、ケイ素は試料７－Ｂの膜の全深さ（３０秒ＴＭＳ／$O_2$）にわたって見られる。これとは対照的に、試料７－Ａの全深さ（１０秒ＴＭＳ／$O_2$）にわたってケイ素は見られない。

【００９２】

実施例８

本例は、多孔質試料の予め選択した領域をプラズマ処理するのにマスクを用いることを例証するものである。

【００９３】

マスクを用いた以外は実施例１と同様にして実施例８を作成した。プラズマ処理は、異なる露出時間を用いた以外は実施例３と同様の３工程方法であった。多孔質試料は、フィルムを一方向に６回伸張した以外は、米国特許第４，５３９，２５６号の実施例８と同様にして作成されたマイクロポーラスポリエチレン膜であった。７６×１０２ｍｍ（３×４インチ）の面積、それぞれ直径が約７．５ｍｍの９６個の円形の穴を有するマスクで試料Ａを作成した。マスクを多孔質試料に置き、試料を電力供給電極に置いた。プラズマ条件を第６表に示す。試料を別のプラズマ処理のために裏返したとき、マスクを電力供給された電極の表面とは逆の試料表面に再配置した。

【００９４】

マスクが同じ面積（７６×１０２ｍｍ）で直径約２ｍｍの穴を３８４個有していた以外は、試料Ａと同様にして試料Ｂを作成した。

【００９５】

【表５】

第６表

| 条件 | 8A | 8B |
|---|---|---|
| マスク穴直径 | 75 mm | 2mm |
| 第１のプラズマ:$0_2$フローレート sccm | 500 | 500 |
| 第１のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） |
| 第１のプラズマ:電力、W | 300 | 300 |
| 第１のプラズマ:時間、秒 | 10 | 10 |
| 第２のプラズマ:TMSフローレート、Pa（mトル） | 21.2（160） | 21.2（160） |
| 第２のプラズマ:$0_2$フローレート sccm | 500 | 500 |
| 第２のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） |
| 第２のプラズマ:電力、W | 300 | 300 |
| 第２のプラズマ:時間、秒 | 30 | 30 |
| 第３のプラズマ:$0_2$フローレート sccm | 500 | 500 |
| 第３のプラズマ:圧力、Pa（mトル） | 20（150） | 20（150） |
| 第３のプラズマ:電力、W | 300 | 300 |
| 第３のプラズマ:時間、秒 | 10 | 10 |

【００９６】

マスクを各試料から外し、試料の水湿潤性を評価した。プラズマで処理した円のみが親水性であった。フィルムの残りは水で湿潤されなかった。

【００９７】
試料を水溶性染料を含有する水に３０秒間入れた。図６ａ及び図６ｂは、それぞれ、染料で染色した処理済多孔質試料である試料８Ａ（ａ）および試料８Ｂ（ｂ）の写真である。

【図面の簡単な説明】

【００９８】
【図１】本発明のプラズマ処理を実施するための円柱平行板プラズマ装置の断面図を示す。
【図２】本発明のプラズマ処理を実施するための単一ドラム装置を示す。
【図３ａ】未処理多孔質試料ＣＥ３の赤外スペクトルを示す。
【図３ｂ】試料７－Ｂの赤外スペクトルを示す。
【図３ｃ】水で洗浄した後の試料７－Ｂの赤外スペクトルを示す。
【図４ａ】比較例ＣＥ３の走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真のデジタル画像である。
【図４ｂ】実施例７Ｂの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真のデジタル画像である。
【図５】試料７－Ａ（第２のプラズマに１０秒の露光時間）および試料７－Ｂ（第２のプラズマに３０秒の露光時間）についての二次イオン質量分析（ＳＩＭＳ）により得られた深さプロフィールのデジタル画像である。
【図６ａ】直径０．７５ｃｍの処理領域を有する試料８Ａの染料で染色した選択的処理の多孔質材料のデジタル画像である。
【図６ｂ】直径０．２ｃｍの処理領域を有する試料８Ｂの染料で染色した選択的処理の多孔質材料のデジタル画像である。

【図１】

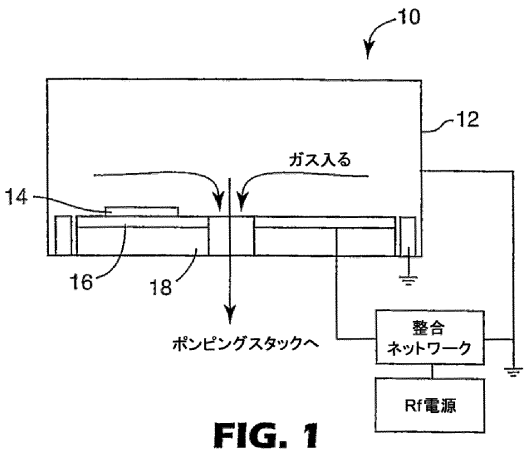



FIG. 1

【図２】

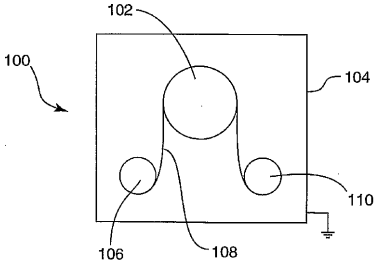



FIG. 2

【図３ａ】

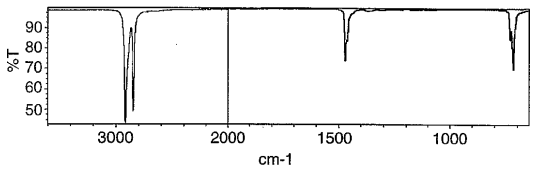



FIG. 3a

【図３ｂ】

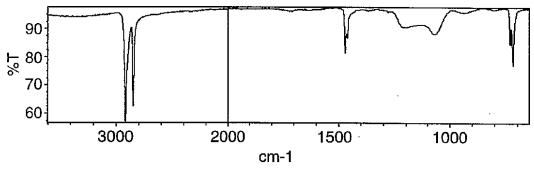



FIG. 3b

【図３ｃ】

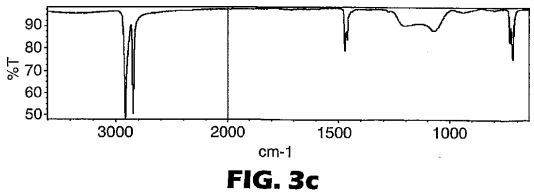



FIG. 3c

【図４ａ】

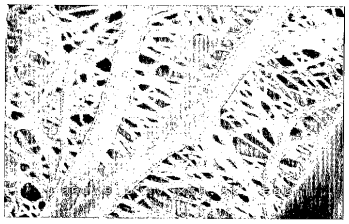


FIG. 4a

【図４ｂ】

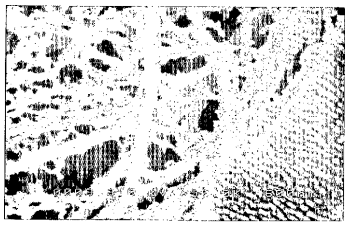


FIG. 4b

【図５】

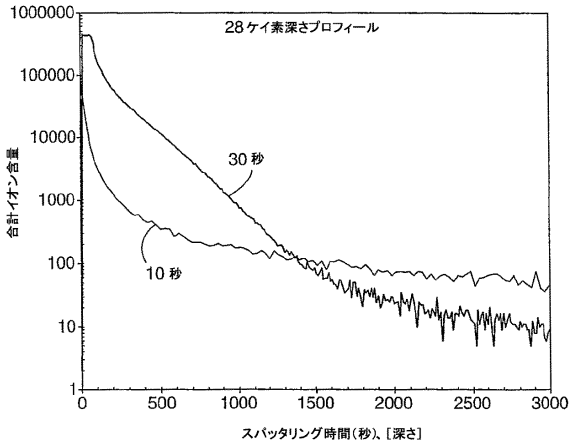



FIG. 5

【図６ａ】

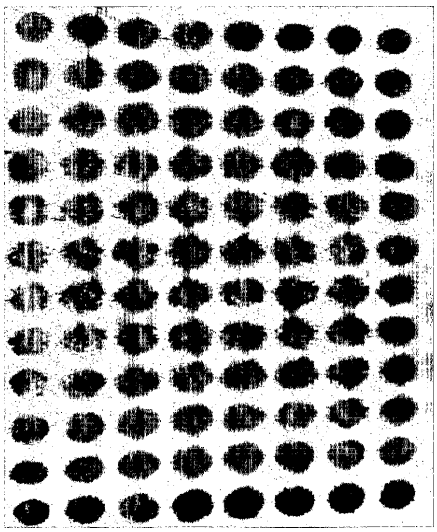


FIG. 6a

【図６ｂ】

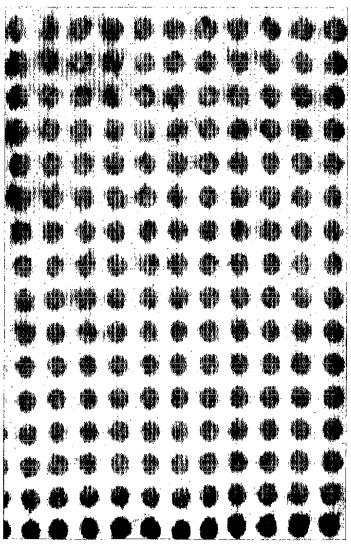


FIG. 6b

フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(72)発明者 デイビッド，モーゼス エム.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７
(72)発明者 ラクシュミ，ブリンダ ビー.
アメリカ合衆国，ミネソタ ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７

審査官 三崎 仁

(56)参考文献 特開平１０－３３８７６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３１３２８６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２９３５２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３２７９５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J10/00-12/02,14/00-19/32
B01D67/00