200920502

双面影印

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 97117660.

※ 申請日期： 97.5.14

※IPC 分類： B05D 7/24(2006.01)
B05D 3/14(2006.01)
B05D 7/04(2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

常壓電漿引發的接枝聚合技術

ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

加州大學董事會 / THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

代表人：（中文/英文）

史帝文生 林達 S. / STEVENSON, LINDA S.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國加州奧克蘭・法蘭克林街 1111 號 12 樓

1111 Franklin Street, 12th Floor, Oakland, CA 94607, U.S.A.

國 籍：（中文/英文）

美國 / U.S.A.

三、發明人：（共 2 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 柯亨 祐藍 / COHEN, YORAM
2. 李維斯 格列哥里 T. / LEWIS, GREGORY T.

國 籍：（中文/英文）

1. 美國 / U.S.A.
2. 美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. PCT/美國、　2007/11/13、　PCT/US07/23785

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明大致有關表面改質技術，更詳言之為有關低溫、常壓電漿表面處理及接枝聚合作用方法。

【先前技術】

發明背景

經接枝官能化之聚合物至一基材表面的表面奈米結構化已用於促進化學官能性並改變之天然無機及有機材料之表面位相。例如，接枝-聚合之烯化未飽和單體在應用上提供獨特的性質，如在電子製造上的微圖案化，在碳纖維及橡膠分散作用之黏合性上及做為燃料電池及分離膜的選擇層。以接枝聚合物改質之有機及無機表面已說明在分離膜上具有抗凝絮特性，在化學感測器上的高化學選擇性，及表面潤滑性質。在此一應用中，接枝聚合物相，由奈米級組成，單一分子鏈共價及終端鍵結至一基材或替代表面，以做為賦予基材獨特材料，同時維持天然表面的化學及物理完整性。再者，即使當曝於一聚合物完全混溶的溶劑中時，接枝鏈保持附接至表面。

一繫鏈聚合物相可藉由聚合物接枝(“接枝至”)或接枝聚合作用(“由接枝”)而形成。由聚合物接枝達成之表面鏈覆蓋及空間均一性受立體位阻限制。相反地，接枝聚合作用，其為本發明的重點，藉由後續的單體加入處理，藉而允許一較密實的表面覆蓋形成。

具接枝之乙烯單體及其他烯化未飽和單體的結構化表面可一般的藉由自由基接枝聚合作用(FRGP)而達成，其中聚合物鏈大小、鏈長度均一性，及表面密度受到起始單體濃度，反應溫度與在溶液中表面不移動之起始劑或起始劑的密度控制。然而，因在溶液中未控制之巨自由基反應造成的廣分子量之鏈大小分佈及歸因於受限於預-接枝表面起始作用位置的表面密度限制使得此奈米設計之聚合物表面架構的方法不吸引人。

自由基聚合作用依賴起始劑物種起始溶液聚合作用或表面聚合作用，於溶液聚合作用中在溶液內生長的聚合物可藉由聚合物接枝結合至反應表面位置，在表面聚合作用中單體由非移動性表面起始劑(例如，表面-接枝反應基)或表面單體(例如，烯化未飽和單體)藉由接枝聚合作用(例如，表面接枝反應基)進行直接表面接枝。然而，經增殖之可競爭之聚合物鏈接枝、鏈轉移反應及表面鏈生長的發生導致一相對於更均勻的表面鏈大小之多重散佈接枝聚合物鏈大小，該均勻的表面鏈大小經由接枝均一大小的預形成聚合物鏈而達成。再者，對無機基材，用於接枝聚合作用之接枝位置密度受限於在一氧化物表面的表面羥基之可取得性，其做為一替代表面起始劑及巨起始劑的固定位置。例如，完全水解氧化矽及氧化鋯上的羥基表面濃度分別為7.6 μmol/m^2(4.6分子/nm^2)及5.6-5.9 μmol/m2(3.4-3.6分子/nm^2)。

近幾年來，對奈米元件的複雜、先進材料的需求引起

對控制自由基聚合作用(CRP)的增長性的關注，藉其接枝聚合物主體可經控制聚合物鏈生長及接枝鏈之多分散而精準的結構。CRP利用一控制劑可逆地結合至表面-結合巨自由基鏈，構成一利於在主體相封蓋聚合物之熱動能平衡。控制劑的存在限制在溶液中"活"鏈數目，因此在少鏈終止作用時，可控制的表面聚合作用速率。在下列用於氧化矽及聚合材料上聚苯乙烯之接枝(例如，聚縮水甘油甲基丙酸酯(PGMA)、聚噻吩、聚丙烯及聚丙烯酸酯)的CRP方法中已提出控制聚苯乙烯接枝聚合作用具有的數平均分子量(Mn)及多分散性指數(PDI)：原子轉移自由基接枝聚合作用(ATRGP)(Mn=10,400-18,000 g/mol及PDI=1.05-1.23)，可導致加成-斷裂鏈轉移(RAFT)接枝聚合作用(Mn=12,800-20,000 g/mol，PDI=1.10-1.40)，及氮氧化物-介質之接枝聚合作用(NMGP)(M_n=20,000-32,000 g/mol，PDI=1.20-1.30)。

然而，ATRGP及RAFT提出獨特的限制。例如，ATRP需要一精密起始劑-催化劑-單體比例、最佳化溫度/溶劑條件及表面-結合有機鹵化物起始劑，其潛在的限制表面接枝密度。RAFT接枝聚合作用需要硫化酯以用於接枝的表面起始劑。另一方面，NMGP依賴傳統過氧化物起始劑及/或熱起始作用以形成聚合物鏈自由基，該自由基接著可例如，可逆地結合至控制聚合作用上之烷氧基胺。

已建議電漿表面處理為一改變表面化學及在先前具有高密度表面活化作用之溶液相起始劑方案之潛在替代的方

法。然而，單獨的電漿處理已顯示為一不足的表面改質工具；聚合物、電漿-處理之表面經時間與在空氣中的曝露並未保留其改質之化學性質。亦已研究氣相電漿聚合作用做為一表面改質的方法，其中經電漿餵入的單體在氣體相中起始並接著在一基材表面上聚合。然而，表面-吸附之自由基單體物種，其設計為與氣相中縮合單體自由基聚合，實際上可進一步藉由連續電漿轟擊改質之，其導致一非共價吸附至表面的高度交聯、化學及物理異質聚合物膜。且，在電漿殘熾的單體物種之局部濃度為高度依賴於電漿源的半徑尺寸，且此結果在單體沉積速率的空間變化可造成不均一之膜結構及型態。

電漿-引發接枝聚合作用(PIGP)為一改變天然表面改質作用之方法，其中使用電漿以活化表面，且在液相中的烯化未飽和單體接著經自由基接枝機制接枝至起始作用位置。此方法允許一設計一接枝聚合物相，其特徵在於一聚合物鏈之高表面密度，其係由基材表面直接起始及聚合，因此使多分散之鏈生長最小化，並在化學、熱及剪力應力下改良安定性。若反應性電漿起始表面物種之複雜表面化學及有限壽命時間，則此些電漿-產生之有機自由基準確化學性質尚未建立。

目前，PIGP主要著重於在聚合物材料上之低壓(亦即，低於大氣壓)電漿起始作用及表面接枝。一範例為用於Nafion燃料電池及分離膜之表面結構之低壓聚苯乙烯表面接枝。亦已提出無機氧化物之低壓電漿表面處理的有限研

究，如二氧化鈦。然而，低壓電漿處理(例如，真空室的需要)的附隨限制使在工業應用中可能之大規模化機會受限。

不同於聚合物材料，在無機基材上獲得PIGP之明顯限制為表面活化作用位置之充份密實層的要求，其藉由反應性單體或巨起始劑接枝的矽甲烷化產生，其可在電漿處理時形成用於聚合物起始作用之表面自由基。此一技術所需要的表面製備與依賴之表面羥基化學結合限制此一方法大規模化及可獲得之鏈密度量。在氧化鈦粒子及矽酮橡膠材料上品質說明直接電漿起始作用及接枝而未使用替代表面，且特性之表面自由基形成為一處理時間與RF功率的函數，其相似於有機材料。然而，一目前的研究已說明，在Shirasu孔隙玻璃之低壓電漿表面處理下，可觀察到矽醇密度與接枝聚合物密度的直接關係。此建議在無機氧化物基材之低壓電漿表面活化作用獲得之表面自由基的數量密度受限於天然氧化物表面化學。

此些發現，與低壓電漿操作需要之超高真空室的附加需求組合說明習知方法不足以獲得高-密度表面活化作用及接枝聚合作用，且特別不適於有機及無機基材之大表面區域。

【發明內容】

發明概要

本發明提供一新穎之改質無機及有機基材的方法，其係藉一控制的方式由基材表面生長端-接枝聚合物。在一態樣中，本發明包含以(a)一常壓(AP)電漿及(b)一烯化未飽和

單體或單體溶液處理一基材表面。AP電漿處理在表面形成"活化位置"以做為表面-錨定之聚合作用起始劑。當與一單體接觸，活化位置造成單體聚合化，導致多數個端-接枝聚合物鏈共價結合至基材。此活化位置可為過氧化物、氧化物、羥基、胺、氫化物、自由基、環氧化物、或其他化學自由基，亦即，能起始聚合作用的官能基。聚合作用可藉由傳統自由基接枝聚合作用(FRGP)或控制之自由基聚合作用(CRP)處理，如ATRGP、RAFT、NMGP等。表面活化作用藉由調整電漿操作參數而控制—例如，電漿源、電漿前驅物及載體氣體、氣體流速、氣體分壓、射頻功率、及施用電壓，以及基材的表面處理時間及製備—以使表面自由基或過氧化物的形成最大化。

本發明由數個實施例例示。例如，對於無機基材，本發明之一實施例包含步驟：清潔一基材表面以除去污染物及一天然氧化物層，若存有；形成一水層於基材表面上，其係藉由，例如將基材置於一恒濕槽中；在基材表面上產生起始位置，其係藉由將基材以一常壓(AP)電漿處理；及由基材表面生長聚合物，其係藉由將聚合起始作用位置曝露至一單體或單體溶液。在另一實施例中，有機聚合基材表面之改質係藉由以一常壓(AP)電漿處理基材而在基材表面上產生聚合物起始位置；及藉由曝露聚合作用起始位置至一烯化未飽和單體或單體溶液以由基材表面生長聚合物。在仍為另一個實施例中，本發明方法用改質有機-官能化之無機基材之表面，如一乙烯官能化之氧化矽或矽。

常壓電漿-引發接枝聚合作用(APPIG聚合作用)具有數個優於非-電漿、傳統自由基接枝聚合作用及控制之"活"接枝聚合作用、氣-相電漿聚合作用，及低壓電漿-引發聚合作用的優點。尤其，APPIG聚合作用並不依賴在溶液中的化學起始劑且不需要昂貴--且可能規模加大的限制--超高真空室及附隨的電漿製程設備。單體聚合作用的起始作用在基材表面發生，使高分子量均聚物的形成及由質塊之聚合物接枝最小化。因此，APPIG聚合作用-改質之表面呈現比傳統方法形成更高程度之聚合物鏈長度均一性。本發明亦允許由無機或有機表面接續生長高密實、實質均一層之單分子接枝聚合物。在無機基材上的測試說明，例如，AP電漿處理直接改質無機表面晶格，造成高密度之可以聚合物-聚合物分離的接枝聚合作用的起始作用位置，該聚合物分離為在10 nm或更少，且無泛學表面處理的需求。本發明因此開啟在數個領域改良材料的門，如微電子、生物醫學、膜分離作用、凝絮劑及凝聚劑技術、化學感應器及一般表面塗覆。

圖式簡單說明

本發明的不同其他態樣、實施例及優點將依閱讀下列詳細說明並配合附圖後而顯見，其中：

第1圖為說明依本發明之一實施例改質矽基材表面方法之示意圖；

第2圖說明用於顯示於第1圖的方法中之AP電漿產生器；

第3圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(RF

功率=40 W，於22℃之RH=50%)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢測以FTIR分析偵測)存在下對電漿處理時間的影響作圖；

第4圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(處理時間=10秒，於22℃之RH=50%)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢驗以FTIR分析偵測)存在下對電漿射頻(RF)功率的影響作圖；

第5圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(處理時間=10秒，RF功率=40 W)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢驗以FTIR分析偵測)存在下對吸附水覆蓋的影響作圖；

第6圖圖示本發明之一實施例於一對輕敲式AFM 3-D表面產生在$[M]_0$=30%(v/v)VP水性溶劑之天然及聚(乙烯吡咯烷酮)-接枝矽基材的表面粗糙度及不對稱性(1×1 μm樣本面積)；

第7圖圖示一組輕敲式AFM 3-D表面圖像，其為本發明之一實施例，係在n-甲基-2-吡咯烷酮中以1-乙烯-2-吡咯烷酮於(A)$[M]_0$=20%，(B)$[M]_0$=30%，及(C)$[M]_0$=40%(1×1 μm樣本面積)之矽表面接枝聚合；

第8圖圖示一組輕敲式AFM影像，其為本發明之一實施例，其係在水性溶劑與(A)[NMP]=15%，(B)[NMP]=40%，(C)[NMP]=60%及(D)[NMP]=100%(無水)(1×1 μm樣本面積)混合物中以$[M]_0$=30%(v/v)之1-乙烯-2-吡咯烷酮與矽表面接枝聚合；

第9圖為圖示1-乙烯-2-吡咯烷酮(PVP)-接枝矽晶圓之

一對高度曲線圖，其係在$[M]_0$=30%(v/v)之1-乙烯-2-吡咯烷酮於溶劑(A)[NMP]=60%與(B)[NMP]=100%(處理時間=10秒，RF功率=40 W，與於22℃ RH=50%)中接枝聚合作用製備，其係依本發明之一實施例；

第10圖為依苯乙烯之APPIGP的相對聚苯乙烯膜厚度作圖，其係依本發明之一實施例在起始單體濃度M10-M50於T=85℃及t=8小時之苯乙烯之APPIGP(LM30為在M30之膜厚度)；

第11圖為顯示於APPIGP中聚苯乙烯膜生長速率(亦即，聚合物膜厚度改變的速率)相對反應時間的作圖，其係依本發明之一實施例於T=70℃，85℃，與100℃：(a)M30，及(b)M50(表面起始作用處理時間=10秒，RF功率=40 W，及在22℃之RH=50%)的APPIGP；

第12圖為依M30之快速起始作用的接枝聚苯乙烯膜厚度作圖，其係在步驟1於t=5-30分鐘間變化的時間間隔與在步驟2總反應時間為3小時(步驟1=100℃，步驟2=85℃)，其係依本發明之一實施例；

第13圖為依(a)快速起始作用APPIGP(步驟1=15 min)及(b)APPIGP於M30與T=85℃(表面起始作用處理時間=10秒，RF功率=40 W，及於22℃ RH=50%)的接枝聚苯乙烯膜生長作圖，其係依本發明之一實施例；

第14圖為一組聚苯乙烯接枝矽之APPIGP輕敲式AFM 3-D表面表現(1×1 μm^2)，其係於M30：(a)T=70℃，(b)T=85℃，(c)T=100℃，及於M50(d)T=70℃，(e)T=85℃，(f)T=100

℃，其係依本發明之一實施例；

第15圖一顯示由氮氧化物-介質APPIGP之實驗聚苯乙烯膜生長，其係在M50與[TEMPO] = 5、7、10及15 mM(表面起始作用於處理時間=10秒，RF功率=40 W，及在22℃ RH =50%)，其係依本發明之一實施例；

第16圖為聚苯乙烯接枝矽於M50，T=120℃，與[TEMPO]=10 Mm的氮氧化物-介質之APPIGP的輕敲式AFM 3-D表面表現(1×1 μm^2)，其係依本發明之一實施例；

第17圖為聚苯乙烯接枝矽於M50，T=120℃，與[TEMPO]=10 Mm的氮氧化物-介質之APPIGP的高度曲線圖(具合適的高斯(Gaussian)分佈)及AFM影像(右)，其係依本發明之一實施例。

第18圖為在AP電漿處理前的矽表面之輕敲式AFM 3-D表面表現；

第19圖為在AP電漿處理前的甲矽烷化矽表面之輕敲式 AFM 3-D表面表現；

第20圖為依本發明之一實施例(實施例2)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於n-甲基-2-吡咯烷酮中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第21圖為依本發明之一實施例(實施例2)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於n-甲基-2-吡咯烷酮中；T=90℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第22圖為依本發明之一實施例(實施例3)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於60%(v/v)n-甲基-2-吡咯烷酮水性中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第23圖為依本發明之一實施例(實施例4)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於DI水中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第24圖為依本發明之一實施例(實施例6)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於DI水中；T=70℃)之APPIG聚合作用-改質之聚碸表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；及

第25圖為依本發明之一實施例(實施例10)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙酸乙烯酯單體於乙酸乙酯中；T=70℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

依本發明，提供一使用APPIG聚合作用改質一基材表面的位相與物理化學性質之新穎方法。大體而言，本發明包含以常壓(AP)電漿及一烯化未飽和單體或單體溶液處理基材表面。在一較佳方式中，一常壓電漿流使用例如，AP電漿噴射流導至表面。AP電漿處理造成表面-鍵結活化位置，亦即，化學官能基如過氧化物、自由基等，以在基材

上形成。當與一未飽和單體或單體溶液接觸時，活化位置(亦稱為聚合作用起始劑)促進抓住聚合物在基材表面的形成及控制生長。本發明方法適於無機、有機、及混合之無機/有機基材之表面改質作用，如有機-官能化基材，例如，烷氧基甲矽烷化矽。

合適的無機基材之非限制實施例包括元素材料如矽、鋁、鈴、鋯、鈦、鐵及金；無機氧化物，如氧化矽、氧化鋁、氧化鈴、氧化鋯、氧化鈦；及能夠支撐當曝至一單體或單體溶液時可起始聚合作用之表面氧化物、氫氧化物、過氧化物或其他官能基的其他金屬、類金屬、或陶瓷材料。在理論上，任何能夠支撐聚合作用起始作用位置的形成之有機或無機基材可使用本發明改質之。非限制實施例包括聚合物材料、樹狀材料、硫醇、Langmuir-Blodgett膜及甲矽烷化層。詳言之，有機聚合物基材之非限制實施例包括聚苯乙烯、聚醯胺、聚碸、聚(乙烯醇)、及有機-矽聚合物。

第1圖說明本發明一實例之多步驟之APPIG聚合作用製程，其中一矽晶圓藉由由晶圓表面接枝聚合1-乙烯-2-吡喀烷酮單體而改質之。首先，基材藉由在該基材上之多步驟清潔及調節製程去除表面污染物及天然氧化物層而製備。因此，此基材在一“比拉(piranha)”溶液(例如，3：1或7：3之硫酸：過氧化氫)中清潔，並接著以去離子水淋洗以去除吸附之有機物及酸。在無機矽上存在之天然氧化物膜本質為不均質的，可易於蝕刻，且因此可移除以確保有效的接枝聚合作用。此可使用，例如氫氟酸並接著浸漬於一水

浴中以除去殘餘酸及天然氧化物層，並接著在真空烘箱(加熱至例如60-100℃溫度)中乾燥基材而達成。一旦乾燥，基材藉置放基材於一恒濕槽數小時以“調節”，較佳為長至24小時，以確保在AP電漿處理前吸附水之控制層的存在。可替代地，若可得到適當相對濕度，表面可在大氣中調節，雖然通常一恒濕槽提供較佳控制。

對一無機基材如矽，當吸附在基材表面上的表面水量於AP電漿處理前小心地控制時，可獲得表面活化位置的最高密度。吸附的水呈現在電漿處理期間促進過氧化物或其他表面活化基之形成，當基材表面曝露至一單體時，其接著做為聚合作用起始劑。對於一矽晶圓，當表面水覆蓋為大約一單一單層、實質均質橫過基材表面時，可獲得最佳結果。小於或大於最佳覆蓋之表面水膜的厚度將導致AP電漿-引發活化作用位置的次最佳化形成。表面水覆蓋可藉由將無機基材置於一控制濕度之環境中而達成，亦即，一具有溫度及相對濕度(RH)控制的恒濕槽。基本之RH值為20-70%，最佳化於22℃之~50%RH可得最佳之結果。可替代地，水可包括於電漿前驅物及/或載體氣體中以促進表面過氧化物形成。

即使在無吸附之水層存在下，使用一AP電漿可達成無機基材的表面活化作用，雖然活化位置密度將比當有吸附之水層存在下顯著的低。

在清潔及調節矽晶圓後，此晶圓曝露至一AP電漿於一在惰性氣體(例如，氮、氬等)下的密閉容器或在一大氣下

的開放環境。第2圖圖示說明一適用於實施本發明之AP電漿裝置的非限制實施例。如顯示，此裝置可包括或被容納於一手套袋或其他可放置一基材之室中，並包括一電漿源、一射頻(RF)功率產生器、一耦合至RF功率產生器的控制器(例如，一微處理器)及一配合網路、一層流混合器及導入電漿前驅物氣體/載體氣體至系統的質流控制器、一氮氣體入口、及一耦接至氣體泵的出口管線。此電漿源產生一電漿流，其由具有一較佳幾何形狀(例如，矩形或圓形)之出口發散並衝撞至基材表面。此出口管線及氮入口允許此室在使用前以氮氣滌氣及沖洗。然而，此室在表面活化作用及接枝聚合作用製程期間維持在常壓下。

在另一實施例中(未顯示)，省略手套袋或其他室，且在一開放環境中簡單地產生一AP電漿並導至基材表面。在此例子中，不需要氮入口、真空管線及真空泵。

此外，有關AP電漿產生器的非限制描述可見於Schutze，A.；Jeong，J.Y. Babayan，S.E.；Park，J.Selwyn，G.S；Hicks，R.F. EEE Trans，Plasma Sci. 1998，26，(6)，1685-1694，該文獻併入本案參考。

歸因於電漿的大氣性質，不需要在真空條件下操作電漿產生器。電漿曝露由電漿源、電漿氣體、RF功率、電極電壓、處理時間、氣體流速、氣體分壓、總壓及氣體溫度控制。電漿處理可使用一或一以上電漿前驅物氣體而達成；非限制實施例包括氫、氧、氮、空氣、二氧化碳、水、氟、氦、氬、氖、氨及甲烷，可選擇的與一載體氣體組合，例如氦。

氫電漿，其廣泛用於奈米電子的表面清潔，係由經電子碰撞解離形成的氫原子組成，其可在放電區域的更下游重組或可用於表面處理。氫電漿本質上具有低矽蝕刻速率，且可在低處理溫度操作，不同於在處理上需要高功率密度的氧電漿。例如，在某些實施例中，氫電漿氣體溫度在曝露於RF功率為60 W的60秒期間並未超過100℃。

以AP電漿活化基材表面提供數個優於使用低壓電漿的表面活化作用優點，尤其是AP電漿係使用一電漿噴射產生。優點為有關AP電漿產生器的構形與操作參數及產生之電漿氣體的性質，且當將電漿噴射AP電漿活化作用與介電質放電(DBD)電漿活化作用相比時更明顯。

一DBD電漿源基本上設計為一平行板構形，其中二平行板為大多為數毫米彼此分離。電漿粒子離開頂電極為小、獨立微弧並行進至底電極。此微弧直徑約100 μm且可以如2 cm分離。因為電子流的構形及間距，本方法可造成非一致的電漿放電。此外，崩潰電壓為需要保持電漿產生的最小電壓，其係在5-25 W間。基於放大的電位，固定平行板且電極間距不能增加。且，DBD源在電漿表面處理期間不能移動以掃描表面。

相反地，一AP電漿噴射為一由二同軸電極組成之放電電漿的源。此源易於置於一要表面處理的基材上。電漿放電空間及時間上均一的且可在不同流速操作。電漿噴射的崩潰電壓在0.05-0.2 kV範圍間，顯著的低於DBD源。且，電漿噴射在一比DBD源廣且安定的電壓範圍操作。此電漿

噴射對特定電漿維持低處理氣體溫度，其可理想地用於熱敏性材料的接枝聚合作用。此電漿噴射提供對於放大電位的許多優點，如一可設置於不同側向間距配置之固定源或如一可移動源。

此二技術產生之電漿氣體的性質亦不相同。DBD源在電子溫度範圍為1-10 eV下操作，其造成一接近200℃的電漿氣體溫度。此電子及離子存在僅一短時間週期(少於約100 ns)，其限制表面處理的有效性。電漿種類的密度，例如在氦中的氧，為約10^{12}粒子/cm^3。另一方面，電荷種類的密度為大約10^{12}-10^{15} 粒子/cm^3。

相反地，氦電漿噴射在一較低的1-2 eV之電子溫度範圍下操作，其對應於低於100℃的氣體溫度(稍高於氧電漿)。對於氧電漿，活化之氧原子存在一高至由氣體出口區域為80 mm的激態。電漿種類的密度，例如在氦中的氧，為約10^{16}粒子/cm^3，係比DBD源高四個數量級。另一方面，電荷物種的密度為大約10^{11}-10^{12}粒子/cm^3。此顯著較高的電漿種類密度可使基材表面被改質至一較大範圍，允許非常密實之活化位置形成。後續與可聚合單體接觸導致一接枝聚合物鏈結合至表面之非常密實陣列的形成，具有一平均聚合物間隔為至少如10 nm小。

曝露被調節之基材至一常壓電漿造成在基材表面上一密實、實質均勻之表面-結合活化位置(“聚合物起始作用位置”)之陣列的形成，亦即，能夠在曝露至一單體時起始聚合作用的官能基。此基的非限制範例包括過氧化物、氧化

物、羥基、胺、氫化物、環氧化物、及自由基。對於在氦中稀釋的氫(1：99 H_2：He)，用於接枝聚合作用之活化表面位置的密實陣列可藉由將RF率自20 W變化至60 W以一在約5至120秒間的電漿處理時間而達成。對一矽基材及一氫-氦電漿，在RF功率為約40 W及電漿處理時間為約10秒(相同於用在聚合物基材之AP電漿-處理)可獲得活化位置的最高表面覆蓋。然而，最佳化條件(用於聚合起始作用的表面活化位置之最高密度)可變化，係依基材表面的性質、電漿氣體及表面活化作用所預期的量而定。吸附之表面水的量、以及電漿功率、處理時間及其他處理參數為可變的且可依需要控制以將活化位置密度最大化—且及於最終的接枝聚合物。

藉由曝露電漿-處理表面至一預期的氣體或液體，立刻接著電漿處理亦可調整表面官能性。例如，曝露電漿-處理表面至空氣、純氧，或水可導致過氧化物自由基的形成。在一實施例中，將曝至水或氧的期間延長至高達2分鐘不會顯著的減少表面活化自由基的濃度。亦可在未浸漬電漿-改質之表面於氣體或液體中而達到表面活化作用。此外，水可包括於電漿前驅物及/或載體氣體中以促進表面過氧化物的形成。

在以AP電漿活化基材表面一預期時間後，導入一烯化未飽和單體或單體溶液並允許其與在基材表面上的聚合物起始作用位置接觸，因而促進聚合物鏈直接由基材表面生長。此聚合物鏈經活化位置自由基或其殘基而共價鍵結至

基材上。

可使用任何可在液相反應混合物中經由傳統自由基聚合作用或控制之自由基聚合作用而聚合之烯化未飽和單體。非限制實施例包括乙烯及二乙烯單體，特別的範例為甲基丙烯酸、丙烯酸、其他酸乙烯單體；丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯如甲基甲基丙烯酸酯及丁基丙烯酸酯；極性乙烯單體如乙烯吡咯烷酮及乙烯吡啶；及非-極性乙烯單體，如苯乙烯及乙烯乙酸酯。1-乙烯-2-吡咯烷酮(VP)為感興趣的，因為聚(乙烯吡咯烷酮)具有優良的生物相容性質，已建議做為一表面改質劑以減少膜絮凝，且可與水性及有機介質混溶。可使用二或二以上單體以形成接枝共聚物。

烯化未飽和單體可在液相中的純單體或一以單體溶液提供，且允許與電漿-處理之表面在一段時間及一足以造成接枝聚合物鏈由基材表面生長的溫度接觸。

尤其，溶劑的選擇在促進基材表面的接枝聚合作用上扮演一重要角色，因其允許增加在單體及基材表面間之混溶性(亦即，溶解性)，且因此，改良單體的濕潤力。例如，對於親水性(亦即，極性)單體，可使用水及/或另一極性溶劑。非限制實施例包括N-甲基-2-吡咯烷酮、四氫呋喃及醇。對於疏水性(亦即，非-極性)單體，此溶劑基本上為非-極性的，例如，氯苯或甲苯。可使用溶劑混合物。依一般原則，接枝聚合物鏈之最高表面密度可以具有高表面濕潤力與在最佳化條件獲得之電漿表面起始作用的單體-溶劑對而獲得。

由電漿-活化之基材表面的聚合物生長可藉由傳統自由基接枝聚合作用或藉由控制"活"接枝聚合作用主導。在前者中，聚合作用由起始單體濃度、反應溫度、反應時間控制，且可選擇地使用鏈轉移劑，並導致具高度多分散性之聚合物鏈長度(基本上pI≥2)的表面。以控制“活”接枝聚合作用，可獲得具有均一鏈大小分佈(pI<1.5)之高密度接枝聚合物鏈表面。在理論上，聚合作用可進行完全，亦即，直至單體耗盡。

合適的控制“活”聚合作用達成方法的非限制範例包括在溶液中需要一自由基分子(亦即，一自由基控制劑)以控制聚合作用，如可逆加成-斷裂鏈轉移(RAFT)聚合作用及氮氧化物-介質之接枝聚合作用(NMGP)。對於NMGP，加入一化學計量之自由基分子至一具電漿-活化表面之反應混合物中並控制自由基聚合物由表面增生的生長。使用2,2,6,6-四甲基-l-哌啶基氧基自由基(TEMPO)控制劑之氮氧化物-介質之聚合作用描述於後文之實施例5中。

在接枝聚合作用後，改質之表面可以適當的溶劑沖洗以除去實際上吸附之均聚物(或共聚物，若在聚合作用中使用二或二以上的單體)。因此，使用水或另一極性溶劑以除去吸收之極性均聚物(例如，聚(乙烯吡喀烷酮)，及使用一非-極性溶劑例如，甲苯以除去吸收之非極性均聚物(例如，聚苯乙烯)。

在本發明之另一實施例中，使用APPIG聚合作用改質非矽之無機基材表面，例如，任何前述之金屬、類金屬、金

屬氧化物、及其他能支撐表面活化位置形成的金屬或陶瓷材料。對於矽晶圓，該方法包含步驟：表面清潔及調節，在表面上使用AP電漿以形成活化位置，並將活化位置與單體或單體溶液接觸以促進接枝聚合物鏈由基材表面的形成及生長。

在本發明之另一實施例中，一有機-官能化之無機基材以APPIG聚合作用改質之。例如，氧化矽及相似的材料可進行乙烯-官能化(亦即，以含有乙烯基之甲烷基分子的甲矽烷化)，其係藉由(a)水解及(b)與乙烯-取代分子反應，產生乙烯-官能化之表面，該表面可由AP電漿處理活化並接著允許與單體或單體溶液接觸，其造成端-接枝之聚合物鏈由基材表面生長。使用乙烯低級烷氧基矽烷活化無機氧化物表面為述於美國專利第6,440,309號(Cohen)中，該專利全文併入本案參考。簡言之，該方法需要表面羥基的形成(使用，例如一水性酸溶液)，接著與一乙烯活化作用(例如，一乙烯-矽烷)反應。代表之乙烯活化劑包括乙烯烷氧基矽烷，其具有下列通式：

$$(R)_m—Si(—(OR^2)_p)—(R^1)_n$$

其中R為一有機；R^1為一含有至少一乙烯官能基之有機基；R^2為一低級烷基(亦即，C1-C3烷基)；m為0、-1或2；n為1至3；p為1至3；且m、n及p的總合為4。詳言之，乙烯低級烷氧基矽烷的非限制範例包括二烯丙基二甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、乙基乙烯二甲氧基矽烷、二乙烯二乙

氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷及乙烯三甲氧基矽烷。在本發明之一實施例中，使用常壓電漿以氧化乙烯基，產生可用於做為後續接枝聚合作用單體之聚合作用起始劑的過氧化物。亦可使用電漿以由其他未飽和基氧化及產生過氧化物，如疊氮、碳醯等。然而，表面活化作用位置不需要為未飽和基，且任何有機或無機基可以電漿處理以產生聚合作用之表面起始作用位置，其包括但未限制為表面自由基及過氧化物。

在本發明之另一顯著實施例中，聚合物基材表面的改質係藉由使用之AP電漿接枝聚合作用。原則上，任何有機或無機聚合物可依本發明方法處理。無機聚合物之非限制實施例包括聚苯乙烯、聚醯胺及聚碸。聚合物基材曝露至一AP電漿，其造成表面-結合活化位置(聚合物-起始作用位置)在基材上形成。將活化位置與單體溶液接觸以促進聚合物鏈的形成與生長，其經由一活化位置基或殘基而共價鍵結至基材。

聚合物基材的表面改質可利用前述任一電漿前驅物氣體，可選擇地具有一載體氣體。基本上，被改質之聚合物基材表面為乾淨的(亦即，實質無污染物)，但腐蝕性酸，如比拉溶液，通常不用於此目的。反而，此基材為簡單地浸漬於一或一以上溶劑中或以其淋洗，且接著在AP電漿處理前乾燥。在一恒濕槽中調節基本上是不必須的，因活化位置形成係來自於具能量之電漿種類及聚合物基材本身固有的化學自由基間之交互作用。然而，水可導入電漿前驅物

及/或載體氣體流，故可提供表面活化位置的形成之額外控制，如過氧化物。吸附之表面水量，以及電漿功率、處理時間及其他操作參數為可變的且可依需要控制以使活化位置密度最大化–且及於最後之接枝聚合物。

聚合物基材的接枝聚合作用可以任何預期之未飽和單體使用一液態單體或單體溶液實施。例如，1-乙烯-2-吡咯烷酮(一極性乙烯單體)之接枝聚合作用在AP電漿活化作用(使用一氬電漿)後在一水性反應混合物中(20%v/v單體濃度於80℃)達成，並在2小時後導致一具有約80Å厚度之薄、密實聚合物膜。相似地，甲基丙烯酸(一離子乙烯單體)之接枝聚合作用在AP電漿活化作用(使用一氬電漿)後，於一水性甲基丙烯酸溶液(20% v/v 單體濃度於60℃)中達成，並在2小時後導致一具有約40Å厚度之薄、密實聚合物膜。

依本發明藉由常壓電漿-引發接枝聚合作用之改質聚合物表面允許賦予較大的表面黏合性至聚合物材料；以控制塑膠材料之表面濕潤性，抗水性及溶劑抗性溶劑；及設計化學感測器之表面化學官能性、化學選擇性及表面位相；以增加耐磨性；以改良對醫藥裝置之生物相容性；及在分離膜應用上減少表面凝絮(例如，有機凝絮、生物凝絮及礦物鹽積結)。

實施例

使用下列之材料及方法，依本發明製備數個奈米結構之矽、有機-官能化之及聚合物化之基材(表1)。

表1-實施例

實施例	基材	單體	溶劑	聚合作用技術
1	矽	1-乙烯-2-吡喀烷酮	DI水	FRGP
2	矽	1-乙烯-2-吡喀烷酮	1-甲基-2-吡喀烷酮	FRGP
3	矽	1-乙烯-2-吡喀烷酮	DI水/1-甲基-2-吡喀烷酮	FRGP
4	矽/三甲氧基矽烷	1-乙烯-2-吡喀烷酮	DI水	FRGP
5	矽/三甲氧基矽烷	1-乙烯-2-吡喀烷酮	1-甲基-2-吡喀烷酮	FRGP
6	聚碸	1-乙烯-2-吡喀烷酮	DI水	FGRP
7	矽	苯乙烯	氯苯	FRGP
8	矽	苯乙烯	氯苯	NMGP
9	矽	苯乙烯	甲苯	FRGP
10	矽	乙酸乙烯酯	乙酸乙酯	FRGP
11	矽/三甲氧基矽烷	乙酸乙烯酯	乙酸乙酯	FRGP
12	矽/三甲氧基矽烷	4-乙烯吡啶	甲氧基丙醇	FRGP
13	芳香族聚醯胺	甲基丙烯酸	DI水	FRGP
14	芳香族聚醯胺	丙烯酸	DI水	FRGP

材料。由Wafemet公司(美國加州聖荷西市)取得頂級矽<100>晶圓。天然晶圓樣本為單面拋光並切成1×1或2×2平方公分處理。去離子(DI)水使用Millipore公司(美國麻州貝德福特市)之Milli-Q過濾系統製造。氫氟酸、硫酸、水性過氧化氫(30%)、工業級氫氯酸、氯苯(99%)及四氫呋喃購自Fisher Scientific公司(美國加州奧斯汀市)。由Fisher Scientific公司(美國加州奧斯汀市)取得無水n-甲基-2-吡喀烷酮(99.5%)、試劑級甲苯及四氫呋喃。具氫氧化鈉抑制劑(<0.1%)1-乙烯-2-吡喀烷酮(99%)以其取得態樣使用且其由Alfa Aesar公司(美國麻州瓦德山市)取得。由Sigma Sdrich公司(美國密蘇里州聖路易斯市)取得之具兒茶酚抑制劑(<0.1%)之苯乙烯(99%)以使用氧化矽柱(Fisher Scientific公

司(美國加州奧斯汀市))之柱狀層析純化之。水性氫氧化銨(50%)由LabChem公司(美國賓州匹茲堡)購得。由Sigma Sdrich公司(美國密蘇里州聖路易斯市)取得之2,2,6,6-四甲基-l-哌啶基氧基自由基(TEMPO，98%)用於表面自由基測定及做為一氮氧化物-介質之接枝聚合作用的控制劑。

矽表面製備。矽基材進行一多-步驟表面清潔及調節製程以去除在收到之晶圓上的表面污染物及天然氧化物層。基材以比拉溶液(7：3(v/v)硫酸/過氧化氫)(實施例1-3，7-10)於90℃清潔10分鐘並接著如前述淋洗三次以去除殘餘物。基材接著浸泡於20%(v/v)之氫氟酸水溶液以去除天然氧化物層，並接著如前述淋洗三次。對於親水性(亦即，極性)乙烯單體接枝聚合作用(實施例1-3)，此矽基材於室溫浸漬在1%(v/v)水性氫氟酸8小時並接著置於DI水中1小時以完全羥基化該矽表面(亦即，產生表面羥基，其增加晶圓表面的親水性)。水解矽晶圓接著在烘箱於真空下在100℃乾燥10小時以去除表面水。對於疏水性(亦即，非極性)聚合作用(實施例7-10)，需要表面水解。

甲矽烷化矽表面的製備。矽基材先以比拉溶液(7：3(v/v)硫酸酸/過氧化氫)於90℃清洗10分鐘並接著三次淋洗以除去殘餘物而甲矽烷化(實施例4-5、11-12)。基材接著浸泡於20%(v/v)氫氟酸水溶液中以除去天然氧化物層，並接著如前述三次淋洗。此矽基材在室溫浸漬於1%(v/v)氫氟酸水溶液中8小時，並接著置於DI水中1小時以完全羥化矽表面(亦即，產生表面羥基，其增加晶圓表面的親水性)。水解之矽

晶圓接著在烘箱中於真空下在100℃乾燥10小時以除去表面水。水解矽表面係藉由浸漬於10%(v/v)乙烯三甲氧基矽烷於甲苯中的混合物並允許在室溫反應一預期的時間(基本上長於24小時)而甲矽烷化(實施例4-5、11-12)。甲矽烷化矽基材在甲苯中聲波處理，在四氫呋喃沖洗並在真空烘箱中乾燥過夜。

聚合物表面的製備。聚合物基材(實施例6、13、14)以一氮氣體流溫和清潔以除去表面吸附之粒子。

矽之接枝聚合作用。在矽上由AP電漿-處理之表面的接枝聚合作用可藉由將基材浸漬於一單體溶液而達成。對於1-乙烯-2-吡咯烷酮之接枝聚合作用(實施例1-3)，使用10-50%(v/v)之起始單體濃度於水溶劑(實施例1)，及n-甲基-2-吡咯烷酮溶劑(實施例2)的接枝聚合作用中。且，1-乙烯-2-吡咯烷酮的接枝聚合作用在矽上以30%(v/v)水與n-甲基-2-吡咯烷酮的混合物(實施例3)起始單體濃度說明。水性聚合作用反應混合物的pH以氫氧化銨調整以減少副反應。反應混合物溫度維持於80℃(±1℃)且每一反應允許處理一至少8小時時間。接著此反應，表面改質之矽基材在DI水中三次淋洗並接著聲波處理以除去潛在的吸附均聚物。清潔過的基材接著在烘箱於100℃真空中乾燥過夜。在實施例2中，表面鏈的覆蓋，由原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)觀察，說明一具有膜厚度為約55 Å之薄密實聚合物膜，聚合物鏈間距在5-10 nm範圍間，且平均特徵直徑為約17 nm。其他結果說明於下文中。

在實施例7及9中，氫電漿-處理之矽基材在苯乙烯於氯苯(實施例7)及甲苯(實施例9)之溶液混合物中接枝，以起始單體濃度在10-50%(v/v)範圍間於T=70℃、85℃及100℃。在此反應後，表面改質之矽基材在甲苯中聲波處理，在四氫呋喃中清潔，並在真空烘箱中乾燥。聚合物膜厚度，係由橢偏儀測定，其說明於70℃及85℃在起始單體濃度為30%(v/v)於氯苯中表面改質作用之穩定聚合物膜厚度。在85℃於30%(v/v)苯乙烯中20小時後接枝膜的聚合物膜厚度為120 Å。聚苯乙烯膜生長的速度依反應溫度及起始單體濃度而定，但在100℃於30及50%(v/v)苯乙烯中的接枝聚合作用導致在膜生長及異種表面位相上的不良控制。

在實施例8中，基材在50%苯乙烯於氯苯溶液之混合物於溫度範圍為100-130℃(120℃)內接枝且TEMPO控制劑濃度為5-15 mM，於一72小時反應時間。在此反應後，聚合物-改質之矽基材經聲波處理以去除表面吸附之均-聚合物，在四氫呋喃中淋洗，並在100℃乾燥。在實施例8中，控制及改良表面鏈生長可藉由反應溫度為120℃ TEMPO控制劑在[T]=5-15 mM以苯乙烯在氯苯中的電漿-起始氮氧化物介質之接枝聚合作用達成，起始單體濃度為50% v/v及一反應時間72小時。控制氮氧化物介質之接枝聚合作用的聚合物膜生長在[T]=10 mM依時間線性增加，達到膜厚度為約280 Å。此外，表面粗糙度為0.52 nm，其相似於對平滑天然矽晶圓預期之表面粗糙度。依時間生長之線性聚合物膜及一低表面粗糙度說明電漿-引發氮氧化物接枝聚合作用為一

控制之自由自由基聚合作用反應。

在實施例10，氫電漿-處理之矽基材在一乙酸乙烯酯於乙酸乙酯之混合物中在T=50℃、60℃及70℃接枝，其起始單體濃度範圍為10-30%(v/v)。

甲矽烷化矽之接枝聚合作用，甲矽烷化矽基材(實施例4、5、11、12)藉由電漿表面處理及浸漬於單體溶液中接枝聚合之。1-乙烯-2-吡咯烷酮之接枝聚合作用在單體濃度範圍為10-50%(v/v)於80℃在DI水溶劑(實施例4)及n-甲基-2-吡咯烷酮(實施例5)中進行8小時而達成。在此反應後，改質之表面以DI水清潔，並接著聲波處理以去除潛在之吸附的均聚物。清潔後之基材然後在烘箱中於真空下在100℃乾燥過夜。甲矽烷化矽亦藉由乙酸乙烯酯(實施例11)及乙烯吡啶(實施例12)改質之。乙酸乙烯酯接枝聚合作用在30%(v/v)於乙酸乙酯中的單體濃度於60℃進行8小時。乙烯吡啶接枝聚合作用在30%(v/v)於甲氧基丙醇中的單體濃度於80℃進行8小時。

聚合物表面之接枝聚合作用。聚碸(實施例6)藉由1-乙烯-2-吡咯烷酮於DI水中的電漿-引發接枝聚合作用而改質之。起始單體濃度為20%(v/v)於70℃進行2小時。聚醯胺亦藉由在甲基丙烯酸(實施例13)及丙烯酸(實施例14)於DI水中的電漿-引發接枝聚合作用改質之。對於二單體，起始單體濃度在5-20%(v/v)範圍間於50-70℃之溫度範圍進行2小時時間。在20%(v/v)單體濃度於60℃下2小時，由聚醯胺表面接枝聚甲基丙烯酸所獲得之膜厚度約40 Å。

表面起始劑測定。在電漿處理期間形成之表面自由基的存在與相對大量使用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基(TEMPO)測定，其係一共價接合至矽表面自由基之已知自由自由基清除劑。表面-結合之TEMPO(以FTIR偵測)的存在做為表面自由基密度的間接測量。例如，矽基材(1×1 cm)以電漿處理並立刻浸漬於0.1 mM TEMPO溶解於n-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中並允許反應在90℃超過24小時。接著移出此基材並於四氫呋喃中聲波處理2小時以去除表面吸附之TEMPO且最後在烘箱中於真空下100℃乾燥一足夠時間以去除殘餘溶劑。

使用掠射角度FTIR光譜儀以偵測表面-結合之TEMPO，其係藉由在每一晶圓至少三位置收集圖譜。TEMPO的存在係以分別在3019 cm^{-1}及1100 cm^{-1}之芳香族碳原子及氮氧化物官能基吸收峰而確定。吸收光譜與溶液濃度比較以在1.0-0.001 Mm之起始TEMPO濃度範圍內建立濃度與吸收度間的線性校正曲線。

表面特性。使用具有掠射角度附加物(美國麻州劍橋市Varian Digilab Division公司)之Bio-Rad FTS-40(實施例1-3)或使用一附有減弱式全反射附件(BioRad Digilab Division)之BioRad FTS-40 FTR的減弱式全反射-傅立葉轉換紅外線(ATR-FTIR)光譜儀(實施例4及5)進行傅立葉轉換紅外線(FTIR)光譜儀的表面分析。TEMPO-反應之表面及電漿-處理之表面之掠射角度IR光譜藉由減去清潔、天然基材之光譜處理。結果之光譜在Kubelka-Munk單位表現，該單位具

有與表面物種濃度成比例之吸收值。

聚(乙烯吡喀烷酮)接枝基材表面的接觸角度測量係藉由以Kruss Model G-23接觸角度設備(德國漢堡市)的泡滴法獲得。在測量前，每一聚合物-接枝基材分別以四氫呋喃及接著DI水淋洗及聲波處理，每一者為15分鐘。此聚合物-接枝基材接著在真空下於一促進乾燥但未避免熱破壞基材及接枝聚合物層之合適溫度在烘箱乾燥以促進。例如，在80℃ 30分鐘的乾燥時間適於聚(乙烯吡喀烷酮)接枝矽晶圓。接觸角度量測使用DI水於40-50%相對濕度及22℃完成。每一接觸角度數據係藉由平均在一特定表面上在不同區域中5不同液滴的結果而得。液滴的大小及體積保持大約恒定以減少在接觸角度量測的變化。

電漿處理表面與聚合物接枝基材之膜厚度係使用Sopra GES5光譜式橢偏儀(SE)(Westford，MA)測定。此寬頻可變角度SE在一250-850 nm範圍操作且該收集之橢偏儀數據適於使用者界定一經由使用Levenberg-Marquardt迴歸方法計算之膜厚度的多-層膜模式。每一測量為在基材上超過5位置的平均值且標準偏差未超過10%。

使用具有Nanoscope IIIa SPM控制器之多模式AFM(美國加州聖塔巴巴拉Digital Instruments公司)進行原子力顯微鏡(AFM)影像。所有的AFM掃瞄在大氣中以輕敲模式使用具有一力恒定於20-70 N/m、一公稱曲率半徑為5-10 nm與一20°側角度之NSC氮化矽探針(美國加州聖塔巴巴拉Digital Instruments公司Veeco Metrology Group)進行。矽基

材上的AFM掃瞄(1×1 μm)以0.5-1 Hz掃瞄速率進行。每一改質之基材至少在五位置取樣，每一位置掃瞄二次。表面在0及90°取像以確保無方向誤差。在相同的掃瞄區域同時取得高度數據及相數據。均方根(Root-mean-square，RMS)表面粗糙度由1×1 μm掃瞄之高度數據直接決定，其中R_{rms}為RMS粗糙度，Z_i為N總樣本之第i高度樣本，且Z_{avg}為平均高度。

$$R_{rms}=\sqrt{\frac{\sum(Z_i-Z_{avg})^2}{N}} \qquad (1)$$

不對稱性，Sskew，係約平均值之高度分佈數據不對稱性的量測，係由下式計算之

$$S_{skew}=\frac{\sum(Z_i-Z_{avg})^3}{(N-1)\sigma^3} \qquad (2)$$

其中Q為一標準偏差。接枝聚合化之表面的聚合物體積係於1×1 μm面積上經由在接枝聚合物面積上相關於聚合物表面特徵的Z-高度外廓的體積積分而測量。為使天然表面特徵對接枝聚合物體積的影響最小化，天然基材表面之平均Z-高度，每一表面由五個位置決定，其係在當積分得到接枝聚合物體積時，由表面特徵高度數據去除。為測定改質之表面的高度分佈，用於聚合物體積測量之Z-高度數據與Gaussian分佈比較以分辨在分佈中尾部(小或大特徵)的存在。特徵間距及平均特徵直徑係藉由10個不同超過1×1 μm面積之位置取得的量測決定，因而特徵的邊界基於數位影像相素分析而界定。

與先前於聚合物基材之電漿活化作用的研究一致，此表面起始作用位置之結果表面密度部份係藉由電漿處理時間及射頻(RF)功率而決定。然而，已發現對於無機基材，高密度之活化位置的形成(且因此一密實接枝聚合物層)在基材表面吸附之水量需要小心地控制。聚合物基材不需要吸附之表面水。電漿表面處理及吸附之表面水在表面起始作用位置的產生上之組合效用為使用TEMPO結合檢測評估。

藉由基材之AP氦電漿表面處理產生的表面自由基物種之存在可使用TEMPO結合檢測證實。首先評估電漿處理時間及RF功率的衝擊以選擇最佳化之電漿處理條件。自由基物種的表面密度，如藉由TEMPO表面結合分析的建議，依功率依賴法則隨電漿曝露時間增加至一在10秒處理時間達到的最大覆蓋(RF功率為40 W)，如於第3圖說明。對於矽基材，延長電漿處理時間超過10秒，在20及30秒曝露期間導致於自由基的表面覆蓋分別為大於70%及90%近似的減少。此些發現通常與在有機材料上進行的研究一致，其中發現一最佳化的電漿曝露處理時間可使表面自由基密度最大化。此些性質係歸因於表面自由基的形成且後續的惰性化，因氦電漿物種在表面的佇留時間增加，導致表面起始劑除去或活化作用。然而，需瞭解已提出使用聚合物材料之低壓電漿活化作用使表面自由基形成之最佳化所需的處理時間間隔為比無機表面之AP電漿處理顯著的長：聚乙烯的氦電漿處理為180秒，聚丙烯的氦電漿處理為60秒，及聚胺

基甲酸酯的氧電漿處理為30秒。

RF電漿功率在自由基起始劑位置的形成與表面覆蓋上具有與處理時間品質上相似的效用，如第4圖所示。表面自由基之位置密度依RF電漿功率增加，其在RF功率為40 W(處理時間為10秒)達至一最大值且接著依RF功率緩慢進一步增加。在電漿處理中，在RF電漿功率的增加導致在氣體相中增加之電子-原子碰撞，在電漿氣體中產生較高密度之反應性物種且因此同樣在基材表面上。因此，相似於增加電漿處理時間的衝擊，在表面上產生的自由基接著藉由過度曝露至電漿物種中而惰性化。

考量在無機基材上涉及表面自由基安定性的表面化學引起改良表面自由基數目密度之進一步方案。當聚合物表面的化學表面性質允許在電漿處理時假-安定化之起始作用位置(例如，環氧化物)的形成時，無機表面自由基為不穩定的且進行分子的排列如原子重組及/或分解以形成非-自由基靜止物種。為了維持表面活性(為後續之接枝聚合作用)一足夠長的期間，在目前研究中發現吸附之表面水在無機基材表面自由基的形成及安定性中為重要的。雖然未受限於任何理論，其假設吸附之表面水的有利角色為表面自由基與水的反應以形成表面過氧化物之結果或可能歸因於矽自由基經氫鍵結至水安定性。因此，表面水在表面起始作用位置產生上的衝擊可由一系列的實驗評估，其中表面水覆蓋的程度可藉由在濕度控制室中基材之平衡而變化。

如第5圖所示，表面自由基之密度，如由TEMPO結合

分析所暗示，其依在22℃於50%相對濕度(%RH)增加吸附之表面水覆蓋至最大化(在RF功率為40 W時10秒之最佳電漿曝露)而增加。如前文其他處提及，以濃度為7.6 μmol /m^2的矽醇完全羥基化氧化矽表面，在22℃於約51%RH發生單一吸附之水單層的形成，假定表面水對矽醇的比例為1：1。因此，可推論在本研究中於50%RH獲得之最大表面活化位置密度對應於大約一單一表面水單層覆蓋。在一單層上的表面水覆蓋，在相對濕度由50%增加至60%時於表面自由基密度上發生90%之顯著降低。注意到當1、2及3單層的吸附之表面水的膜厚度分別為1.2、2.7及4.3 Å時，氫電漿物種的原子半徑為大約0.5 Å。咸信當表面水層厚度增加時，水膜成為電漿粒子的實質屏障，因此減少與下層表面的直接交互作用。前述結果說明在無機基材上表面水覆蓋以及電漿處理時間與功率的最佳控制為控制接枝聚合作用所需要之表面起始作用位置之密度的基本。

矽晶圓之AFM影像說明天然矽晶圓之RMS表面粗糙度(R_{rms}=0.17 nm)在表面水解及AP電漿處理60秒期間後(R_{rms}==0.20 nm)後並未實質改變。然而，矽基材之電漿處理確實造成增加之表面親水性，如可由水接觸角度的降低與增加的電漿曝露時間來說明。注意到雖然在形成表面自由基之最佳電漿活化作用的曝露時間(處理時間=10 秒)，電漿處理表面的接觸角度相對於未處理表面為僅減少13%(亦即，由61°至53°)。

1-乙烯-2-吡咯烷酮(VP)在矽基材(矽-g-PVP)上的

APPIG聚合作用在最佳之表面電漿活化作用條件(10秒之電漿曝露時間，40 W之RF功率，及於22℃的50%RH)下起始進行。此聚合物改質之表面的特性在於有關表面特徵數目密度及間距，表面特徵高度分佈，RMS表面粗糙度(R_{rms}，eq 1)及聚合物體積的原子力顯微鏡圖。且，注意到小特徵對表面粗糙度的貢獻可能被較大表面特徵的低級密度而遮蔽。因此， 分析聚合物表面特徵高度及不對稱性(Sskew，eq 2)的分佈以提供表面位相之更說明性的特性描述。

在電漿-處理之矽基材上的APPIG聚合作用最初在一水性溶劑中進行(例如，實施例1)，其為最普遍用於VP聚合作用的介質。在水性溶劑中的接枝聚合作用之結果(表2)，其中起始單體濃度由$[M]_0$=10%-50%(v/v)增加，其顯示接枝聚合物體積在約$[M]_0$=30%為最大，其係相對於$[M]_0$=10%在聚合物體積為增加接近9倍數及在表面粗糙度的增加。再者，在$[M]_0$=30%接枝之表面的RMS表面粗糙度(R_{rms}=0.41nm)為約大於天然矽晶圓之RMS粗糙度之2.4因數。當起始單體濃度增加超過30%，聚合物體積在$[M]_0$=50%減少超過50%。

表2

反應條件			
$[M]_0$(v/v)[(a)]	T(℃)	R_{rms}(mm)	聚合物體積 ($nm^3/\mu m^2$)(10^3)
10	80	0.18	5.9
20	80	0.32	25.0
30	80	0.41	52.3
40	80	0.47	37.9
50	80	0.36	24.8

[(a)]接枝聚合作用在水性溶劑中進行。注意：起始單體濃度為10%、20%、30%、40%及50%(v/v)在文中分別以M10、M20、M30、M40及M50表示。

在水性溶劑中PVP-接枝表面的水接觸角度測量(未顯示)並未表明在表面親水性的可測量出之改變(<5%)，此歸因於接枝聚合物之低表面覆蓋。在前述水性接枝聚合作用步驟中產生之矽-g-PVP 晶圓的AFM影像為用以呈現改質表面的位相(第6圖)。雖然此研究有助證明接枝的最佳單體濃度為$[M]_0$=30%，AFM影像建議前述之接枝方法並不能產生高密度表面接枝，其可部份歸因於水性溶劑。水解表面(61°)之水接觸角度測量建議一低度親水性，顯示不良的溶劑-基材表面濕潤性，其不足以在水性溶劑中用於接枝聚合作用。發現N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，一與單體及基材混溶之有機溶劑，可做為改良接枝密度之DI水的替代溶劑。以NMP為濕潤劑的接觸角度測量說明表面可由有機溶劑完全濕潤(<5°)。

在NMP中的接枝聚合作用確實造成表面接枝特徵之較高密度，如由AFM影像(第7圖)觀察得，證實與在水性溶劑中的接枝聚合作用相較為一較高密度的聚合物鏈。由在NMP中之接枝聚合作用得到的PVP接枝表面說明在依增加的起始單體濃度可得增加之聚合物體積(表3)，高至在$[M]_0$=30%得到最大值，品質上與在水性溶劑中進行的研究一致。在$[M]_0$=30%之表面接枝與在$[M]_0$=10%之接枝者比較說明在聚合物層厚度的3倍增加及水接觸角度之30%對應降低。依增加的起始單體濃度在接枝層厚度的增加與先前在1-乙烯-2-吡咯烷酮之自由基接枝聚合作用動能的研究一致，其總結說明表面聚合物接枝產量依起始單體濃度而增加。然而，觀察到當起始單體濃度增加高於30%(亦即，如

表2中的40%及50%)，在接枝聚合物體積分別降低60%及75%。雖然在$[M]_0$=40%得到的聚合物層厚度降低約51%，相對於在$[M]_0$=30%得到的最大厚度，並無明顯在聚合物特徵的表面接枝密度降低。若較高速率的單體加入以生長鏈(亦即，增殖)，層厚度如預期依起始單體濃度(在大約$[M]_0$<30%)增加。然而，鏈終止作用(因鏈轉移及鏈-鏈終止)亦依單體濃度增加。因此，膜厚度應在高起始單體濃度下降，如在表3提出者。原則上，由起始單體濃度高至40%的數據驗證，鏈表面密度顯示主要受電漿處理方法而產生之活化表面位置影響。然而，不預期地，在足夠高單體濃度，如在$[M]_0$=50%觀察到，在相對於$[M]_0$=30%及40%，其顯見的特徵間距降低。在NMP溶劑相對於在水性溶劑中的表面接枝比較說明在表面特徵間距的醒目的差異。例如，對於在$[M]_0$=30%的起始單體濃度，在NMP溶劑中之接枝造成5至10 nm的表面特徵間距，相對於在水性溶劑中的接枝為在100至200 nm範圍間。再者，有關於水性溶液的研究，在NMP接枝聚合作用引起接枝聚合物體積大於160%的增加，表面粗糙度為75%增加及在聚合物接枝密度顯著的增加。

表3

反應條件		接觸角度(°)	表面粗糙度，R_{rms}(nm)	PVP層厚度(nm)	聚合物體積($nm^3/\mu m^2$)(10^3)	聚合物特徵間距(nm)
$[M]_0$(v/v)[a]	溫度(℃)					
10	80	54	0.18	1.74	20.1	2-35
20	80	43	0.42	2.27	49.9	5-20
30	80	38	0.72	5.50	138.9	5-10
40	80	49	0.38	2.70	85.3	5-10
50	80	51	0.26	2.32	35.4	20-30

(a)接枝聚合作用在純n-甲基-2-吡咯烷酮中進行

發現藉由調整在溶劑混合物中有機對水性介質的比例，表面型態與及聚合物接枝密度可獨特的一致。如表4呈現，平均聚合物特徵直徑在[NMP]=60%相對於純水性溶劑下接近因數9，且特徵間距大小降低至一10至50 nm範圍，此建議在表面上大、接近相鄰特徵的形成。然而，當NMP：水比例進一步增加至[NMP]=80%，特徵直徑降低大於50%且特徵間距進一步降低至5至20 nm範圍，此說明較小接枝聚合物鏈之較高表面數密度的形成。

表4

反應條件		平均聚合物特徵直徑(nm)	聚合物特徵間距(nm)
[NMP] (v/v)	$[M]_0$ (v/v)		
0	30	10.51	100-200
20	30	27.44	30-80
40	30	50.16	25-60
60	30	92.33	10-50
80	30	43.24	5-20
100	30	17.06	5-10

AFM影像說明相較於在[NMP]=40%(第8b圖)以及在[NMP]=15%(第8a圖)所引起的較小接枝聚合物特徵，在[NMP]=60%形成之接枝PVP層(第8c圖)由大簇團之接枝聚合物組成。對一低NMP：水混合物比例，改質之表面特徵在於一致分佈的表面特徵之均勻分佈。當NMP：水混合物比例增加至[NMP]=60%，形成小及大球體聚合物島的獨特混合物，如AFM影像所示。且，RMS表面粗糙度由在[NMP]=15%時Rrms=0.35 nm顯著增加至在[NMP]=60%時Rrms=0.92。此些發現建議的接枝聚合物表面型態學可藉由

溶劑-基材濕潤性質的改變而一致。

NMP在高表面密度(亦即聚合物特徵間距>50 nm)之接枝聚合物層上的位相效用可合宜地由檢視聚合物表面特徵之高度曲線圖而說明。如一比較，於$[M]_0$=30%在[NMP]=60%及[NMP]=100%NMP/水混合物形成之接枝PVP層的高度曲線圖分別顯示於第9a及9b圖。雖然前述結果提示在[NMP]=60%(R_{rms}=1.52 nm)之接枝與在[NMP]=100%(R_{rms}=0.72 nm)者相較具有增加的表面粗糙度，表面特徵高度曲線圖清楚呈現在[NMP]=60%形成之接枝聚合物表面具有雙峰特徵高度分佈。當考量在[NMP]=60%(第8c圖)與[NMP]=100%比較以AFM取像的聚合物表面特徵形狀、型態及高度時，為可預期的。此雙峰分佈之特徵在於在大小範圍低於1 nm之較小特徵及在1-8 nm範圍間之較大簇團(第9a圖)。當較小特徵貢獻至整個之表面特徵數密度時，以聚合物簇團呈現之較大特徵對RMS表面粗糙度成為一不成比例之大貢獻，此係歸因於特徵增加之直徑或表面區域(eq 1)。假設大聚合物簇團或聚結物的形成為由濕化NMP/水混合物溶劑之不均勻表面的結果。相反地，相對於在[NMP]=60%之接枝時S_{Skew}=3.42之不對稱性(第9a圖)，在純NMP中的接枝造成一具S_{Skew}=1.12表面特徵高度之連續單一模式分佈(第9b圖)。前述結果說明在純NMP中的1-乙烯-2-吡咯烷酮之接枝聚合作用造成相對於NMP/水混合物之繫鏈的較窄大小分佈。

此些數據說明接枝聚合物層的位相可藉由適當的選擇

反應條件及水/NMP混合物組成物而控制，因此可達一廣範圍之潛在實施應用。

在矽上之聚苯乙烯的電漿-引發FRGP層生長。在實施例7及9中，使用由AP電漿表面起始作用與自由基接枝聚合作用(FRCP)組成之方法，將聚苯乙烯化學接枝至矽基材。藉由電漿表面起始作用之聚苯乙烯接枝矽的合成可經ATR-FTIR光譜分析確定。以FRGP，藉由電漿表面起始作用與熱溶液起始作用發生經苯乙烯之電漿-引發接枝聚合作用的單體起始作用。在前者中，單體起始作用係藉由電漿表面處理的表面自由基形成在相對低反應溫度(T~70℃)而完成，由此可發生單體加成作用。在後者，單體在溶液中分解及聚合作用(T≥100℃)造成巨自由基的形成，其可能留在溶液中或與接枝至活化的表面位置之單體競爭。因此，藉由研究在下列條件下的接枝：方案I=70℃、方案II=85℃及方案III=100℃，考量經起始作用途徑及在轉換方案之接枝聚合物鏈生長。

接枝聚苯乙烯表面起始劑及聚合物鏈密度視電漿處理參數(亦即，處理時間、RF功率、表面調節)而定，且如前述，表面-結合聚合物鏈長度(亦即，聚合物樹枝狀厚度)視起始單體濃度及反應溫度而定，如在前述FRGP之建立機制。聚苯乙烯的電漿-引發接枝聚合作用，在一起始單體濃度範圍為10-50 vol.%，造成M30接枝矽之最大層生長，如第10圖所示。在起始單體濃度的進一步增加導致由M40及M50基材生長之總層分別減少25%及50%。

在方案II中M30的增高之反應溫度導致接枝聚合物層厚度增加3.6倍，歸因於增加之起始作用及接枝效率造成聚合物樹枝狀層生長。在方案III中M30的接枝聚合作用造成接枝聚合物層厚度相對於在方案II的接枝作用為36%的減少，且層生長在5小時內結束。

假若溶液黏度於一短反應間隔增加以及異質聚合物接枝，在方案III於100℃之聚合物鏈的熱起始作用為明顯的，其可藉由在層厚度實質增加低於10%標準偏差及在表面上可視之聚合物聚結的存在(10x解析度之光學顯微鏡下觀察)而證實。依反應時間之聚合物鏈生長速率(第11圖)進一步說明反應溫度在表面鏈增殖及鏈終止的效用。在方案III之M30接枝聚合作用造成在起始表面鏈生長的速率(反應時間<0.5小時)相對於方案I及II(第11a圖)的接枝超過100%。然而，超過一較長的反應期間(反應時間~8小時)，方案II之表面鏈生長大於方案I及III者，對方案II之接枝起始生長速率為22.6 Å/小時。

在起始單體濃度的增加導致不僅在接枝聚合物層厚度的降低且亦降低聚合物層生長的控制。相似地，M50表面接枝之鏈生長起始速率(t=0.5小時)對方案I、II、III分別為增加10%、20%及24%(第11b圖)。且，注意到在每一反應方案，關於M30之表面接枝於啟動鏈終止作用前於反應時間具可觀察到的降低。因此，對於方案I、II及III，一單體對溶劑之1：1體積比例導致在層生長及總層厚度之降低的控制。

在本發明之另一實施例中，接枝聚合物之表面密度可

藉由結合高溫起始作用與低溫表面聚合作用而增加，高溫起始作用為獲得高接枝鏈之高表面密度，低溫表面聚合作用為減少聚合物接枝及早期鏈的終止。在此方式中，使用描述為快速起始作用(RI)之接枝聚合作用方式，其中此電漿-處理之矽基材於100℃在氯苯中以30%苯乙烯接枝聚合一短特定時間間隔(步驟1)，接著傳送至一分離的85℃加熱浴(步驟2)剩餘之反應時間間隔。此RI-接枝聚合物膜生長說明一在步驟1時間間隔(t_{s1})的獨特依賴關係，其係由在步驟2時間間隔(t_{s2})後觀察到之層厚度測量(第12圖)。當t_{s1}由5分鐘增加至15分鐘時，可觀察到在t_{s2}層厚度增加38%，如藉由於一高反應溫度的較長曝露獲得之聚合作用的速率及表面起始作用位置的部份覆蓋所預期。在15分鐘觀察到最大的t_{s1}聚合物層厚度，且當t_{s1}增加至30分鐘時，可觀察到在t_{s2}層厚度一30%降低。在t_{s1}=15 min之RI-接枝聚合物膜生長呈現相似於與在85℃於氯苯中30%(v/v)苯乙烯的接枝聚合作用相較下的聚合物層生長行為，其在超過20小時期間之擬-線性層生長。且，在20小時間隔後，聚合物膜厚度增加25%(第13圖)，如在表面接枝的起始速率增加所預期。

使用原子力顯微鏡(AFM)取像及比較聚苯乙烯層的奈米特徵，其係在方案I、II及III中的接枝聚合作用(第14圖)。聚合物表面特徵在空氣中的輕敲式AFM允許在1×1 μm面積上的表面特徵密度、特徵高度及直徑(亦即，鏈長度)與特徵空間分佈分析。在方案I及方案II中起始單體濃度由M30增加至M50說明在表面特徵密度與平均特徵大小的增加。與

方案I之M30表面接枝比較，在方案I中M50接枝表面造成一均勻的分散，具有30-40 nm範圍之側向特徵大小的凹陷特徵形態及在RMS表面粗糙度(R_{rms}，eq 1)上大於100%的增加。相似地，在方案II中M30與M50接枝表面的比較證實一R_{rms}相似地由0.55 nm增加至1.11 nm且分別具有在15-25 nm至50-60 nm範圍間之平均特徵大小。然而，重要的是注意到，當在方案II單體濃度增加至M50時，可由AFM觀察到異質地分散、大球狀接枝聚合物特徵與較小聚合物表面特徵(第14d圖)混合的存在。此表面特徵之外觀的隨機及不對稱排列係歸因於在溶液中形成之鏈的聚合物接枝，此為由表面將起始劑物種片段化而起始之高單體濃度的結果。M50表面的AFM研究確定先前在方案II中觀察到之外觀速率係數的減少及較少的控制層生長，與相較於M30表面在較短時間間隔發生之終止作用。在方案III中的聚苯乙烯接枝M30表面造成R_{rms}相關於方案II之層接枝大於3倍的增加(第14e圖)，且由大表面特徵與70-90 nm側向特徵尺寸組合成。然而，對於在方案III的M50表面接枝，電漿表面起始作用與在增加單體濃度之熱溶液起始作用導致由連續峰及谷組成之異質層形成，假定由溶液的鏈接枝結果。此接枝層的不良性質與接枝聚合物層生長的限制控制，建議此些接枝層不適於需要高程度之表面均一性的應用。

電漿-引發NMGP層生長。在實施例8中，控制氮氧化物-介質之接枝聚合作用(NMGP)研究使用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基自由基(TEMPO)進行以在溶液及由表面可逆地封

蓋聚合物鏈生長，藉此預防未控制之聚合作用。控制之自由基聚合作用，如接枝層厚度依時間而線性增加，其藉由M50表面於120℃在TEMPO為[T]=10 Mm存在下的接枝聚合作用而獲得以產生283.4Å之聚苯乙烯樹枝狀層厚度。NMGP與加入TEMPO([T]=5-15 mM)的動能生長曲線為顯示於第15圖。表面接枝的增加控制可藉由將TEMPO濃度由5增加至10 mM而達成，如在表5所示，可注意到在總聚合物層生長增加35%。

表5

[TEMPO](mM)	聚合物膜厚度(Å)[(a)]	接觸角度(°)
5	210.4 ± 1.2	90.0
7	219.1 ± 2.7	90.0
10	283.4 ± 2.2	90.0
15	189.9 ± 1.9	90.0

(a)由橢偏儀在最終數據點測得之總聚合物膜厚度

TEMPO的再加入並未改變線性層的生長行為，但顯著減少層總生長。此增加TEMPO但在層生長的減少推測為一平衡轉變至主體相的直接結果，因此增加溶液中鏈封蓋的頻率及減少自由基聚合物鏈生長。

NMGP的反應溫度效用由一在溫度範圍T=100-130℃非線性關係說明，如示於表6者。

表6

溫度 (℃)	聚合物膜厚度 (Å)[(a)]
100	38.1 ± 6.6
110	53.4 ± 6.7
120	283.4 ± 2.2
130	125.2 ± 2.5

(a)由橢偏儀在最終數據點測得之總聚合物膜厚度

使用原子力顯微鏡以取像NMGP聚合物接枝層(第16圖)的位相及說明表面特徵大小在高度曲線圖的貢獻(第17圖)。NMGP聚合物層的AFM影像之特徵在於由R_{rms}為0.36 nm表示之均一之表面高度特徵之空間上的異質、高度密實接枝聚合物相，其接近少於方案II(R_{rms}=1.70 nm)M30接枝表面的80%。事實上，控制之聚苯乙烯接枝層的表面特徵高度之均勻性明顯地相似於天然矽表面(R_{rms} ≈0.20 nm)者。在第14圖說明之高度曲線圖數據建議一高度均勻的聚合物特徵高度分佈，如由接近0之高度分佈與ca =1.3 nm之Gaussian分佈特徵寬度的不對稱性所確定。與其他控制之"活"自由基接枝聚合作用方法比較，聚苯乙烯至矽之"活"表面起始陰離子接枝聚合作用已提出一0.7 nm RMS表面粗糙度。且，表面位相陰離子接枝聚合化之聚苯乙烯，如AFM影像說明，建議一樹狀結構與直徑為0.2-0.3 μm深度為11-14 nm範圍之大小的"洞"缺陷均勻地分散全層。對於缺陷型態學，本文作者提供的理由為在矽表面上低的接枝密度。因此，可結論目前在矽上之NMGP方法，與其他FRGP或"活"控制之聚合作用方法相較，因電漿表面起始作用不僅得到一高分量表面密度之接枝聚合物，且亦說明在TEMPO存在下控制之聚合作用具有(1)相關於時間的線性層生長，(2)一降低之RMS表面粗糙度及(3)一降低之高度分佈不對稱性。

在無TEMPO控制劑的存在，由電漿-引發FRGP之聚合物層的動能生長說明在30 vol.%單體濃度於85℃下之表面接枝的最大化層厚度。反應溫度(T=100℃)及單體濃度(50

vol.%)的增加導致增加的起始生長速率但一減少的聚合物層厚度，歸因於由溶液之未控制熱起始作用及聚合物接枝。接枝聚苯乙烯層之AFM影像確定在低單體濃度及反應溫度之高度均勻表面接枝與在高單體濃度及反應溫度之異質、球狀面特徵形成的動能生長數據。控制NMGP呈現有關時間之線性動能生長的表面接枝與AFM取像之表面的特徵在於具有表面特徵高度之均勻分佈之低表面粗糙度。

本發明之實施例2-4、6及10的輕敲式3-D表面表現提供於第20-25圖。為比較用，第18及19圖分別為在電漿處理前矽及甲矽烷化矽之3-D表面表現。

本發明已配合例示實施例及態樣說明，但並非限制於此等說明。熟於是項技術人士可瞭解在未意義地偏離本發明下可完全其他潤飾及應用。因此，本發明詳細說明與後文申請專利範圍一致並支持該範圍，該範圍在文字及均等原則下具有最完整及合適的範疇。

在全文及申請專利範圍中，使用在相對一值的範圍中使用“約”一詞為用於潤飾提出值之高及低的值，且反應測量、顯著圖示及可相互交換性的變化現象，如熟於本發明相關技術領域人士可瞭解者。

本申請案為基於2006年11月10日提出申請之美國臨時專利申請案第60/857,874號並主張其優先權，該案之全文併入本案參考。

【圖式簡單說明】

第1圖為說明依本發明之一實施例改質矽基材表面方

法之示意圖；

第2圖說明用於顯示於第1圖的方法中之AP電漿產生器；

第3圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(RF功率=40 W，於22℃之RH=50%)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢測以FTIR分析偵測)存在下對電漿處理時間的影響作圖；

第4圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(處理時間=10秒，於22℃之RH=50%)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢驗以FTIR分析偵測)存在下對電漿射頻(RF)功率的影響作圖；

第5圖圖示本發明一實施例在由常壓電漿表面處理(處理時間=10秒，RF功率=40 W)形成之表面自由基(使用TEMPO結合檢驗以FTIR分析偵測)存在下對吸附水覆蓋的影響作圖；

第6圖圖示本發明之一實施例於一對輕敲式AFM 3-D表面產生在$[M]_0$=30%(v/v)VP水性溶劑之天然及聚(乙烯吡咯烷酮)-接枝矽基材的表面粗糙度及不對稱性(1×1 μm樣本面積)；

第7圖圖示一組輕敲式AFM 3-D表面圖像，其為本發明之一實施例，係在n-甲基-2-吡咯烷酮中以1-乙烯-2-吡咯烷酮於(A)$[M]_0$=20%，(B)$[M]_0$=30%，及(C)$[M]_0$=40%(1×1 μm樣本面積)之矽表面接枝聚合；

第8圖圖示一組輕敲式AFM影像，其為本發明之一實施例，其係在水性溶劑與(A)[NMP]=15%，(B)[NMP]=40%，(C)[NMP]=60%及(D)[NMP]=100%(無水)(1×1 μm樣本面積)

混合物中以$[M]_0$=30%(v/v)之1-乙烯-2-吡咯烷酮與矽表面接枝聚合；

第9圖為圖示1-乙烯-2-吡咯烷酮(PVP)-接枝矽晶圓之一對高度曲線圖，其係在$[M]_0$=30%(v/v)之1-乙烯-2-吡咯烷酮於溶劑(A)[NMP]=60%與(B)[NMP]=100%(處理時間=10秒，RF功率=40 W，與於22℃ RH=50%)中接枝聚合作用製備，其係依本發明之一實施例；

第10圖為依苯乙烯之APPIGP的相對聚苯乙烯膜厚度作圖，其係依本發明之一實施例在起始單體濃度M10-M50於T=85℃及t=8小時之苯乙烯之APPIGP(LM30為在M30之膜厚度)；

第11圖為顯示於APPIGP中聚苯乙烯膜生長速率(亦即，聚合物膜厚度改變的速率)相對反應時間的作圖，其係依本發明之一實施例於T=70℃，85℃，與100℃：(a)M30，及(b)M50(表面起始作用處理時間=10秒，RF功率=40 W，及在22℃之RH=50%)的APPIGP；

第12圖為依M30之快速起始作用的接枝聚苯乙烯膜厚度作圖，其係在步驟1於t=5-30分鐘間變化的時間間隔與在步驟2總反應時間為3小時(步驟1=100℃，步驟2=85℃)，其係依本發明之一實施例；

第13圖為依(a)快速起始作用APPIGP(步驟1=15 min)及(b)APPIGP於M30與T=85℃(表面起始作用處理時間=10秒，RF功率=40 W，及於22℃ RH=50%)的接枝聚苯乙烯膜生長作圖，其係依本發明之一實施例；

第14圖為一組聚苯乙烯接枝矽之APPIGP輕敲式AFM 3-D表面表現(1×1 μm^2)，其係於M30：(a)T=70℃，(b)T=85℃，(c)T=100℃，及於M50(d)T=70℃，(e)T=85℃，(f)T=100℃，其係依本發明之一實施例；

第15圖一顯示由氮氧化物-介質APPIGP之實驗聚苯乙烯膜生長，其係在M50與[TEMPO] = 5、7、10及15 mM(表面起始作用於處理時間=10秒，RF功率=40 W，及在22℃ RH =50%)，其係依本發明之一實施例；

第16圖為聚苯乙烯接枝矽於M50，T=120℃，與[TEMPO]=10 Mm的氮氧化物-介質之APPIGP的輕敲式AFM 3-D表面表現(1×1 μm^2)，其係依本發明之一實施例；

第17圖為聚苯乙烯接枝矽於M50，T=120℃，與[TEMPO]=10 Mm的氮氧化物-介質之APPIGP的高度曲線圖(具合適的高斯(Gaussian)分佈)及AFM影像(右)，其係依本發明之一實施例。

第18圖為在AP電漿處理前的矽表面之輕敲式AFM 3-D表面表現；

第19圖為在AP電漿處理前的甲矽烷化矽表面之輕敲式 AFM 3-D表面表現；

第20圖為依本發明之一實施例(實施例2)(氫電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於n-甲基-2-吡咯烷酮中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第21圖為依本發明之一實施例(實施例2)(氫電漿，10

秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於n-甲基-2-吡咯烷酮中；T=90℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第22圖為依本發明之一實施例(實施例3)(氬電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於60%(v/v)n-甲基-2-吡咯烷酮水性中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第23圖為依本發明之一實施例(實施例4)(氬電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於DI水中；T=80℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；

第24圖為依本發明之一實施例(實施例6)(氬電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙烯-2-吡咯烷酮單體於DI水中；T=70℃)之APPIG聚合作用-改質之聚碸表面的輕敲式AFM 3-D表面表現；及

第25圖為依本發明之一實施例(實施例10)(氬電漿，10秒，40W；30%(v/v)1-乙酸乙烯酯單體於乙酸乙酯中；T=70℃)之APPIG聚合作用-改質之矽表面的輕敲式AFM 3-D表面表現。

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明提供一改質聚合物、無機或有機-官能化之基材表面的方法。在一實施例中，在一基材表面上導引一常壓(AP)電漿流，導致做為聚合作用起始劑之表面結合之活化位置的形成。當與單體或單體溶液接觸時，該活化位置促進接枝聚合物共價結合至基材表面之密實陣列的形成。在另一實施例中，在一恒濕槽中清潔、調節一無機基材，其以一AP電漿處理，並與一單體或單體溶液接觸以促進接枝聚合物在基材表面上的形成與生長。

六、英文發明摘要：

A method of modifying a polymeric, inorganic, or organic-functionalized substrate surface is provided. In one embodiment, an atmospheric (AP) plasma stream is directed at a substrate surface, leading to the formation of surface-bound active sites that function as polymerization initiators. When contacted with a monomer or monomer solution, the active sites facilitate formation of a dense array of graft polymers covalently bound to the substrate surface. In another embodiment， an inorganic substrate is cleaned, conditioned in a humidity chamber, treated with an AP plasma, and contacted with a monomer or monomer solution to facilitate formation and growth of graft polymers on the substrate surface.

十、申請專利範圍：

1. 一種藉由電漿-引發接枝聚合作用改質之基材表面方法，其包含：

以(a)一常壓(AP)電漿及(b)一烯化未飽和單體或單體溶液處理一基材表面。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一無機基材。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該無機基材包含一選自由矽、鋁、鈮、鋯、鈦、鐵及金組成之組群中選出之元素材料。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該無機基材包含一矽晶圓。
5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該無機基材包含一無機氧化物。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該無機氧化物係選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鈮、氧化鋯、氧化鈦組成之組群中。
7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該無機基材包含一能夠支撐可起始未飽和單體之聚合作用的表面氧化物、氫氧化物、過氧化物或其他官能基的其他金屬或陶瓷材料。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一乙烯-官能化之基材。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一聚合

物基材。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該聚合物基材包含一有機聚合物。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該有機聚合物為選自由聚苯乙烯、聚醯胺及聚碸組成的組群。

12. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該聚合物基材包含一無機聚合物。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一無機基材，其具有一聚合物層吸附於其上。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一樹狀基材。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一Langmuir-Blodgett膜。

16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包含一硫醇或一甲矽烷化層。

17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該AP電漿由一前驅物氣體形成，該前驅物氣體為選自由氫、氧、氮、空氣、氨、氬、氦、二氧化碳、水、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其等之混合物組成之組群中選出。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該前驅物氣體由一載體氣體負載。

19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該電漿處理在約5至120秒時間週期且使用一氬電漿在約20至60 W的RF功率進行。

20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中電漿處理在約一10秒時間週期及在RF功率為約40 W下進行。

21. 如申請專利範圍第1項之方法，其更包含在AP電漿處理基材前，清潔該基材及在一恒濕槽將其調節一預期時間長度。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中調節該基材導致在基材上形成一吸附水層。

23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該吸附水層實質為一分子單層。

24. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少一烯化未飽和單體包含一乙烯或二乙烯單體。

25. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烯化未飽和單體包含一酸乙烯單體、丙烯酸或甲基丙烯酸酯、極性乙烯單體、或非極性乙烯單體。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該酸乙烯單體包含丙烯酸或甲基丙烯酸。

27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該烯化未飽和單體包含1-乙烯-2-吡咯烷酮。

28. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該烯化未飽和單體包含苯乙烯。

29. 一種改質一基材表面的方法，其包含：

以(a)一常壓(AP)電漿及(b)一單體溶液處理一基材表面。

30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該單體溶液包含高

至50體積%單體。

31. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該單體溶液包括至少一單體及至少一溶劑，且該單體與該溶劑皆為極性。

32. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該單體溶液包括至少一單體及至少一溶劑，且該單體與該溶劑皆為非極性。

33. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該單體溶液具有一足夠低的與基材的接觸角度以濕潤基材表面。

34. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該單體溶液包括一選自N-甲基吡咯烷酮、水及其等之混合物組成之組群中的溶劑。

35. 一種改質基材表面的方法，其包含：

藉由在基材上導引一常壓(AP)電漿以在基材表面上形成活化位置；及藉由將活化位置與一單體或單體溶液接觸以形成接合至基材表面的接枝聚合物。

36. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該AP電漿由一電漿噴射提供。

37. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該接枝聚合物經由自由基接枝聚合作用。

38. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該接枝聚合物經由控制自由基聚合作用生長。

39. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該接枝聚合物在一自由基分子存在下生長。

40. 如申請專利範圍第39項之方法，其中該自由基分子包含一TEMPO自由基分子。

41. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該接枝聚合物共同具有多分散鏈長度，具pI<2。

42. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該接枝聚合物共同具有實質均一的鏈長度，具pI<1.5。

43. 一種形成一聚合物膜及固定其在一基材上的方法，其包含：

(a)提供一清潔之基材表面；

(b)藉由除去在基材上若存在之天然氧化物層以調節該清潔之表面；

(c)在基材上形成一吸附水層；

(d)由一電漿前驅物氣體於實質常壓下產生一電漿；

(e)藉由導引一常壓(AP)電漿至基材表面上，以在基材上形成聚合物起始作用位置；及

(f)形成一聚合物膜，其包含多數個聚合物分子，其係藉由將聚合物起始作用位置與單體或單體溶液接觸以共價結合至基材。

44. 如申請專利範圍第40項之方法，其中更包含在溶劑中沖洗該聚合物膜以去除吸附之未鍵結聚合物。

45. 一種藉由電漿-引發接枝聚合作用改質一基材表面 的方法，其包含：

以(a)一常壓(AP)電漿及(b)一烯化未飽和單體或單體溶液處理一基材表面；

其中調整電漿處理時間、射頻(RF)功率、電漿源、電漿前驅物氣體、電漿載體氣體及/或施加電壓以使表面起始作用位置的形成最大化。

46. 如申請專利範圍第45項之方法，其中該基材以約40 W之RF功率的電漿處理約10秒。

47. 一種藉由電漿-引發接枝聚合作用改質基材表面的方法，其包含：

以(a)一常壓(AP)電漿及(b)一烯化未飽和單體或單體溶液處理一具有吸附水層之基材表面；

其中藉由電漿處理之表面過氧化物起始作用位置的形成依在基材表面上的吸附水量而最大化。

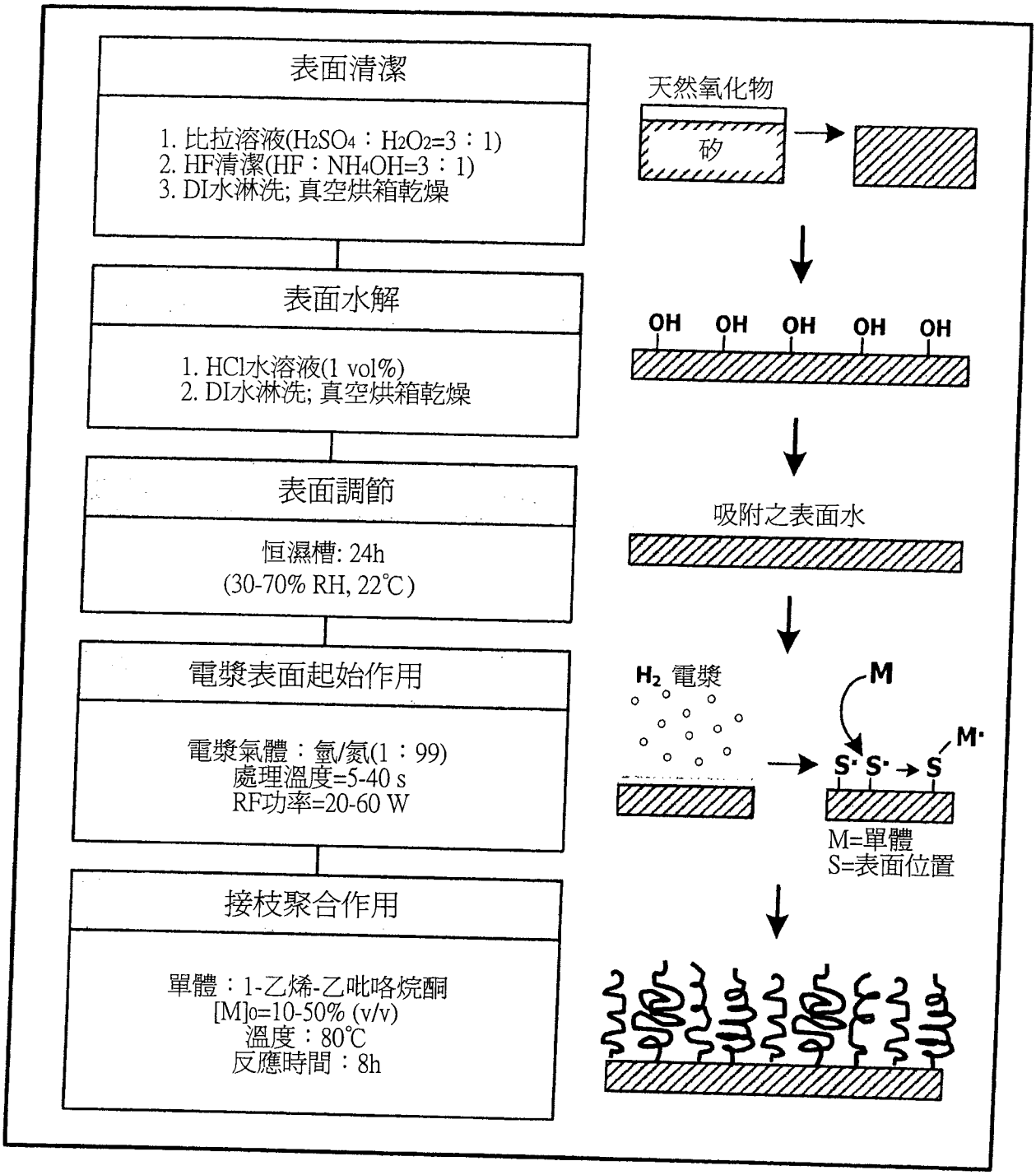
48. 如申請專利範圍第47項之方法，其中該吸附水量實質為一分子單層。

49. 如申請專利範圍第47項之方法，其中該基材表面以一氬電漿在約40 W之RF功率處理約10秒。

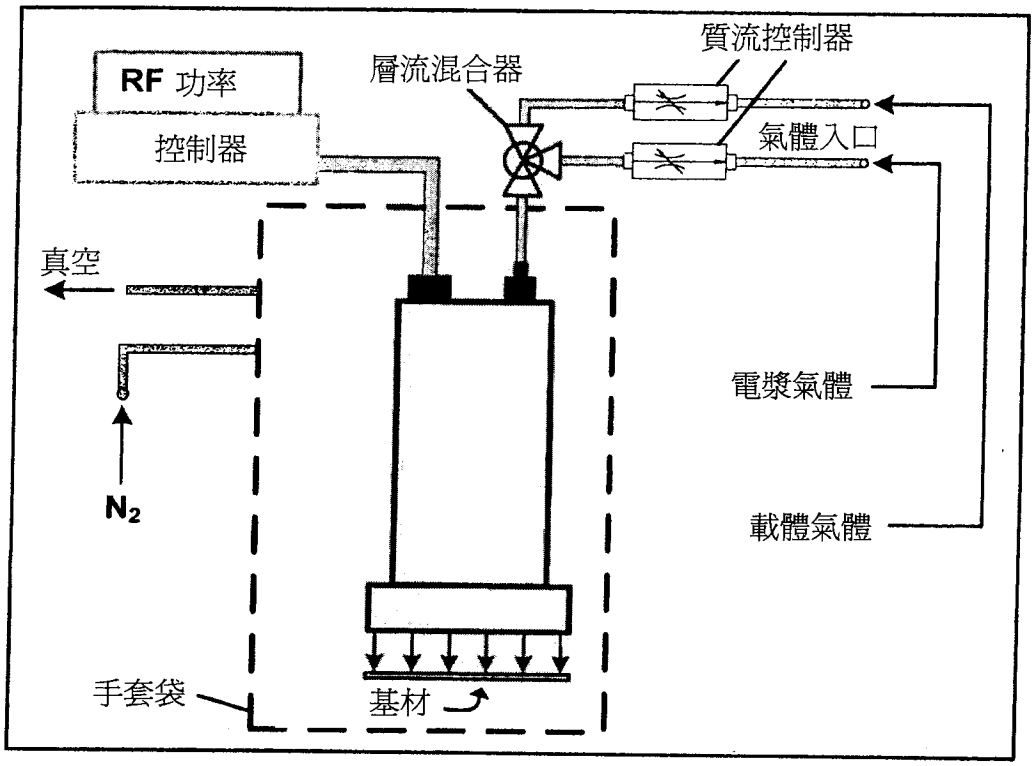
50. 一種藉由電漿-引發接枝聚合作用改質基材表面的方法，其包含：

藉由以一常壓(AP)電漿處理基材表面而形成一電漿-處理之基材表面；並引起由基材表面的接枝聚合物鏈之生長，其係藉由將電漿-處理之基材表面與烯化未飽和單體或單體 溶液於第一溫度T_1一接觸第一時間間隔t_1，接著在第二溫度T_2接觸第二時間間隔t_2，其中$t_1<t_2$且$T_1>T_2$。

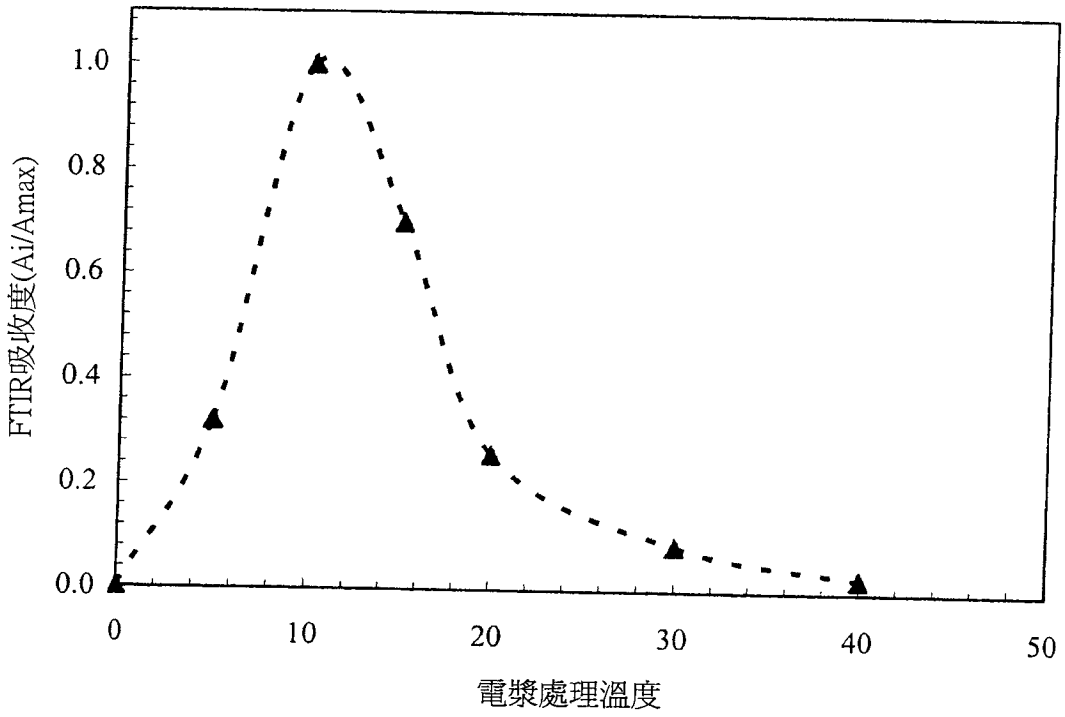
51. 一種具有藉常壓電漿-引發接枝聚合作用改質之表面無機或有機基材，其係依如申請專利範圍第1至49項任一項所述之方法。


表面清潔
1. 比拉溶液(H_2SO_4：H_2O_2=3：1)
2. HF清潔(HF：NH_4OH=3：1)
3. DI水淋洗; 真空烘箱乾燥
表面水解
1. HCl水溶液(1 vol%)
2. DI水淋洗; 真空烘箱乾燥
表面調節
恒濕槽: 24h
(30-70% RH, 22℃)
電漿表面起始作用
電漿氣體：氫/氮(1：99)
處理溫度=5-40 s
RF功率=20-60 W
接枝聚合作用
單體：1-乙烯-乙吡咯烷酮
$[M]_0$=10-50% (v/v)
溫度：80℃
反應時間：8h
天然氧化物
矽
OH OH OH OH OH
吸附之表面水
H_2 電漿
M
S· S· → S
M·
M=單體
S=表面位置

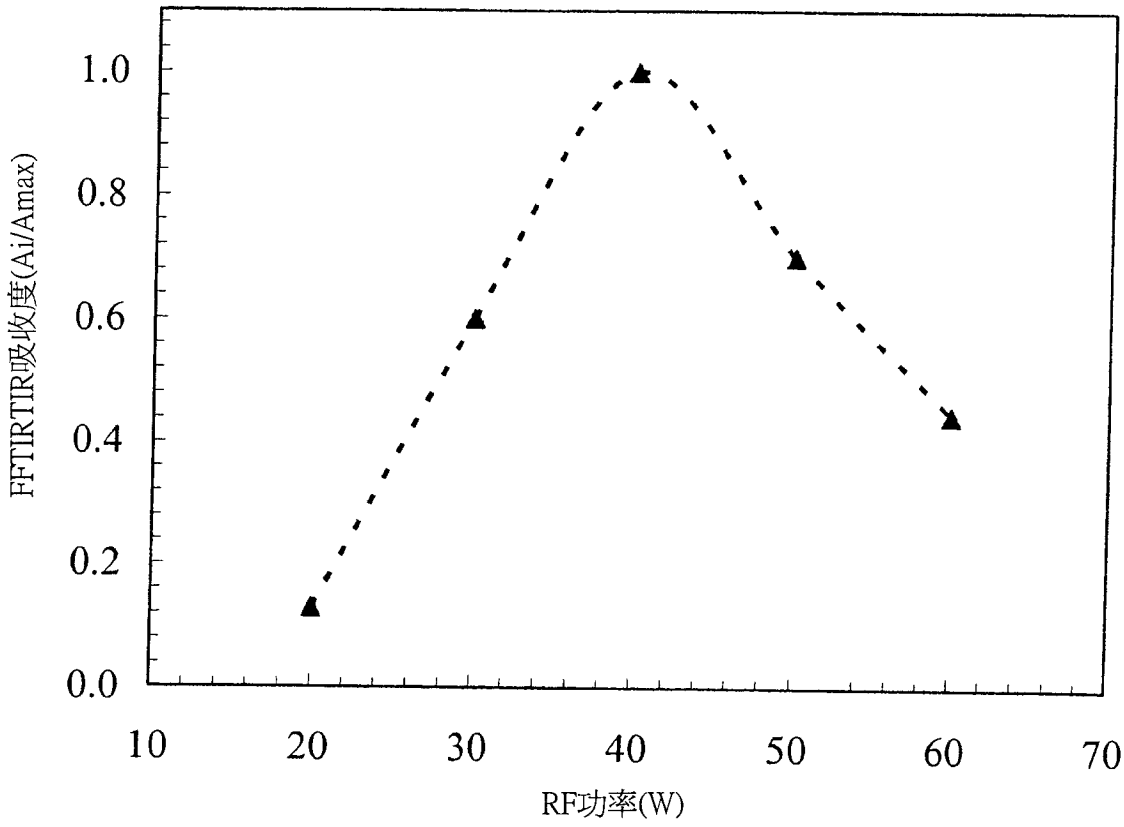
第 1 圖



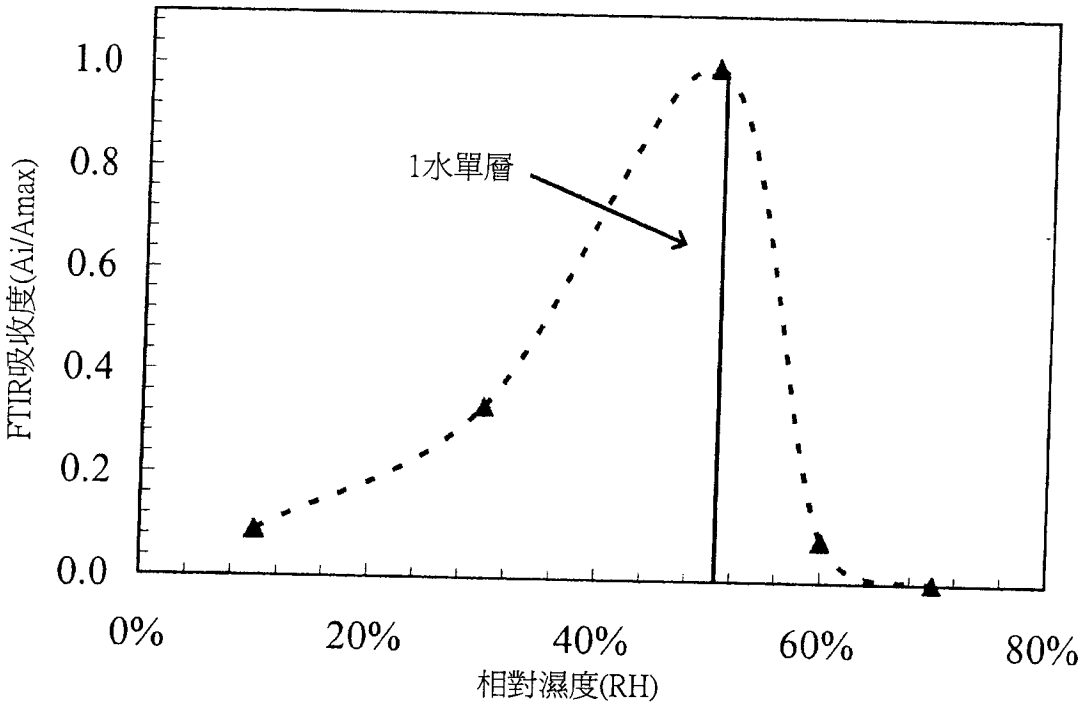
第 2 圖



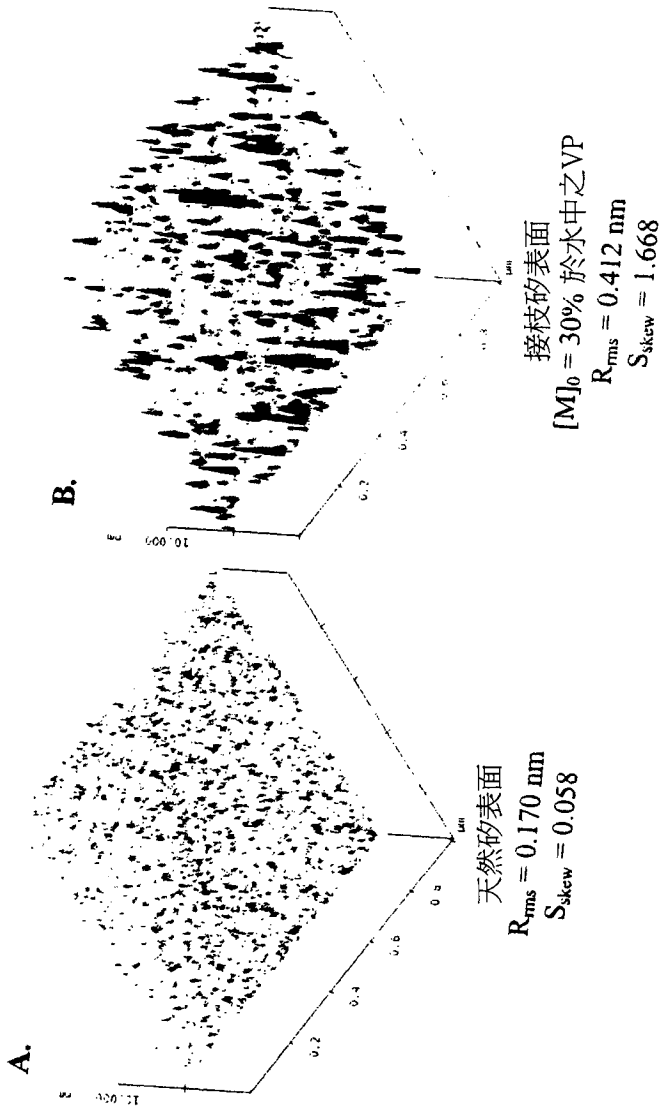
第 3 圖



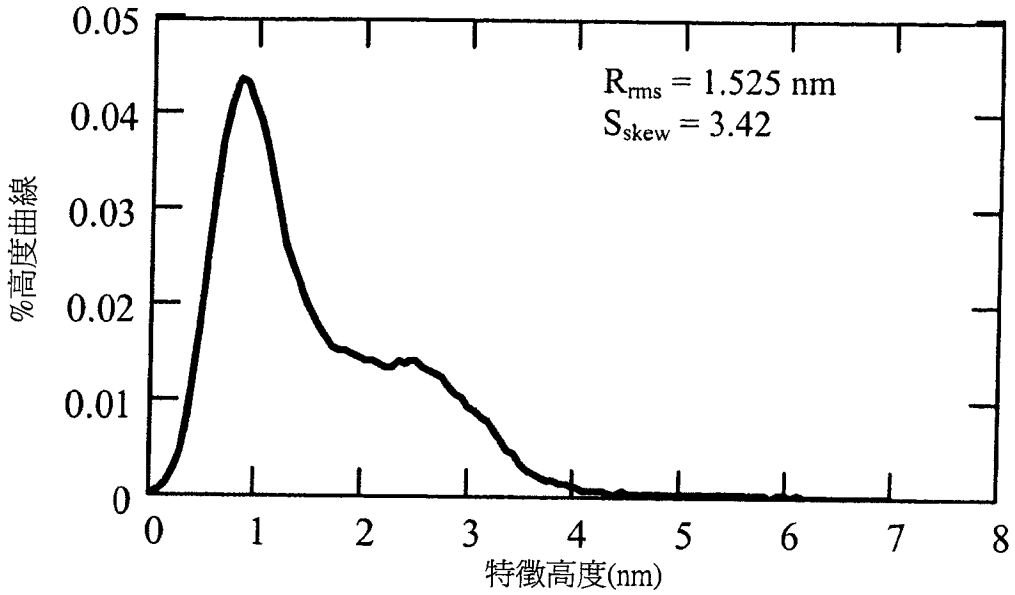
第 4 圖



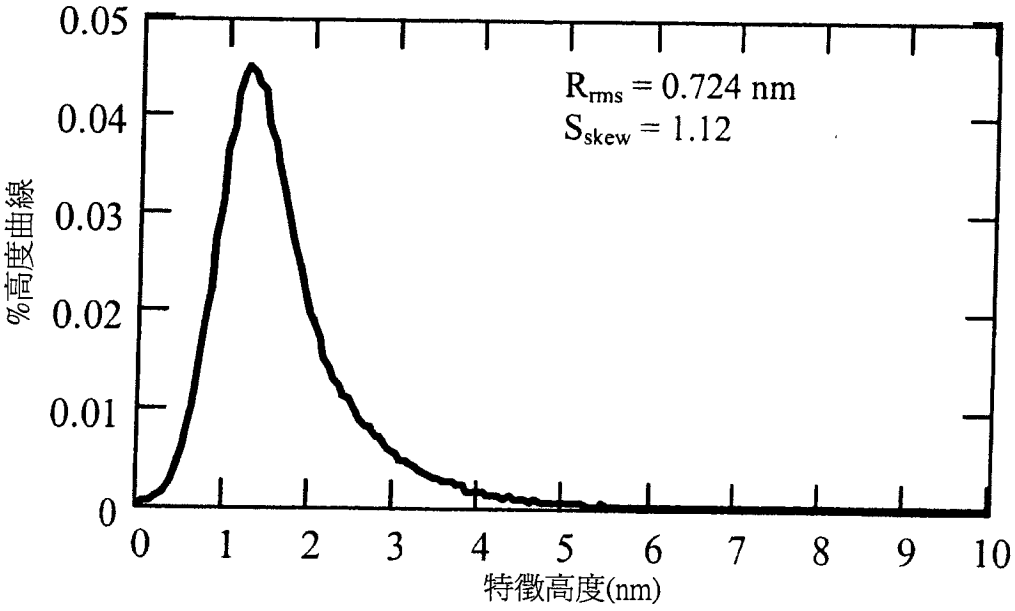
第 5 圖


A.
天然矽表面
R_{rms} = 0.170 nm
S_{skew} = 0.058
B.
接枝矽表面
$[M]_0$ = 30% 於水中之VP
R_{rms} = 0.412 nm
S_{skew} = 1.668

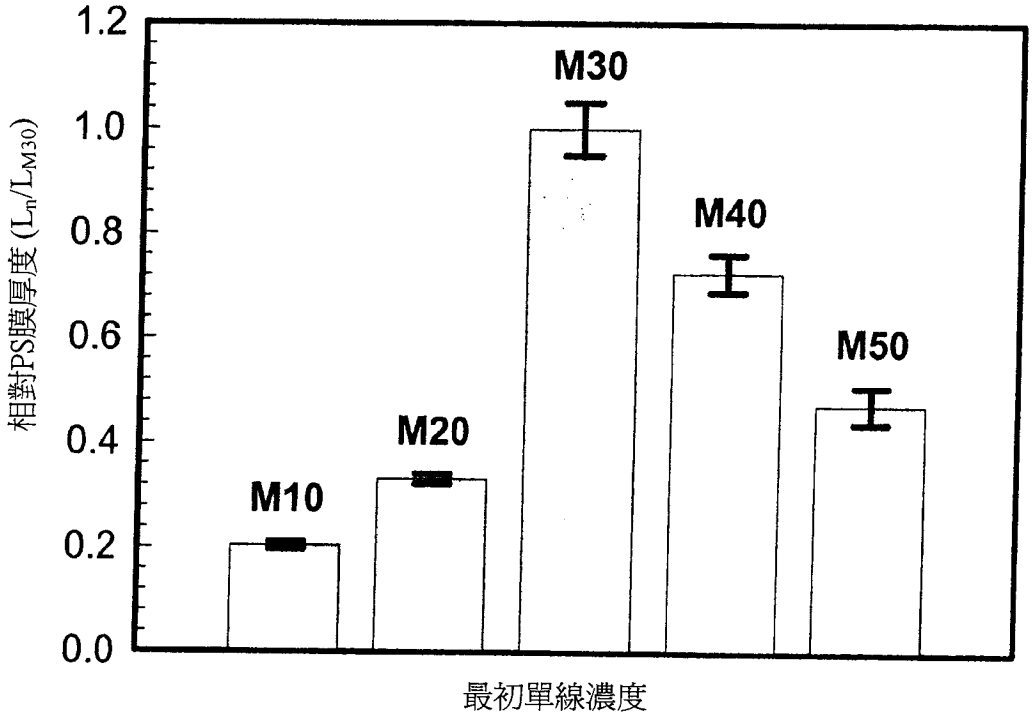
第 6 圖


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
%高度曲線
R_{rms} = 1.525 nm
S_{skew} = 3.42
0 1 2 3 4 5 6 7 8
特徵高度(nm)

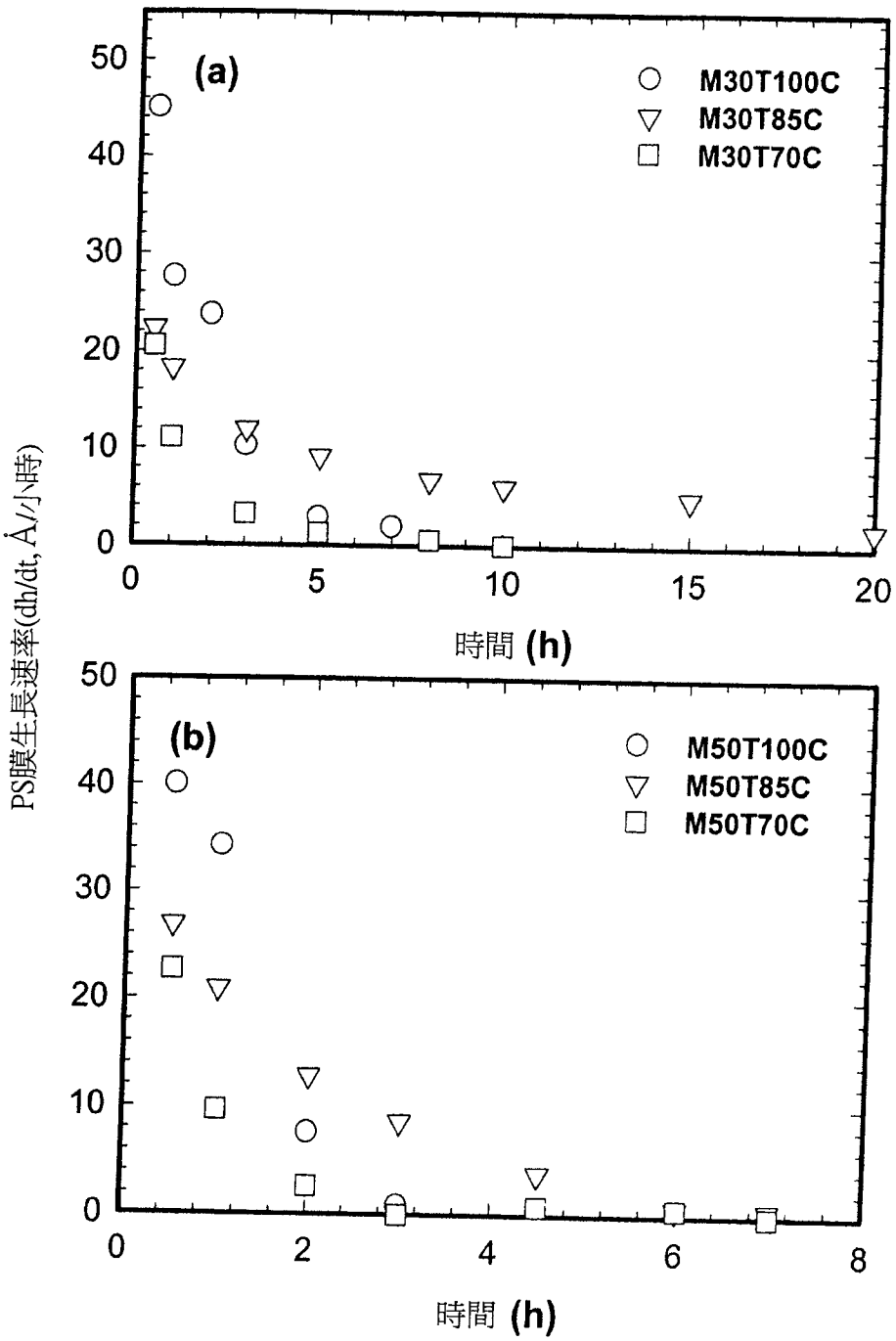
B)


0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0
%高度曲線
R_{rms} = 0.724 nm
S_{skew} = 1.12
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
特徵高度(nm)

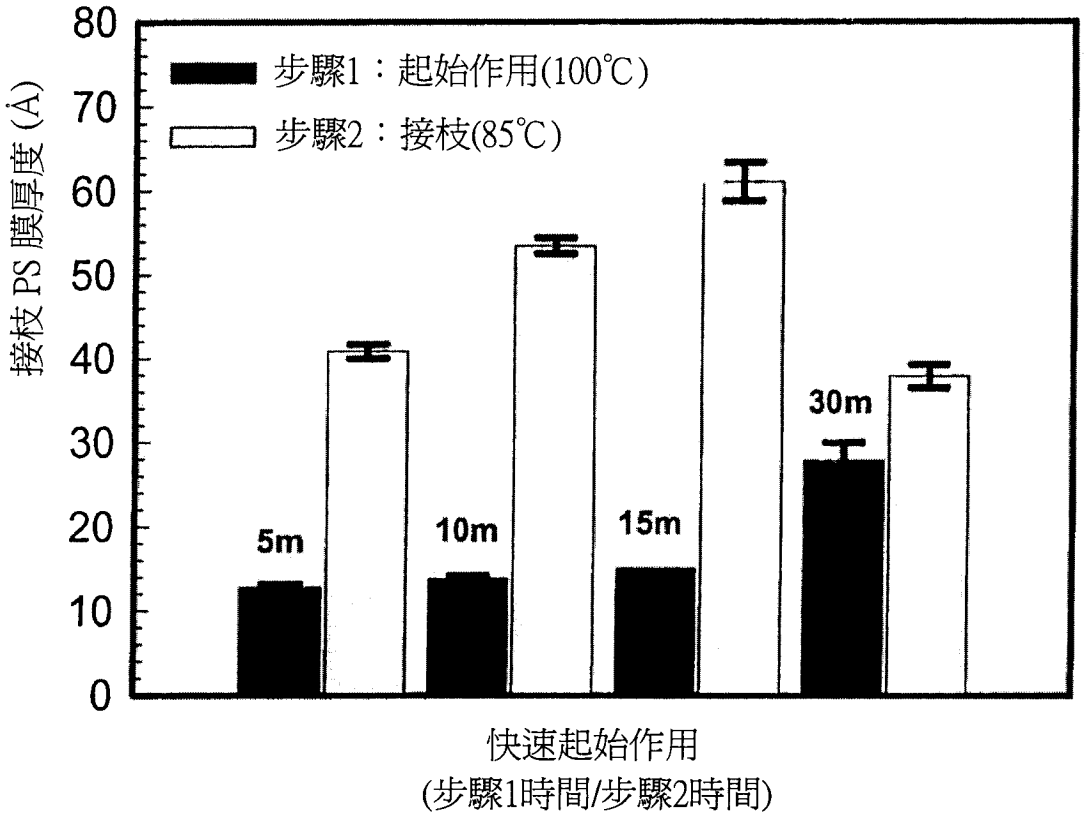
第 9 圖



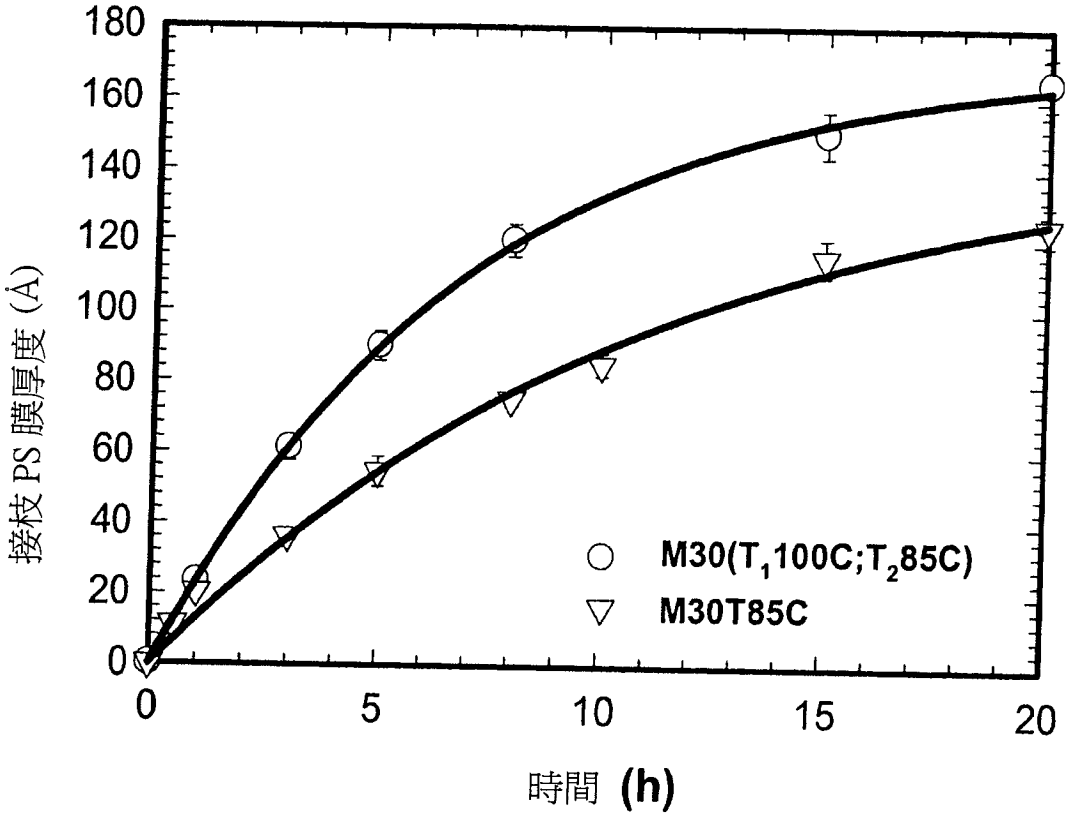
第 10 圖


(a)
M30T100C
M30T85C
M30T70C
PS膜生長速率(dh/dt, Å/小時)
時間 (h)
(b)
M50T100C
M50T85C
M50T70C
時間 (h)

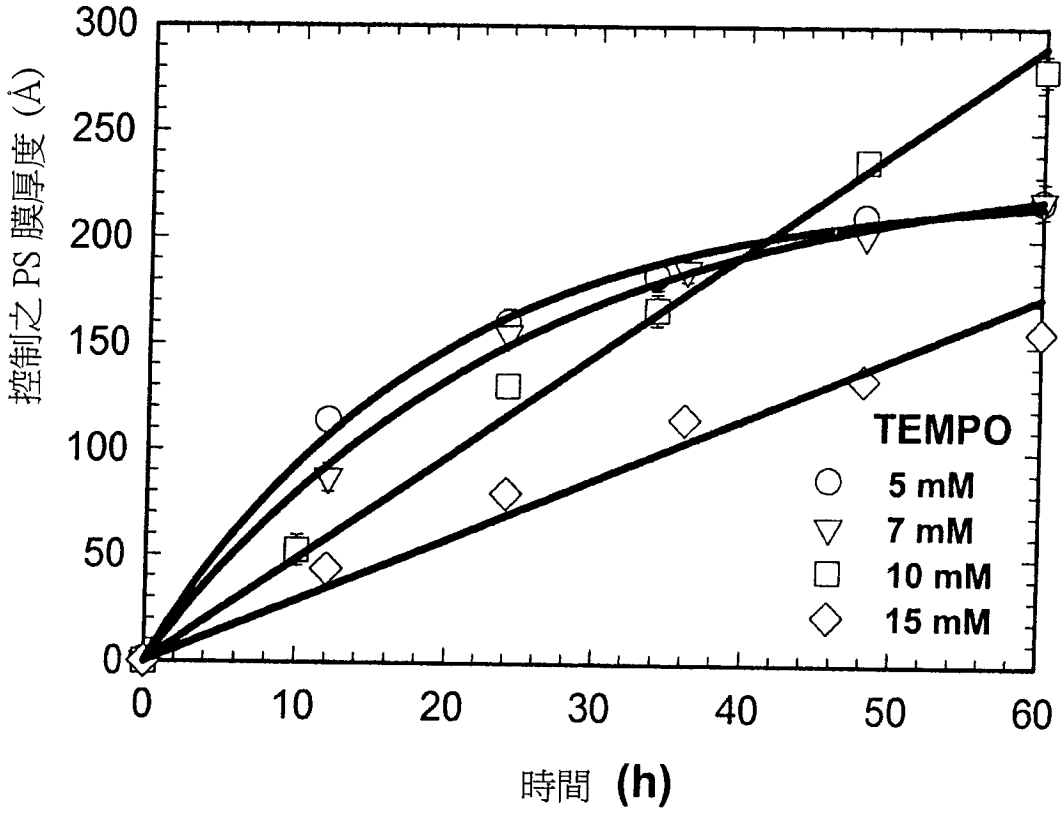
第 11 圖


80
70
60
50
40
30
20
10
0
接枝 PS 膜厚度 (Å)
步驟1：起始作用(100℃)
步驟2：接枝(85℃)
5m
10m
15m
30m
快速起始作用
(步驟1時間/步驟2時間)

第 12 圖


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
接枝 PS 膜厚度 (Å)
時間 (h)
M30(T1100C;T285C)
M30T85C

第 13 圖


300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
60
控制之 PS 膜厚度 (Å)
時間 (h)
TEMPO
5 mM
7 mM
10 mM
15 mM

第 15 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：