(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 440 T2** 2006.08.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 453 595 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 440.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/32570**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 786 390.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/051498**
(86) PCT-Anmeldetag: **11.10.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **26.06.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.09.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.12.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***B01D 67/00*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
23267 **14.12.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
DAVID, Moses M., Saint Paul, US; LAKSHMI, Brinda B., Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: **PLASMABEHANDLUNG VON PORÖSEN MATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

ERFINDUNGSGEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz eines Plasmabehandlungsverfahrens zum Ändern der Hydrophilie von porösen Gegenständen.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Poröse Gegenstände weisen viele Verwendungen auf. In einigen Fällen jedoch weist ein poröser Gegenstand keine für seine gewünschte Verwendung geeignete Hydrophilie auf. Beispielsweise sind poröse synthetische Membranen, die für das Filtern wäßriger Flüssigkeiten gewünscht werden, oftmals hydrophob.

[0003] Die Hydrophilie eines Gegenstands kann durch chemische oder physikalische Reaktionen geändert werden, die den Gegenstand mit einem Material beschichten oder dieses auf andere Weise daran anbringen, das eine für die beabsichtigte Verwendung des Gegenstands geeignete Hydrophilie besitzt. Doch selbst wenn diese Art von Behandlung erfolgen kann, kann es schwierig sein, die Poreninneren der Gegenstände effektiv zu behandeln.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0004] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung bietet ein Plasmabehandlungsverfahren zum Ändern der Hydrophilie poröser Gegenstände, sowohl auf der Oberfläche als auch in den Poren derart, daß die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands abgeändert werden.

[0005] Die Erfindung bietet ein Verfahren an zum Modifizieren der Hydrophilie eines porösen Gegenstands, wobei das Verfahren folgendes aufweist: Bereitstellen einer Reaktionskammer mit einem kapazitiv gekoppelten System, das mindestens eine geerdete Elektrode und mindestens eine mit einer Hochfrequenz-(HF)-Quelle bestromte Elektrode aufweist; Erzeugen eines Plasmas in der Kammer, wodurch bewirkt wird, daß um mindestens eine der Elektroden herum eine Ionenhülle entsteht; Anordnen eines porösen Gegenstands in der Ionenhülle und
Gestatten, daß reaktive Spezies aus dem Plasma mit der Gegenstandsoberfläche und dem Poreninneren reagieren, wodurch die Hydrophilie des Gegenstands derart geändert wird, daß die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands abgeändert werden.

[0006] Die Behandlung des porösen Gegenstands kann kontinuierlich sein. In vielen Fällen sind die Gegenstandsporengrößen kleiner als die mittlere freie Weglänge irgendeiner Spezies in dem Plasma. Die Ionenhülle, in der der Gegenstand plaziert ist, befindet sich meist in der Nähe der bestromten Elektrode. Bei den porösen Gegenständen kann es sich um Schäume, Vliesmaterialien, Gewebematerialien, Membranen, Fritten, Textilien, Stoffe und mikroporöse Gegenstände handeln. Der Gegenstand kann auf einer oder beiden Seiten behandelt werden und kann mit einem Sauerstoffplasma nachbehandelt werden. Schattenmasken können verwendet werden, um gemusterte oder Gradientenbehandlungsbereiche zu erzeugen. Das Plasma kann Materialien wie etwa Kohlenstoff, Wasserstoff, Silizium, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff aufweisen. Der Reaktor kann parallele Plattenelektroden oder eine Trommelelektrode aufweisen.

[0007] Ein weiterer Aspekt (nicht Teil der Erfindung) weist einen Gegenstand mit einer mikroporösen Membran auf, die eine Porengröße mit einer Untergrenze von etwa 0,05 Mikrometer und einer Obergrenze von etwa 1,5 Mikrometer aufweist, wobei die Membran auf ihrer Fläche und in ihren Poren eine über ein Plasma abgeschiedene Zusammensetzung besitzt, die die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands verbessert.

[0008] Andere Aspekte (nicht Teil der Erfindung) weisen einen Gegenstand auf, der folgendes aufweist: (1) einen porösen Gegenstand mit zwei Hauptflächen, wobei eine Hauptfläche eine hydrophile, über ein Plasma abgeschiedene Zusammensetzung aufweist, die die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands verbessert, und die andere Hauptfläche hydrophob ist; und (2) einen porösen Gegenstand mit einer gemusterten, über ein Plasma abgeschiedenen Zusammensetzung.

[0009] Wie die Ausdrücke in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, bedeuten:
"makroskopische Benetzungseigenschaft" die Neigung eines Gegenstands, Wasser zu absorbieren und aufzusaugen;

"mikroporöse Membran" eine Membran mit Porengrößen mit einer Untergrenze von etwa 0,05 µm und einer Obergrenze von etwa 1,5 µm;
"Plasmabehandlung" Dünnfilmabscheidung, Oberflächenmodifikation und jede andere plasmainduzierte chemische oder physikalische Reaktion, die die Hydrophilie eines Gegenstands ändern kann; und
"poröser Gegenstand" einen Gegenstand mit offenen gewundenen Wegen von seiner Oberfläche in sein Inneres.

[0010] Ein Vorteil mindestens einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß sie ein kontinuierliches Plasmabehandlungverfahren bereitstellt, das eine effiziente Verarbeitung von Gegenständen, insbesondere kontinuierlichen Gegenständen, zum Beispiel langen Materialfolien, gestattet.

[0011] Ein weiterer Vorteil mindestens einer Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß sie eine dauerhafte hydrophile Behandlung durch die Masse von porösen Gegenständen einschließlich mikroporöser Membranen bereitstellt.

[0012] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den folgenden Zeichnungen, der ausführlichen Beschreibung und den Ansprüchen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0013] Fig. 1 zeigt den Querschnitt durch eine zylindrische Plasmavorrichtung mit parallelen Platten zum Durchführen der Plasmabehandlung der vorliegenden Erfindung.

[0014] Fig. 2 zeigt eine Eintrommelvorrichtung zum Durchführen der Plasmabehandlung der vorliegenden Erfindung.

[0015] **Fig.** 3 zeigt Infrarotspektren von (a) einer unbehandelten porösen Probe CE3, (b) Probe 7-B und (c) Probe 7-B nach dem Waschen mit Wasser.

[0016] **Fig.** 4 ist ein digitales Bild von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) von (a) Beispiel CE3 und (b) Beispiel 7B.

[0017] Fig. 5 ist ein digitales Bild des durch Sekundärionenmassenspektrometrieanalyse (SIMS) erhaltenen Tiefenprofils für Probe 7-A (10 Sekunden Belichtungszeit des zweiten Plasmas) bzw. Probe 7-B (30 Sekunden Belichtungszeit des zweiten Plasmas).

[0018] **Fig.** 6 ist ein digitales Bild eines selektiv behandelten porösen Gegenstands, gefärbt mit dem Farbstoff von (a) Probe 8A mit behandelten Gebieten mit Durchmessern von 0,75 cm und (b) Probe 8B mit behandelten Gebieten mit Durchmessern von 0,2 cm.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0019] Die vorliegende Erfindung stellt ein Plasmabehandlungsverfahren zum Modifizieren der Hydrophilie eines porösen Gegenstands bereit. Der Grad der Hydrophilie des resultierenden Gegenstands kann je nach der Art und dem Ausmaß der Behandlung von stark bis schwach reichen.

[0020] Das Verfahren beinhaltet das Bereitstellen einer Reaktionskammer mit einem kapazitiv gekoppelten Elektrodensystem, wobei eine Ionenhülle um mindestens eine Elektrode ausgebildet wird, wenn in dem System ein Plasma erzeugt wird. Die Ionenhülle ist ein Bereich um eine Elektrode herum, in dem ein Ionenbombardement vorherrscht. Der zu behandelnde poröse Gegenstand wird innerhalb der Ionenhülle angeordnet.

[0021] Das Verfahren der Erfindung ist besonders effektiv für Gegenstände mit kleinen Poren, weil die Ionenhülle chemische Spezies aus dem Plasma in kleine Poren des behandelten Gegenstands zwingen kann. Dies führt zu einer Änderung in der Hydrophilie der Poreninneren, was die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands abändert. Es wurde nicht erwartet, daß eine Plasmabehandlung innerhalb kleiner Poren mit gewundenen Wegen erreicht werden könnte, und zwar insbesondere in Fällen, wenn die Poren kleiner sind als die mittlere freie Weglänge irgendeiner Spezies in dem Plasma.

[0022] Die mittlere freie Weglänge (MFW) für eine bestimmte Spezies ist die mittlere Entfernung, über die eine Spezies sich ausbreitet, bevor sie mit einer anderen Spezies kollidiert. Die MFW hängt teilweise vom

Druck ab, weil die Nähe von Spezies die Kollisionshäufigkeit beeinflußt. Beispielsweise beträgt die mittlere freie Weglänge eines Argon-Atoms bei 0,13 Pa (1 mTorr) und Raumtemperatur 80 mm. Brian Chapman, Glow Discharge Processes, 153 (John Wiley & Sons, New York, 1980. Die meisten anderen Gase, einschließlich derer, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, liegen innerhalb dem Dreifachen (d.h. 26–240 mm) dieses Werts bei diesem Druck. In dem zur Plasmabehandlung geeigneten Bereich von Drücken variiert die mittlere freie Weglänge von Argon bei Änderungen im Druck zwischen 80 mm und 0,08 mm (oder 80 Mikrometer). Andere Gase würden ähnliche Variationen aufweisen.

[0023] Wenn bei der Plasmabehandlung eines porösen Gegenstands die Porengröße kleiner ist als die mittlere freie Weglänge in der Spezies in dem Plasma (d.h. kleiner als etwa 20 Mikrometer), kollidieren normalerweise die im Plasma erzeugten freien radikalen Spezies mit den Porenwänden in der Nähe der Porenöffnung. Die freien Radikalen reagieren mit Molekülen in den Porenwänden in der Nähe der Porenöffnung, statt sich in die Tiefen der Poren zu bewegen. Deshalb würde man nicht erwarten, daß die Plasmabehandlung in die Tiefen der Poren eindringt, insbesondere wenn die Poren gewundene Wege aufweisen.

Poröse Gegenstände

[0024] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete poröse Gegenstände enthalten Schäume, Vliesmaterialien, Gewebematerialien, Membranen, Fritten, Textilien und mikroporöse Gegenstände. Diese Artikel können Porengrößen von etwa 0,05 Mikrometer oder größer aufweisen. Besonders geeignete Gegenstände sind mikroporöse Filme, die durch thermisch induzierte Phasentrennungsverfahren (TIPS – thermally-induced phase separation) hergestellt werden, wie etwa jene, die in den US-Patenten Nr. 4,539,256 (Shipman), 4,726,989; 5,120,594 (Mrozinski) und 5,260,360 (Mrozinski et al.) beschrieben werden, die solche Filme beschreiben, die eine Vielzahl von beabstandeten, zufällig dispergierten, gleichachsigen, ungleichförmig geformten Teilchen eines thermoplastischen Polymers enthalten. Diese Filme weisen in der Regel eine Porengröße mit einer Untergrenze von etwa 0,05 Mikrometern und einer Obergrenze von etwa 1,5 Mikrometern auf.

[0025] Geeignete Polymere für die obigen Gegenstände enthalten Polyolefine wie etwa zum Beispiel Polypropylen, Polyethylen, Poly-(4-methyl-l-penten) und Kombinationen davon, halogenierte Vinylpolymere (z. B. Polyvinylchlorid), Polystyrol, Polycarbonate, Polyester, Polyamide und Kombinationen davon. Die Vliese können ausgebildet werden über eine Vielzahl von Verfahren einschließlich unter anderem Kardieren, Verwendung eines Rando-Webber, Spun-Bonding, "Hydrolacing" oder geblasene Mikrofasern. Die Textilien und Stoffe können als Vliese oder als gestrickte oder Gewebematerialien ausgebildet werden. Die Textilien und Stoffe weisen bevorzugt ein Basisgewicht im Bereich von etwa 10 bis 500 Gramm pro Quadratmeter, besonders bevorzugt etwa 15 bis 200 Gramm pro Quadratmeter, auf. Poröse Fritten, die aus Polymeren, Metallen, Gläsern und Keramiken synthetisiert sind, sind kommerziell in verschiedenen Porengrößen erhältlich. Die Porengröße variiert in der Regel zwischen 1 und 250 Mikrometer, und die Fritten können ein Hohlraumvolumen zwischen 20 und 80% aufweisen. Typische Anwendungen von Fritten enthalten Filtrierung, Trägermedien für Membranpatronen, Lösungsmittelfilter, Diffusoren, Fluidisierungsträger, Biobarrieren, Federn für Schreibinstrumente, chromatographische Trägermedien, Katalyseträgermedien usw.

[0026] Die Gegenstände können eine beliebige Gestalt aufweisen, zum Beispiel Stäbe, Zylinder usw., solange sie innerhalb einer Ionenhülle angeordnet werden können, die eine Elektrode umgibt. Die Gegenstände werden in der Regel blattförmig sein mit zwei parallelen Hauptflächen. Die Gegenstände können diskrete Gegenstände oder kontinuierliche Materialblätter sein. Sie können einen beliebigen Grad von Hydrophobie oder Hydrophilie aufweisen, bevor sie behandelt werden.

Vorrichtung

[0027] Eine sich für die vorliegende Erfindung eignende Vorrichtung stellt eine Reaktionskammer mit einem kapazitiv gekoppelten System bereit, das mindestens eine von einer HF-Quelle bestromte Elektrode und mindestens eine geerdete Elektrode aufweist.

[0028] Eine geeignete Reaktionskammer läßt sich evakuieren und kann Bedingungen aufrechterhalten, die eine Plasmabehandlung erzeugen. Das heißt, die Kammer liefert eine Umgebung, die die Steuerung unter anderem des Drucks, des Flusses der verschiedenen inerten und reaktiven Gase, der der bestromten Elektrode zugeführten Spannung, der Stärke des elektrischen Felds über die Ionenhülle hinweg, der Ausbildung eines reaktive Spezies enthaltenden Plasmas, der Intensität des Ionenbombardements und der Abscheidungsrate eines Films aus der reaktiven Spezies gestattet. Aluminium ist ein bevorzugtes Kammermaterial, weil es eine geringe Sputterausbeute aufweist, was bedeutet, daß es von den Kammerflächen zu sehr wenig Kontamina-

tion kommt. Es können jedoch andere geeignete Materialien wie etwa Graphit, Kupfer, Glas oder rostfreier Stahl verwendet werden.

[0029] Das Elektrodensystem kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. Für die vorliegende Erfindung werden asymmetrische Elektroden bevorzugt. Bevorzugte Elektrodeninhaltsflächenverhältnisse zwischen geerdeter und bestromter Elektrode für ein asymmetrisches System liegen zwischen 2:1 und 4:1 und besonders bevorzugt zwischen 3:1 und 4:1. Die Ionenhülle an der kleineren bestromten Elektrode nimmt mit dem Verhältnis zu, doch wird jenseits eines Verhältnisses von 4:1 kaum ein zusätzlicher Vorteil erreicht. Es wird allgemein bevorzugt, daß die bestromte Elektrode kleiner ist, weil eine DC-Vorspannung an einer kleineren geerdeten Elektrode nach Masse abgeleitet würde. Die bestromte Elektrode kann zum Beispiel mit Wasser gekühlt sein.

[0030] Aus Gas innerhalb der Kammer erzeugtes Plasma wird durch Zuführen von Strom zu mindestens einer Elektrode (beispielsweise von einem HF-Generator, der mit einer Frequenz im Bereich von 0,001 bis 100 MHz arbeitet) erzeugt und aufrechterhalten. Die HF-Stromquelle liefert Strom mit einer typischen Frequenz im Bereich von 0,01 bis 50 MHz, bevorzugt 13,56 MHz oder ein beliebiges ganzzahliges (z. B. 1, 2 oder 3) Vielfaches davon. Die HF-Stromquelle kann ein HF-Generator wie etwa ein 13,56 MHz-Oszillator sein. Um eine effiziente Stromkopplung zu erhalten (d.h., wo die reflektierte Leistung ein kleiner Anteil der einfallenden Leistung ist), kann die Stromquelle an die Elektrode über ein Netz angeschlossen werden, das dahingehend wirkt, daß es die Impedanz der Stromversorgung auf die der Übertragungsleitung anpaßt (die üblicherweise 50 Ohm reaktiv ist), damit HF-Leistung effektiv über eine koaxiale Übertragungsleitung übertragen wird. Eine Beschreibung derartiger Netze findet man in Brian Chapman, Glow Discharge Processes, 153 (John Wiley & Sons, New York 1980). Eine Art von Anpassungsnetz, das zwei veränderliche Kondensatoren und eine Induktionsspule enthält, ist erhältlich als Modell Nr. AMN 3000 von RF Power Products, Kresson, NJ, USA. Herkömmliche Verfahren der Leistungskopplung beinhalten die Verwendung eines Blockierkondensators in dem Impedanzanpassungsnetz zwischen der bestromten Elektrode und der Stromversorgung. Dieser Blockierkondensator verhindert, daß die DC-Vorspannung zu dem Rest der elektrischen Schaltung abgeleitet wird. Im Gegenteil wird die DC-Vorspannung in eine geerdete Elektrode abgeleitet. Wenngleich der annehmbare Frequenzbereich von der HF-Stromquelle hoch genug sein kann, um an der kleineren Elektrode eine große negative DC-Eigenvorspannung auszubilden, sollte er nicht so hoch sein, daß er in dem resultierenden Plasma Stehwellen erzeugt, was für die Plasmabehandlung ineffizient ist.

[0031] Die zu behandelnden Gegenstände können in der evakuierbaren Kammer angeordnet oder durch sie hindurchgeführt werden. Bei einigen Ausführungsformen kann eine Vielzahl von Gegenständen während des Prozesses der vorliegenden Erfindung gleichzeitig dem Plasma ausgesetzt werden. Für diskrete planare Gegenstände kann eine Plasmabehandlung beispielsweise dadurch erzielt werden, daß die Gegenstände in direktem Kontakt mit der kleineren Elektrode einer asymmetrischen Konfiguration angeordnet werden. Aufgrund der kapazitiven Kopplung zwischen der bestromten Elektrode und dem Gegenstand kann dadurch der Gegenstand als eine Elektrode wirken. Dies wird beschrieben in M.M. David et al., Plasma Deposition and Etching of Diamond-Like Carbon Films, AIChE Journal, Band 37, Nr. 3, S. 367 (1991). Im Fall eines länglichen Gegenstands wird der Gegenstand wahlweise kontinuierlich durch die Vakuumkammer gezogen. Dies führt zu einer kontinuierlichen Plasmabehandlung des länglichen Gegenstands.

[0032] Fig. 1 veranschaulicht eine Vorrichtung **10** mit parallelen Platten, die sich für die vorliegende Erfindung eignet, wobei eine geerdete Kammer **12** gezeigt wird, aus der durch eine nicht gezeigte Pumpsäule Luft entfernt wird. Gase zur Ausbildung des Plasmas werden radial nach innen durch die Reaktorwand zu einem Ausgangspumpport in der Mitte der Kammer injiziert. Gegenstand **14** wird in der Nähe der HF-bestromten Elektrode **16** positioniert. Die Elektrode **16** ist gegenüber der Kammer **12** durch einen Teflon-Träger **18** isoliert.

[0033] Fig. 2 zeigt eine Eintrommelvorrichtung **100**, die sich für die vorliegende Erfindung eignet. Diese Vorrichtung wird in dem US-Patent Nr. 5,948,166 ausführlicher beschrieben. Die Primärkomponenten der Vorrichtung **100** sind eine sich drehende Trommelelektrode **102**, die von einer Hochfrequenz-(HF)-Stromquelle bestromt werden kann, eine geerdete Kammer **104**, die als eine geerdete Elektrode dient, eine Vorratsrolle **106**, die den zu behandelnden Gegenstand **108** kontinuierlich liefert, und eine Aufwickelrolle **110**, die den behandelten Gegenstand sammelt.

[0034] Gegenstand **108** ist ein langes Blatt, das sich bei Betrieb von der Vorratsrolle **106** um die Trommelelektrode **102** auf die Aufwickelrolle **110** bewegt. Die Rollen **106** und **110** sind wahlweise in der Kammer **104** eingeschlossen oder können sich außerhalb der Kammer **104** befinden, solange innerhalb der Kammer ein Niederdruckplasma aufrechterhalten werden kann.

[0035] Durch die Krümmung der Trommel erhält man engen Kontakt zwischen dem Gegenstand und der Elektrode, wodurch sichergestellt wird, daß der Gegenstand unabhängig von den Arbeitsbedingungen, wie etwa dem Druck innerhalb der Ionenhülle bleibt. Dadurch kann ein dicker Gegenstand sogar bei hohen Drücken (z. B. 40-133 Pa (300 bis 1000 mTorr)) innerhalb der Ionenhülle gehalten werden. Weil der Gegenstand von der Trommel gestützt und getragen wird, ermöglicht dieser enge Kontakt auch die Behandlung empfindlicher Materialien. Der enge Kontakt stellt auch sicher, daß die Plasmabehandlung von dem Gegenstand eingefangen wird, wodurch die Elektrode sauber gehalten wird. Er gestattet auch eine effektive einseitige Behandlung, wenn diese gewünscht wird. Eine doppelseitige Behandlung kann jedoch erreicht werden, wenn der Gegenstand zweimal durch die Vorrichtung geschickt wird, wobei pro Durchlauf eine Seite behandelt wird. Eine Trommelelektrode stellt auch eine lange Behandlungszone (pi × Durchmesser) bereit und sorgt für eine symmetrische Verteilung des Stroms über die Elektrode, was betriebliche Vorteile haben kann. Die Trommel kann gekühlt oder erhitzt werden, um die Temperatur des behandelten Gegenstands zu steuern. Außerdem werden lineare Abmessungen in Richtung des Stromflusses im Vergleich zur Wellenlänge der HF-Strahlung klein gemacht, wodurch das Problem der Stehwellen eliminiert wird.

[0036] In anderen geeigneten Vorrichtungen gibt es möglicherweise mehr als eine bestromte Elektrode und mehr als eine geerdete Elektrode. Eine geeignete Vorrichtung für die vorliegende Erfindung ist ein Reaktor, der zwei trommelförmige bestromte Elektroden innerhalb einer geerdeten Reaktionskammer aufweist, die den zwei- bis dreifachen Flächeninhalt der bestromten Elektroden aufweist. Die Trommeln können so konfiguriert sein, daß sich der zu behandelnde Gegenstand auf eine Weise um die beiden Trommeln herum und über sie hinweg bewegen kann, die gestattet, daß er auf beiden Seiten plasmabehandelt wird (eine Seite wird auf jeder Trommel behandelt). Die Trommeln können sich in einer einzelnen Kammer oder in getrennten Kammern befinden, oder möglicherweise in der gleichen Kammer, aber getrennt sein, so daß um jede Trommel verschiedene Behandlungen stattfinden können. Beispielsweise stellt eine Trommel möglicherweise eine Behandlung bereit, die Kohlenstoff verwendet, während die andere eine Behandlung bereitstellt, die Sauerstoff verwendet, so daß die beiden Seiten des resultierenden Gegenstands unterschiedliche Grade an Hydrophilie aufweisen.

[0037] Wenn mehrere Elektroden verwendet werden, können sie von einer einzelnen HF-Versorgung oder getrennt bestromt werden. Wenn eine einzelne Versorgung verwendet wird, wird der Strom manchmal ungleichmäßig zwischen den Elektroden verteilt. Dies kann dadurch korrigiert werden, daß eine andere Stromversorgung für jede Elektrode mit Schwingkreisen verwendet wird, die über einen Phasenwinkeljustierer mit einer Hauptstromversorgung verbunden sind. Somit kann jede Leistungskopplung zwischen den Elektroden durch das Plasma fein abgestimmt werden, indem der Phasenwinkel zwischen den Spannungswellenformen der Haupt- und Nebenstromversorgungen eingestellt wird. Durch diesen Ansatz kann man Flexibilität bei der Leistungskopplung und -einstellung zwischen den verschiedenen Elektroden erreichen.

[0038] Zusätzlich zu den kapazitiven Kopplungssystemen könnte der Reaktor andere magnetische oder elektrische Mittel wie etwa Induktionsspulen, Gitterelektroden usw. enthalten.

Verfahren zur Plasmabehandlung

[0039] Ein Aspekt der Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Plasmabehandlung eines Gegenstands. Das Verfahren wird in einem geeigneten kapazitiv gekoppelten Reaktorsystem, wie etwa den oben beschriebenen, durchgeführt.

[0040] Der zu behandelnde Gegenstand kann fakultativ durch in der Technik bekannte Verfahren im voraus gereinigt werden, um Kontaminierungen zu entfernen, die möglicherweise die Plasmabehandlung stören. Ein nützliches Vorreinigungsverfahren ist Exposition mit einem Sauerstoffplasma. Für diese Vorreinigung werden Drücke in dem Reaktor zwischen 1,3 Pa (10 mTorr) und 27 Pa (200 mTorr) gehalten. Plasma wird mit HF-Leistungspegeln zwischen 500 W und 3000 W erzeugt. Für die Vorreinigung können andere Gase verwendet werden, wie etwa beispielsweise Argon, Luft, Stickstoff, Wasserstoff oder Ammoniak oder Mischungen davon.

[0041] Vor dem Plasmabehandlungprozess wird die Kammer in dem Ausmaß evakuiert, wie dies notwendig ist, um Luft und etwaige Verunreinigungen zu entfernen. Erreicht werden kann dies durch Vakuumpumpen an einer mit der Kammer verbundenen Pumpsäule. Zum Abändern des Drucks können inerte Gase (wie etwa Argon) in die Kammer gelassen werden. Nach dem Evakuieren der Kammer wird ein Quellengas, das die abzuscheidenden Spezies enthält, über eine Einlaßröhre in die Kammer eingelassen. Das Quellengas wird mit einer gewünschten Strömungsrate in die Kammer eingeleitet, die von der Größe des Reaktors, dem Flächeninhalt der Elektroden und der Porosität des zu behandelnden Gegenstands abhängt. Solche Strömungsraten müssen ausreichen, um einen geeigneten Druck herzustellen, bei dem eine Plasmabehandlung durchgeführt wer-

den soll, in der Regel 0,13 Pa bis 130 Pa (0,001 Torr bis 1,0 Torr). Bei einem zylindrischen Reaktor mit einem Innendurchmesser von etwa 55 cm und einer Höhe von etwa 20 cm liegen die Strömungsraten in der Regel zwischen etwa 50 und etwa 500 Norm-Kubikzentimetern pro Minute (sccm). Bei den Drücken und Temperaturen der Plasmabehandlung (in der Regel 0,13 bis 133 Pa (0,001 bis 1,0 Torr) (alle hier aufgeführten Drücke sind Absolutdrücke) und unter 50°C) bleiben die Quellengase in ihrer Dampfform.

[0042] Bei Anlegen eines elektrischen HF-Feldes an eine bestromte Elektrode wird ein Plasma hergestellt. Bei einem HF-erzeugten Plasma wird Energie über Elektronen in das Plasma gekoppelt. Das Plasma wirkt als der Ladungsträger zwischen den Elektroden. Das Plasma kann die ganze Reaktionskammer ausfüllen und ist in der Regel als eine farbige Wolke sichtbar.

[0043] Das Plasma bildet auch eine Ionenhülle neben mindestens einer Elektrode. Bei einer asymmetrischen Elektrodenkonfiguration tritt über die kleinere Elektrode hinweg eine höhere Eigenvorspannung auf. Diese Vorspannung ist im allgemeinen negativ und liegt im Bereich zwischen 100 und 2000 Volt. Dieses Vorspannen bewirkt das Beschleunigen von Ionen innerhalb des Plasmas in Richtung auf die Elektrode, wodurch eine Ionenhülle ausgebildet wird. Die Ionenhülle erscheint als ein dunklerer Bereich um die Elektrode herum. Innerhalb der Ionenhülle bombardieren beschleunigende Ionen Spezies, die aus dem Plasma auf und in die Poren des Gegenstands abgeschieden werden.

[0044] Die Tiefe der Ionenhülle liegt normalerweise im Bereich von etwa 1 mm (oder weniger) bis 50 mm (oder mehr) und hängt von Faktoren ab wie etwa der Art und der Konzentration des verwendeten Gases, dem Druck in der Kammer, dem Abstand zwischen den Elektroden und der relativen Größe der Elektroden. Beispielsweise erhöhen reduzierte Drücke die Größe der Ionenhüllen. Wenn die Elektroden unterschiedliche Größen besitzen, entsteht um die kleinere Elektrode herum eine größere (d.h. stärkere) Ionenhülle. Im allgemeinen ist der Unterschied bei der Größe der Ionenhüllen um so größer, je größer der Unterschied bei der Elektrodengröße ist. Außerdem steigt mit der Spannung an der Ionenhülle die Ionenbombardementenergie.

[0045] Der Gegenstand wird den reaktiven Spezies innerhalb der Ionenhülle ausgesetzt. Die Spezies innerhalb des Plasmas reagieren auf der Fläche des Gegenstands und in seinen Poren. Zum Behandeln der porösen Gegenstände verwendete Plasmen enthalten Spezies, die bei Abscheidung auf den Gegenständen Zusammensetzungen bilden können, die die Hydrophilie der Gegenstände ändern. Ein geeignetes Plasma könnte zwei oder mehr von Sauerstoff, Stickstoff, Silizium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel in verschiedenen Kombinationen und Verhältnissen enthalten. Die Hydrophilie des Endgegenstands kann durch eine Reihe von Faktoren gesteuert werden, beispielsweise die Komponenten des Plasmas, die Länge der Behandlung und den Partialdruck der Plasmakomponenten. Die Plasmabehandlung führt zu der Anlagerung von Spezies an der Gegenstandsfläche (einschließlich Porenflächen) über kovalente Bindungen. Die abgeschiedene hydrophile Zusammensetzung kann über die ganze exponierte Gegenstandsfläche (einschließlich Porenflächen) eine ganze Schicht darstellen, kann auf dem Gegenstand spärlicher verteilt sein oder als ein Muster durch eine Schattenmaske abgeschieden sein.

[0046] Das Plasma kann auch dazu verwendet werden, eine reaktive Spezies abzuscheiden, die später mit einem Material mit der gewünschten Hydrophilie eine Reaktion eingehen könnte. Beispielsweise kann ein poröser Gegenstand mit einem Plasma behandelt werden, das Silizium, Sauerstoff und Wasserstoff derart enthält, daß auf und in dem Gegenstand ein diamantartiges Glas (DLG – diamond-like glass) entsteht. Der Gegenstand kann dann einem Sauerstoffplasma ausgesetzt werden, das die Methylgruppen des DLG in Oxide umwandelt, wodurch der Gegenstand hydrophiler wird, als er es mit dem DLG gewesen wäre. DLG und seine Eigenschaften sind in der US-Patentanmeldung 09/519449 beschrieben.

[0047] Für Behandlungen mit an Kohlenstoff oder kohlenstoff- und wasserstoffreichen Plasmen werden Kohlenwasserstoffe als Quellen bevorzugt. Geeignete Kohlenwasserstoffquellen enthalten Acetylen, Methan, Butadien, Benzol, Methylcyclopentadien, Pentadien, Styrol, Naphthalin und Azulen. Es können auch Mischungen dieser Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

[0048] Eine weitere Quelle für Wasserstoff ist molekularer Wasserstoff (H_2). Quellen von Silizium enthalten Silane wie etwa SiH_4, Si_2H_6, Tetramethylsilan, Hexamethyldisiloxan, Tetraethylorthosilicat (TEOS). Quellen für Sauerstoff enthalten Sauerstoffgas (O_2), Sauerstoffperoxid (H_2O_2), Wasser (H_2O), Stickoxid (N_2O) und Ozon (O_3). Quellen von Stickstoff enthalten Stickstoffgas (N_2), Ammoniak (NH_3) und Hydrazin (N_2H_6). Quellen von Schwefel enthalten Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S).

[0049] Weitere Quellen für Spezies für hydrophilierende Plasmabehandlungen enthalten Acryl- und Me-

thacrylsäure, Acrylamide, Methacrylamide, Malein- und Fumarsäure, Vinylether, Pyrollidone, Alkohole, Glykole usw. können zum Ändern der Hydrophilie verwendet werden. Die entstehenden Abscheidungen sind stark vernetzt und sind üblicherweise als Plasmapolymere bekannt.

[0050] Andere Plasmabehandlungen könnten die Abscheidung von Nitriden und Oxiden wie etwa amorphe Filme aus Siliziumnitrid, Siliziumoxid, Bornitrid, Titania, Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid, usw., Oxynitride usw. enthalten. Ferner könnten diese das Anhängen von funktionellen Gruppen wie etwa Amin, Hydroxyl, Carboxyl, Silanol usw. enthalten.

[0051] Wenn die Behandlung die Abscheidung eines Films aufweist, tritt sie in der Regel bei Raten im Bereich von etwa 1 bis 100 nm/Sekunde (etwa 10 bis 1000 Angström pro Sekunde (A/s)) auf, je nach Bedingungen einschließlich Druck, Leistung, Konzentration des Gases, Arten von Gasen, relativer Größe von Elektroden usw. Im allgemeinen nehmen die Abscheidungsraten mit zunehmender Leistung, zunehmendem Druck und zunehmender Konzentration des Gases zu, doch nähern sich die Raten einer Obergrenze.

[0052] Die Gegenstände können auch auf eine Weise behandelt werden, so daß man in verschiedenen Bereichen des Gegenstands verschiedene Grade an Hydrophilie erhält. Erzielt werden kann dies beispielsweise durch die Verwendung von Kontaktmasken, um Abschnitte des porösen Gegenstands selektiv der Plasmabehandlung auszusetzen. Die Maske kann an dem Gegenstand angebracht sein oder kann eine separate Bahn sein, die sich mit dem Gegenstand bewegt. Über dieses Verfahren können hydrophile Bereiche auf einem hydrophoben Gegenstand erhalten werden. Die hydrophilen Bereiche können eine beliebige Gestalt aufweisen, die unter Verwendung einer Schattenmaske erzielt werden kann, z. B. Kreise, Streifen, Quadrate usw. **Fig. 6A** und **Fig. 6B** sind ein digitales Bild der in Beispiel 8 beschriebenen Gegenstände. Die Gegenstände umfassen poröse TIPS-Polyethylenmembranen, auf denen diamantartiges Glas (DLG) durch eine Kontaktmaske mit zahlreichen kreisförmigen Löchern abgeschieden wurde. Die Methylgruppen auf der Fläche des DLG wurden dann über eine Nach-Sauerstoff-Plasmabehandlung in Oxide umgewandelt, damit die Gegenstände hydrophiler werden. Die Gegenstände werden dann mit Methylenblau gefärbt, was nur von hydrophilen Sektionen der Gegenstände absorbiert wurde.

[0053] Gegenstände mit Hydrophiliegradienten können ebenfalls hergestellt werden. Erreicht werden kann dies, indem verschiedene Bereiche eines Gegenstands über unterschiedliche Zeitdauern der Plasmabehandlung ausgesetzt werden. Wenn ein hydrophober Gegenstand behandelt wird, könnte man damit beispielsweise einen Gegenstand erhalten, bei dem sich die Hydrophilie eines Gegenstands allmählich (oder schrittweise) von extremer Hydrophilie zu extremer Hydrophobie ändert.

[0054] Gegenstände mit gemusterten hydrophilen Bereichen sind möglicherweise besonders geeignet für Anwendungen, die folgendes erfordern: (1) mehrere wäßrige Proben getrennt halten, (2) Assays mit hohem Durchsatz für Biotech-Anwendungen (damit gleichzeitig viele Probe ohne irgendwelches Nebensprechen untersucht werden können) und (3) Biochip-Anwendungen.

[0055] In der obigen Beschreibung wurden aus Gründen der Kürze, Klarheit und des Verständnisses bestimmte Ausdrücke verwendet. Daraus sollen über die Anforderung des Stands der Technik hinaus keine unnötigen Beschränkungen abgeleitet werden, weil solche Ausdrücke zu beschreibenden Zwecken verwendet werden und breit ausgelegt werden sollen. Zudem sind die Beschreibung und die Darstellung der Erfindung beispielhaft, und der Schutzbereich der Erfindung ist nicht auf die gezeigten oder beschriebenen exakten Details beschränkt.

BEISPIELE

[0056] Die vorliegende Erfindung kann an Hand der folgenden Beispiele veranschaulicht werden, enthaltend die beschriebenen Testverfahren, die dazu verwendet werden, die in den Beispielen hergestellten plasmabehandelten Gegenstände auszuwerten und zu charakterisieren.

Testverfahren

Kontaktwinkel

[0057] Der Kontaktwinkel für Wasser wurde auf der Fläche einer porösen Probe mit einem Kontaktwinkelmeßinstrument Modellnummer: DAT 1100 Fibrodat gemessen, erhältlich von Thwing Albert Instrument Company. Eine Probe wurde auf eine Seite eines doppelt beschichteten Klebebands plaziert, das mit acht Mulden

gemustert und an einer achtmuldigen Probehalterung befestigt war. Die Tropfen entionisierten Wassers wurden bei 30facher Vergrößerung betrachtet, während sie auf der Probe über jeder Mulde abgeschieden wurden. Die Kontaktwinkel wurden 30 Sekunden lang überwacht und dann aufgezeichnet. Die berichteten Werte sind ein Mittelwert von drei Messungen jeweils von einer anderen Mulde.

Wasserfluß

[0058] Der Wasserfluß wurde bestimmt, indem die Zeit gemessen wurde, die benötigt wird, um eine gegebene Wassermenge durch eine behandelte poröse Probe mit einer Dicke von 22 µm zu schicken (0,9 Milli-Inch). Eine Scheibe mit einem Durchmesser von 47 Millimeter wurde aus der Probe ausgeschnitten. Die Probe wurde in einem Filterträger über einem an einer Vakuumpumpe angeschlossenen Kolben plaziert. Die Zeit wurde gemessen, die 100 ml Wasser zum Fließen durch die Probe benötigten.

Tränkung mit Wasser

[0059] Ein Tropfen Leitungswasser wurde auf der Fläche der behandelten porösen Probe plaziert. Wenn die Behandlung die Fläche nicht hydrophil machte, formte der Wassertropfen auf der Fläche eine Kugel. Wenn die Fläche hydrophil war, weil die Behandlung nur an der Fläche stattfand, breitete sich der Wassertropfen auf der Fläche der Probe aus, ohne in die Poren einzudringen. Bei Behandlungen, die verursachten, daß sich die Oberflächenenergie innerhalb der Poren änderte, breitete sich der Wassertropfen nicht nur auf der Fläche aus, sondern wurde auch durch die Poren auf die andere Seite der Membran gesaugt.

Wasserabsorption

[0060] Gesamtabsorption – Eine Probe bekannter Größe wurde gewogen und dann in lauwarmem Wasser eingeweicht. Die Probe wurde dann mit einer schnellen Bewegung aus dem Wasser entfernt und auf einer Waagschale plaziert. Die Gesamtabsorption wurde als (Naßgewicht-Trockengewicht)/Größe in Quadratmetern aufgezeichnet.

[0061] 60-Sekunden-Absorption – Eine Probe bekannter Größe wurde gewogen und dann in lauwarmem Wasser eingeweicht. Die Probe wurde mit einer Pinzette aus dem Wasser entfernt und an einer Ecke unter Verwendung einer Federklemme aufgehängt. Nach 60 Sekunden wurde die Probe auf eine Waagschale übertragen. Die 60-Sekunden-Absorption wurde als (Gewicht nach 60 Sekunden Abtropfen-Trockengewicht)/Größe in Quadratmetern aufgezeichnet.

Gurley-Luftströmung

[0062] Dieser Wert war eine Messung der Zeit in Sekunden, die erforderlich sind, um 50 ccm Luft gemäß ASTM D-726 Method B durch einen Film zu schicken. Ein Wert von größer als 10.000 s/50 ccm wurde zugeordnet, wenn 100 Sekunden ab dem Start des Tests keine Luftströmung beobachtet wurde.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

[0063] Oberflächenfunktionelle Gruppen wurden unter Verwendung eines FTIR Modell MB-102, erhältlich von Bomem, Quebec, Canada, bestimmt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

[0064] Das Flächenaussehen einer behandelten Probe wurde über Rasterelektronenmikroskopie bei 50.000facher Vergrößerung mit einem von Hitachi, Japan, erhältlichen Rasterelektronenmikroskop Modell S-4500 analysiert.

Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

[0065] Das Vorliegen einer Plasmabehandlung innerhalb der Tiefe einer porösen Probe wurde durch Sekundärionenmassenspektroskopie unter Verwendung eines Quadrupol-SIMS, erhältlich von Physical Electronics, Minneapolis, Minnesota, USA, gemessen, um ein Tiefenprofil der Probe zu erhalten. Die Analyse erfolgte über einen 5 keV-Cs^+-Primärionenstrahl mit einem Strom von 450 nA, über einen Bereich von 800 × 800 µm gerastert. Die Apertur für das Sammeln des Ions war auf 10% eingestellt. Ladungskompensation wurde unter Verwendung einer über einen Bereich von 500 × 500 µm gerasterten 400 eV-Elektronenkanone erhalten.

Plasmareaktor

[0066] Ein kommerzieller kapazitiv gekoppelter Plasmareaktor mit parallelen Platten (kommerziell erhältlich als Modell 2480 von Plasma Therm in St. Petersburg, Florida, USA), der üblicherweise für reaktives Ionenätzen verwendet wird, wurde dafür eingesetzt, Plasmabehandlungen von porösen Proben durchzuführen. Der Reaktor hatte eine Kammer mit zylindrischer Form mit einem Innendurchmesser von 762 mm (30 Inch) und einer Höhe von 150 mm (6 Inch) und einer kreisförmigen bestromten Elektrode mit einem Durchmesser von 686 mm (27 Inch), die in der Kammer montiert war. Die bestromte Elektrode war an ein Anpassungsnetz und eine 3 kW-HF-Stromversorgung, die mit einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben wurde, angeschlossen. Die Kammer wurde mit einem von einer mechanischen Pumpe unterstützten Roots-Gebläse evakuiert. Sofern nicht anders angegeben, betrug der Basisdruck in der Kammer 0,67 Pa (5 mTorr). Prozeßgase wurden entweder über Massenstromcontroller oder ein Nadelventil in die Kammer eingespeist. Sofern nicht anders angeführt, erfolgten alle Plasmabehandlungen bei auf der bestromten Elektrode des Plasmareaktors angeordneter Probe.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele 1–2

[0067] Dieses Beispiel veranschaulicht den Effekt einer Wasserbenetzungsbehandlung auf einem porösen Film.

[0068] Ein poröser Gegenstand (mikroporöse Polyethylenmembran, hergestellt gemäß US-Patent Nr. 4,539,256 Versuch 8, außer daß der Film in einer Richtung um das sechsfache gedehnt wurde, mit einer Porengröße von etwa 0,09 Mikrometer) wurde in dem Plasmareaktor mit Plasma behandelt, das Silizium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielt.

[0069] Quadrate der Membran mit einer Größe von etwa 12,7 cm × 12,7 cm und einer Dicke von etwa 22 µm (0,9 Milli-Inch) wurden an der bestromten Elektrode von Reaktor Eins befestigt. Die Reaktorkammer wurde bis auf einen Basisdruck von unter 1,3 Pa (10 mTorr) herabgepumpt. Dann wurde Tetramethylsilan (TMS, erhältlich als Flüssigkeit von Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, USA) mit einer Strömungsrate von 25 Norm-Kubikzentimeter pro Minute (sccm) in die Kammer eingeleitet. Wenn sich die TMS-Strömung etabliert hatte, wurde Sauerstoff (O_2, erhältlich in Gaszylindern von Oxygen Service Company, Minneapolis, Minnesota, USA) mit einer Strömungsrate von 500 sccm in die Kammer zugemessen. Der Gesamtkammerdruck betrug 23,9 Pa (180 mTorr). Dann wurde ein Plasma mit einer Hochfrequenzleistung (HF) von 450 Watt gezündet. Um die bestromte Elektrode herum bildete sich eine Ionenhülle, die sich etwa 10–15 mm nach außen erstreckte und somit den porösen Gegenstand umgab. Die Plasmabehandlung wurde zwei Minuten lang fortgesetzt. Nach dem Löschen des Plasmas wurden die Gasströme gestoppt, der Kammerdruck wurde auf unter 10 mTorr heruntergefahren, wonach die Kammer zur Atmosphäre entlüftet wurde. Die Probe wurde gewendet, und die Behandlung wurde auf der anderen Seite wiederholt.

[0070] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde auf ähnliche Weise wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Membran außerhalb der Ionenhülle aufgehängt wurde. Die Membran wurde etwa 25 mm (1 Inch) über der bestromten Elektrode und außerhalb der Ionenhülle auf einem Kunststoffrahmen plaziert, der auf der bestromten Elektrode saß. Die auf diese Weise behandelte aufgehängte Membran erfuhr aufgrund der Hitze von dem Plasma, das auf jeder Seite der Membran existierte, eine katastrophale Beschädigung.

[0071] Ein Vergleichsbeispiel 2 wurde auf ähnliche Weise wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß der Reaktor anders war und die Behandlung außerhalb einer Ionenhülle stattfand. Der Reaktor war ein PS 0524 Plasma Coating Treatment System, erhalten von Himont Plasma Science, nun bekannt als 4th State, Belmont, Kalifornien, USA. Während der Plasmabehandlung betrug die Sauerstoffströmungsrate 210 sccm, die TMS-Strömungsrate betrug 18 sccm, der Kammerdruck betrug 35,3 Pa (265 mTorr) und die Leistung betrug 500 W. Die Membran wurde in der Mitte zwischen einer bestromten Elektrode und einer geerdeten Elektrode aufgefädelt, die mit einer Entfernung von etwa 86 mm (3 3/8 Inch) beabstandet waren. Somit war die Membran über 40 mm von jeder Elektrode entfernt und deutlich außerhalb irgendeiner Ionenhülle. Die Bahn bewegte sich mit einer Rate von 3 Metern/Minute (10 Fuß/Minute), was zu einer Behandlungszeit von 20 Sekunden führte.

[0072] Während der Nach-Sauerstoff-Plasmabehandlung von CE2 betrug die Sauerstoffströmungsrate 210 sccm, der Kammerdruck betrug 35 Pa (260 mTorr) und die Leistung betrug 500 W. Die Bahn bewegte sich mit einer Rate von 3 Metern/Minute (10 Fuß/Minute), was zu einer Behandlungszeit von 20 Sekunden führte.

[0073] Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele 1 und 2 wurden auf Tränkung mit Wasser getestet. Beispiel 1 wies gute Wasserbenetzbarkeitscharakteristiken von Wasser auf, das durch die Membran hindurchdrang. Es wies

auch keine sichtbare thermische Beschädigung von der Plasmabehandlung auf. Im Gegensatz dazu zeigten die Vergleichsbeispiele 1 und 2 keine Tränkung von Wasser durch die Membran.

Beispiel 2

[0074] Dieses Beispiel veranschaulicht den Effekt einer Wasserbenetzungsbehandlung auf eine zweite Art von porösem Gegenstand.

[0075] Beispiel 2 wurde wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß der poröse Gegenstand eine Polypropylen-Vliesbahn aus geblasener Mikrofaser mit einem Basisgewicht von 40 Gramm/Quadratmeter, einer Dicke von etwa 150 µm (6 Milli-Inch) und einem effektiven Porendurchmesser von etwa 3,3 Mikrometer war.

[0076] Beispiel 2 wies eine gute Wasserbenetzbarkeit ohne irgendeine beobachtete Wärmebeschädigung auf. Ein Wassertropfen drang ohne weiteres ganz durch den Gegenstand hindurch, ohne auf seiner Oberfläche irgendwelche Spuren von nichtabsorbiertem Wasser zu hinterlassen.

Beispiel 3

[0077] Dieses Beispiel veranschaulicht den Effekt einer dreistufigen Wasserbenetzungsbehandlung auf die in Beispiel 2 beschriebene Art von porösem Gegenstand.

[0078] Ein poröser Gegenstand (Polypropylen-Vliesmembran) wurde in dem Plasmareaktor mit drei Plasmen hintereinander behandelt: (1) O_2-Plasma, (2) TMS/O_2-Plasma und (3) O_2-Plasma. Die Membran wurde jedem der drei Plasmen ausgesetzt, während sie sich in einer Ionenhülle neben der bestromten Elektrode befand. Quadrate der Membran mit einer Größe von etwa 12,7 cm × 12,7 cm wurden an der bestromten Elektrode des Plasmareaktors befestigt. Die Reaktionskammer wurde bis auf einen Basisdruck von unter 1,3 Pa (10 mTorr) heruntergepumpt. Als nächstes wurde O_2-Gas mit einer Strömungsrate von 120 sccm in die Kammer zugemessen, bis ein Kammerdruck von 4,9 Pa (37 mTorr) erreicht war. Dann wurde das erste Plasma gezündet und 1 Minute lang bei einer Leistung von 500 Watt aufrechterhalten. Diese Plasmabehandlung sollte die Membran vorfüllen. Nach dem Vorfüllschritt wurde eine TMS/O_2-Mischung in die Kammer zugemessen, und zwar mit den Strömungsraten von TMS und Sauerstoff, die bei 24,3 sccm beziehungsweise 500 sccm aufrechterhalten wurden. Der Gesamtdruck in der Kammer betrug 20,0 Pa (150 mTorr). Das zweite Plasma wurde mit dieser Mischung 5 Minuten lang bei einer Leistung von 500 Watt aufrechterhalten. Darauf folgte eine Behandlung in einem dritten Plasma, das aus mit 170 sccm zugemessenem Sauerstoff ausgebildet wurde. Der Kammerdruck betrug 50 mTorr, und die Plasmaleistung wurde 2 Minuten lang bei 500 Watt aufrechterhalten. Die Probe wurde gewendet, und die dreistufige Behandlung wurde auf der anderen Seite wiederholt.

[0079] Die dreistufige Behandlung erzeugte eine Polypropylen-Vliesmembran mit exzellenter Tränkung mit Wasser. Ein Wassertropfen drang ohne weiteres ganz durch die Membran hindurch, ohne auf ihrer Oberfläche irgendwelche Spuren von nichtabsorbiertem Wasser zu hinterlassen. Durch die Behandlung entstand außerdem eine Beschichtung, die eine "wasserklare" Transparenz besaß.

Beispiele 4–5

[0080] Diese Beispiele veranschaulichen den Effekt einer dreistufigen Wasserbenetzungsbehandlung auf drei andere Arten porösen Films.

[0081] Die Beispiele 4–5 wurden wie Beispiel 3 hergestellt, außer daß die porösen Proben verschieden waren und die Prozeßbedingungen geändert wurden, wie in Tabelle 1 gezeigt. Die poröse Probe für Beispiel 4 war eine massive zylindrische hochdichte Polyethylenfritte mit einer Porengröße von 25 Mikrometern, einem Durchmesser von 3,1 mm (0,125 Inch) und einer Länge von 9,5 mm (0,375 Inch), erhältlich von Porex Corporation, Fairburn, Georgia, USA. Die poröse Probe für Beispiel 5 war ein Zelluloseschwamm mit einer Dicke von etwa 25 mm (3M Grade 21-Schwamm kommerzieller Qualität, erhältlich von 3M Company).

Tabelle 1

Bedingung	Beispiel 4	Beispiel 5
1. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	480	500
1. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	19,2 (144)	20,0 (150)
1. Plasma: Leistung, W	250	250
1. Plasma: Zeit, s.	60	80
2. Plasma: TMS-Strömungsrate, sccm	22	32
2. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500
2. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20,0 (150)	20,0 (150)
2. Plasma: Leistung, W	280	250
2. Plasma: Zeit, s.	60	60
3. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	480	500
3. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	18,9 (142)	20,2 (152)
3. Plasma: Leistung, W	280	250
3. Plasma: Zeit, s.	60	60

[0082] Beispiel 4 war völlig benetzbar, und es saugte Wasser vollständig auf. Um die Tiefe der Behandlung zu beurteilen, wurde eine Lösung aus Methylenblau in Wasser dazu verwendet, die in die Fritte gesogen wurde, und die Fritte wurde mit einem scharfen Messer geschnitten, um die Absorption als eine Funktion der Tiefe zu beurteilen. Die Lösung wurde überraschenderweise vollständig über die ganze Tiefe in die Poren gesogen ohne feststellbaren Gradienten bei der blauen Farbe. Dies zeigt die ausgezeichnete Behandlung, die in den Poren über die ganze Tiefe des Gegenstands erzielt wird. Im Gegensatz dazu wurde, wenn überhaupt, wenig blaue Farbe innerhalb der Poren einer unbehandelten Probe der in Beispiel 4 verwendeten Fritte beobachtet.

[0083] Der behandelte Schwamm von Beispiel 5 sog signifikant mehr Wasser auf als eine unbehandelte Probe der gleichen Schwammart. Dies zeigt wieder das Ausmaß der Behandlung in den Poren an.

Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 2

[0084] Dieses Beispiel veranschaulicht den Effekt einer Wasserbenetzungsbehandlung auf eine andere Art porösen Films.

[0085] Beispiel 6 wurde unter Verwendung der gleichen Art von Gegenstand wie Beispiel 1 und auf ähnliche Weise wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Zusammensetzung des Plasmas für jede von neun Proben variiert wurde und die Prozeßbedingungen verschieden waren. Jede Probe wurde mit einer HF-Leistung von 300 Watt und einem Gesamtkammerdruck von 20 Pa (150 mTorr) hergestellt. Probe A wurde mit der dreistufigen Plasmabehandlung von Beispiel 3 hergestellt, außer daß die Plasmaexpositionszeiten für jeden Schritt 10, 30 bzw. 10 Sekunden betrugen. Probe B wurde mit einem einstufigen 30 Sekunden-Plasma behandelt, das aus Silan-Gas (SiH_4), das als eine 2%ige Konzentration in Argon von Praxair Specialty Gases, Kingham, Arizona, USA, erhältlich ist, und Sauerstoff mit den in Tabelle 3 gezeigten Strömungsraten ausgebildet wurde. Probe C bis Probe I wurden mit einstufigen 30 Sekunden-Plasmen behandelt, die aus Gaszusammensetzungen mit

fortschreitend abnehmenden Verhältnissen von TMS zu O_2 ausgebildet wurden, wie in Tabelle 3 gezeigt.

[0086] Das Vergleichsbeispiel 2 war eine unbehandelte poröse Probe aus dem gleichen, in Beispiel 6 verwendeten Material.

[0087] Jede Probe wurde im Hinblick auf die Zusammensetzung der Oberflächenschicht gemessen, d.h. für die Beispiele 6A–6I die durch die Plasmabehandlung abgeschiedene Schicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Probe	Behandlung	TMS oder SiH_4 sccm	Chemische Oberflächenzusammensetzung				
			O_2 sccm	C %	O %	Si %	O/Si
6A	3-stufig*	*	*	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	keine	-	-	100***	-	-	-

* Die dreistufige Behandlung war mit Ausnahme der Expositionszeiten für die drei Stufen von 10, 30 bzw. 10 Sekunden die gleiche wie für Beispiel 3 verwendet.
** TMS wurde durch Silan-Gas SiH_4 ersetzt.
*** Es lag keine Behandlung vor, so daß nur der Kohlenstoff des unbehandelten Films detektiert wurde.

[0088] Die Wasserströmungstests, die an Probe 6A vorgenommen wurden, mit einem Sauerstoff-Silizium-Verhältnis von 1,96, zeigten eine gute Wasserströmung für in 4 Minuten durch die Membran strömende 100 ml Wasser. Probe 6I mit einem Sauerstoff-Silizium-Verhältnis von 0,61 zeigte keine Strömung durch die Membran. Diese Daten zeigen den hydrophoben Charakter der Behandlung an.

Beispiel 7

[0089] Dieses Beispiel veranschaulicht den Effekt von Expositionszeit und Leistungspegel.

[0090] Beispiel 7 wurde auf ähnliche Weise wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß die Probe verschieden war, die Prozeßbedingungen geändert wurden und eine Maske verwendet wurde. Die poröse Probe war eine mikroporöse Polyethylenmembran, die auf ähnliche Weise wie US-Patent Nr. 4,539,256, Beispiel 7, hergestellt war, außer daß der Film sechsmal in eine Richtung gedehnt war. Die mittlere Porengröße betrug etwa 0,09 Mikrometer. Die poröse Probe wurde einer Plasmabehandlung ausgesetzt, die der dreistufigen Behandlung von Beispiel 3 ähnlich ist, außer daß die Prozeßbedingungen und die Expositionszeiten verschieden waren. Die Prozeßbedingungen und Expositionszeiten sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Bedingung	7A	7B	7C
1. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500	500
1. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
1. Plasma: Leistung, W	300	300	100
1. Plasma: Zeit, s.	10	10	10
2. Plasma: TMS-Strömungsrate,Pa (mTorr)	21,2 (160)	21,2 (160)	21,2 (160)
2. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500	500
2. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
2. Plasma: Leistung, W	300	300	100
2. Plasma: Zeit, s.	10	30	30
3. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500	500
3. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)	20 (150)
3. Plasma: Leistung, W	300	300	100
3. Plasma: Zeit, s.	10	10	10

[0091] Vergleichsbeispiel 3, eine unbehandelte poröse Probe, aus dem gleichen für Beispiel 7 verwendeten Material hergestellt, und Probe 7B wurden mit Gurley-Luftströmung-, Kontaktwinkel-, Wasserströmungs-, Infrarot-(IR) und Rasterelektronenmikroskop-(REM)Techniken gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt oder nach der Tabelle beschrieben.

Tabelle 5

Beispiel	Gurley-Luftströmung g/50 ccm	Kontaktwinkel Grad	Wasserströmung Min/100 mL
CE3	61	110	Keine
7B	57	8	4

[0092] Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, bewirkte die Behandlung, daß der Kontaktwinkel destillierten Wassers abnahm und die Wasserströmung zunahm. Im Gegensatz dazu wurde Wasser noch nicht einmal in das Vergleichsbeispiel 3 aufgesaugt. Die Erfinder haben weiter festgestellt, daß die Plasmabehandlung innerhalb der Poren von Probe 7B selbst dann nicht entfernt wurde, wenn der Wasserströmungstest in dem gleichen Gebiet der Probe mehrmals wiederholt wurde.

[0093] **Fig.** 3 veranschaulicht die IR-Spektren von (a) der unbehandelten Probe CE3, (b) der Probe 7-B und (c) der Probe 7-B nach ihrem Waschen mit Wasser. Die IR-Spektren für (b) und (c) wiesen zusätzliche IR Bän-

der auf, die für (a) nicht detektiert wurden. Die Bänder waren Hinweise auf das Vorliegen von Si-OH und nichtoxidierte Silane.

[0094] **Fig.** 4 zeigt REM-Aufnahmen von (a) der unbehandelten porösen Probe CE3 und (b) der Probe 7B. Die abgeschiedene Beschichtung in **Fig.** 4(b) ist deutlich zu sehen. Fig. 5 veranschaulicht das durch SIMS-(Sekundärionenmassenspektrometrie)-Analyse für Probe 7-A erhaltene Tiefenprofil (10 Sekunden Expositionszeit des 2. Plasmas) bzw. Probe 7-B (30 Sekunden Expositionszeit des 2. Plasmas). Die Figur veranschaulicht das Tiefenprofil des Siliziumgehalts in den Poren durch Vergleichen der Siliziumkonzentration mit der Sputterzeit. Eine Sputterzeit von 500 Sekunden entspricht einer Dicke von etwa 0,24 Mikrometern. Weil die Membran etwa 0,9 Milli-Inch (22,5 Mikrometer) dick war, findet sich, wie zu sehen ist, das Silizium durch die ganze Tiefe der Membran in Probe 7-B (30 Sekunden TMS/O_2). Im Gegensatz dazu findet sich durch die ganze Tiefe von Probe 7-A hinweg kein Silizium (10 Sekunden TMS/O_2).

Beispiel 8

[0095] Dieses Beispiel veranschaulicht die Verwendung einer Maske zur Plasmabehandlung vorgewählter Gebiete einer porösen Probe.

[0096] Beispiel 8 wurde wie Beispiel 1 hergestellt, außer daß Masken verwendet werden und die Plasmabehandlung das dreistufige Verfahren ähnlich Beispiel 3 war, außer daß verschiedene Expositionszeiten verwendet wurden. Die poröse Probe war eine mikroporöse Polyethylenmembran, die auf ähnliche Weise wie US-Patent Nr. 4,539,256, Beispiel 8, hergestellt war, außer daß der Film sechsmal in einer Richtung gedehnt wurde. Probe A wurde mit einer Maske hergestellt, die eine Fläche von 76 × 102 mm (3 × 4 Inch) und 96 kreisförmige Löcher jeweils mit einem Durchmesser von etwa 7,5 mm aufwies. Die Maske wurde auf der porösen Probe plaziert, während sich die Probe auf der bestromten Elektrode befand. Die Plasmabedingungen sind in Tabelle 6 gezeigt. Wenn die Probe für eine weitere Plasmabehandlung gewendet wurde, wurde die Maske auf der Fläche der Probe gegenüber der Fläche der bestromten Elektrode neu positioniert.

[0097] Probe B wurde wie Probe A hergestellt, außer daß die Maske 384 Löcher mit Durchmessern von etwa 2 mm innerhalb der gleichen Fläche (76 × 102 mm) aufwies.

Tabelle 6

Bedingung	8A	8B
Durchmesser der Maskenlöcher	75 mm	2 mm
1. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500
1. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)
1. Plasma: Leistung, W	300	300
1. Plasma: Zeit, s.	10	10
2. Plasma: TMS-Strömungsrate,Pa (mTorr)	21,2 (160)	21,2 (160)
2. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500
2. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)
2. Plasma: Leistung, W	300	300
2. Plasma: Zeit, s.	30	30
3. Plasma: O_2-Strömungsrate sccm	500	500
3. Plasma: Druck, Pa(mTorr)	20 (150)	20 (150)
3. Plasma: Leistung, W	300	300
3. Plasma: Zeit, s.	10	10

[0098] Die Masken wurden von jeder Probe entfernt, und die Proben wurden im Hinblick auf Wasserbenetzbarkeit ausgewertet. Nur die mit Plasma behandelten Kreise waren hydrophil. Der Rest des Films wurde nicht von Wasser benetzt.

[0099] Die Proben wurden 30 Sekunden lang in Wasser gelegt, das einen wasserlöslichen Farbstoff enthielt. **Fig.** 6 ist ein Bild der behandelten porösen Proben (a) Probe 8A und (b) Probe 8B, mit dem Farbstoff gefärbt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Modifizieren der Hydrophilie eines porösen Gegenstands, wobei das Verfahren folgendes aufweist:
Bereitstellen einer Reaktionskammer mit einem kapazitiv gekoppelten System, das mindestens eine geerdete Elektrode und mindestens eine mit einer Hochfrequenz-(HF)-Quelle bestromte Elektrode aufweist;
Erzeugen eines Plasmas in der Kammer, wodurch bewirkt wird, daß um mindestens eine der Elektroden herum eine Ionenhülle entsteht;
Anordnen eines porösen Gegenstands in der Ionenhülle und
Gestatten, daß reaktive Spezies aus dem Plasma mit der Gegenstandsoberfläche und dem Poreninneren reagieren,
wodurch die Hydrophilie des Gegenstands derart geändert wird, daß die makroskopischen Benetzungseigenschaften des Gegenstands abgeändert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Poren des Gegenstands kleiner sind als die mittlere freie Weglänge irgendeiner Spezies in dem Plasma.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Behandlung des porösen Gegenstands kontinuierlich ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Plasma Silizium aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei sich der poröse Gegenstand innerhalb der Ionenhülle in der Nähe der bestromten Elektrode befindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der poröse Gegenstand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Schäumen, Vliesmaterialien, Gewebematerialien, Membranen, Fritten, Textilien, Stoffen und mikroporösen Gegenständen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine Schattenmaske verwendet wird, um einen Gegenstand mit einem strukturierten behandelten Bereich zu erzeugen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine Schattenmaske verwendet wird, um einen Gegenstand mit einem Hydrophiliegradienten zu erzeugen.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Partialdrücke der Spezies in dem Plasma so gesteuert werden, dass man die gewünschte elementare Zusammensetzung für den resultierenden Gegenstand erhält.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die bestromte Elektrode eine sich drehende Trommel ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, ferner aufweisend eine zweite bestromte Elektrode in Form einer sich drehenden Trommel.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Gegenstand zwei parallele Hauptflächen aufweist und auf einer Hauptfläche behandelt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Gegenstand auch auf seiner zweiten Hauptfläche behandelt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Behandlung folgendes aufweist: Anbringen von zwei oder mehr Spezies ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff, Silizium, Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Kombinationen davon, an der Gegenstandsfläche und dem Poreninneren durch kovalente Bindung

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei ein siliziumhaltiger Film abgeschieden wird und der Gegenstand mit einem Sauerstoffplasma nachbehandelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der siliziumhaltige Film diamantartiges Glas ist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

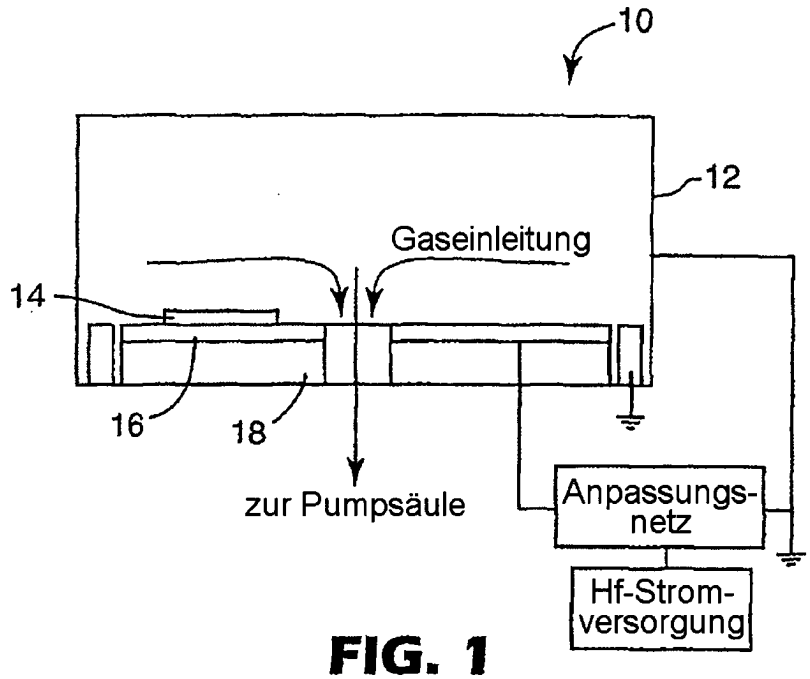


FIG. 1

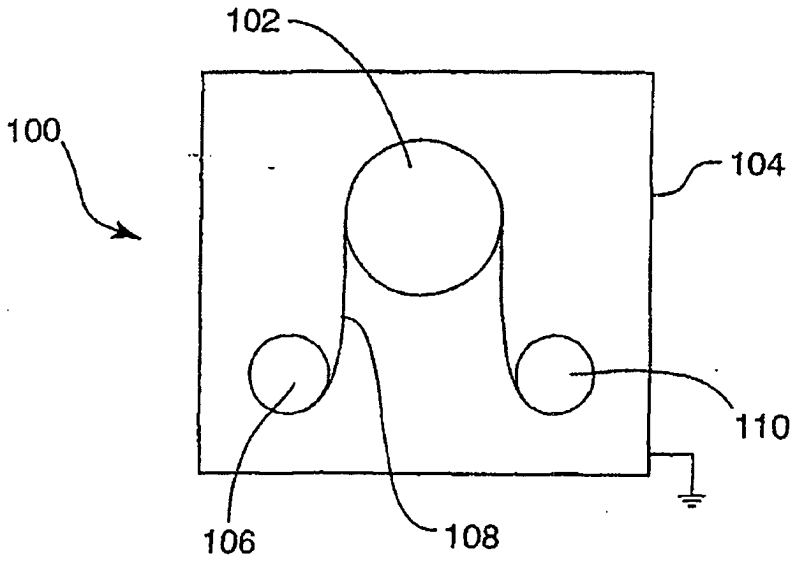


FIG. 2

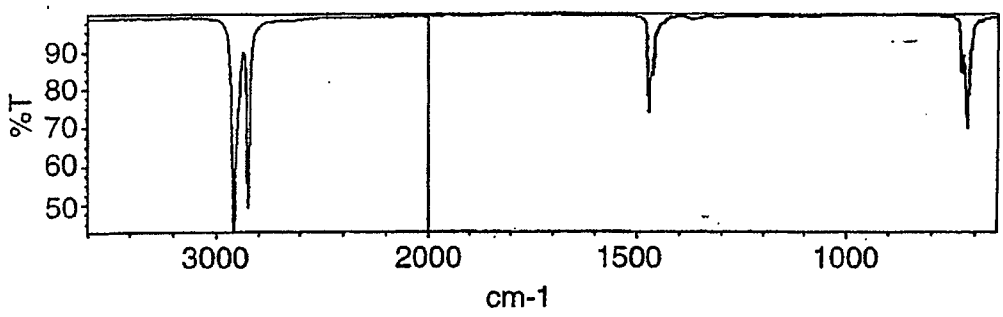


FIG. 3a

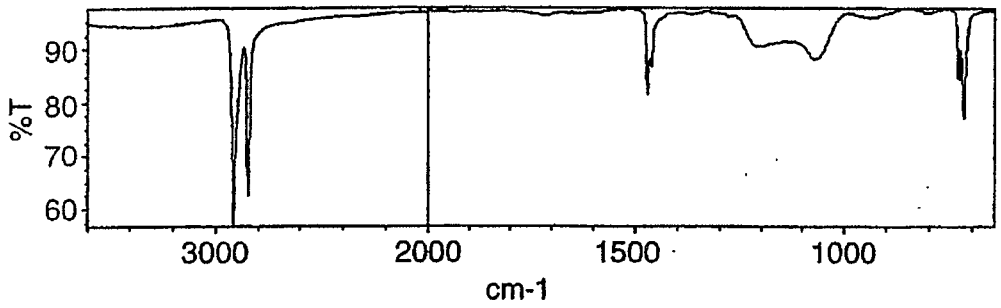


FIG. 3b

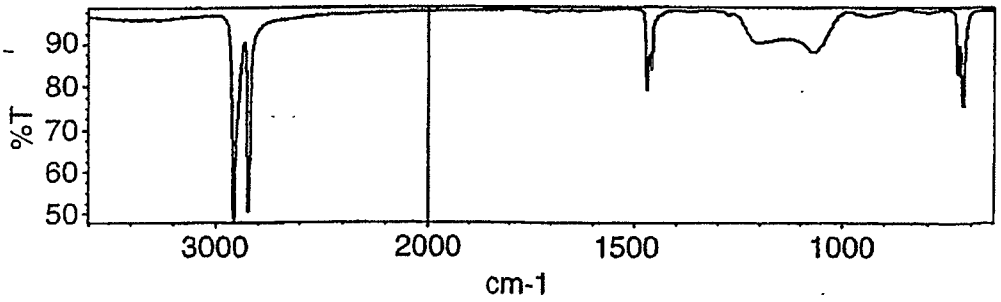


FIG. 3c

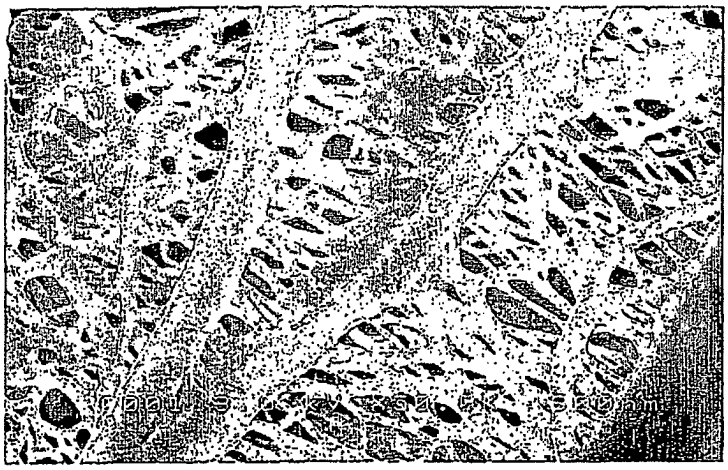


FIG. 4a

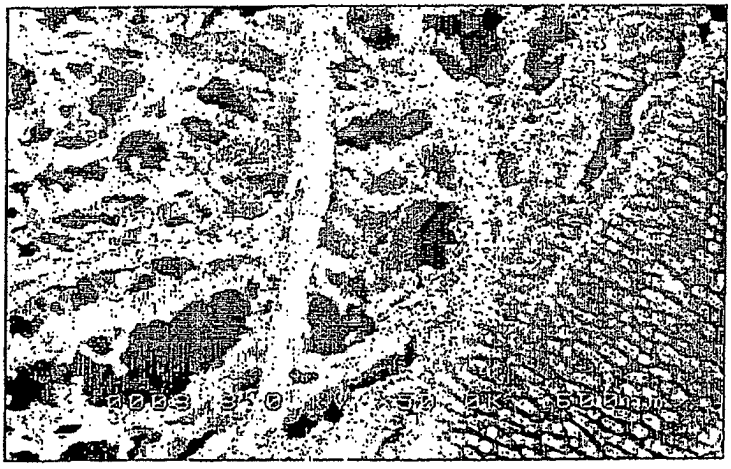


FIG. 4b

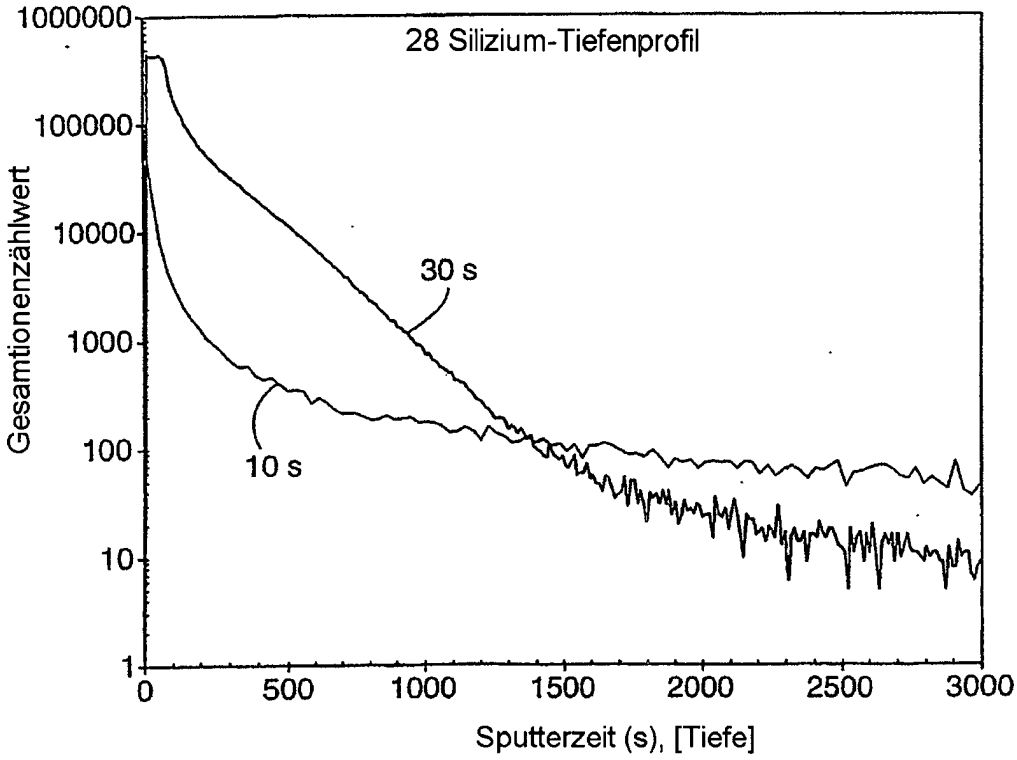

28 Silizium-Tiefenprofil
Gesamtionenzählwert
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
30 s
10 s
Sputterzeit (s), [Tiefe]

FIG. 5

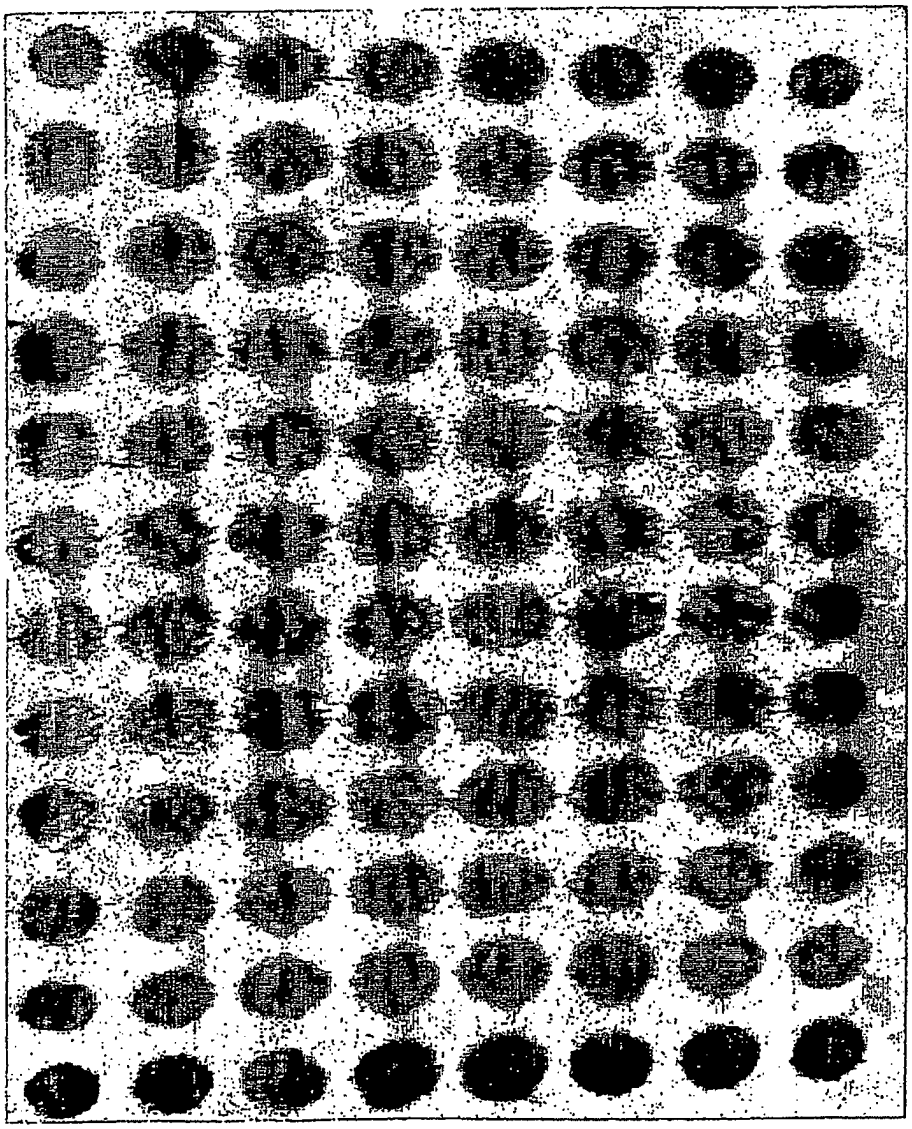


FIG. 6a

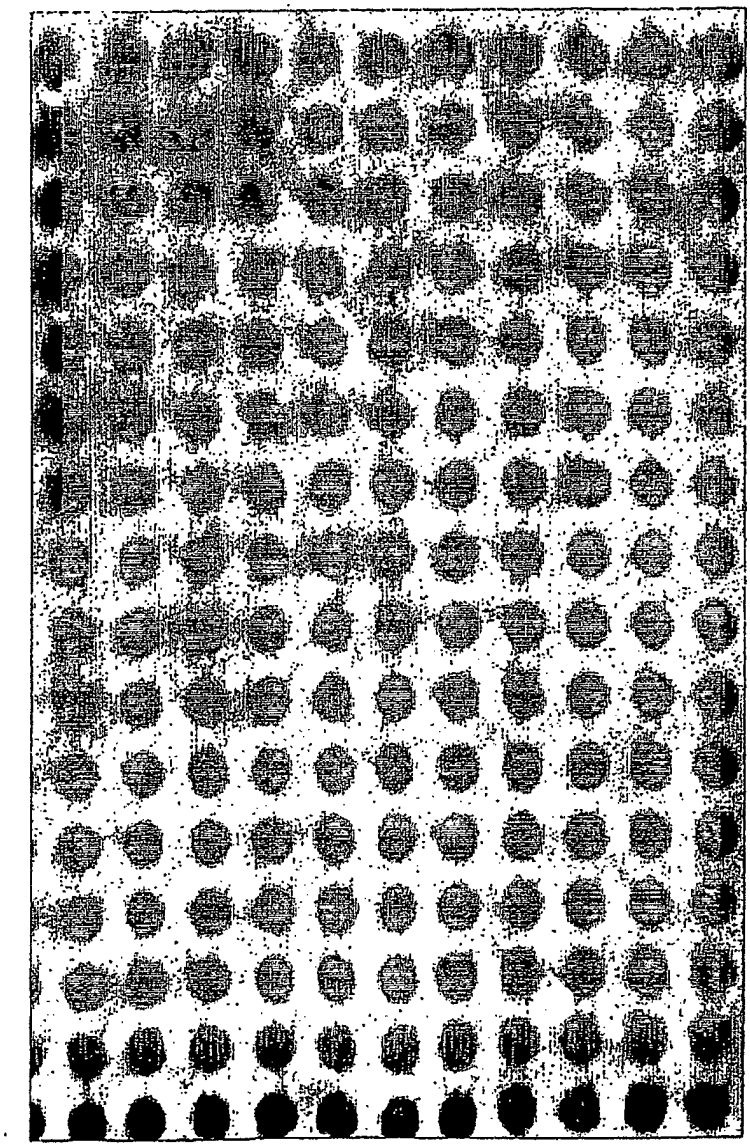


FIG. 6b