(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월16일
(11) 등록번호 10-0970025
(24) 등록일자 2010년07월06일

(51) Int. Cl.
B01D 67/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7009155
(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년10월11일
심사청구일자 2007년10월02일
(85) 번역문제출일자 2004년06월12일
(65) 공개번호 10-2004-0074083
(43) 공개일자 2004년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/032570
(87) 국제공개번호 WO 2003/051498
국제공개일자 2003년06월26일
(30) 우선권주장
10/023,267 2001년12월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US06074534 A1
JP04018922 A
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
데이비드,모세엠.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
락쉬미,브린다비.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 현승훈

(54) 다공성 물질의 플라즈마 처리

(57) 요 약

본 발명은 물품의 벌크 습윤 특성이 개선되도록 공극 직경이 0.05 내지 1.5 마이크론인 미공성 물품 비롯한 다공성 물품의 친수성을 증가시키기 위해 축전-결합형 시스템에서 이온 쉬스를 이용하여 상기 물품의 양면 및 그의 공극을 플라즈마 처리하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 접지 전극 및 0.01 내지 50 MHz의 주파수에서 전력을 제공하는 RF원에 의해 전력 인가된 하나 이상의 RF-전력 인가 전극을 포함하는 축전 결합형 (capacitively-coupled) 시스템을 갖는 반응 접지 챔버를 제공하는 단계;

상기 접지 챔버에서 플라즈마를 발생시켜 상기 전극 중 하나 이상의 주변에 이온 쉬스 (sheath)를 형성하는 단계;

다공성 물품을 상기 이온 쉬스에 위치시키는 단계; 및

플라즈마로부터의 반응성 종과 상기 물품 표면 및 공극 내부를 반응시켜, 상기 물품의 벌크 습윤 특성이 개선되도록 물품의 친수성을 변화시키는 단계를 포함하는, 다공성 물품의 친수성을 개질시키는 방법.

청구항 2

공극 크기의 하한이 0.05 마이크로미터이고 상한이 1.5 마이크로미터인 미공성 막을 포함하며, 상기 막의 표면상에 및 공극 내에 물품의 벌크 습윤 특성을 개선시키는 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 갖는 것인 물품.

청구항 3

2개의 주면을 갖고, 한 주면은 물품의 벌크 습윤 특성을 개선시키는 친수성인 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 가지며, 다른 주면은 소수성인 다공성 물품.

청구항 4

패턴화된 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 갖는 다공성 물품.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 물품의 친수성을 변화시키기 위해 플라즈마 처리 방법을 이용하는 것 및, 그로부터 생성된 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 다공성 물품은 여러 용도를 갖는다. 그러나, 일부 경우에는 다공성 물품이 목적하는 용도에 적합한 친수성을 갖지 않는다. 예를 들어, 수성 액체의 여과에 바람직한 다공성 합성 막은 대개 소수성이다.

[0003] 물품의 친수성은 물품의 의도된 용도에 적합한 친수성을 갖는 물질로 물품을 코팅하거나, 달리 물품 상에 부착시킴으로써 화학적 또는 물리적 반응에 의해 변화될 수 있다. 그러나, 이러한 유형의 처리를 수행할 수 있음에도 불구하고, 물품의 공극 내부를 효과적으로 처리하기는 어려울 수 있다.

[0004] <발명의 개요>

[0005] 본 발명의 한 측면은, 물품의 벌크 습윤 특성이 변경되도록 다공성 물품의 표면 상 및 공극 내 둘다에서 친수성을 변화시키기 위한 플라즈마 처리 방법을 특징으로 한다.

[0006] 본 발명의 한 측면은, 하나 이상의 접지 전극 및 RF원에 의해 전력 인가된 하나 이상의 전극을 포함하는 축전결합형 (capacitively-coupled) 시스템을 갖는 반응 챔버를 제공하는 단계; 상기 챔버에서 플라즈마를 발생시켜

상기 전극 중 하나 이상의 주변에 이온 쉬스 (sheath)를 형성하는 단계; 다공성 물품을 상기 이온 쉬스에 위치시키는 단계; 및 플라즈마로부터의 반응성 종과 상기 물품 표면 및 공극 내부를 반응시켜, 상기 물품의 벌크 습윤 특성이 개선되도록 물품의 친수성을 변화시키는 단계를 포함하는, 다공성 물품의 친수성을 개질시키는 방법을 특징으로 한다.

[0007] 다공성 물품은 연속식으로 처리할 수 있다. 여러 경우, 물품의 공극 크기는 상기 플라즈마에 있는 임의의 종의 평균 자유 행로보다 작다. 물품이 위치되는 이온 쉬스는 대부분 전력 인가 전극에 근접하고 있다. 다공성 물품은 발포체, 부직물, 직물, 막, 프릿, 텍스타일, 클로쓰, 및 미공성 물품일 수 있다. 물품은 한면 또는 양면 상에서 처리될 수 있으며, 산소 플라즈마로 후처리될 수 있다. 새도우 마스크를 이용하여 패턴화된 영역 또는 구배 처리 영역을 생성할 수 있다. 플라즈마는 탄소, 수소, 규소, 질소, 황, 및 산소와 같은 물질을 포함할 수 있다. 반응기는 평행한 플레이트 전극 또는 드럼 전극을 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 또다른 측면은, 공극 크기의 하한이 약 0.05 마이크로미터이고 상한이 약 1.5 마이크로미터인 미공성 막을 포함하며, 상기 막의 표면 상에 및 공극 내에 물품의 벌크 습윤 특성을 개선시키는 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 갖는 것인 물품을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 또다른 측면은, (1) 2개의 주면을 갖고, 한 주면은 물품의 벌크 습윤 특성을 개선시키는 친수성인 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 가지며, 다른 주면은 소수성인 다공성 물품; 및 (2) 패턴화된 플라즈마 처리에 의한 반응성 종의 침착 조성물을 갖는 다공성 물품을 포함하는 물품을 포함한다.

[0010] 본 발명에서 사용된 바와 같이,

[0011] "벌크 습윤 특성"은 물품에 물이 흡수되고 침투되는 성향을 의미하고,

[0012] "미공성 막"은 공극 크기의 하한이 약 0.05 ㎛이고 상한이 약 1.5 ㎛인 막을 의미하고,

[0013] "플라즈마 처리"는 물품의 친수성을 변화시킬 수 있는 박막 침착, 표면 개질, 및 임의의 다른 플라즈마-유도된 화학적 또는 물리적 반응을 의미하고,

[0014] "다공성 물품"은 그의 표면으로부터 내부로 개방된 비틀린 경로를 갖는 물품을 의미한다.

[0015] 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 이점은, 물품, 특히 연속된 물품 (예를 들어, 긴 시트 물질)을 효과적으로 가공할 수 있게 하는 연속식 플라즈마 처리 방법을 제공한다는 점이다.

[0016] 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 또다른 이점은, 미공성 막을 비롯한 다공성 물품의 벌크를 통한 지속적인 친수성 처리를 제공한다는 점이다.

[0017] 본 발명의 다른 특징 및 이점은 하기 도면, 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명

[0024] 본 발명은 다공성 물품의 친수성을 개질시키기 위한 플라즈마 처리 방법을 제공한다. 생성된 물품의 친수성 정도는 처리 유형 및 양에 따라 강한 친수성에서 약한 친수성까지의 범위에서 달라질 수 있다.

[0025] 상기 방법은 시스템에서 플라즈마가 발생할 때 하나 이상의 전극에 인접하게 이온 쉬스가 형성되는, 축전 결합형 전극 시스템을 갖는 반응 챔버를 포함한다. 상기 이온 쉬스는 이온 충격이 우세한 전극에 인접한 영역이다. 처리하고자 하는 다공성 물품은 상기 이온 쉬스 내에 위치된다.

[0026] 본 발명의 방법은 이온 쉬스가 플라즈마로부터의 화학종을 처리하고자 하는 물품의 작은 공극으로 강제하기 때문에 작은 공극을 갖는 물품에 특히 효과적일 수 있다. 그 결과, 공극 내부에서 친수성이 변화되어 물품의 벌크 습윤 특성을 변경시킨다. 플라즈마 처리가 비틀린 경로를 갖는 작은 공극 내에서, 특히 공극이 플라즈마에 있는 임의의 종의 평균 자유 행로보다 작은 경우에 달성될 수 있다는 것은 예상하지 못했던 것이다.

[0027] 특정한 종의 평균 자유 행로 (MFP)는 그 종이 또다른 종과 충돌하기 전에 이동하는 평균 거리이다. MFP는 종의 근접성이 충돌 빈도에 영향을 미치기 때문에 부분적으로 압력에 의해 좌우된다. 예를 들어, 0.13 Pa (1 mTorr) 및 실온에서 아르곤 원자의 평균 자유 행로는 80 mm이다. 문헌 [Brian Chapman, Glow Discharge Processes, 153 (John Wiley & Sons, New York 1980)]을 참조한다. 본 발명에 사용되는 것들을 비롯하여 대부분의 다른 기체들은 상기 압력에서 상기 값의 3배 이내 (즉, 26 내지 240 mm)이다. 플라즈마 처리에 유용한 압력 범위에서, 아르곤의 평균 자유 행로는 80 mm 내지 0.08 mm (또는 80 마이크론)으로 다양하다. 다른 기체들도 유사한

값을 가질 것이다.

[0028] 다공성 물품의 플라즈마 처리에 있어서, 공극 크기가 플라즈마에 있는 종의 평균 자유 행로보다 작은 (즉, 약 20 마이크론보다 작은) 경우, 보통 플라즈마에서 발생된 자유 라디칼 종은 공극 개구부 근처의 공극 벽과 충돌할 것이다. 상기 자유 라디칼은 공극의 깊이를 따라 이동하기 보다는 공극 개구부 근처의 공극 벽에서 분자와 반응할 것이다. 따라서, 플라즈마 처리가 특히 공극이 비틀린 경로를 가질 때 공극의 깊이를 따라 관통할 것이라고는 예상되지 않을 것이다.

[0029] 다공성 물품

[0030] 본 발명에 사용하기에 적합한 다공성 물품으로는 발포체, 부직물, 직물, 막, 프릿, 다공성 섬유, 텍스타일, 및 미공성 물품을 들 수 있다. 이들 물품은 공극 크기가 약 0.05 마이크로미터 이상일 수 있다.

[0031] 특히 적합한 물품은 여러개의 이격되고 랜덤 분산된 등방성의 분균일한 형태의 입자의 열가소성 중합체를 함유하는 필름을 기재하고 있는 미국 특허 제4,539,256호 (쉽맨 (Shipman)), 미국 특허 제4,726,989호 및 제5,120,594호 (므로진스키 (Mrozinski)); 및 미국 특허 제5,260,360호 (므로진스키 (Mrozinski) 등)에 기재된 것과 같이 열에 의해 유도된 상 분리 (TIPS) 방법에 의해 제조된 적합한 미공성 필름이다. 이들 필름은 전형적으로 공극 크기의 하한이 약 0.05 마이크로미터이고 상한이 약 1.5 마이크로미터이다.

[0032] 상기 물품에 적합한 중합체로는 폴리올레핀 (예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리-(4-메틸-1-펜텐), 및 이들의 조합물), 할로겐화된 비닐중합체 (예를 들어, 폴리비닐 클로라이드), 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 및 이들의 조합물을 들 수 있다. 부직물은 카딩, 란도-위버 (rando-webber)의 사용, 스펀본딩, 히드롤레이싱 (hydrolacing), 또는 발포 미세섬유를 비롯하여 이로 한정되지 않는 다양한 방법에 의해 형성될 수 있다. 텍스타일 및 클로쓰는 부직물로서, 또는 편물 또는 직물로서 형성될 수 있다. 텍스타일 및 클로쓰는 바람직하게는 기본 중량이 약 10 내지 500 g/㎡, 보다 바람직하게는 약 15 내지 200 g/㎡이다. 중합체, 금속, 유리 및 세라믹으로부터 합성된 다공성 프릿은 다양한 공극 크기로 시판된다. 공극 크기는 전형적으로 1 내지 250 마이크론으로 다양하며, 프릿의 공극 부피는 20 내지 80%일 수 있다. 프릿의 전형적인 용도로는 여과, 막 카트리지를 위한 지지 매질, 용매 필터, 확산기, 유동화 지지체, 생체 장벽, 기입 기구를 위한 닙, 크로마토그래피의 지지 매질, 촉매반응의 지지 매질 등을 들 수 있다.

[0033] 물품은 전극을 둘러싸는 이온 쉬스 내에 위치될 수 있는 한, 막대, 원통 등과 같은 임의의 형태일 수 있다. 전형적으로, 상기 물품은 2개의 평행한 주면을 갖는 시트형일 것이다. 상기 물품은 분리된 물품이거나 물질의 연속된 시트일 수 있다. 이들은 처리되기 전에 임의 수준의 소수성 또는 친수성을 가질 수 있다.

[0034] 장치

[0035] 본 발명에 적합한 장치는 RF원에 의해 전력 인가된 하나 이상의 전극 및 하나 이상의 접지 전극을 갖는 축전 결합형 시스템을 포함하는 반응 챔버를 제공한다.

[0036] 적합한 반응 챔버는 배기가능하고, 플라즈마 처리를 제공하는 조건을 유지할 수 있다. 즉, 상기 챔버는 다른 무엇보다도 압력, 다양한 불활성 및 반응성 기체의 유동, 전력 인가 전극에 제공되는 전압, 이온 쉬스를 가로지르는 전기장의 세기, 반응성 종을 함유하는 플라즈마의 형성, 이온 충격 강도, 및 반응성 종으로부터 필름의 침착 속도를 제어가능하게 하는 환경을 제공한다. 알루미늄은 스퍼터 수율이 낮기 때문에 (이는 챔버 표면으로부터 오염이 거의 일어나지 않는 것을 의미함) 바람직한 챔버 재료이다. 그러나, 흑연, 구리, 유리 또는 스테인리스 강과 같은 다른 적합한 재료를 사용할 수 있다.

[0037] 전극 시스템은 대칭 또는 비대칭일 수 있다. 본 발명에서는 비대칭 전극이 바람직하다. 비대칭 시스템의 경우, 접지 전극과 전력 인가 전극 사이의 바람직한 전극 표면적 비는 2:1 내지 4:1, 더욱 바람직하게는 3:1 내지 4:1이다. 상기 비가 증가함에 따라 더 작은 전력 인가 전극 상에서의 이온 쉬스가 증가할 것이나, 상기 비가 4:1을 넘으면 추가의 이점이 달성되지 않는다. 일반적으로, DC 바이어스는 접지로 분로 (shunt)되지 않을 것이기 때문에 전력 인가 전극 상에 샘플을 위치시키는 것이 바람직하다. 전력 인가 전극을 예를 들어 물로 냉각시킬 수 있다.

[0038] 챔버 내의 기체로부터 생성되는 플라즈마는 하나 이상의 전극에 (예를 들어, 0.001 내지 100 MHz의 주파수에서 작동하는 RF 발생기로부터의) 전력을 공급함으로써 발생되고 지속된다. RF 전원은 0.01 내지 50 MHz, 바람직하게는 13.56 MHz 또는 그의 임의의 정수배 (예를 들어, 1배, 2배, 또는 3배)의 전형적인 주파수에서 전력을 제공한다. RF 전원은 13.56 MHz 발진기와 같은 RF 발생기일 수 있다. 유효 전력 커플링을 달성하기 위해 (즉, 반

사된 전력은 입사된 전력의 소분획임), 동축 전송 라인을 통해 RF 전력을 효과적으로 전송하도록 하는 전송 라인 (보통 저항이 50 Ω임)과 함께 전원의 임피던스를 매칭하는 작용을 하는 네트워크를 통해 전원을 전극에 연결시킬 수 있다. 이러한 네트워크에 대해서는 문헌 [Brian Chapman, Glow Discharge Processes, 153 (John Wiley & Sons, New York 1980)]에서 확인할 수 있다. 2개의 가변성 축전기 및 유도기를 포함하는 매칭 네트워크의 한 유형은 모델 번호 AMN 3000으로서 RF 파워 프로덕츠 (RF Power Products, 뉴저지주 크레쏜 소재)로부터 입수가능하다. 전통적인 전력 커플링 방법은 전력 인가 전극과 전원 사이의 임피던스 매칭 네트워크에서 차단 축전기를 사용하는 것을 포함한다. 이 차단 축전기는 DC 바이어스 전압이 나머지 전기 회로로 분로되는 것을 방지한다. 반대로, DC 바이어스 전압은 접지 전극에 분로된다. RF 전원으로부터 허용되는 주파수 범위는, 더 작은 전극 상에 큰 네가티브 DC 셀프 바이어스를 형성하기에 충분히 높을 수 있지만, 생성된 플라즈마에서 플라즈마 처리에 유효하지 않은 정상파를 형성하는 정도로는 높지 않아야 한다.

[0039] 처리하고자 하는 물품은 배기가능한 챔버 내에 위치하거나, 그를 통해 통과할 수 있다. 일부 실시양태에서, 본 발명의 공정 동안 다수개의 물품을 동시에 플라즈마에 노출시킬 수 있다. 분리된 평면 물품의 경우, 플라즈마 처리는 예를 들어 물품과 전력 인가 전극이 직접 접촉하게 위치시킴으로써 달성될 수 있다. 이는 전력 인가 전극과 물품 사이에서의 축전 결합으로 인해 물품이 전극으로서 작용하게 한다. 이는 문헌 [M.M. David, et al., Plasma Depositon and Etching of Diamond-Like Carbon Film, AIChE Journal, vol. 37, No. 3, p. 367 (1991)]에 기재되어 있다. 신장된 물품의 경우에는, 물품을 임의로 진공 챔버를 통해 연속적으로 잡아 당길 수 있다. 그 결과, 신장된 물품이 연속적으로 플라즈마 처리된다.

[0040] 도 1은 펌핑 스택 (도시되지 않음)에 의해 공기가 제거되는 접지 챔버 (12)를 보여주는, 본 발명에 적합한 평행한 플레이트 장치 (10)을 나타낸다. 플라즈마를 형성하는 기체는 반응기 벽을 통해 접지 챔버 (12)의 중앙에 있는 펌핑 출구를 향해 안으로 신속히 주입된다. 물품 (14)는 RF-전력 인가 전극 (16)에 근접하게 위치한다. RF-전력 인가 전극 (16)은 테플론 지지체 (18)을 통해 접지 챔버 (12)로부터 절연된다.

[0041] 도 2는 본 발명에 적합한, 특히 이온 쉬스를 이용하는 방법 실시양태에 적합한 단일 드럼 장치 (100)을 나타낸다. 이 장치는 미국 특허 제5,948,166호에 보다 상세하게 기재되어 있다. 장치 (100)의 주요 부품은 무선 주파수 (RF) 전원에 의해 전력 인가될 수 있는 회전 드럼 전극 (102), 접지 전극으로서 작용하는 접지 챔버 (104), 연속적으로 처리하고자 하는 물품 (108)을 공급하는 공급 릴 (reel) (106), 및 처리된 물품을 수집하는 권취 릴 (110)이다.

[0042] 물품 (108)은 작동시 공급 릴 (106)으로부터 드럼 전극 (102)를 따라 권취 릴 (110) 상으로 이동하는 긴 시트이다. 릴 (106 및 110)은 임의로 챔버 (104) 내에 둘러싸여 있거나, 또는 저압력 플라즈마가 챔버 내에서 유지될 수 있는 한 챔버 (104)의 외측에 있을 수 있다.

[0043] 드럼의 곡률은 물품과 전극 사이에 치밀 접촉을 제공하여 압력과 같은 다른 작동 조건과는 무관하게 물품이 이온 쉬스 내에서 유지되는 것을 보장한다. 이는 심지어 높은 압력 (예를 들어, 40 내지 133 Pa (300 내지 1000 mTorr))에서도 두꺼운 물품이 이온 쉬스 내에서 유지될 수 있게 한다. 물품이 드럼에 의해 지지되고 운반되기 때문에, 이러한 치밀 접촉은 또한 복잡한 물질의 처리를 가능하게 한다. 치밀 접촉은 또한 플라즈마 처리가 물품에 의해 포착되어, 이로써 전극이 깨끗하게 유지되는 것을 보장한다. 이는 또한 효과적인 단일면 처리 (목적하는 경우)를 가능하게 한다. 그러나, 물품을 한 번 통과시 한 면이 처리되도록 장치에 2회 통과시킴으로써 양면 처리를 달성할 수 있다. 드럼 전극은 또한 긴 처리 대역 (pi ×직경)을 제공하고, 전극을 가로질러 전력의 대칭 분포를 제공하며, 이는 작동상 이점이 될 수 있다. 드럼을 냉각 또는 가열하여 처리되는 물품의 온도를 제어할 수 있다. 또한, 전류 유동 방향의 선 치수는 RF 방사선 파장에 비해 작게 만들어, 정상파의 문제를 배제한다.

[0044] 다른 적합한 장치에는 하나 이상의 전력 인가 전극 및 하나 이상의 접지 전극이 있을 수 있다. 본 발명의 한 적합한 장치는 접지 반응 챔버 내에 2개의 드럼형인 전력 인가 전극을 포함하며 표면적이 상기 전력 인가 전극의 2배 내지 3배인 반응기이다. 드럼은 처리하고자 하는 물품이 양면 상에서 플라즈마 처리가 가능하도록 2개의 드럼 (한 면이 각 드럼 상에서 처리됨)을 거쳐 둘레를 이동할 수 있는 형태를 가질 수 있다. 드럼은 단일 챔버 내에 또는 별도의 챔버 내에 위치할 수 있거나, 또는 동일한 챔버 내에 있으나 각 드럼 둘레에서 상이한 처리가 일어날 수 있도록 분리되어 있을 수 있다. 예를 들어, 한 드럼은 탄소를 이용하는 처리를 제공할 수 있는 반면, 다른 드럼은 산소를 이용하는 처리를 제공하여, 생성된 물품의 양면이 상이한 수준의 친수성을 갖는다.

[0045] 다중 전극을 사용하는 경우, 이들 전극은 단일 RF 공급에 의해 또는 별도로 전력 인가될 수 있다. 단일 공급을

이용할 경우, 때때로 전극 사이에서 전력이 고르지 않게 분포한다. 이는 상 각 조정기를 통해 마스터 전원에 연결된 발진기 회로를 이용하여 각 전극에 대해 상이한 전원을 이용함으로써 보정할 수 있다. 따라서, 전극 사이에서 플라즈마를 통한 임의의 전력 커플링은 마스터와 슬레이브 (slave) 전원의 전압 파형 사이의 상 각을 조정함으로써 미세하게 조율할 수 있다. 전력 커플링의 융통성 및 상이한 전극들 사이의 조정은 이 접근법에 의해 달성될 수 있다.

[0046] 반응기는 축전 결합 시스템 뿐만 아니라 코일, 그리드 전극 등과 같은 다른 자기 또는 전기 수단을 포함할 수 있다.

[0047] 플라즈마 처리 방법

[0048] 본 발명의 추가의 측면은 물품을 플라즈마 처리하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 기재된 것과 같은 적합한 축전 결합형 반응기 시스템에서 수행한다.

[0049] 처리하고자 하는 물품을 당업계에 공지된 방법에 의해 임의로 예비 클리닝하여, 플라즈마 처리를 방해할 수 있는 오염물을 제거할 수 있다. 유용한 예비 클리닝 방법은 산소 플라즈마에 노출시키는 것이다. 이 예비 클리닝의 경우, 반응기에서의 압력은 1.3 Pa (10 mTorr) 내지 27 Pa (200 mTorr)로 유지된다. 플라즈마는 500 W 내지 3000 W의 RF 전력 수준으로 발생된다. 예비 클리닝을 위해 예를 들어 아르곤, 공기, 질소, 수소 또는 암모니아, 또는 이들의 혼합물과 같은 다른 기체를 사용할 수 있다.

[0050] 플라즈마 처리 공정 전에, 공기 및 임의의 불순물을 제거하기에 충분한 정도로 챔버를 배기시킨다. 이는 챔버에 연결된 펌핑 스택에서 진공 펌프에 의해 수행될 수 있다. 불활성 기체 (예컨대, 아르곤)를 챔버에 넣어 압력을 변경시킬 수 있다. 챔버가 배기되었을 때, 침착될 종을 함유하는 기체원을 주입 튜브를 통해 챔버에 넣는다. 기체원은 반응기의 크기, 전극의 표면적, 및 처리하고자 하는 물품의 다공성에 따라 목적하는 유속으로 챔버에 도입시킨다. 이러한 유속은 플라즈마 처리를 수행하기에 적합한 압력, 전형적으로 0.13 Pa 내지 130 Pa (0.001 Torr 내지 1.0 Torr)을 달성하기에 충분해야 한다. 내경이 대략 55 cm이고 높이가 대략 20 cm인 원통형 반응기의 경우, 전형적으로 유속이 약 50 내지 약 500 표준 ㎤/분 (sccm)이다. 플라즈마 처리의 압력 및 온도 (전형적으로 0.13 내지 133 Pa (0.001 내지 1.0 Torr) (본원에 명시된 모든 압력은 절대 압력임) 및 50℃ 미만)에서, 기체원은 증기 형태로 유지된다.

[0051] RF 전기장을 전력 인가 전극에 인가할 때, 플라즈마가 발생한다. RF에 의해 발생된 플라즈마에서, 전자를 통해 에너지가 플라즈마에 커플링된다. 플라즈마는 전극들 사이에서 전하 운반체로 작용한다. 플라즈마는 전체 반응 챔버를 채울 수 있고, 전형적으로 색이 있는 연기로서 가시적이다.

[0052] 플라즈마는 또한 하나 이상의 전극에 근접한 이온 쉬스를 형성한다. 비대칭 전극 구성에서는, 보다 높은 셀프-바이어스 전압이 보다 작은 전극을 가로질러 일어난다. 이 바이어스는 일반적으로 100 내지 2000 볼트이다. 이 바이어스는 플라즈마 내의 이온이 전극으로 향하는 것을 가속시켜 이온 쉬스를 형성하게 한다. 이온 쉬스는 전극에 인접한 어두운 영역으로서 보인다. 이온 쉬스 내에서 가속 이온은 플라즈마로부터 물품 상으로 및 물품의 공극 내로 침착될 종에 충격을 가한다.

[0053] 이온 쉬스의 깊이는 보통 대략 1 ㎜ (이하) 내지 50 ㎜이며, 이는 사용되는 기체의 유형 및 농도, 챔버내 압력, 전극들 사이의 간격, 및 전극의 상대적 크기와같은 인자에 따라 좌우된다. 예를 들어, 압력이 감소하면 이온 쉬스의 크기가 증가될 것이다. 전극의 크기가 상이할 경우, 보다 큰 (즉, 보다 강한) 이온 쉬스가 보다 작은 전극에 인접하여 형성될 것이다. 일반적으로, 전극 크기의 차이가 클 수록 이온 쉬스 크기의 차이가 커진다. 또한, 이온 쉬스를 가로지르는 전압이 증가하면 이온 충격 에너지가 증가할 것이다.

[0054] 물품은 이온 쉬스 내에서 반응성 종에 노출된다. 플라즈마 내의 반응성 종은 물품의 표면 및 내부에서 반응한다. 다공성 물품을 처리하는 데 사용되는 플라즈마는 물품 상에서 침착시 물품의 친수성을 변화시키는 조성물을 형성할 수 있는 종을 함유한다. 적합한 플라즈마는 2종 이상의 산소, 질소, 탄소, 수소, 및 황을 다양한 조합 및 비로 함유할 수 있다. 최종 물품의 친수성은 수많은 인자, 예를 들어 플라즈마의 성분, 처리 길이, 및 플라즈마 성분들의 분압에 의해 제어될 수 있다. 플라즈마 처리 결과, 반응성 종이 (공극 표면을 비롯하여) 물품 표면에 공유 결합을 통해 부착된다. 침착된 친수성 조성물은 (공극 표면을 비롯하여) 노출된 전체 물품 표면에 걸쳐 완전한 층을 구성할 수 있거나, 물품 상에 보다 드문드문 분포될 수 있거나, 새도우 마스크를 통해 패턴으로서 침착될 수 있다.

[0055] 플라즈마는 또한 이후 목적하는 친수성을 갖는 물질과 반응할 수 있는 반응성 종을 침착시키기 위해 이용될 수 있다. 예를 들어, 다공성 물품을 규소, 산소, 및 수소를 함유하는 플라즈마로 처리하여 물품 상에 및 내에 다

이아몬드형 유리 (DLG)를 형성할 수 있다. 그 후, 물품에 산소 플라즈마를 가하여 DLG의 메틸기를 산화물로 전환시킴으로써, 물품이 DLG를 이용하는 경우보다 더욱 친수성이 되도록 할 수 있다. DLG 및 그의 특성은 미국 특허 출원 제09/519449호에 기재되어 있다.

[0056] 탄소-풍부, 또는 탄소- 및 수소-풍부 플라즈마로 처리하는 경우에는, 탄화수소가 특히 바람직한 원료이다. 적합한 탄화수소원으로는 아세틸렌, 메탄, 부타디엔, 벤젠, 메틸시클로펜타디엔, 펜타디엔, 스티렌, 나프탈렌, 및 아줄렌을 들 수 있다. 이들 탄화수소의 혼합물 또한 사용할 수 있다. 또다른 수소원은 분자 수소 (H_2)이다. 규소원으로는 실란, 예컨대 SiH_4, Si_2H_6, 테트라메틸실란, 헥사메틸디실록산, 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)를 들 수 있다. 산소원으로는 산소 기체 (O_2), 과산화수소 (H_2O_2), 물 (H_2O), 산화질소 (N_2O), 및 오존 (O_3)을 들 수 있다. 질소원으로는 질소 기체 (N_2), 암모니아 (NH_3), 및 히드라진 (N_2H_6)을 들 수 있다. 황원으로는 이산화황 (SO_2), 및 황화수소 (H_2S)를 들 수 있다.

[0057] 친수화 플라즈마 처리를 위한 다른 반응성 종의 원료로는 친수성을 변경시키는 데 사용될 수 있는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 말레산, 푸마르산, 비닐 에테르, 피롤리돈, 알코올, 글리콜 등을 들 수 있다. 생성된 침착물은 고도로 가교된 것이며, 일반적으로 플라즈마 중합체로서 공지되어 있다.

[0058] 다른 플라즈마 처리로는 질화물 및 산화물, 예컨대 질화규소, 산화규소, 질화붕소, 티타니아, 질화알루미늄, 산화알루미늄 등, 옥시질화물 등의 무정형 필름의 침착을 들 수 있다. 또한, 아민, 히드록실, 카르복실, 실란올 등과 같은 추가의 관능기의 부착을 들 수 있다.

[0059] 필름을 침착시키는 것을 포함하는 처리의 경우, 이는 전형적으로 압력, 전력, 기체 농도, 기체 유형, 전극의 상대적 크기 등에 따라 약 1 내지 100 nm/초 (약 10 내지 1000 옹스트롬/초 (A/sec))의 속도로 일어난다. 일반적으로, 전력, 압력, 및 기체 농도가 증가함에 따라 침착 속도가 증가하다가 상한에 도달할 것이다.

[0060] 물품은 또한 물품의 상이한 영역에서 상이한 정도로 친수화시키는 방식으로 처리될 수 있다. 이는 예를 들어 다공성 물품의 소정 부분이 선택적으로 플라즈마 처리에 노출되도록 하는 접촉 마스크를 이용함으로써 달성될 수 있다. 상기 마스크는 물품에 부착될 수 있거나, 물품과 함께 이동하는 별도의 웹일 수 있다. 이 방법으로, 소수성 물품 상에 친수성 영역을 얻을 수 있다. 친수성 영역은 새도우 마스크를 이용하여 달성할 수 있는 임의의 형태, 예를 들어 원형, 줄무늬, 사각형 등일 수 있다. 도 6A 및 6B는 실시예 8에 기재된 물품의 디지털 화상이다. 상기 물품은 수많은 원형 홀을 갖는 접촉 마스크를 통해 다이아몬드형 유리 (DLG)가 침착된 폴리에틸렌 다공성 TIPS 막을 포함한다. 그 후, DLG 표면 상의 메틸기를 산소-플라즈마 후처리에 의해 산화물로 전환시켜 물품이 보다 친수성이 되게 하였다. 그 후, 물품을 친수성 구역에만 흡수되는 메틸렌 블루로 염색하였다.

[0061] 친수성 구배를 갖는 물품 또한 제조할 수 있다. 이는 물품의 상이한 영역을 상이한 처리 시간 동안 플라즈마 처리에 노출시킴으로써 달성될 수 있다. 소수성 물품을 처리하는 경우에는, 예를 들어 물품의 친수성이 극친수성에서 극소수성으로 점차적으로 (또는 단계적으로) 변화하는 물품을 제공할 수 있다.

[0062] 패턴화된 친수성 영역을 갖는 물품은 (1) 다중 수성 샘플의 분리 유지, (2) 생물공학 적용의 고처리량 분석 (이로써 어떠한 혼선도 없이 동일한 시간에 여러 샘플을 분석할 수 있음), 및 (3) 바이오 칩 적용을 필요로 하는 용도에 특히 유용할 수 있다.

[0063] 상기 기재에서, 특정한 용어들은 간결함, 명확함 및 이해를 위해 사용되었다. 이들 용어는 설명을 목적으로 사용되고 넓게 해석되는 것으로 의도되기 때문에, 선행 기술의 요건을 넘어서서 그로부터 불필요하게 제한되지 않는다. 또한, 본 발명의 기재 및 설명은 예로서 제공된 것이며, 본 발명의 범위는 도시되고 기재된 상세한 내용으로 한정되지 않는다.

실 시 예

[0064] 본 발명은 실시예에서 제조된 플라즈마 처리된 물품의 특성을 분석하기 위해 이용되는 기재된 시험 방법을 비롯하여 하기 실시예에 의해 설명될 것이다.

[0065] 시험 방법

[0066] 접촉각

[0067] 물의 접촉각을 모델 번호 DAT 1100 피브로닷 (Fibrodat) 접촉각 측정 장치 (트윙 앨버트 인스트루먼트 캄파니 (Thwing Albert Instrument Company)에서 입수가능)를 이용하여 다공성 샘플의 표면 상에서 측정하였다. 샘플

을 8개의 웰로 패턴화되고 8-웰 샘플 홀더 상에 고정된 이중 코팅된 접착제 테이프의 한면 상에 위치시켰다. 탈이온수의 액적이 각 웰에 대해 샘플 상으로 침착됨에 따라 이를 30X 배율하에 관찰하였다. 접촉각을 30 초 동안 모니터링한 후 기록하였다. 기록된 값은 각각 상이한 웰에서 세가지 측정치의 평균값이다.

[0068] 물 유속

[0069] 물 유속을 두께가 22 ㎛ (0.9 밀)인 처리된 다공성 샘플을 통해 주어진 양의 물이 통과하는 데 걸리는 시간을 측정하여 결정하였다. 샘플로부터 직경이 47 mm인 디스크를 절단하였다. 상기 디스크를 진공 펌프에 연결된 플라스크 위의 필터 지지체에 놓았다. 샘플을 통해 물 100 ml을 흘려 시간을 측정하였다.

[0070] 물 침투

[0071] 수돗물 액적 하나를 처리된 다공성 샘플의 표면 상에 놓았다. 표면을 친수성으로 처리하지 않은 경우에는, 물 액적이 표면 상에서 구슬 모양이 되었다. 표면 상에서만 처리를 행하여 표면이 친수성인 경우에는, 물 액적이 공극 내로 침투하지 않으면서 샘플의 표면 상에 퍼졌다. 공극 내 표면 에너지의 변화를 야기시키는 처리에서는, 물 액적이 표면 상에서 퍼질 뿐만 아니라, 공극을 통해 막의 다른 면으로 침투하였다.

[0072] 물 흡수량

[0073] 총흡수량 - 기지 크기의 샘플을 칭량한 후, 미온수에 담궜다. 샘플을 미온수로부터 꺼내어, 신속한 1회 동작으로 칭량 팬 상에 위치시켰다. 총흡수량은 (습윤 중량 - 건조 중량)/크기 (㎡)로 기록하였다.

[0074] 60 초 흡수량 - 기지 크기의 샘플을 칭량한 후, 미온수에 담궜다. 핀셋을 이용하여 샘플을 미온수로부터 꺼내고, 스프링 클램프를 이용하여 구석에 걸었다. 60 초 후, 샘플을 칭량 팬으로 옮겼다. 60 초 흡수량은 (60 초 적하 후 중량 - 건조 중량)/크기 (㎡)로 기록하였다.

[0075] 굴레이 (Gurley) 공기 유속

[0076] 이 값은 ASTM D-726 방법 B에 따라 필름을 통해 50 cc의 공기를 통과시키는 데 걸리는 시간 (초)으로 측정하였다. 시험 초기부터 100 초 동안 공기 흐름이 관찰되지 않는다면 10,000 초/50 cc가 넘는 값을 지정하였다.

[0077] 적외선 분광법 (IR)

[0078] 표면 관능기를 모델 MB-102 FTIR (캐나다 퀘벡에 소재하는 보벰 (Bomem)으로부터 입수가능)을 이용하여 측정하였다.

[0079] 주사 전자 현미경 (SEM)

[0080] 처리된 샘플의 표면 외관을 모델 S-4500 주사 전자 현미경 (일본에 소재하는 히타치 (Hitachi)로부터 입수가능)을 이용하여 50,000X 배율에서 주사 전자 현미경에 의해 분석하였다.

[0081] 이차 이온 질량 분광법 (SIMS)

[0082] 다공성 샘플의 깊이 내에서의 플라즈마 처리 여부를 샘플의 깊이 프로파일을 얻기 위해 4중극 SIMS (미네소타주 미네아폴리스에 소재하는 피지컬 일렉트로닉스 (Physical Electronics)로부터 입수가능)를 이용하여 이차 이온 질량 분광법에 의해 측정하였다. 450 nA의 전류에서 800 ×800 ㎛의 영역 위에 래스터 주사되는 5 keV Cs^+ 일차 이온 빔을 이용하여 분석하였다. 이온 수집을 위한 구경은 10%로 설정하였다. 500 ×500 ㎛의 영역 위에 래스터 주사되는 400 eV 전자 건을 이용하여 전하 보상을 달성하였다.

[0083] 플라즈마 반응기

[0084] 반응성 이온 에칭에 전형적으로 사용되는 시판되는 평행한-플레이트 축전 결합형 플라즈마 반응기 (플로리다주 세인트 피터스버그에 소재하는 플라즈마썸 (PlasmaTherm)에서 모델 2480으로 시판됨)을 이용하여 다공성 물품의 플라즈마 처리를 수행하였다. 반응기는 내경이 762 mm (30 인치)이고 높이가 150 mm (6 인치)인 원통형 챔버, 및 상기 챔버 내부에 탑재된 직경 686 mm (27 인치)의 원형 전력 인가 전극을 가졌다. 상기 전력 인가 전극은 매칭 네트워크, 및 13.56 MHz의 주파수에서 작동하는 3 kW RF 전원에 부착되어 있었다. 기계적 펌프에 의해 지지되는 루츠 (Roots) 송풍기를 이용하여 챔버를 진공 펌핑하였다. 달리 언급하지 않는 한, 챔버에서 기저 압력은 약 0.67 Pa (5 mTorr) 이하였다. 공정 기체는 물질 유량 제어기 또는 니들 밸브를 통해 챔버로 계량 투입되었다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 플라즈마 처리는 플라즈마 반응기의 전력 인가 전극 상에 위치한 샘플을 이용하여 수행하였다.

[0085] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2

[0086] 본 실시예는 다공성 필름에 대한 물 습윤 처리의 효과를 설명한다.

[0087] 다공성 물품 (공극 크기가 약 0.09 마이크로미터인 필름을 한 방향으로 6배 연신한 것을 제외하고는 미국 특허 제4,539,256호의 실시예 8에 따라 제조된 미공성 폴리에틸렌 막)을 플라즈마 반응기에서 규소, 탄소, 수소 및 산소를 함유하는 플라즈마로 처리하였다.

[0088] 약 12.7 cm ×12.7 cm 및 약 22 ㎛ (0.9 밀) 두께의 정사각형 막을 반응기 원 (Reactor One)의 전력 인가 전극 상에 탑재하였다. 반응기 챔버를 펌핑에 의해 1.3 Pa (10 mTorr) 미만의 기저 압력으로 강하시켰다. 그 후, 테트라메틸실란 (TMS, 미국 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미컬 캄파니 (Aldrich Chemical Company)에서 액체로서 시판)을 25 표준 ㎤/분 (sccm)의 유량으로 챔버 내에 도입시켰다. TMS 유량이 수립되었을 때, 산소 (O_2, 미국 미네소타주 미네아폴리스에 소재하는 옥시겐 서비스 캄파니 (Oxygen Service Company)에서 기체 원통에 담아 시판)를 500 sccm의 유량으로 챔버 내에 계량 투입하였다. 총 챔버 압력은 23.9 Pa (180 mTorr)이었다. 그 후, 플라즈마를 450 와트의 무선 주파수 (RF) 전력으로 발화시켰다. 이온 쉬스가 전력 인가 전극 주위에 형성되었고, 대략 10 내지 15 mm 밖으로 연장되었고, 따라서 다공성 물품을 둘러쌌다. 플라즈마 처리를 2분 동안 계속하였다. 플라즈마를 소멸시킨 후, 기체 유동을 중단시키고, 챔버 압력을 10 mTorr 미만으로 강하시킨 후, 챔버를 대기로 배기시켰다. 샘플을 뒤집고, 다른 면에 대해 처리를 반복하였다.

[0089] 막을 이온 쉬스 밖에 부유시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 1을 제조하였다. 막을 전력 인가 전극 위 약 25 mm (1 인치), 및 전력 인가 전극의 상단 상에 위치한 플라스틱 프레임 상의 이온 쉬스 밖에 위치시켰다. 상기 방법으로 처리한 부유된 막은 막의 각 면에 존재하는 플라즈마로부터의 열 때문에 심하게 손상되었다.

[0090] 반응기가 상이하고 이온 쉬스 밖에서 처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 2를 제조하였다. 반응기는 PS 0524 플라즈마 코팅 처리 시스템 (현재 네번째 주로 알려진 미국 캘리포니아주 벨몬트에 소재하는 하이몬트 플라즈마 사이언스 (Himont Plasma Science)에서 입수)이었다. 플라즈마 처리 동안, 산소 유량은 210 sccm이고, TMS 유량은 18 sccm이고, 챔버 압력은 35.3 Pa (265 mTorr)이고, 전력은 500 W였다. 막을 약 86 mm (3 3/8 인치)의 거리로 이격된 전력 인가 전극과 접지 전극 사이의 중간에 끼웠다. 따라서, 막은 각 전극으로부터 40 mm 넘게 이격되었고, 임의의 이온 쉬스의 상당히 밖에 있었다. 웹을 3 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 이동시켜, 20초의 처리 시간이 걸렸다.

[0091] CE2의 산소 플라즈마 후처리 동안, 산소 유량은 210 sccm이고, 챔버 압력 은 35 Pa (260 mTorr)이고, 전력은 500 W였다. 웹을 3 미터/분 (10 피트/분)의 속도로 이동시켜, 20초의 처리 시간이 걸렸다.

[0092] 실시예 1 및 비교예 1 및 2를 물 침투에 대해 시험하였다. 실시예 1은 막을 통한 물 침투에서 우수한 물 습윤성을 나타내었다. 또한, 플라즈마 처리로부터 가시적인 열 손상이 없었다. 대조적으로, 비교예 1 및 2는 막을 통한 물의 침투를 나타내지 않았다.

[0093] 실시예 2

[0094] 본 실시예는 두번째 유형의 다공성 물품에 대한 물 습윤 처리의 효과를 설명한다.

[0095] 다공성 물품이 기본 중량이 40 g/㎡이고, 두께가 약 150 ㎛ (6 밀)이며 유효 공극 직경이 약 3.3 마이크론인 폴리프로필렌 블로운 미세섬유 부직 웹인 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시예 2를 제조하였다.

[0096] 실시예 2는 임의의 관찰된 열 손상 없이 우수한 물 습윤성을 나타내었다. 물 액적은 그 표면 상에 비흡수된 물의 어떤 흔적도 남기지 않고 물품을 통해 모든 방향에서 쉽게 침투되었다.

[0097] 실시예 3

[0098] 본 실시예는 실시예 2에 기재된 유형의 다공성 물품에 대한 3 단계 물 습윤 처리의 효과를 설명한다.

[0099] 다공성 물품 (폴리프로필렌 부직 막)을 플라즈마 반응기에서 3개의 플라즈마((1) O_2 플라즈마, (2) TMS/O_2 플라즈마 및 (3) O_2 플라즈마)로 차례로 처리하였다. 막을 3개의 플라즈마 각각에 노출시키되, 이를 전력 인가 전극에 근접한 이온 쉬스 내에 있게 하였다. 약 12.7 cm ×12.7 cm의 정사각형 막을 플라즈마 반응기의 전력 인가 전극 상에 탑재하였다. 반응 챔버를 펌핑에 의해 1.3 Pa (10 mTorr) 미만의 기저 압력으로 강하시켰다. 다음, O_2 기체를 챔버 압력이 4.9 Pa (37 mTorr)에 도달할 때까지 120 sccm의 유량으로 챔버 내로 계량 투입하였

다. 그 후, 제1 플라즈마를 발화시키고, 1분 동안 500 와트의 전력에서 유지하였다. 상기 플라즈마 처리는 막을 전처리하기 위함이었다. 전처리 단계 후, TMS/O_2 혼합물을 각각 24.3 sccm 및 500 sccm에서 유지된 TMS 및 산소의 유량으로 챔버 내에 계량 투입하였다. 챔버의 전체 압력은 20.0 Pa (150 mTorr)이었다. 제2 플라즈마를 500 와트의 전력에서 5분 동안 상기 혼합물과 함께 유지하였다. 이어서, 170 sccm에서 계량 투입된 산소로부터 생성된 제3 플라즈마에서 처리하였다. 챔버 압력은 50 mTorr이고, 플라즈마 전력은 500 와트에서 2분 동안 유지되었다. 샘플을 뒤집고, 다른 면에 대해 3 단계 처리를 반복하였다.

[0100] 3 단계 처리에 의해 물 침투가 우수한 부직 폴리프로필렌 막이 생성되었다. 처리된 부직물 막에 놓인 물 액적은 그 표면 상에 비흡수된 물의 어떤 흔적도 남기지 않고 막을 통해 모든 방향에서 쉽게 침투되었다. 또한 처리에 의해 "물세척 (water-clear)" 투명도를 갖는 코팅이 생성되었다.

[0101] 실시예 4 내지 5

[0102] 상기 실시예는 세 가지 다른 유형의 다공성 필름에 대한 3 단계 물 습윤 처리의 효과를 설명한다.

[0103] 다공성 샘플이 상이하고, 공정 조건을 표 1에 나타난 바와 같이 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 같이 실시예 4 내지 5를 제조하였다. 실시예 4의 경우, 다공성 샘플은 공극 크기가 25 마이크론이고, 직경이 3.1 mm (0.125 인치)이고, 길이가 9.5 mm (0.375 인치)인 고체 원통형 고밀도 폴리에틸렌 프릿 (미국 조지아주 페어번에 소재하는 포렉스 코포레이션 (Porex Corporation)에서 시판)이었다. 실시예 5의 경우, 다공성 샘플은 두께가 약 25 mm인 셀룰로스 스폰지 (3M 그레이드 (Grade) 21 시판 등급 스폰지, 3M 캄파니에서 시판)였다.

표 1

조건	실시예 4	실시예 5
제1 플라즈마: O_2 유량, sccm	480	500
제1 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	19.2 (144)	20.0 (150)
제1 플라즈마: 전력, W	250	250
제1 플라즈마: 시간 (초)	60	80
제2 플라즈마: TMS 유량, sccm	22	32
제2 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500
제2 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20.0 (150)	20.0 (150)
제2 플라즈마: 전력, W	280	250
제2 플라즈마: 시간 (초)	60	60
제3 플라즈마: O_2 유량, sccm	480	500
제3 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	18.9 (142)	20.2 (152)
제3 플라즈마: 전력, W	280	250
제3 플라즈마: 시간 (초)	60	60

[0104]

[0105] 실시예 4는 완전히 습윤가능하였고, 이는 물을 완전히 빨아올렸다. 처리 깊이를 평가하기 위해, 물 중 에틸렌 블루 용액을 이용하여 프릿 내로 흡수시키고, 프릿을 날카로운 칼날로 절단하여 깊이의 함수로서 흡수도를 평가하였다. 놀랍게도, 용액은 청색에서 눈에 띄는 구배 없이 그 깊이를 통해 완전히 침투되었다. 이는 물품의 전체 깊이를 통해 공극에서 우수한 처리가 얻어졌음을 증명한다. 대조적으로, 실시예 4에서 이용된 프릿의 비처리된 샘플의 공극 내에는 청색이 존재하더라도 거의 보이지 않았다.

[0106] 실시예 5의 처리된 스폰지는 동일한 유형의 스폰지의 비처리된 샘플보다 상당히 많은 물을 빨아올렸다. 이는 다시 공극 내의 처리 정도를 나타낸다.

[0107] 실시예 6 및 비교예 2

[0108] 상기 실시예는 또다른 유형의 다공성 필름에 대한 물 습윤 처리의 효과를 설명한다.

[0109] 실시예 1과 동일한 종류의 물품을 이용하였고, 플라즈마의 조성이 9개의 각 샘플마다 달랐고, 공정 조건이 상이한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 실시예 6을 제조하였다. 각 샘플을 300 W의 RF 전력 및 20 Pa

(150 mTorr)의 전체 챔버 압력으로 제조하였다. 샘플 A를 각 단계에 대한 플라즈마 노출 시간이 각각 10초, 30초 및 10초인 것을 제외하고는 실시예 3의 3 단계 플라즈마 처리로 처리하였다. 샘플 B를 표 3에 나타난 유량으로 실란 (SiH_4) 기체 (미국 아리조나주 킹함에 소재하는 프락스에어 스페셜티 가시즈 (Praxair Specialty Gases)에서 아르곤 중 2% 농도로 시판) 및 산소로부터 형성된 단일 단계 30 초 플라즈마로 처리하였다. 샘플 C 내지 샘플 I를 표 3에 나타난 바와 같이 TMS 대 O_2 비가 점차적으로 감소하는 기체 조성물로부터 형성된 단일 단계 30 초 플라즈마로 처리하였다.

[0110] 비교예 2는 실시예 6에서 이용된 동일한 물질의 비처리된 다공성 샘플이었다.

[0111] 각 샘플을 표면층, 즉 실시예 6A 내지 6I의 플라즈마 처리에 의해 침착된 층의 조성에 대해 측정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

표 3

샘플	처리	TMS 또는 SiH_4 sccm	표면 화학적 조성				
			O_2 sccm	C %	O %	Si %	O/Si
6A	3-단계*	*	*	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	비처리	-	-	100***	-	-	-

* 3단계 처리는 노출 시간이 각각 10초, 30초 및 10초인 것을 제외하고는 실시예 3에서 이용된 것과 동일한다

** TMS를 실란, SiH_4 가스로 교체하였다

*** 처리를 하지 않아 비처리된 필름의 탄소만이 검출되었다

[0112]

[0113] 산소 대 규소 비가 1.96인 샘플 6A에 대해 수행된 물 유속 시험에서, 막을 통해 물 100 ml이 4 분 내에 유동하는 우수한 물 유속을 나타내었다. 산소 대 규소 비가 0.61인 샘플 6I는 막을 통한 유동을 나타내지 않았다. 상기 데이타는 처리의 소수성 성질을 나타낸다.

[0114] 실시예 7

[0115] 본 실시예는 노출 시간 및 전력 수준의 효과를 설명한다.

[0116] 샘플이 상이하고, 공정 조건을 변화시키고, 마스크를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 실시예 7을 제조하였다. 다공성 샘플은 필름을 한 방향으로 6배 연신한 것을 제외하고는 미국 특허 제4,539,256호의 실시예 7과 유사한 방식으로 제조된 미공성 폴리에틸렌 막이었다. 평균 공극 크기는 약 0.09 마이크로미터였다. 다공성 샘플을 공정 조건 및 노출 시간이 상이한 것을 제외하고는 실시예 3의 3 단계 처리와 유사한 플라즈마 처리에 노출시켰다. 공정 조건 및 노출 시간은 표 4에 나타나 있다.

표 4

조건	7A	7B	7C
제1 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500	500
제1 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
제1 플라즈마: 전력, W	300	300	100
제1 플라즈마: 시간 (초)	10	10	10
제2 플라즈마: TMS 유량, Pa (mTorr)	21.2 (160)	21.2 (160)	21.2 (160)
제2 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500	500
제2 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
제2 플라즈마: 전력, W	300	300	100
제2 플라즈마: 시간 (초)	10	30	30
제3 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500	500
제3 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
제3 플라즈마: 전력, W	300	300	100
제3 플라즈마: 시간 (초)	10	10	10

[0117]

[0118] 실시예 7에 대해 이용된 것과 동일한 물질로 제조된 비처리된 다공성 샘플인 비교예 3, 및 샘플 7B를 굴레이 공기 유량, 접촉각, 물 유속, 적외선 (IR), 및 주사 전자 현미경 (SEM) 기술로 측정하였다. 결과는 표 5에 나타나 있거나, 표 아래에 기재된다.

표 5

실시예	굴레이 공기 유량 g/50cc	접촉각 (°)	물 유속 분/100 mL
CE3	61	110	없음
7B	57	8	4

[0119]

[0120] 표 5에 나타난 바와 같이, 처리는 증류수의 접촉각을 감소시키고, 물 유속을 증가시켰다. 대조적으로, 물은 비교예 3 내로는 심지어 침투되지도 않았다. 본 발명자들은 물 유속 시험을 샘플의 동일한 영역에서 수 시간 반복할 경우에도 샘플 7B의 공극 내의 플라즈마 처리가 제거되지 않는다는 것을 밝혀내었다.

[0121] 도 3은 (a) 비처리된 샘플 CE3, (b) 샘플 7-B 및 (c) 물로 세척한 후의 샘플 7-B의 IR 스펙트럼을 예시한다. (b) 및 (c)에 대한 IR 스펙트럼은 (a)에 대해서는 검출되지 않는 추가의 IR 밴드를 가졌다. 상기 밴드는 Si-OH 및 비산화된 실란의 존재를 나타낸다.

[0122] 도 4는 (a) 비처리된 다공성 샘플 CE3 및 (b) 샘플 7B의 SEM 사진을 나타낸다. 도 4(b)에서 침착된 코팅은 투명하게 보일 수 있다. 도 5는 각각 샘플 7-A (노출 시간 10초의 제2 플라즈마) 및 샘플 7-B (노출 시간 30초의 제2 플라즈마)에 대한 SIMS (이차 이온 질량 분광법) 분석에 의해 얻어진 깊이 프로파일을 도시한다. 상기 도면은 규소 농도와 스퍼터링 시간을 비교함으로써 공극 중 규소 함량의 깊이 프로파일을 나타낸다. 500 초의 스퍼터링 시간은 약 0.24 마이크론의 두께에 상응한다. 보이는 바와 같이, 막의 두께가 0.9 밀 (22.5 마이크론)이기 때문에, 샘플 7-B (TMS/O_2 30초)에서는 막의 전체 깊이를 따라 규소가 발견된다. 대조적으로, 샘플 7-A (TMS/O_2 10초)에서는 막의 전체 깊이를 따라 규소가 발견되지 않는다.

[0123] 실시예 8

[0124] 본 실시예는 다공성 샘플의 사전 선택된 영역을 플라즈마 처리하기 위해 마스크를 이용하는 것을 설명한다.

[0125] 마스크를 이용하고, 플라즈마 처리가 상이한 노출 시간을 이용한 것을 제외하고는 실시예 3과 유사한 3 단계 방

법인 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 실시예 8을 제조하였다. 다공성 샘플은 필름을 한 방향으로 6배 연신한 것을 제외하고는 미국 특허 제4,539,256호의 실시예 8과 유사한 방식으로 제조된 미공성 폴리에틸렌 막이었다. 면적이 76 ×102 mm (3 ×4 인치)이며, 각각 직경이 약 7.5 mm인 원형 홀 96개를 갖는 마스크로 샘플 A를 제조하였다. 마스크를 다공성 샘플 상에 위치시키되, 샘플을 전력 인가 전극 상에 있게 하였다. 플라즈마 조건은 표 6에 나타나 있다. 또다른 플라즈마 처리를 위해 샘플을 뒤집을 때, 마스크를 전력 인가 전극의 표면 반대쪽 샘플의 표면 상에 재배치하였다.

[0126] 마스크가 동일한 면적 (76 ×102 mm) 내에 직경이 약 2 mm인 홀 384개를 갖는 것을 제외하고는 샘플 A와 같이 샘플 B를 제조하였다.

표 6

조건	8A	8B
마스크 홀 직경	75 mm	2mm
제1 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500
제1 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)
제1 플라즈마: 전력, W	300	300
제1 플라즈마: 시간 (초)	10	10
제2 플라즈마: TMS 유량, Pa (mTorr)	21.2 (160)	21.2 (160)
제2 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500
제2 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)
제2 플라즈마: 전력, W	300	300
제2 플라즈마: 시간 (초)	30	30
제3 플라즈마: O_2 유량, sccm	500	500
제3 플라즈마: 압력, Pa (mTorr)	20 (150)	20 (150)
제3 플라즈마: 전력, W	300	300
제3 플라즈마: 시간 (초)	10	10

[0127]

[0128] 마스크를 각 샘플로부터 제거하고, 샘플을 물 습윤성에 대해 평가하였다. 플라즈마로 처리된 원만이 친수성이었다. 필름의 나머지 부분은 물로 습윤되지 않았다.

[0129] 샘플을 수용성 염료를 함유하는 물에 30초 동안 넣었다. 도 6은 염료로 염색된 처리된 다공성 샘플 ((a) 샘플 8A 및 (b) 샘플 8B)의 사진이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 플라즈마 처리를 수행하기 위한 원통형의 평행한 플레이트 플라즈마 장치를 도시한다.

[0019] 도 2는 본 발명의 플라즈마 처리를 수행하기 위한 단일 드럼 장치를 도시한다.

[0020] 도 3은 (a) 비처리된 다공성 샘플 CE3, (b) 샘플 7-B, 및 (c) 물로 세척한 후의 샘플 7-B의 적외선 스펙트럼을 도시한다.

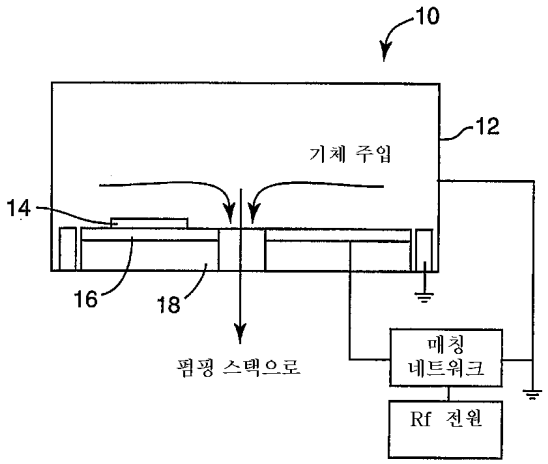
[0021] 도 4는 (a) 실시예 CE3 및 (b) 실시예 7B의 주사 전자 현미경 (SEM) 사진의 디지털 화상이다.

[0022] 도 5는 각각 샘플 7-A (10 초 노출 시간의 제2 플라즈마) 및 샘플 7-B (30 초 노출 시간의 제2 플라즈마)의 이차 이온 질량 분광 분석 (SIMS)에 의해 얻은 깊이 프로파일의 디지털 화상이다.

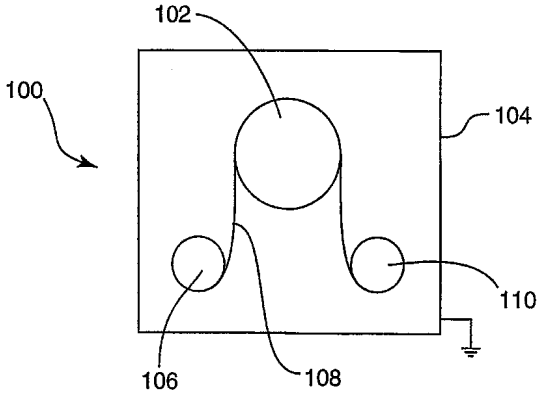
[0023] 도 6은 (a) 직경이 0.75 cm인 처리된 영역을 갖는 샘플 8A 및 (b) 직경이 0.2 cm인 처리된 영역을 갖는 샘플 8B에 대해 염료로 염색한 선택적으로 처리된 다공성 물품의 디지털 화상이다.

도면

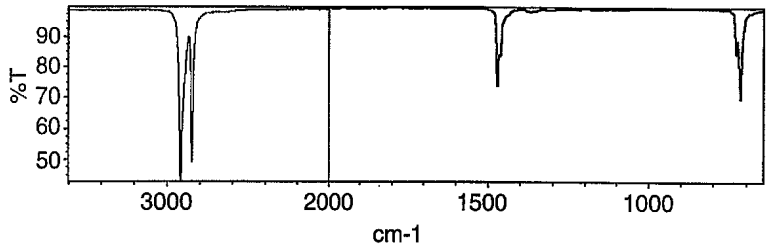
도면1



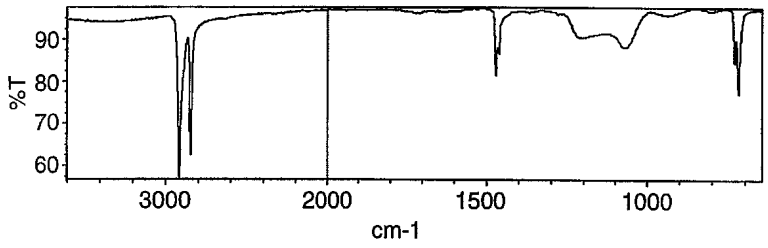
도면2



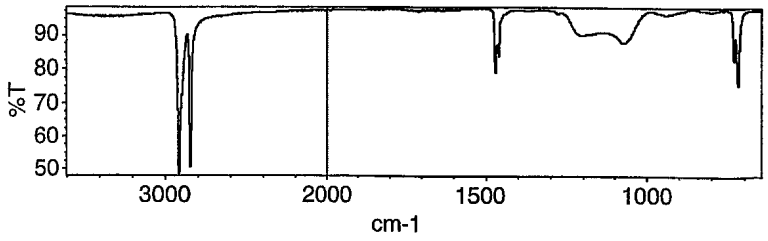
도면3a



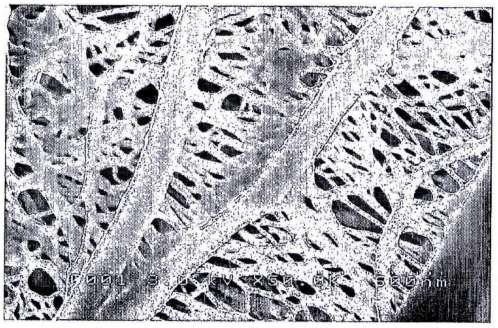
도면3b



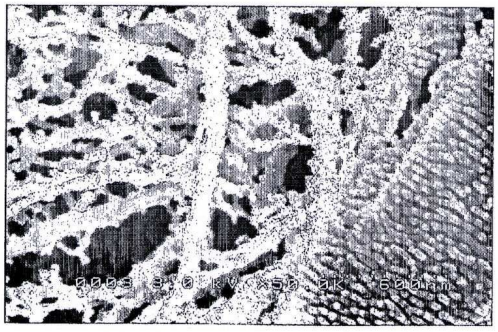
도면3c



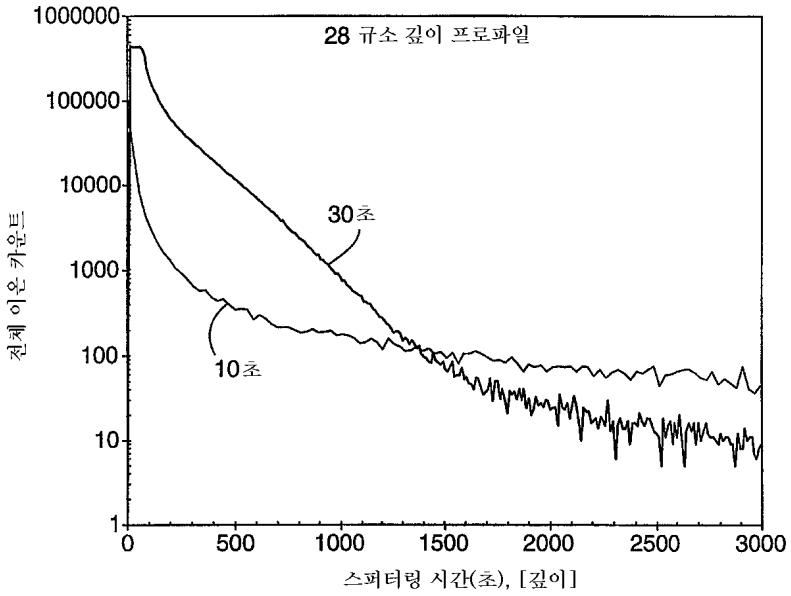
도면4a



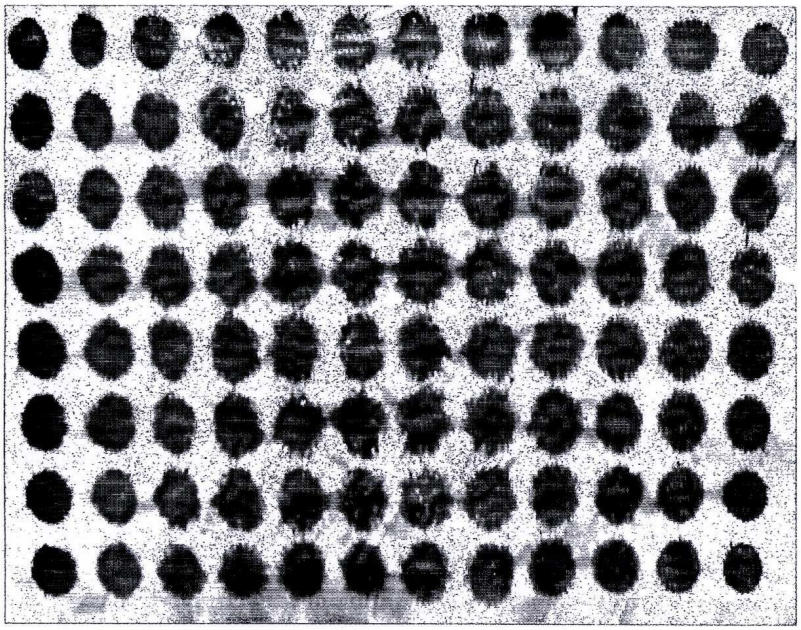
도면4b



도면5


28 규소 깊이 프로파일
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
전체 이온 카운트
30초
10초
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
스퍼터링 시간(초), [깊이]

도면6a



도면6b

