



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103460329 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201280017428. 6

(22) 申请日 2012. 02. 08

(30) 优先权数据

1102337. 1 2011. 02. 09 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 10. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2012/000130 2012. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02012/107723 EN 2012. 08. 16

(71) 申请人 创新阿尔斯特有限公司

地址 英国北爱尔兰

(72) 发明人 科马克·帕特里克·伯恩

布赖恩·约瑟夫·梅南

赖谢勒·安德烈亚·德萨

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 康建峰 杨华

(51) Int. Cl.

H01J 37/32 (2006. 01)

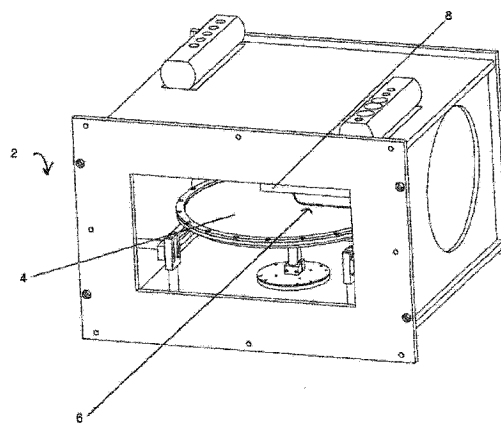
权利要求书4页 说明书16页 附图22页

(54) 发明名称

基于等离子体的表面增强方法

(57) 摘要

公开了一种使用等离子体修改衬底的方法。该方法包括：提供第一电极4和第二电极6；布置衬底，使得衬底的仅一部分在电极4、6之间；以及使衬底或者电极4、6中的至少一个电极绕轴旋转，以引起所述衬底的不同部分在旋转期间经过电极4、6之间。向电极4、6中的至少一个电极供应电压以在电极4、6之间产生与衬底的经过电极4、6之间的至少所述部分接触的等离子体放电。电极4、6和衬底被布置成使得该旋转引起衬底部分经过电极4、6之间的速度在远离旋转轴的径向方向上变化并且使得等离子体放电修改衬底的速率跨衬底而变化。



1. 一种使用等离子体修改衬底的方法,包括:

提供第一电极和第二电极;

布置所述衬底,使得所述衬底的仅一部分在所述第一电极和所述第二电极之间;

使所述衬底或者所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极绕轴旋转,以引起所述衬底的不同部分在所述旋转期间经过所述第一电极和所述第二电极之间;以及

向所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极供应电压,以在所述第一电极和所述第二电极之间产生与所述衬底的经过所述第一电极和所述第二电极之间的至少所述部分接触的等离子体放电;

其中,所述第一电极和所述第二电极以及所述衬底被布置成使得所述旋转引起所述衬底部分经过所述第一电极和所述第二电极之间的速度在远离所述旋转轴的径向方向上变化;并且其中,所述第一电极和所述第二电极被这样布置并且所述旋转这样发生:使得所述衬底的距所述旋转轴较远并且经过所述第一电极和所述第二电极之间的区域通过所述等离子体放电、以与所述衬底的距所述旋转轴较近并且经过所述第一电极和所述第二电极之间的区域相比较低的速率来被修改。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一电极和/或所述第二电极以与所述旋转轴垂直的方向延伸,使得在所述第一电极和所述第二电极之间生成的所述等离子体与所述衬底的以与所述旋转轴垂直的方向延伸的区域接触。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述第一电极和所述第二电极以及所述衬底被布置成使得所述衬底经过所述第一电极和所述第二电极之间的速度在远离所述旋转轴的径向方向上变化。

4. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述等离子体在大气压附近发生。

5. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述等离子体通过电介质阻挡放电工艺来生成。

6. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第一电极的至少一部分和所述第二电极的至少一部分彼此基本上平行,并由此限定这些基本上平行的部分之间的间隙;并且其中,所述衬底在所述旋转步骤期间经过所述间隙。

7. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述衬底被布置在绕所述轴旋转以引起所述衬底的所述旋转的台板上。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,可旋转的所述台板包括所述第一电极。

9. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第一电极和所述第二电极被布置在室或外壳之内;并且其中,所述第二电极相对于所述室保持静止并且所述第一电极相对于所述第二电极旋转。

10. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第二电极沿着所述第一电极并且在从所述旋转轴径向地向外的方向上延伸。

11. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第二电极是细长部件,比如线电极、管电极或棒电极。

12. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第一电极和/或所述第二电极用电绝缘体覆盖。

13. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,电势差或电流被施加于所述第一电极和

所述第二电极以在所述第一电极和所述第二电极之间生成所述等离子体；并且其中，所述电流或电势差的量值随时间变化。

14. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，电势差或电流被重复地施加于所述第一电极和所述第二电极以在所述第一电极和所述第二电极之间生成所述等离子体；并且其中，所述电流或电势差的施加频率随时间变化。

15. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，所述第一电极和所述第二电极之间的距离随时间动态地变化。

16. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，当所述等离子体正被生成时，一个或多个类型的气体被供应到所述第一电极和所述第二电极之间的区。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述一个或多个气体包括或承载当所述等离子体正被生成时修改所述衬底的至少一个类型的化学品。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法，其中，引起多个不同类型的气体以不同流率流到所述区中。

19. 根据权利要求 16、17 或 18 所述的方法，其中，气体分配器被提供用于以非均匀方式向所述第一电极和所述第二电极之间的所述区供应所述一个或多个气体。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中，所述一个或多个气体在所述第一电极和所述第二电极之间的多个地点处供应。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中，所述气体分配器包括具有多个孔的细长导管，所述多个孔沿着所述细长导管的长度布置并且被定位成使得所述一个或多个气体通过所述多个孔退出所述导管并被递送到所述第一电极和所述第二电极之间的所述区。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中，所述第二电极包括所述气体分配器；并且其中，所述第二电极是具有所述多个孔的细长管。

23. 根据权利要求 16 至 22 中的任一项所述的方法，其中，所述一个或多个气体流到所述第一电极和所述第二电极之间的所述区中的流率跨所述衬底而变化；或者，通过所述气体分配器中的不同孔，所述流率是不同的。

24. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，所述第一电极和所述第二电极以及所述衬底位于室中，并且所述衬底由能够通过磁场旋转的一个或多个部件可旋转地支撑；并且其中，磁场经过所述室的一个或多个壁以驱动所述一个或多个支撑部件的旋转并因此使所述衬底旋转。

25. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，所述等离子体处理优选地在所述衬底的不同区域中以不同的量来变更所述衬底表面的表面化学性质、形貌或形态。

26. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，所述等离子体通过以下工艺中的一个或多个工艺来修改所述衬底：修改所述衬底表面以包括化学功能性；在所述表面上沉积单体或低聚体；在所述表面上嫁接单体或低聚体；在所述表面上聚合单体或低聚体；或者改变所述衬底的表面粗糙度。

27. 根据任一前述权利要求所述的方法，其中，所述第一电极和 / 或所述第二电极在经受了所述等离子体之后被补充。

28. 根据任一前述权利要求所述的方法，包括提供多个所述第一电极和 / 或多个所述第二电极，使得所述衬底的不同的单独的区同时经过所述第一电极和所述第二电极之间。

29. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中,所述第一电极或所述第二电极的表面上、或者覆盖所述第一电极或所述第二电极的电介质材料的表面上具有化学的或拓扑的图案。

30. 一种使用等离子体修改衬底的系统,包括:

第一电极和第二电极;

机构,所述机构用于支撑待处理的衬底;

装置,所述装置被配置成使所述衬底或者所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极绕轴旋转,使得在使用中所述衬底的不同部分在所述旋转期间经过所述第一电极和所述第二电极之间;以及

发电机,所述发电机被配置成向所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极供应电压,以在所述第一电极和所述第二电极之间产生与所述衬底的经过所述第一电极和所述第二电极之间的至少所述部分接触的等离子体放电。

31. 根据权利要求 30 所述的系统,其中,所述支撑机构包括在使用中其上安装有所述衬底的可旋转的台板;并且其中,在任何给定时间处,所述台板的仅一部分经过所述第一电极和所述第二电极之间。

32. 一种使用等离子体修改衬底的方法,包括:

提供第一电极和第二电极;

提供待在所述第一电极和所述第二电极之间处理的衬底;

向所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极供应电压,以在所述第一电极和所述第二电极之间产生与所述衬底的在所述第一电极和所述第二电极之间的至少一部分接触的等离子体放电;以及

当所述等离子体正被生成时,随时间动态地改变所述第一电极和所述第二电极之间的间距。

33. 一种使用等离子体修改衬底的方法,包括:

提供第一电极和第二电极;

提供待在所述第一电极和所述第二电极之间处理的衬底;

在所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极和所述衬底之间供应气体,其中,所述气体跨所述衬底的表面非均匀地供应;以及

向所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极供应电压,以在所述第一电极和所述第二电极之间产生与所述衬底的在所述第一电极和所述第二电极之间的至少一部分接触的等离子体放电。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中,所述气体通过多个孔向所述电极和所述衬底之间的区供应。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中,所述气体具有通过不同孔的不同流率。

36. 一种使用等离子体修改衬底的方法,包括:

提供第一电极和第二电极,其中,所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极具有导管以及从所述导管延伸到所述电极之外的一个或多个孔;

通过所述导管供应气体,使得所述气体通过所述孔从所述至少一个电极流出;

向所述第一电极和所述第二电极中的至少一个电极供应电压,以在所述第一电极和所

述第二电极之间产生等离子体放电；以及

将待处理的衬底布置成与所述等离子体接触，以修改所述衬底的表面。

37. 一种在衬底处理室或外壳中使衬底旋转的方法，包括：

提供容纳用于移动衬底的机构的室或外壳，其中，所述机构被配置成通过磁场的施加来提供移动；以及

供应磁场使之经过所述室或外壳的一个或多个壁，以移动所述机构并由此移动所述衬底。

38. 根据权利要求 37 所述的方法，其中，所述机构以可旋转方式支撑所述衬底，并且所述磁场使所述机构和所述衬底旋转。

39. 根据权利要求 1 至 29 或 32 至 38 中的任一项所述的方法，还包括真空成形经修改的所述衬底以提供三维表面形状的后续步骤。

40. 根据权利要求 1 至 29 或 32 至 39 中的任一项所述的方法，还包括在将所述衬底暴露于所述等离子体之前处理所述衬底，所述处理是以下技术中的一个或多个技术：压花、真空成形、光刻、注射成型、溅射、化学处理（例如使用硅烷衍生物）、激光烧蚀、浸涂、旋涂、沉积、喷涂、涂覆、离子束蚀刻、冲压、切割、安装、粘附、焊接、机械地固定或者容纳在衬底载体中。

41. 根据权利要求 1 至 29 或 32 至 40 中的任一项所述的方法，还包括在已将所述衬底暴露于所述等离子体之后处理所述衬底，所述处理是以下技术中的一个或多个技术：压花、真空成形、光刻、注射成型、溅射、化学处理（例如使用硅烷衍生物）、生物材料沉积、激光烧蚀、浸涂、旋涂、沉积、喷涂、涂覆、离子束蚀刻、冲压、切割、安装、粘附、焊接、机械地固定或者容纳在衬底载体中。

42. 根据权利要求 1 至 29 或 32 至 41 中的任一项所述的方法，其中，生物分子被沉积或固定在所述衬底上。

基于等离子体的表面增强方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用等离子体放电工艺来修改衬底的表面的工艺和系统。

背景技术

[0002] 众所周知,具有特定预定表面特性的衬底能够影响生物学的和相关的事件及其测试。例如,化学的和结构的特征及特性可以影响各种细胞、蛋白质和生物分子(包括与免疫系统相关的各种细胞、蛋白质和生物分子)的行为和反应。这样的事件的控制可以在例如医疗植入、肿瘤学、干细胞培养、深静脉血栓症、药物递送、生物标志鉴定等领域中是有用的。典型地,用在任何形式的诊断和治疗中的衬底具有将有利于与生物环境或测试平台相作用的形式的固有表面特性。为了优化衬底表面和相关的细胞或生物分子之间的相互作用,可以以某种方式处理衬底的表面。然而,在很多情况中这样的处理程序冗长且资源密集。

[0003] 本发明提供了一种用于处理衬底的改进的方法和系统,其在上述技术领域以及在其他技术领域比如纳米技术领域、例如在碳纳米材料、生物传感器,燃料电池、电池、纳米化学、光催化、太阳电池、纳米电子学以及用于药物递送的纳米颗粒中可能是有用的。

[0004] 本发明可以用来发展大范围的功能特性,包括所需的衬底表面处的物理特性、化学特性、电特性、电子特性、磁特性、机械特性、耐磨特性以及耐腐蚀特性。也可以使用本文中所描述的工艺来形成新材料的涂覆、分级沉积以及多组分沉积等。因此,本发明将是许多工业所关心的,例如汽车工业、航空工业、导弹工业、能源工业、电子工业、生物医学工业、纺织工业、石油工业、石化工业、化学工业、钢铁工业、水泥工业、机床工业以及建筑工业。

发明内容

[0005] 根据第一方面,本发明提供了一种如权利要求 1 所要求保护的修改衬底的方法。

[0006] 优选地通过向电极之一施加高电压来激励等离子体放电。术语“高电压”意指足以在电极之间生成等离子体放电的电压。将理解的是,可以通过向电极中的至少一个电极供应所述高电压来实现等离子体。优选地,等离子体放电工艺在大气压处或大气压附近发生。优选地,等离子体放电工艺是电介质阻挡放电(dielectric barrier discharge)工艺。

[0007] 各种参数可以随时间来变化以改变电极之间的等离子体条件。因此,该工艺可以用来提供给衬底上的不同区域以不同的表面修改或相同修改的不同程度的修改。因此该系统能够以相对靠近衬底且快速连续的方式施加固有地不同的化学和拓扑改变。例如,本文中所述的本发明将使得使用者能够创造具有变化的表面化学性质或形貌的衬底,使得使用者可以在相同时间在相同衬底上对多个条件进行测试。这降低了整体的测试要求,并且使得最优衬底特性能够更快地被识别。而且,可以使用这样的变化的衬底表面,以便引起在可以被施加于衬底的细胞、蛋白质及其他生物分子的反应上的变化。

[0008] 优选地,气体存在于电极之间,使得当高电压被施加时通过电极之间的气体来提供放电以产生等离子体。电极和待处理的衬底被布置成使得当衬底或者电极之一旋转时衬底的仅一部分经过电极之间,并且使得在任何给定时间处衬底的仅一部分被暴露于等离子

体并被等离子体处理。

[0009] 优选地,第一电极和/或第二电极在与所述旋转轴垂直的方向上延伸,使得在电极之间所生成的等离子体与所述衬底的在与旋转轴垂直的方向上延伸的区域接触。

[0010] 第一电极中的至少一部分和第二电极中的至少一部分优选地彼此基本上平行并且限定该基本上平行的部分之间的间隙。当衬底(或电极中的一个或全部两者)绕旋转轴旋转时,衬底的一部分经过该间隙。将理解的是,在电极的这些平行部分之间生成等离子体并且该等离子体对衬底的在该间隙中的表面进行处理。衬底优选地是基本平坦的,并且衬底的平面优选地与衬底在其之间旋转的电极的部分基本上平行。

[0011] 优选地,衬底被布置在绕所述轴旋转(相对于所述第二电极)的台板上,以引起所述衬底的旋转。台板优选地包括其上安装有待处理的衬底的可旋转盘。台板优选地是圆形的并且以旋转轴为中心。可替代地,或另外地,待处理的衬底可以是圆形的。

[0012] 可旋转台板优选地包括第一电极。因此,等离子体优选地在衬底(其安装在第一电极上)和第二电极之间生成。第一电极可以是以台板的旋转轴为中心的圆形电极,因而也以衬底的旋转轴为中心。在一个配置中,第一电极可以用电绝缘体覆盖。电绝缘体可以至少覆盖第一电极的在其上放置衬底的表面。优选地,第一电极完全地包在电绝缘体中。如果第一电极不能制作为电绝缘的,则调整第二电极以创造产生等离子体放电的条件。例如,可以向第二电极(而不是向第一电极)供应高电压以便产生等离子体放电。

[0013] 第一电极和第二电极优选地被布置在室或其他形式的外壳之内并且第二电极相对于室保持静止。在次优选的实施例中,第二电极在径向地朝向并远离旋转轴的方向上可以是可移动的。

[0014] 优选地,第二电极沿着第一电极(和衬底的在电极之间的部分)并且在从所述旋转轴径向地向外的方向上延伸。因此,第二电极优选地是细长部件,比如,例如线电极、管电极或棒电极。第二电极优选地从相邻于旋转轴处向外径向地延伸。第二电极优选地径向地向外延伸到第一电极的外边缘。当第一电极是在旋转台板中的圆形电极时,第二电极优选地从旋转轴延伸到第一电极的外边缘。次优选地,第二电极可以在非径向方向上和/或从离开旋转轴的非中心位置来布置。等离子体在第一电极和第二电极的相对的部分之间生成以处理衬底的在电极之间的部分。

[0015] 优选地,与第一电极一起生成等离子体的第二电极的至少所述部分是直电极。次优选地,第二电极的至少该部分可以以其他方式卷曲或弯曲。

[0016] 当第一和第二电极优选地从衬底的旋转轴径向地向外延伸时,衬底经过电极之间的放电区的速度在远离旋转轴的径向方向上变化。当距旋转轴较远时,衬底具有相对于当衬底距所述轴较近时的角速度较高的角速度。因此,衬底距所述轴越远,待处理的衬底经过电极之间的放电区就越快。因此,由等离子体递送到衬底的能量剂量可以随着距旋转轴增大的距离而减小。该效应可以用来以不同的量处理衬底的不同区域,例如通过与衬底的外部区域相比较大量地处理所述衬底的内部区域。

[0017] 第二电极可以是细长部件,该细长部件包括导管和沿着导管的长度的孔。气体可以被递送从而通过导管,并且所述孔的布置可以被定位成使得气体退出电极并且在这些各个点处被递送到第一和第二电极之间的间隙。该气体可以用来在向电极施加高电压时生成等离子体和/或在生成等离子体时修改衬底的表面。可替代地,或者另外地,气体可以用来

吹洗电极之间的间隙中的其他气体。下面将更详细地讨论在电极之间的气体的使用。

[0018] 次优选地,第二电极可以采用点电极的形式,比如线(例如球型尖端线)的尖端。在该布置中,等离子体在点电极和第一电极之间生成。然后点电极可以相对于旋转轴径向地来移动。该电极可以用来引起在衬底上的特定的、分立的区域中发生放电。

[0019] 优选地,第二电极竖直地布置在第一电极上方并且优选地使得衬底的旋转轴是竖直的。

[0020] 可以向电极施加高电压以在电极之间连续地生成等离子体。这可以将衬底的经过电极之间的整个表面暴露于等离子体。可替代地,可以以“脉冲”方式依次施加和停用高电压条件使得根据该高电压条件生成的等离子体只与旋转的衬底的一部分接触。施加于电极的高电压可以随时间变化以改变在等离子体放电中所产生的强度或功率,高电压可以随时间连续地变化或按照一个或多个阶跃变化来变化。

[0021] 可以将高电压重复地施加于电极以引起在时间上间隔开的多次放电。高电压的施加频率可以随时间变化。

[0022] 当等离子体正被生成时,第一电极和第二电极之间的距离可以随时间变化。可以连续地施加高电压以生成等离子体或者可以重复地脉冲式产生高电压以重复地生成等离子体。因此,在等离子体正连续地生成或在连续脉冲之间时可以改变电极之间的距离。通过以这样的方式改变电极之间的间隙,提供了动态的等离子体处理环境。在较小电极间距处放电丝可以分布在衬底上的较小区域内。在较大电极间距处,这些丝在可以产生不同的表面处理效果的较大区域上作用。另外地,或可替代地,如果重复地施加高电压,那么高电压可以以与施加于第一电极和第二电极的频率不同的频率来施加。

[0023] 衬底的待处理的部分可以被布置成经过第一电极和第三(增补的)电极之间并且可以在第一电极和第三电极之间施加高电压以在这些电极之间生成处理衬底的等离子体。供应到第一电极和第三电极的高电压相对于供应到第一电极和第二电极的高电压可以具有不同的量值。另外地,或可替代地,如果重复地施加高电压,那么高电压可以以与施加于第一电极和第二电极的频率不同的频率来施加。

[0024] 将理解的是,也可以提供第四电极或另外的电极。因此,衬底的待处理部分可以被布置成经过第一电极和第四(和可能地另外的)电极之间并且可以在第一电极和第四电极之间施加高电压以在这些电极之间生成处理衬底的等离子体。供应到第一电极和第四电极的高电压相对于供应到第一电极和第二电极的高电压具有不同的量值,和/或可以与供应到第一电极和第三电极的高电压不同。另外地,或可替代地,如果重复地施加高电压,那么高电压可以以与供应到第一电极和第二电极的频率不同的频率和/或以与供应到第一电极和第三电极的频率不同的频率来施加。

[0025] 以上电极中的任何一个或多个电极可以由钢、不锈钢、铝或任何合适的导体制造。上述电极中的任何一个或多个电极可以被电绝缘。优选地,第一电极用作接地电极。可替代地,偏置电压用来生成等离子体,例如可以将偏置电压施加于第一电极。

[0026] 如上所述,气体优选地存在于电极之间以当电势差施加在电极之间时生成等离子体。气体可以来自单一气体源或可以是来自不同气体源的不同种气体的混合物。例如,气体可以仅包括空气,气体可以是空气和来自另外气体源的一个或多个其他气体的混合物,

气体可以仅包括空气以外的气体,或者气体可以包括除空气外的不同气体的混合物。所述气体中的一个或多个气体可以包括蒸汽形式的至少一个类型的液体,并且该液体蒸汽可以由载体气体以前述递送配置中的任一配置运载到衬底表面。

[0027] 气体或液体蒸汽优选地包括当等离子体生成时对衬底进行处理的化学品。例如,气体或液体蒸汽可以包括用于以在衬底暴露于等离子体时包括化学功能性的方式来修改衬底表面的功能化学品(例如丙烯胺)。气体或液体蒸汽可以包括当衬底暴露于等离子体时适合在衬底上沉积和/或嫁接和/或聚合的单体或低聚体(例如聚乙二醇)。在后文中,气体或气体混合物的参考包括可能通过包括液体蒸汽所提供的气体。

[0028] 等离子体生成的区中的气压优选地在大气压处或大气压附近,尽管针对本发明中的使用也考虑其他压力处的气体。

[0029] 优选地,气体被递送到电极之间的间隙中。本方法优选地提供了对一个或多个气体流到电极之间的空间中的流率进行控制的方式。优选地,使来自不同气体源的多个不同气体以不同流率流到该空间中,使得优选地具有不同浓度的所述不同气体的气体混合物存在于电极之间。可以控制流率以在电极之间提供气体混合物中的每种不同气体的期望百分比浓度。这可以与使用上述特定形式的递送来协同完成。

[0030] 可以提供以不同流率工作的多个气流控制器用于将气体递送到电极之间的空间中。可以将不同类型气体的气体源连接到每个所述流控制器,每个气体源优选地通过合适的阀连接到一个所述流控制器。然后可以选择性地打开和关闭阀使得可以选择性地将单一类型气体供应到电极之间的间隙。可替代地,然后可以选择性地打开和关闭阀使得可以将两个或更多个不同气体的组合递送到电极之间的空间中。

[0031] 可以将一个或多个不同类型的气体中的每一个供应到以不同流率工作的所述多个所述流控制器。因此,可以选择性地打开或关闭阀来选择将任意给定类型的气体供应到电极之间的间隙的所述流控制器。因此可以控制每个类型的气体的流率。

[0032] 可以使用控制单元手动地控制或经由计算机接口借助于软件自动地控制阀。在一个实施例中,提供四个流控制器用于以不同速率递送气体。将四种不同类型气体的气体源连接到所述四个流控制器中的每一个。电磁阀被布置在四个源气体线路中的每个线路和所述四个流控制器中的每一个之间,使得四个阀对所述各个四个流控制器中的每一个的输入进行控制。可以选择性地打开或关闭每个阀以使得不同源气体中的任何一种源气体能够以预定的流率递送。这提供了后来组合所述流并且跨非常大的浓度范围产生气体混合物的功能性。可替代地,可以经由多个单独的通道将不同的流递送到电极区。需要时可以按比例增加流控制器、源气体以及相关的阀的数目。

[0033] 优选地,提供气体分配器用于向电极之间的空间供应气体。当不同气体被引入电极之间的空间中时,它们可以经由不同的流动路径被引入。可以提供被配置成提供并控制不同气体流到彼此靠近的电极之间的间隙中。可替代地,可以将多个不同气流连接到将作为混合物的气体提供到电极之间的空间中的公共输入线路。

[0034] 可以将单一气体或气体的混合物均匀地提供到电极之间的生成等离子体的空间中。这可以实现,例如通过使用具有用来将气体或气体的混合物均匀地供应到电极之间的空间中的缝隙或喷嘴的气体分配器。

[0035] 通过改变电极之间的一个或多个气体的气流,可以改变等离子体条件,或者可以

以其它方式改变一个或多个气体的浓度,从而可以改变导致修改的衬底处理。因此,可以将气体或气体的混合物非均匀地供应到电极之间的生成等离子体的空间中。例如,可以在电极之间的多个地点处供应气体或气体的混合物。这可以通过通过多个孔供应该一个或多个气体来实现。该孔可以是相同大小或不同大小。

[0036] 另外地,或可替代地,气体或气体的混物流到电极之间的空间中的流率可以跨待处理的衬底而变化。因此,可以在电极之间的一个区中提供较高的流率并且在电极之间的另一个区中提供较低的流率。跨待处理的衬底的流率的变化可以是连续的或渐进的,或者其可以包括流率的一个或多个阶跃变化。可以以使得在待处理的衬底上提供限定的局部改变的方式选择气流的变化。该一个或多个气体可以经由多个孔被供应到电极之间的空间,该多个孔具有不同大小以提供通过它们的不同流率,其中对相关联的等离子体条件以及由此的修改有伴随的影响。

[0037] 另外,或者作为对跨衬底而空间地改变该一个或多个气体的流率的替代,可以随时间改变气体或气体混合物的流率。另外地,或可替代地,可以在等离子体处理期间或在连续的等离子体处理之间改变气流的方向以提供等离子体条件的变化。

[0038] 优选地,在等离子体处理之前将气体供应到电极之间的区以便吹洗该区中的其他气体。该吹洗气体可以与在通过向电极施加电势差而生成的等离子体时出现的一个或多个气体相同或不同。吹洗气体可以被供应以覆盖整个待处理的衬底或者以首先占据电极之间的区。电极和衬底优选地容纳在室或其他外壳中并且吹洗气体可以用来在等离子体处理之前吹洗整个室中的其他气体。可替代地,吹洗气体可以被控制以覆盖待处理的衬底以便在衬底和其他气体之间提供阻挡。在该配置中,可以取消在样品处理前吹洗整个室的需求。

[0039] 如上已述,第二电极可以直接提供气体分配,其中第二电极具有出口、孔或缝隙以使得一个或多个气体能够从该电极穿出。可替代地,气体分配器可以作为单独部件提供电极。该单独部件可以被开缝或开孔或者具有出口以允许如上所述的气流。也预料到,第二电极和一个或多个单独部件两者可以用作组合的气体分配器。例如,气体分配器中的一个气体分配器可以供应在吹洗中使用的气体并且另一个气体分配器可以用来供应用于在等离子体处理工艺期间修改衬底的气体。

[0040] 可以基于反馈机构控制施加于电极的高电压和/或流动到电极之间的间隙的气体两者。这些反馈机构可以检测电极之间的放电的电特征,检测电极之间的放电的光谱特性,或可以分析存在于电极之间的气体(例如在等离子体处理之前、期间或之后)。

[0041] 如上所述,电极和衬底优选地被布置在室或外壳之中。衬底优选地由可以通过磁场移动的一个或多个部件可旋转地支撑。磁驱动单元可以被提供用于生成使支撑部件旋转从而使衬底绕轴旋转的磁场。磁驱动单元优选地被布置在室之外并且磁场经过室壁并且驱动支撑部件的旋转并因此驱动衬底的旋转。优选地,支撑部件是上述可旋转台板。可替代地,第二电极可以绕所述轴旋转并且磁驱动可以移动第二电极。

[0042] 如上所述,包括第一电极的旋转台板优选地用于使衬底旋转。对系统进行设计使得台板接纳用于支撑待处理的衬底的托盘。托盘优选地呈使得衬底可以被夹紧或另外地牢固地固定到托盘的形式。该托盘提供了衬底的快速交换并保护衬底免于与下面的可能被电绝缘体覆盖的台板发生不利的相互作用。这也使在加料室和等离子体处理室或外壳之间的可能的自动衬底角换更容易。对于每次连续运行使用可清洁的托盘或基本材料可置换的托

盘还消除了通过先前衬底处理运行产生的残留物的影响。托盘的性质还能够使衬底容易地通过诸如热压花或真空成形的工艺)来预处理或后处理。托盘的框架也可以在需要液体覆盖衬底的后续工艺中用作容器侧壁。

[0043] 出于借助嫁接或聚合来向表面添加另外的化学种的目的,本发明的等离子体处理可以用来直接地或通过结合化学化合物使用该等离子体处理来变更衬底的表面化学性质、形貌或形态。例如,处理可以改变衬底表面的最上部区的化学组成或粗糙度,或者可以提供放置在待束缚于其的表面上的化学化合物。根据一个示例,聚苯乙烯衬底被在空气存在的情况下所生成的等离子体处理并且衬底示出从 1.19nm 到 2.10nm 的表面粗糙度 Ra 改变。如上已述,可以在该工艺中使用各种方法、通过改变程度来改变跨衬底表面的化学性质、形貌或形态。以下步骤中的任何一个、或两个或更多的组合可以用来改变跨衬底的处理的程度:在空间上或在时间上改变电极之间的气流;在空间上或在时间上改变电极之间的间距;改变在电极之间的衬底的旋转速度;改变施加于电极的电流和/或电势差;以及改变在其处向电极施加电流和/或电势差的频率。

[0044] 衬底可以在衬底上的特定位置装载有生物分子或非生物分子,该衬底在经受等离子体处理时诱发嫁接或聚合,或另外地增强衬底的表面化学性质、形貌或形态。

[0045] 优选地,等离子体处理可以通过在电极之间提供气体并且向能够给衬底提供烧蚀处理的电极施加电势差来增大衬底表面的粗糙度。

[0046] 优选地,可以通过在电极之间提供气体并且向电极施加电势差来将化学功能性嫁接到衬底,使得等离子体影响化学功能性向衬底的嫁接。在将化学功能性嫁接到衬底之前可以提供液体或凝胶来涂覆衬底的具有化学化合物的表面。

[0047] 另外地,或可替代地,衬底可以放置在具有待转移到衬底的元素和或化学功能性的保持物上(例如膜),并且其中衬底和衬底保持物两者都经受等离子体以在该工艺中将化学成分中的一些或全部化学基团转移到衬底表面。

[0048] 等离子体处理可以在衬底表面上均相地或非均相地沉积单体和/或低聚体。另外地,或可替代地,等离子体处理可以在衬底表面上均相地或非均相地聚合单体和/或低聚体。

[0049] 优选地,衬底可以用等离子体处理并且然后相对于旋转轴移动,使得衬底绕衬底上的不同点旋转。然后等离子体可以第二次处理衬底的同一部分。该方法可以用来产生具有不同处理水平的带。

[0050] 将理解的是,可以对同一衬底进行以上等离子体处理类型中的任何两个或更多个等离子体处理。处理可以作为连续的工艺进行或者可以同时发生。当工艺同时发生时,选择电极之间的气体或气体混合物以使得多个工艺能够以共同方式发生。

[0051] 将理解的是,本发明可以用来将衬底的化学性质、形貌或形态变更到特定范围的衬底表面下方深度。例如,衬底可以被修改直到至少 5 纳米、至少 10 纳米、至少 20 纳米、至少 40 纳米、至少 60 纳米或至少 120 纳米的深度。衬底被改变到的深度在衬底的不同区中可以是不同的。

[0052] 以下步骤中的任何一个、或两个或更多的组合可以被改变以便跨衬底而改变处理深度:在空间上或在时间上改变电极之间的气流;在空间上或在时间上改变电极之间的间距;改变电极之间的衬底的旋转速度;改变施加于电极的电流和/或电势差;以及改变在

其处向电极施加电流和 / 或电势差的频率。

[0053] 优选地,衬底可以已在用等离子体处理之前被预处理。预处理可以借助于在表面科学与工程领域中众所周知的工艺。例如,衬底可以通过例如以下工艺但不限于此的工艺来进行预处理:压花、真空成形、光刻、注射成型、溅射、化学处理(例如使用硅烷衍生物)、激光烧蚀、浸涂、旋涂、离子束蚀刻、冲压、切割、安装、粘附、焊接、机械地固定或者容纳在衬底载体中。

[0054] 优选地,在等离子体处理之后,所产生的衬底还可以借助于在表面科学与工程领域中众所周知的工艺来进行处理。例如,衬底可以通过例如以下工艺但不限于此的工艺来进行处理:压花、真空成形、光刻、注射成型、溅射、化学处理(例如使用硅烷衍生物)、激光烧蚀、浸涂、旋涂、离子束蚀刻、冲压、切割、安装、粘附、焊接、机械地固定或者容纳在衬底载体中。

[0055] 本发明也提供了用来执行以上方法的系统。因此,本发明还提供了一种如权利要求 30 所要求保护的系统。

[0056] 系统可以包括上述方法的特征中的任一特征或特征的组合。例如,支撑机构可以包括在使用中其上安装有衬底的可旋转的台板,并且其中,在任何给定时间处,台板只有一部分经过电极之间。

[0057] 如上所述,本发明人已认识到,在处理中动态地改变第一电极和第二电极之间的间距在控制等离子体条件方面可以是有用的。该构思本身被认为是创造。因此,从第二方面,本发明还提供了一种如权利要求 32 所要求保护的修改衬底的方法。

[0058] 相对于本发明的第一方面上述特征中的任一特征或特征的组合可以是本发明的第二方面的优选特征。本发明也提供了一种用于执行根据本发明的第二方面的方法的系统。

[0059] 如上所述,本发明人已认识到,在电极之间提供非均匀气流在控制等离子体条件方面可以是有用的。该构思本身被认为是创造。因此,从第三方面,本发明还提供了一种如权利要求 33 所要求保护的修改衬底的方法。

[0060] 相对于本发明的第一方面上述特征中的任一特征或特征的组合可以是本发明的第三方面的优选特征。例如,可以将气体通过多个孔供应到电极和衬底之间的区,并且气体可以具有通过不同孔的不同流率。本发明也提供了一种用于执行根据本发明的第三方面的方法的系统。

[0061] 如上所述,本发明人已认识到,将气体从靠近电极的导管供应到电极之间的区可以是有用的。该构思本身被认为是创造。因此,从第四方面,本发明还提供了一种如权利要求 36 所要求保护的修改衬底的方法。

[0062] 相对于本发明的第一方面上述特征中的任一特征或特征的组合可以是本发明的第四方面的优选特征。本发明也提供了一种用于执行根据本发明的第四方面的方法的系统。

[0063] 如上所述,本发明人已认识到,使用磁驱动来使衬底旋转可以是有用的。该构思本身被认为是创造。因此,从第五方面,本发明还提供了一种如权利要求 37 所要求保护的修改衬底的方法。

[0064] 相对于本发明的第一方面上述特征中的任一特征或特征的组合可以是本发明的

第四方面的优选特征。例如,机构可以以可旋转方式支撑衬底,并且磁场使机构和衬底旋转。本发明还提供了一种用于执行根据本发明的第五方面的方法的系统。

附图说明

- [0065] 现在将仅通过示例并且参照附图来描述本发明的各种实施例,其中:
- [0066] 图 1 示出根据优选实施例的设备的示意图;
- [0067] 图 2 示出大气压等离子体反应室的实施例;
- [0068] 图 3 示出气源控制的实施例;
- [0069] 图 4 示出在存在空气的情况下通过等离子体工艺处理的聚丙烯衬底的数据;
- [0070] 图 5A 和图 5B 示出当使用氮进行等离子体处理时,作为沿着衬底表面上的条带的距离的函数的在经修改的衬底表面上产生的氧和氮的浓度;并且图 5C 示出表示条件的连续性的作为在空气中的等离子体处理的区域内沿着等半径的弧的位置的函数的在经修改的衬底上的氧和碳的浓度;
- [0071] 图 6 示出使用氮气的等离子体处理的堆叠式 X 射线光电子光谱数据;
- [0072] 图 7 示出气体分配器和电极布置的实施例的示例;
- [0073] 图 8 示出当使用氮和氨的混合物进行等离子体处理时,作为衬底表面上的位置的函数的在衬底表面上的氧和氮的浓度;
- [0074] 图 9 示出当通过与用来生成图 5A 和图 5B 中的数据的气流分配不同的气流分配来进行等离子体处理时,作为衬底表面上的位置的函数的在衬底表面上的氧和氮的浓度;
- [0075] 图 10 示出用于供应电极之间的气体的气体分配器的实施例;
- [0076] 图 11 示出电极之间的间距和施加于电极的功率可以随着衬底的旋转如何变化的示例;
- [0077] 图 12 示出根据等离子体能量密度画出的在衬底表面上的碳、氧以及氮的浓度;
- [0078] 图 13 示出相对于衬底上的位置画出的在经修改的衬底上的氧氮比;
- [0079] 图 14 示出气体分配器布置的实施例;
- [0080] 图 15 示出在衬底半径内的各个气流;
- [0081] 图 16 示出在电极之间的等离子体能量密度和气体的曳引分量在衬底的半径内如何变化;
- [0082] 图 17 和图 18 示出针对在氮和氨环境中处理的聚丙烯(PP)衬底的堆叠式氮和氧 X 射线光电子光谱(XPS)图像的示例。
- [0083] 图 19 示出在用局域化气流控制进行处理之后通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)在沿着 PP 衬底(PP027)上的表面修改梯度的各个位置处检测的原子团 12、13、16 以及 17 的密度;
- [0084] 图 20 示出表示了由于在处理期间对气流定位的控制氮和氮:氧比率在条带的中央区中增大的堆叠式 XPS 图像的示例;
- [0085] 图 21 示出在旋转过程中围绕旋转轴布置的多个电极的实施例的示例的示意图;
- [0086] 图 22 示出在旋转过程中在电介质或电极材料表面上的表面图案的实施例的示例的示意图;
- [0087] 图 23 示出在旋转过程中电极间隙的可变高度调节的实施例的示例的示意图;

[0088] 图 24 (a) 示出剩余气体分析的示例, 并且图 24 (b) 示出向电极的化学品递送的实施例的示例性流程图;

[0089] 图 25 示出在旋转过程中具有用于气流的孔的细长电极的实施例的示例的示意图;

[0090] 图 26 示出针对用氮氧混合物中的被运载到电极的六甲基二硅氧烷来处理的 PP 衬底等离子体的堆叠式 XPS 数据的示例;

[0091] 图 27 示出对在旋转工艺中处理的衬底进行真空成形以产生三维表面特征的实施例的示例的示意图;

[0092] 图 28 示出对在旋转工艺中处理的衬底的预处理技术的实施例的示例的示意图;

[0093] 图 29 示出对在旋转工艺中处理的衬底的后处理技术的实施例的示例的示意图; 以及

[0094] 图 30 示出细胞表面对于使用等离子体工艺产生的衬底上的各种表面条件的响应的示例。

具体实施方式

[0095] 图 1 示出根据本发明的可能的实施例的设备的示意图。

[0096] 图 2 示出大气压等离子体反应室 2 的实施例。该室容纳用作接地电极的可旋转的台板(4) 以及被布置在台板上方一定距离处的线电极(6)。线电极与旋转台板的半径一致地来定位。提供气体分配器(8) 来向两个电极(4、6) 之间的空间供应气体以在生成等离子体中使用。在使用中, 将衬底安装在可旋转的台板上, 使得衬底在两个电极之间的间隙中并且然后通过使台板旋转来使衬底旋转。在台板电极和线电极之间施加高电压, 以在电极之间生成等离子体放电。

[0097] 该布置产生衬底经过所生成的等离子体形式的放电区的速度的变化, 其中, 经过速度沿着台板的半径变化。该速度的变化直接涉及距旋转轴的位移并且导致施加于安装在台板上的衬底的能量剂量和功率密度的相关梯度。

[0098] 本发明提供了一种新颖的且具创造性的方式, 其中电极之间的条件包括通过如示例所示的电介质阻挡放电等离子体来产生和控制等离子体所需的条件。在电介质阻挡放电中, 关键要素是电极、以微流柱的形式产生的放电(或在适合条件下发光) 的特征以及补充电极之间的电介质间隙的气体的组成。实际的等离子体条件很大程度上由介电特性决定, 其中该介电特性是放电所经过的气体(空气或其他气体) 的性质的结果。

[0099] 在迄今所使用的电介质阻挡放电系统中, 将气体均匀地提供到放电区。作为产生可以造成表面化学性质和 / 或形貌的轮廓分明局域变化的增强的或另外特定的电介质阻挡放电操作条件的手段, 提供非均匀气体分配是本文中所报道的本发明的一部分。优选实施例提供了处理系统, 该处理系统将向电极间隙递送被分配的气体(空气或其他气体) 的特定形式与衬底在具体的速度和角度条件下的旋转相结合。本质上, 气体(空气或其他气体) 经由沿着工作电极的长度的出口点呈现给工作电极(线电极), 该出口点产生增大的流的地点, 该流动依赖于与衬底相对于工作电极移动的旋转弧相对的注入点的位置。图 14 示出其中在线工作电极(6) 上方布置气体分配器(8) 的实施例, 其中该线工作电极(6) 包括用于在分立地点处供应气体的多个通道(10)。该布置以如下方式跨线电极的长度而改变等离子体

条件：该方式提供了在这些区中产生的激发物质的相关局域变化，从而改变了在靠近这些点的区中发生表面修改的程度。

[0100] 来自注入点的气流受接地电极(台板)经过从线电极上方的分配器退出的气体的流动方向的经过的影响。跨工作电极的放置样品的半径，以指数地增大的速率产生局域电介质阻挡放电操作条件的移动。然后由衬底/台板组件的旋转运动产生的对气体的曳引将在旋转方向上影响气流的行为。因此，在旋转方向上受驱使的气体将受到从中心径向向外并紧接衬底表面作用的成比例的离心力。然后分配器的气流速度和台板的旋转速度的组合可以用来提供在层流和湍流之间的经过。因此，台板的速度和进口气体分配的配置两者可以用来控制以上所示的具体表面地点的区处的气流和浓度。这导致已知发生在电介质阻挡放电中的化学种的激发程度的显著变化，因而具有对衬底的表面的修改的相关影响。

[0101] 图 15 示出三条曲线，这三条曲线示例出作为远离旋转轴的径向距离(以 mm 为单位)(x 轴)的函数的来自分配器的气流的变化、原位室气体进入的变化以及旋转曳引的变化(所有这些都发生在电极之间的放电区中)。

[0102] 此外，衬底的通过放电区的径向位移的增大导致跨从旋转中心向外的电极长度、电极所经受的等离子体能量剂量的指数性减小，因此产生了与衬底相作用的激发物质的浓度在相关的每单位表面面积减小，从而影响了衬底修改的作为结果的程度。

[0103] 图 16 示出两条曲线，这两条曲线示出能量密度和曳引分量(在电极之间的放电区中)如何根据远离旋转轴的径向距离(x 轴)而变化。

[0104] 通过这些因素的受控组合，可以跨衬底表面而产生渐变的化学的和形貌的改变。

[0105] 可以通过经过室壁的磁驱动来可旋转地驱动台板。可以使用角编码器将驱动电机位置反馈到控制软件。角编码器可以用来示出线电极下方的台板的旋转位置。

[0106] 可以经由软件控制/触发高电压致动，使得在台板的具有特定尺寸的某部分中使其发生(等同于将蛋糕切为所需尺寸的部分)。

[0107] 软件还可以用于控制以下项中的任何一项或多项：台板的旋转速度、放电中产生的强度/功率或在台板的特定部分中发生的放电的循环(重复)的次数。这可以用于用根据操作者在功率、速度和循环次数方面的需求的各种参数来处理放置于同一台板上的衬底。可以控制该方法使得在选定区中的处理在衬底上的具有距旋转轴相同径向距离的点处(并且在相同的控制参数下所处理的给定部分之内)是相同的。处理的梯度沿着旋转台板的半径发生。然而，将理解的是，可以在台板的中心和外边缘之间的任何方位上成形并布置电极，以便产生所需的能量密度梯度，从而与衬底表面上的修改的图案相匹配。

[0108] 旋转编码器可以用于提供台板的从而衬底的角坐标的值。来自旋转编码器的反馈可以用于提供所需的信息以使得计算机能够在任何处理部分中通过角旋转控制功率的变化。这可以提供在旋转方向上衬底处理程度的另外变化。因此衬底可以被布置有表面处理二维梯度，即在圆周方向上的梯度与在径向方向上的梯度相结合。

[0109] 提供通过角旋转递送到衬底表面的特定区域的放电功率的变化也可以包括三维(3D)受控表面处理梯度，其中处理在第三维度上(即，到样品表面中的深度)的效果按纳米比例来测量。可替代地，其可以与逐层制作方法结合，使得每一层的处理导致包括有所需特性的 3D 结构。

[0110] 在本文中还可预料到，可以经由反馈机构来控制放电行为。例如，控制可以基于来自

放电的电特征的分析的反馈、来自放电的光谱特性的反馈、或基于等离子体处理期间或之后的分解气体的反馈。

[0111] 电极组件可以这样配置：使得在衬底的指定区带中实现放电的有效遮蔽的方式，以便在这些指定区中实现局域化的或变化的处理。

[0112] 优选的实施例具有控制放电以在各种气体和气体混合物环境中操作的能力。这可以为在以上所示的在衬底表面上产生分层处理效果提供便利。例如，可以经由使用适合于产生烧蚀处理效应的选定的气体混合物和放电参数的处理来诱发表面粗糙度。同样地，可以使用选定的气体/蒸汽和表面液体/凝胶混合物以及合适的放电参数来连续地将化学功能性嫁接到表面。然后另外的烧蚀处理可以用于暴露化学性质以及合适的表面粗糙度。典型的是，用大气压等离子体处理老化表面来影响化学功能性和相关特性例如可湿性。同样地，衬底表面特征的另外的功能将与自从处理以来所流逝的时间相关。

[0113] 优选实施例控制气体或气体混合物向放电区中的流动。图3示出可以与优选实施例一起使用的气体控制机构的形式。使用质量流控制器来控制气流。每个质量流控制器都在不同的流范围(20L/min、5L/min、0.5L/min以及0.01L/min)中操作，以便提供精确受控的流水平从而能够递送最终混合物中的预定百分比浓度的每种气体。经由输入线路将这些质量流控制器连接到放电室。可以使用适合的控制单元手动地或经由合适的软件程序自动地来操作质量流控制器。在优选实施例中通过这样的控制单元来控制四个质量流控制器。如图3所示，进入每个质量流控制器的线路具有四个经由手动开关控制的电磁阀。这些电磁阀也可以经由计算机软件控制。这使得输入气体能够快速切换到每个质量流控制器从而提供了跨非常大的浓度范围而产生气体混合物的功能性。气体被引导来在工作线电极的位置的正上方流动，但也可以被引导来吹洗室。用合适的气体混合物可以产生辉光放电。可以使用的气体类型及其组合和比例在很大程度上是无限限制的，这归因于不锈钢和聚四氟乙烯(PTFE)基流控制设计的使用。另外地，当需要时可以使用蒸发室和载体气体的同一流系统来将蒸汽形式的许多液体运载到放电区。这可以包括但不限于适合沉积和/或嫁接或聚合的化学品例如硅烷、丙烯胺和其他功能化学品、单体或低聚体(例如聚乙二醇)。

[0114] 在另一实施例中，可以控制气流条件以允许覆盖台板的整个表面，以便在衬底和气体室气体之间提供阻挡层。在该配置中，可以取消在样品处理之前对室吹洗的要求。与需要在更大面积上横穿/操作的线性驱动机构中所使用的台板相比，旋转台板运行的小表面面积在这方面是有利的。

[0115] 作为整个衬底处理体系的一部分，可以在台板表面上方固定另外的电极，以便使得用类似或不同的电条件(例如频率、电压、电流)操作的放电能够增强衬底表面。

[0116] 线工作电极可以由多孔电极配置代替，该多孔电极能够提供气体通过该电极直接地向等离子体区的递送。在次优选的实施例中，台板上方的电极可以采用球形尖端线、石英管或其他电极的形式。在球形尖端线的情况中，可以作出用于电极移动的布置，以便电极能够横穿台板的半径。对在处理表面上的任何类型的样品进行保持的托盘型部件的使用提供了在批次之间快速交换样品并且保护台板的表面。用于将托盘保持到台板电极上的卡盘或机构可以是提供简单手动的或自动的样品交换的任何合适的类型，例如真空、磁等。托盘的性质能够使衬底通过工艺(例如热压花或真空成形)容易地被预处理或后处理。框架也可以在需要液体覆盖衬底表面的处理技术中担当合适的容器侧壁。在当前的实施例中，托盘使

用螺丝装配。然而基于用爪固定的夹钳机构可以提高处理效率并良好地适用于自动生产流水作业。

[0117] 如上已述,通过提供高电压等离子体和改变通过等离子体区的衬底经过速度、改变等离子体区中的气体浓度或改变跨等离子体区的气流控制,可以提供衬底的表面化学性质、形貌、形态上的可控且可重复的改变。以下附图示出当在根据优选实施例的系统上处理时已经被证实的样品聚丙烯(PP)膜衬底的表面的元素组成的一些变化。

[0118] 图4示出对于在空气中使用基准处理条件并且在电极位置没有导入的气流情况下所处理的PP衬底的数据。x轴表示远离台板的旋转轴的径向的距离(以毫米为单位)并且y轴表示检测到的氧和氮的百分比浓度(由X射线光电子能谱所测量)。在140W等离子体功率和24RPM的台板速度下处理聚丙烯1、4、16和64个循环来提供所示的化学性质。注意根据距旋转中心的位置导致的表面化学性质的一般的逐渐改变。同时注意随着循环次数的改变,内部和外部径向位置处的处理效果合理匹配,这归因于在每种情况中衬底所受的相对类似的等离子体能量剂量。

[0119] 图5A和图5B示出来自在使用该工艺所处理的聚丙烯衬底上进行的X射线光电子能谱(XPS)分析的数据。图中的每一个图中的x轴表示沿着衬底距旋转轴的径向距离。在图5A中,y轴表示使用已建立的计算机技术从峰面积强度的量得出的衬底表面上检测到的氮和氧的原子浓度。在图5B中,y轴表示从峰面积得出的XPS数据的样品衬底表面上的氮和氧的原子浓度。图5C示出表示出条件的连续性的作为在空气中的等离子体处理的区域内沿着等半径的弧的位置的函数的在经修改的衬底上的氧和碳的浓度。

[0120] 这些图示出了涉及在利用流过气体分配器的氮工作的本文中所述的等离子体放电工艺中对PP的处理的多个重要特征。明显地,在距旋转轴较小的径向距离处,较高浓度的氮和氧两者被引入衬底表面,这归因于与该衬底的较慢的旋转速度相关的来自等离子体的较高能量剂量。然后氧和氮的浓度随着距旋转轴的距离的增大而指数地下降,这归因于在该区中相对较低的能量剂量。沿着x轴上的径向位置向外移动,来自气体分配器的氮流成为主要因素。在x轴的中央处,氮的流量是最高的,使得氧氮比是最低的。由于氧从中央区排出,它在等离子体中的38mm、46mm和108mm的区处积累并被导入到衬底表面。尽管氧浓度可以在这些区中是相似的,但氮浓度不同,例如在46mm到108mm之间。因此,通过在等离子区中小心地控制气体的流量并且使用衬底经过速度的梯度,可以以特定方式调整衬底表面的改变。这些改变表现在针对处理的PP的XPS峰面积和峰强度两者的数据导出数据表中。同时注意与增大的局域气流浓度相关的表面上(特别是在总体氮流量较高的放电区带的中央区中)的氮浓度的局域改变。

[0121] 图6示出针对基于氮的处理的确认了根据沿着衬底表面长度的距离的表面处理差异的堆叠式XPS扫描的示例。

[0122] 图7示出在处理期间在衬底上方的区中所产生的微流柱的大气压等离子体“鞘层”的照片。

[0123] 图8示出使用在与用来产生5A和5B的曲线的处理配置相类似的处理配置下操作的氮和氮混合气体的处理的XPS导出数据。

[0124] 再次地,x轴表示沿着衬底距旋转轴的径向距离,并且y轴表示根据样品衬底表面后处理针对氮和氧计算出的原子浓度值。

[0125] 在氮-氧混合处理中,氧没有以与对于只用氮进行处理的情况相同的方式从中央区被置换,原因是氮含量和氧含量的变化遵循相同的趋势。然而,氧氮比示出该关系不是在该范围内全部成正比例。

[0126] 图 8 (随同图 5A/B 一起) 示出使用气流局域变化来产生衬底表面处的化学浓度和等离子体条件的局域梯度。

[0127] 图 10 示出包括用于运载气体的中空管的气体分配器的一种形式,在该管中具有多个孔。该孔在与洞的位置相邻的地方将气体递送到等离子放电区中的衬底表面,由此在沿着衬底表面在多个点处提供局域的气流。该布置使得能量剂量和气流/浓度的组合效果在同一平面中实行。图 10 示出气体分配器的一个实施例,然而,注意的是,可以使用其他类型的局域流控制机构。

[0128] 图 9 示出使用气体分配器的效果,该气体分配器被设计来产生使用该工艺处理聚丙烯衬底的欠局域的气流变化。图 9 示出通过调整线电极上方的流的动态性可以实现跨该同一平面的表面化学性质的组成的欠局域改变。对于该配置,与图 10 中所示的用来获得数据的洞阵列相对,使用狭缝型气体分配器来提供氮流。

[0129] 各种图中所提供的数据表明,放电区中的梯度功率分布和气流分布的组合产生沿着衬底长度改变的衬底表面化学性质的可重复改变。使用该工艺,所导致的改变通常近似地以纳米标度向衬底表面内延伸。因此该工艺一般不会不利地影响衬底的体积特性,除非这是期望结果并且该工艺被控制成例如在等离子体聚合中实现这一点。同样地,在一个步骤期间的后处理,可以产生跨衬底的长度而改变表面粗糙度的条件。

[0130] 本发明不限于以上示例中所提供的电极和室/外壳维度、流率、流分配动态性、功率水平、或循环次数,并且该数据仅在表面梯度效应和化学浓度方面提供了可能的表面输出的示例,除改变整体的化学组成以外,可以使用系统控制有关的表面化学键的类型和性质。对在宏观标度内发生的细微改变的表面特性的确定可以提供有用的数据来预测后续的界面响应。

[0131] 本发明提供多个方法来控制衬底修改。

[0132] 可以精确地控制发生放电的区来提供放电功率、分配以及处理循环的次数上的变化。

[0133] 遍及特定区或在多个不同的区中可以在时间上连续地或非连续地改变放电功率。

[0134] 可以采用使气体流过放电区的方法来提供跨衬底的流量渐变梯度二者或产生特定位置处的流量阶跃变化。

[0135] 气体分配器可以被设计以提供彼此紧邻的不同类型气体的流。

[0136] 等离子体反应室可以是独立站立或与给出的制造/处理工艺相结合的闭合室。可以产生预处理室环境来产生气体/蒸汽浓度并且控制操作条件例如湿度和温度。然而,该工艺的常规操作是在大气压或大气压附近,周围环境可以被增大或减小压力直到产生等离子体放电需要的条件的限度。

[0137] 衬底或者支撑衬底的其他装置可以被夹紧在与工作电极、电介质层或接地电极邻接的框架之中,从而提供了系统内的精确定位以及电极/电介质层与气体间隙/放电区的物理隔离。用来提供给室一般的背景环境的气体的流条件和含量可以与在等离子体处理工艺期间所使用的气体的流条件和含量不同。

[0138] 可以在处理期间或处理之间调节气流的起源和方向来在处理期间或在不同处理情况中提供等离子体条件的另外变化。

[0139] 可以通过之前的将衬底移动到工作电极下方的另一个偏移位置并且再次处理该衬底来在处理区带的带之间产生干涉效应的工艺在特定位置处理衬底。

[0140] 可以经由来自电分析技术、光谱分析技术和残留气体分析技术的反馈来监测或控制等离子体和 / 或气流。

[0141] 可以执行二次或多次处理的处理步骤,以便使用等离子体的其他形式或相关的处理或使用以上的渐变技术来均相地或多相地沉积和 / 或聚合单体和 / 或低聚体。

[0142] 衬底可以布置在具有在被转化为衬底时有用的元素和 / 或功能性的已知化学性质的次级材料上。然后衬底和衬底保持物两者可以经受等离子体以在该工艺中将一些化学基团从次级材料转移到衬底表面。

[0143] 可以在等离子体处理期间或之间动态地改变电极间距,以便遍及衬底的旋转产生表面处理变化。这可以使用能够遍及台板旋转工艺调整工作电极高度的合适机构来实现。电极间距改变可以与或不与气体间距(气体分配器和台板之间)不同。此外,协同地或作为独立功能,另一机构可以用来调整用于布置功率水平的电压信号(通过改变放电间隙之间的电压),该调整以在处理期间动态地改变该电压信号的方式进行。

[0144] 同步地或另外地调整功率和 / 或电极间距参数的重要特征是处理区带的随后分布和具体强度。例如,在较小的电极间距处组成放电区的微细丝可以在数目上较大并且在较小的面积内分布以产生更均相的表面处理。在较大的间距处细丝可能在数目上较少,在较大区内作用并且单位细丝上携带较多功率从而产生略欠均相的表面处理。对于高功率水平,处理区和每细丝功率将更高。不出意料地,由于改变化学键能量,在表面上产生的表面化学功能性(不仅仅是元素组成)的相对浓度将高度依赖于放电中所消耗的能量。作为一个示例,在氮、氨以及类似类型处理中,初级、次级以及三级铵基团可以与吡啶、咪唑、以及类似成分一起功能化衬底表面。因此,通过对整个给定的 360 度的循环中的操作参数的组合的使用,可以在一步工艺中用一系列复杂的化学过程来处理衬底。

[0145] 图 11 示出在衬底的单旋转期间电极间隙和功率可以如何改变的示例。y 轴表示电极间隙和功率的大小上的变化的叠加并且 x 轴表示衬底的旋转角度。在该示例中,对于衬底的每次旋转,电极间隙大小多次振荡并且功率增大并然后减小。在这样的情况中,衬底将表现出跨其半径和围绕衬底周围的表面修改的效果的改变。

[0146] 之前所述的电极间隙和功率上的变化可以可替代地以与以上所获得的效果相类似的方式来实现,该效果使用有利于产生电介质阻挡放电(DBD)处理效应的任何形式的电极配置来进行,例如通过使用以线性或卷对卷系统来连接到电极驱动系统的传动装置和凸轮。这可以被认为作为本发明中的一个另外的形式。然而,更困难的是,也并入衬底经过速度改变以便在线性驱动中并且特别是在垂直平面内跨该尺寸的衬底有效。

[0147] 如前所述,该加工处理典型地向衬底表面中延伸了几个纳米,其中衬底修改的实际程度和在该修改区 / 深度中的化学组成是渐变的。向衬底表面中的特性上的该逐渐改变的性质是包括有相邻于表面的等离子体条件的多个参数的函数。它也可以受暴露于在处理之后出现的气氛影响。因此,后处理条件的控制可能是需要的。

[0148] 在旋转期间允许操作参数的改变的任何系统配置可以提供针对圆盘形衬底的具

有在三维上产生的梯度的处理方法,其中表面上的每一个点以不同的方式处理。每个圆盘可以根据针对具体衬底的含有室 / 预处理、流 / 处理气体环境和循环的次数的一个具体组合来提供全阵修改。在这里所描述的示例中,在圆盘的外边缘处所生成的能量密度是在更中心的区处的能量密度的 1/4,这归因于在这两点处衬底相对于上电极的速度的变化,使得四次功率循环能够用来产生有区别的区。例如,在该方面中,在多个单独的区中以 1、4、16、64、256 次循环所处理的衬底将覆盖范围非常广泛的能量密度。基于此,在产生图 12 和图 13 中所示的效果的处理期间控制放电区上方的氮流。

[0149] 图 12 示出根据能量密度(x 轴)画出的在衬底表面上由 XPS 检测的碳、氧和氮的元素组成的示例。当改变循环次数例如 4 次循环、15 次循环、60 次循环时三个样品以相同方式被处理。通过考虑对台板的中央区中的位置进行 4 次循环处理,同时考虑对相对外边缘的位置进行 15 次循环处理(并且遵循该规律直到 60 次循环),来外推图 12 和图 13 中所示的关系。

[0150] 图 13 示出沿着衬底(以毫米记录)的相对(伪)径向位置画出的氧对氮的比例(通过质量来比较)。如所示的,跨提供了针对沿着台板半径方向的效果的有用参考点的所研究的实验范围而检测到氧氮比的振荡。因此,系统布置的控制可以用来驱动跨第一电极的平面而诱发的表面变化。

[0151] 图 17 和图 18 示出针对在氮和氨环境中所处理的 PP 衬底的堆叠式氮和氧 XPS 图像的示例。

[0152] 图 19 示出在用局域化气流控制进行处理之后通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)在沿着 PP 衬底(PP027)上的表面修改梯度的各种位置处检测的原子团 12、13、16 以及 17 的密度。

[0153] 图 20 示出表示了由于在处理期间对气流定位的控制氮和氮:氧在条带的中央区中增大的堆叠式 XPS 图像的示例。

[0154] 图 21 示出可以使用多个细长电极来代替如在图 2 中所示的单个细长电极的实施例的示意图。可以将多个细长电极布置成从旋转轴向外延伸。

[0155] 图 22 示出台板电极表面包括化学的或拓扑的表面图案的实施例。可替代地,台板电极上方的电介质材料可以包括这样的图案。

[0156] 图 23 示出用于改变衬底上方的电极的高度从而改变电极之间的间隙的实施例。除了衬底上方所布置的电极安装到与可调的弹簧垫架相连的电极保持物之外,该实施例总体上对应于图 2 中所示的实施例。可以选择性地调节该弹簧垫架以改变电极之间的间隙。

[0157] 图 24 (a) 示出在电极之间的残留气体的分析以及气体中的化学品的浓度可以随时间如何增大的示例,原因是当衬底随时间越来越被修改时化学品可能更不容易被衬底接受。图 24 (b) 示出可以用来递送电极之间的气体的设备的示意图。起泡设备或喷雾器可以用来向气体分配器供应化学品,然后该气体分配器分配电极之间的气体。

[0158] 图 25 示出与图 10 中所示的实施例相似的实施例的示意图。衬底上方的电极是含有孔的细长电极。可以通过该电极供应气体并且该气体可以通过孔退出电极并且用于等离子体生成工艺。

[0159] 图 26 示出针对用氮氧混合物中的被运载到电极的六甲基二硅氧烷来处理的 PP 衬底等离子体的堆叠式 XPS 数据的示例。

[0160] 图 27 示出对在旋转工艺中处理的衬底进行真空成形以产生三维表面特征的实施例的示意图。

[0161] 图 28 示出对在等离子体工艺中处理的衬底的预处理技术的实施例的示意图。

[0162] 图 29 示出对在旋转工艺中处理的衬底的后处理技术的实施例的示意图。除了箭头指向相反的方向以外,该图与图 28 相同。

[0163] 图 30 示出细胞表面对使用等离子体工艺产生的衬底上的各种表面条件的响应的示例。例如,可以在经受三种不同的等离子体条件的衬底上沉积或固定生物分子。图 30 示出细胞活性对于在不同等离子体条件下处理的衬底是如何不同的以及该活性随时间如何变化。

[0164] 表面化学梯度在大范围的工业和研究领域中是有用的。例如,本发明可以在表面技术中是有用的,例如粘附、涂覆、喷漆、等离子体处理、蚀刻、沉积、微机电系统(MEMS)、电镀、非电解镀层、光学技术、抛光、防腐蚀、防污、清洁、激光表面制绒、激光烧蚀、溅射、压花/模制、自组装单层、电纺丝、旋涂、药物开发、催化、燃料电池、太阳电池、半导体、药理学、诊断学以及医学设备制造。

[0165] 本发明还可以在生物工程的广大领域中是有用的并且可以应用于实验设备、产品和供应、生物材料、生物可适涂覆/植入、组织工程、体外诊断、肿瘤中的化学的、免疫的、单克隆抗体和疫苗治疗、遗传学、生物设备、纳米技术、心脏标测、伤口康复、再生药物、微米和纳米设备和纳米度量和分析。可以用托盘框架装置、专用的耐高压加热的托盘框架装置、多阱/沟道衬底以及多个测试设备的各种形式来将衬底提供给使用者。

[0166] 重点注意的是,本文所公开的表面处理工艺可以提供一种可以在商业上使用依赖于在次微米到纳米维度中发生的效果的先进工艺的机构。在这点上,该系统可以良好的适用于在前面提到的显微学和光谱学领域中的产品、公司和市场的组合,其中该技术为表面特有。

[0167] 还应该注意的是,尽管这里所报道的在系统中使用的这种大气压等离子体是电介质阻挡放电,相关的原则适用于所有大气处理条件和那些在接近于通常的大气状态下操作的条件。术语电介质阻挡放电和大气压等离子体经常可交换地使用,并且在本公开内容中应当被这样认为而不被视作可以作为该工艺的一部分被覆盖和被保护的等离子体的类型上的限制因素。

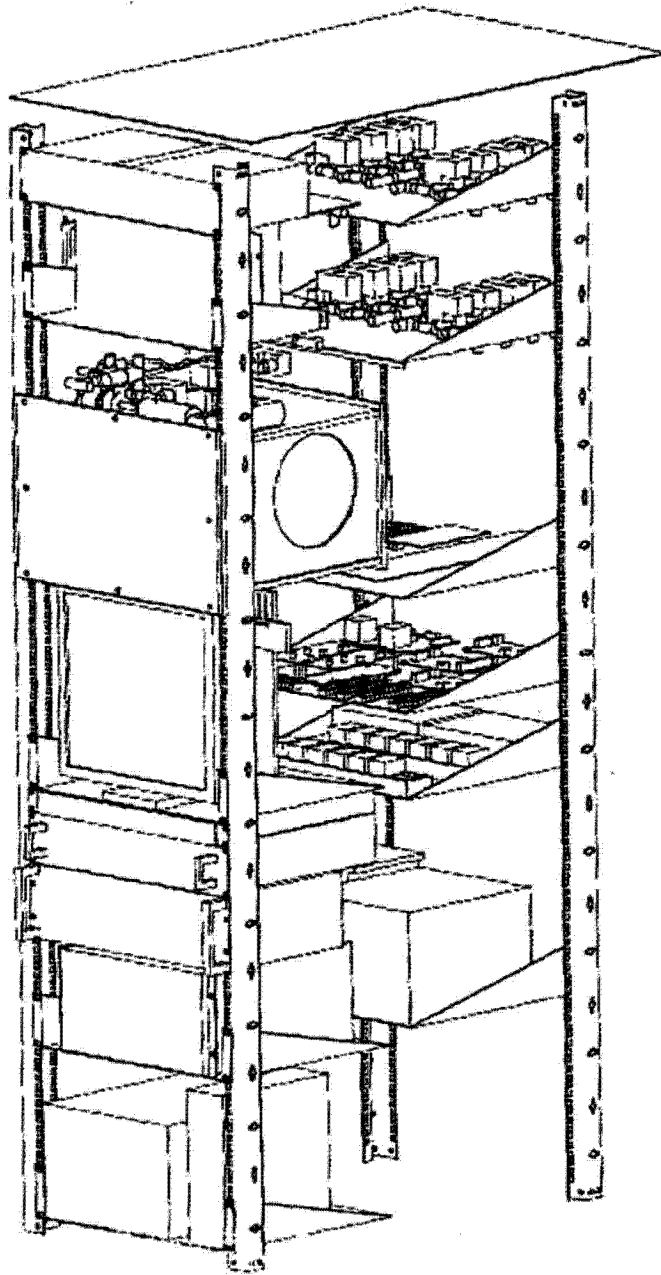


图 1

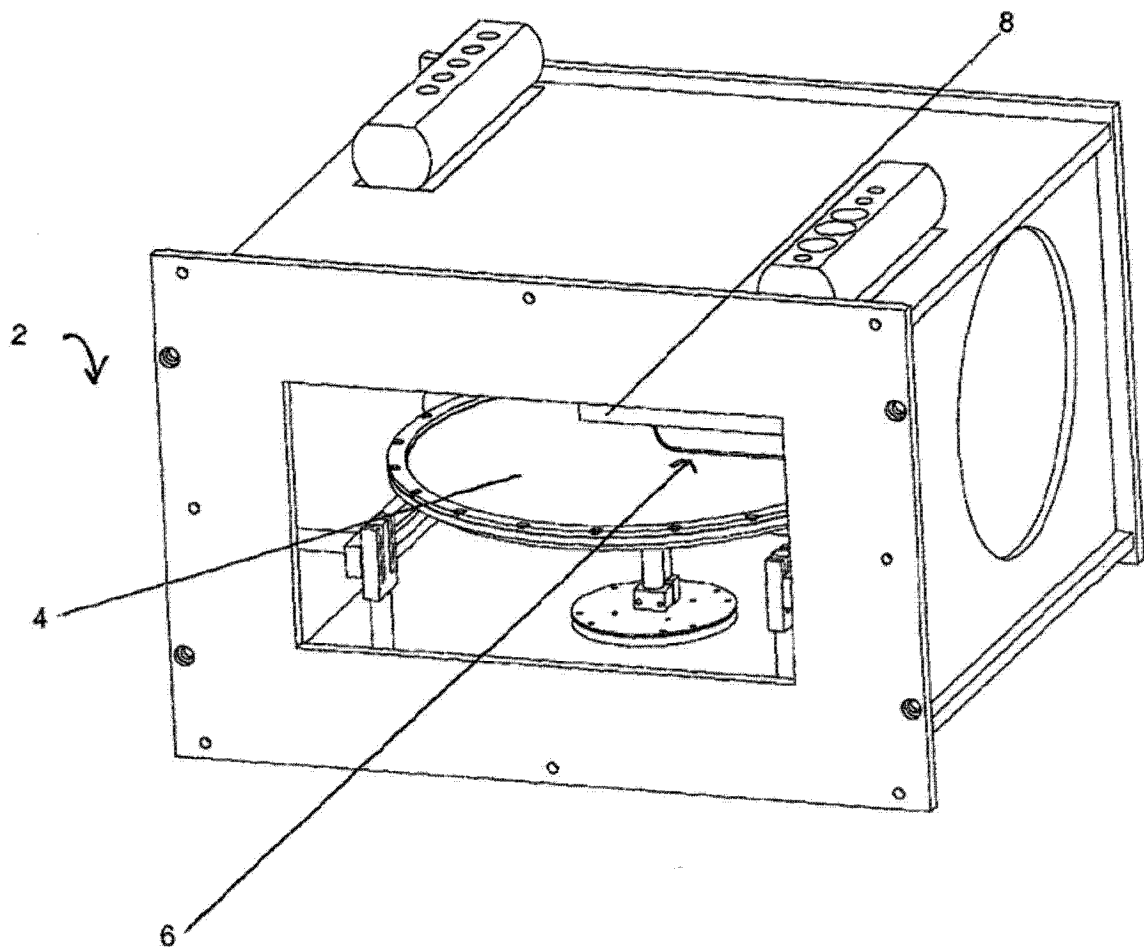


图 2

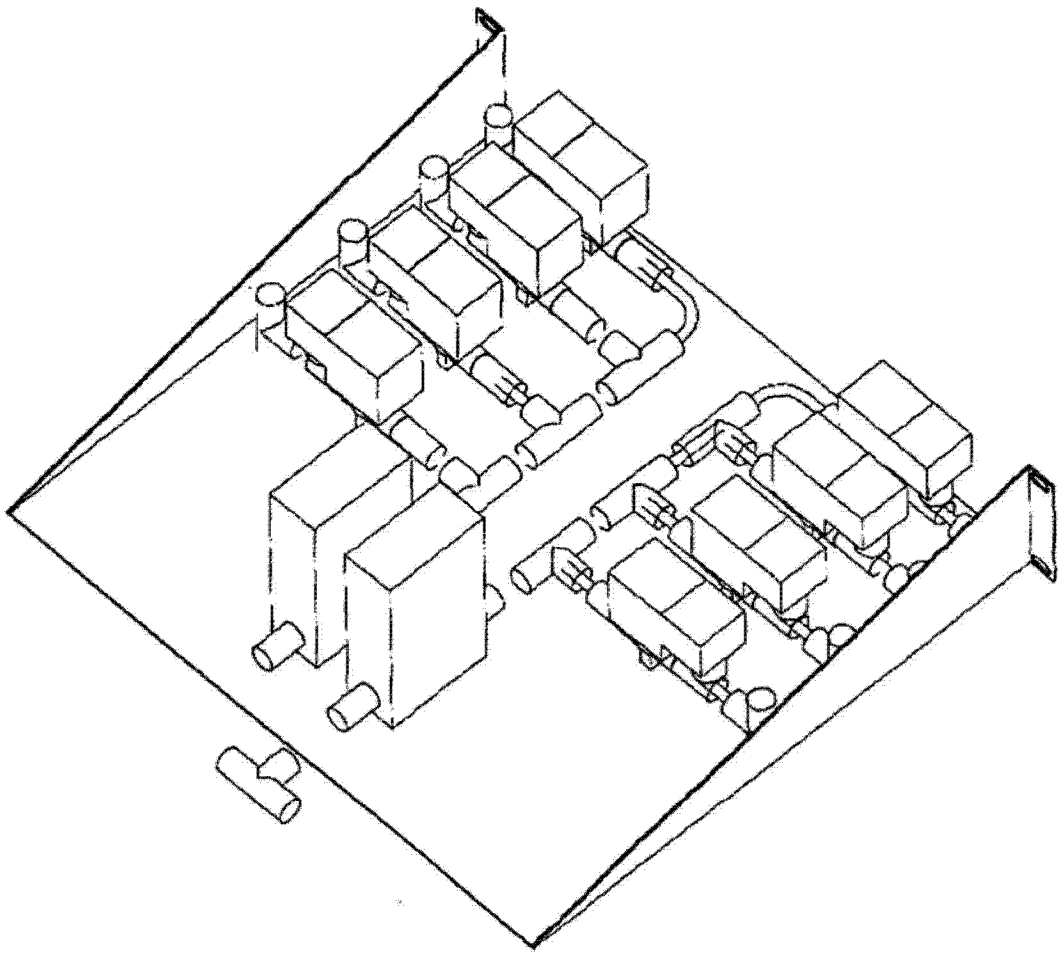


图 3

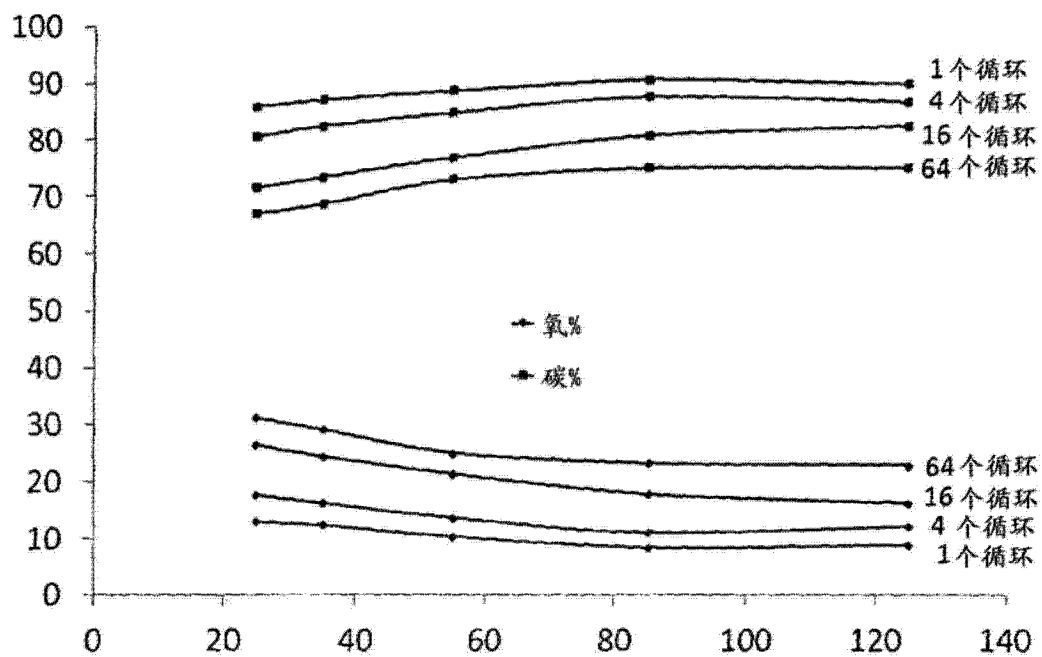


图 4

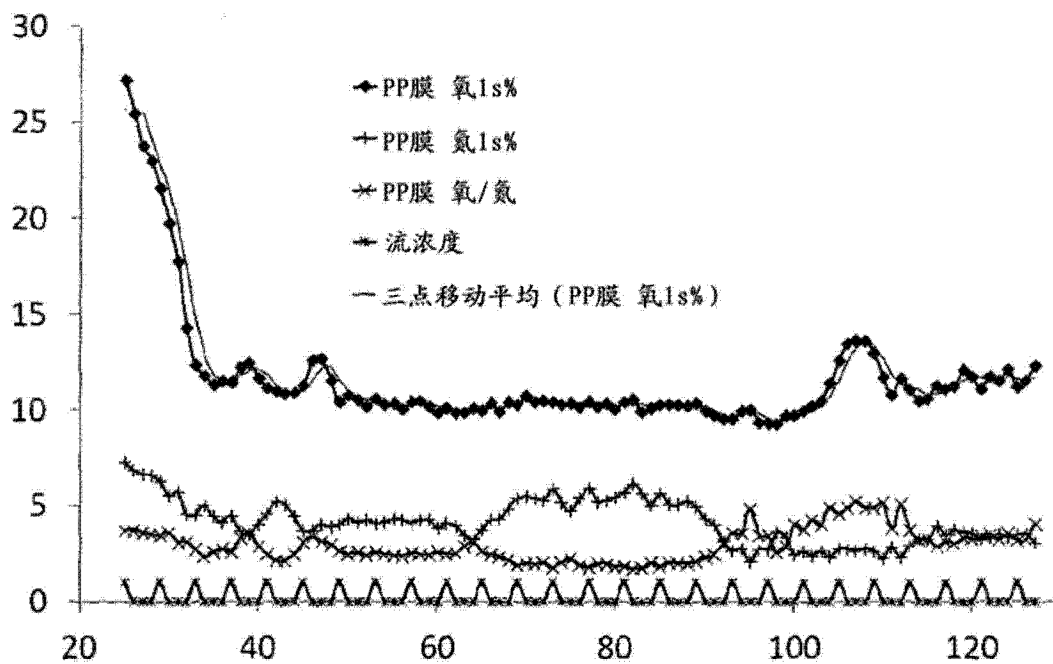


图 5A

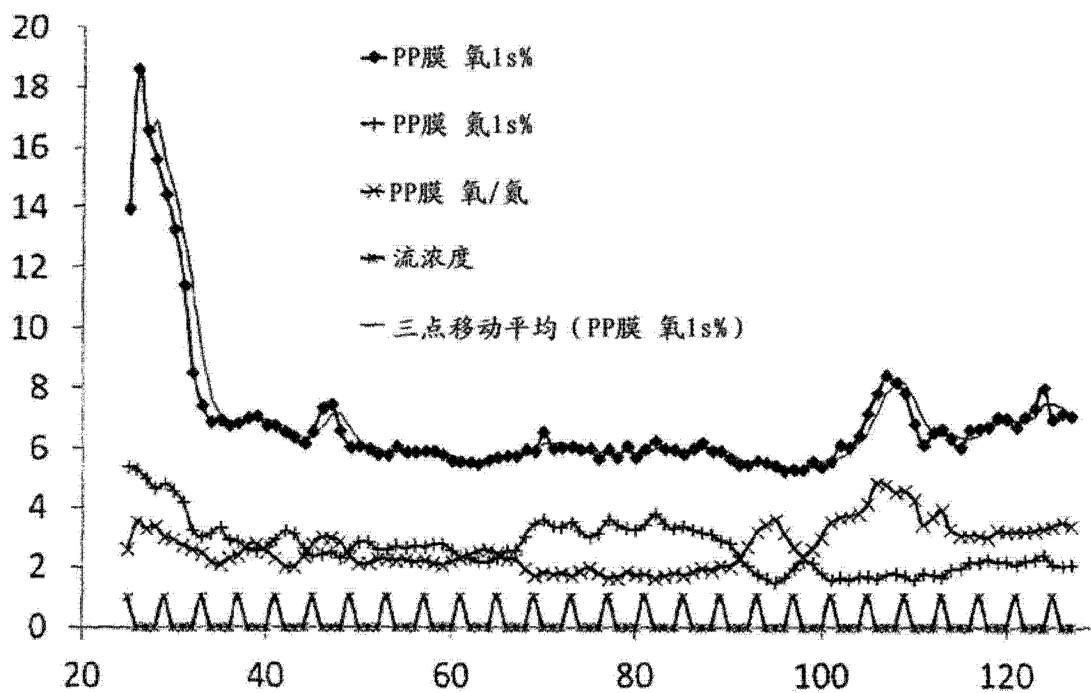


图 5B

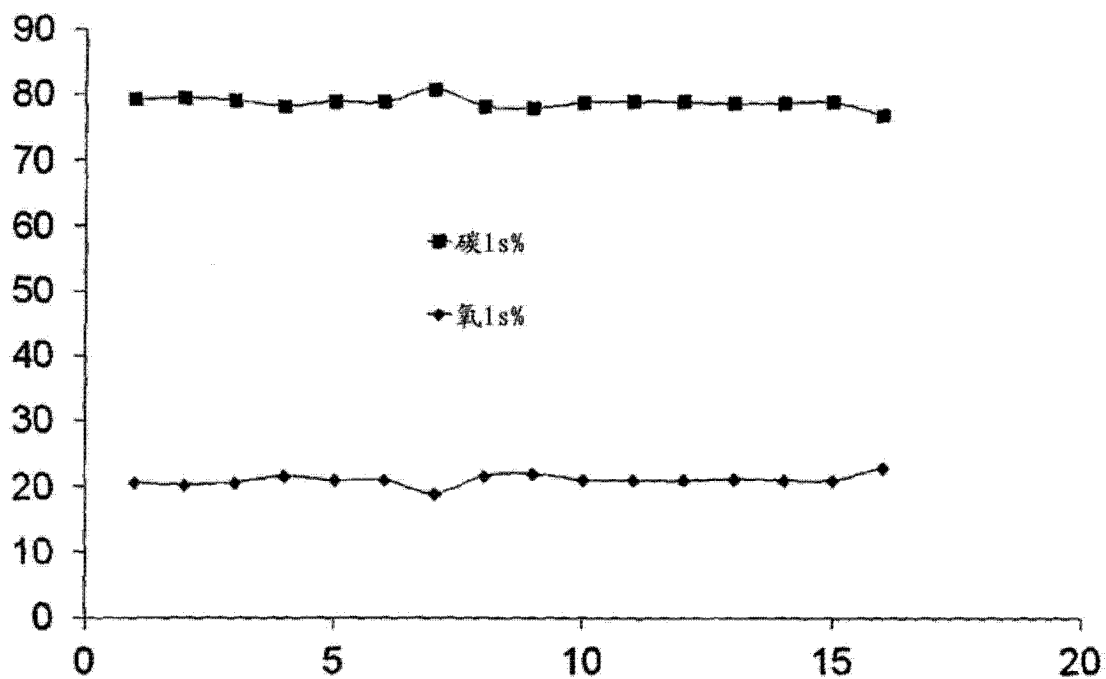


图 5C

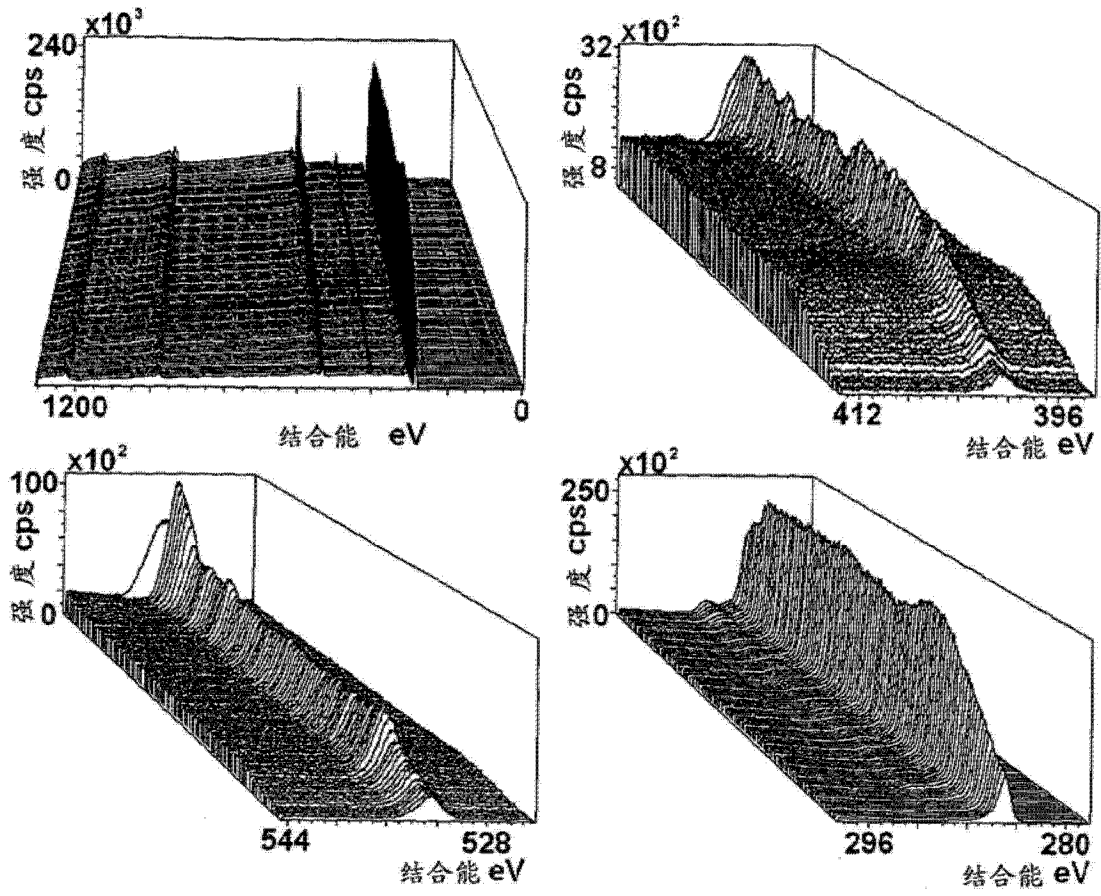


图 6

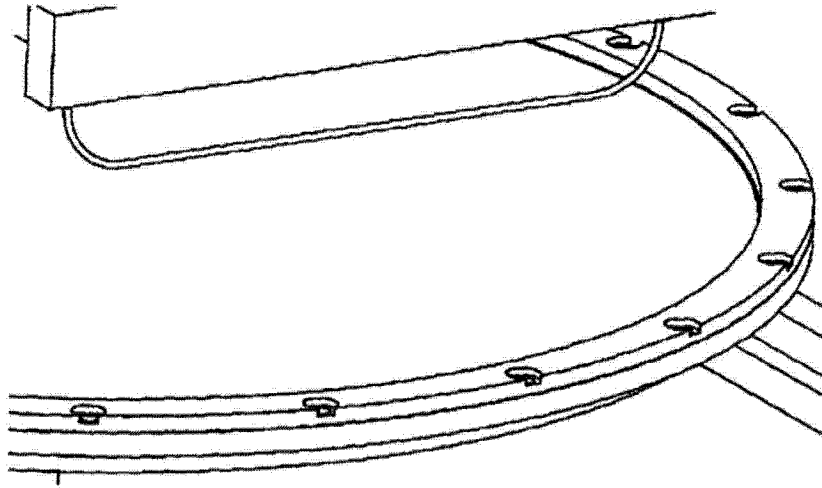


图 7

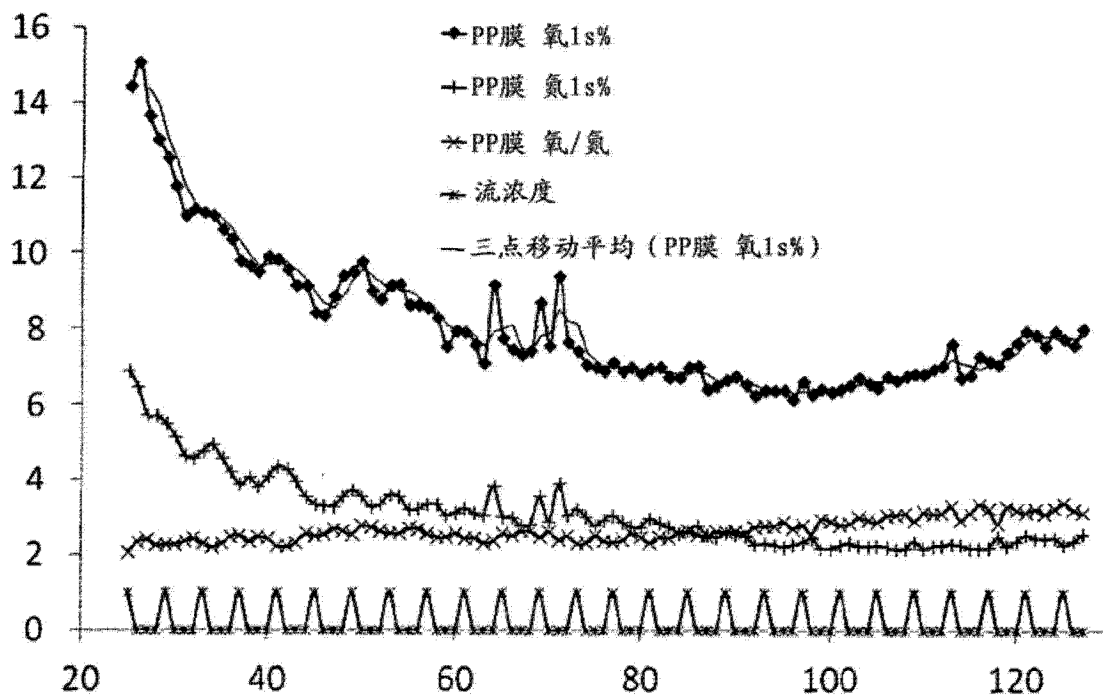


图 8

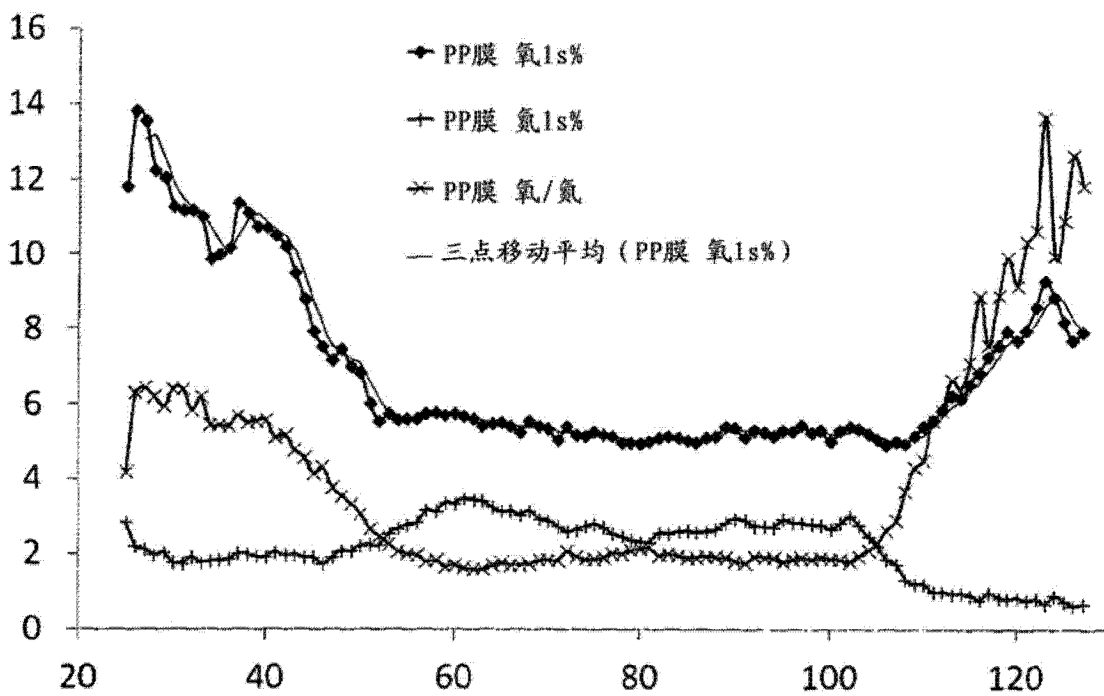


图 9

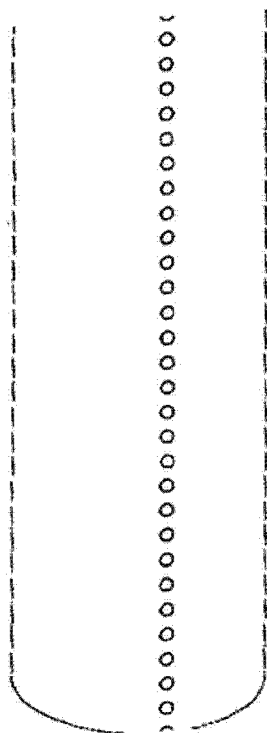


图 10

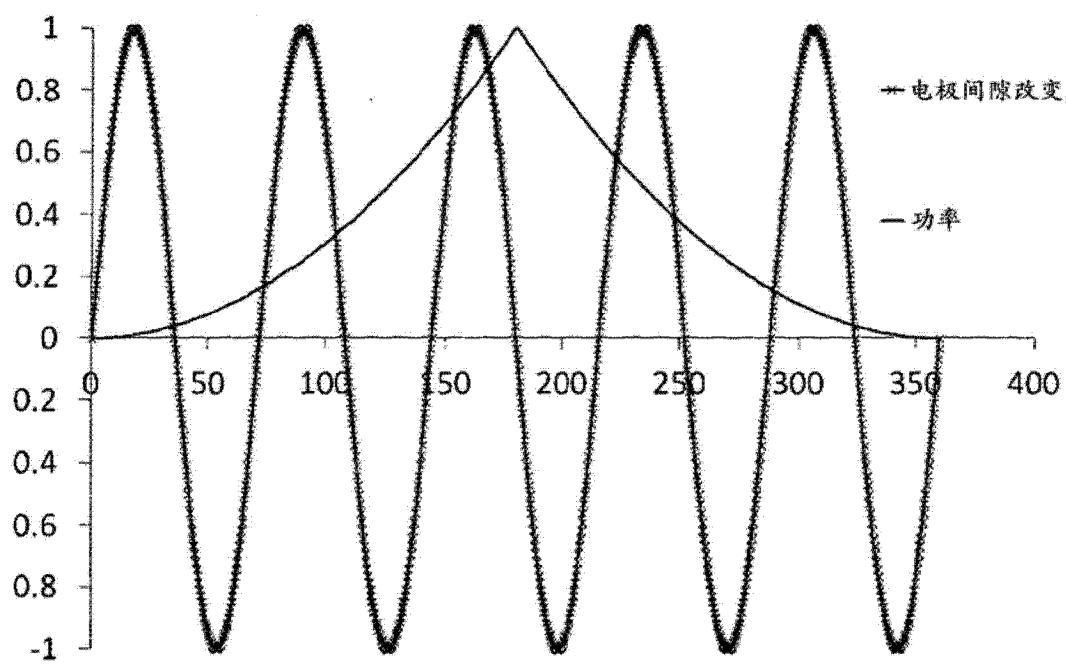


图 11

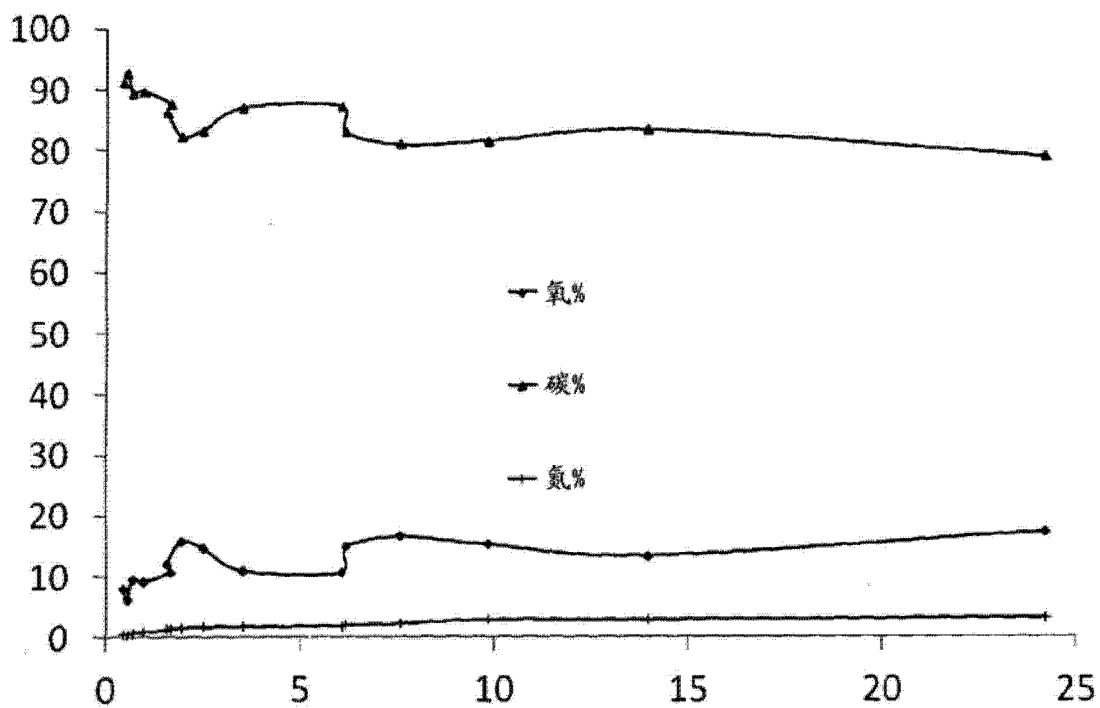


图 12

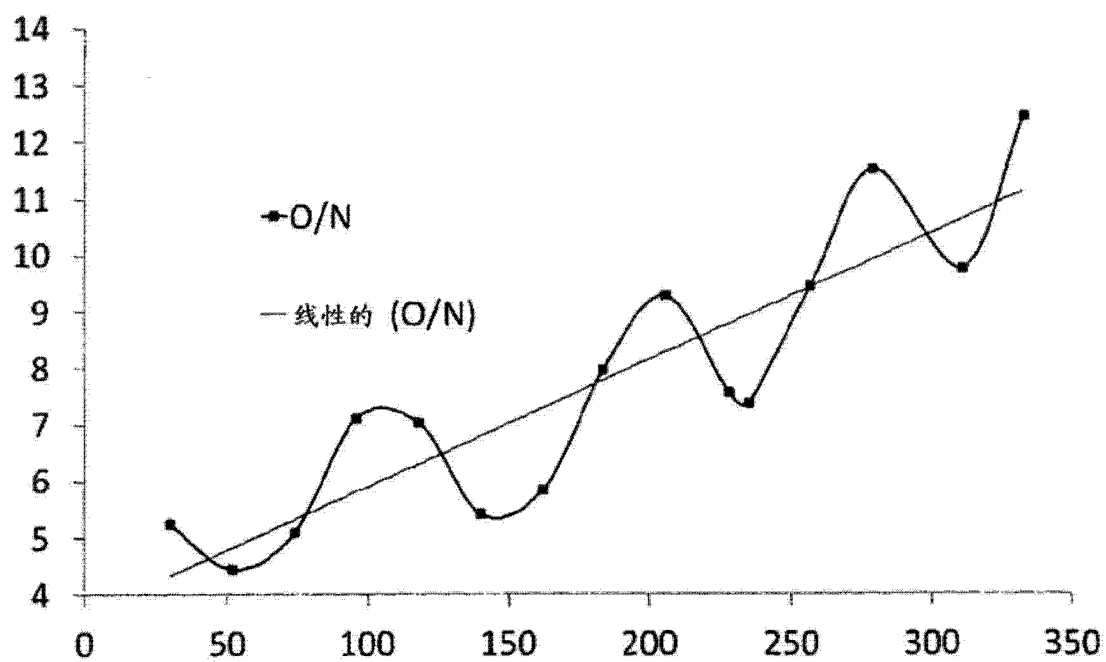


图 13

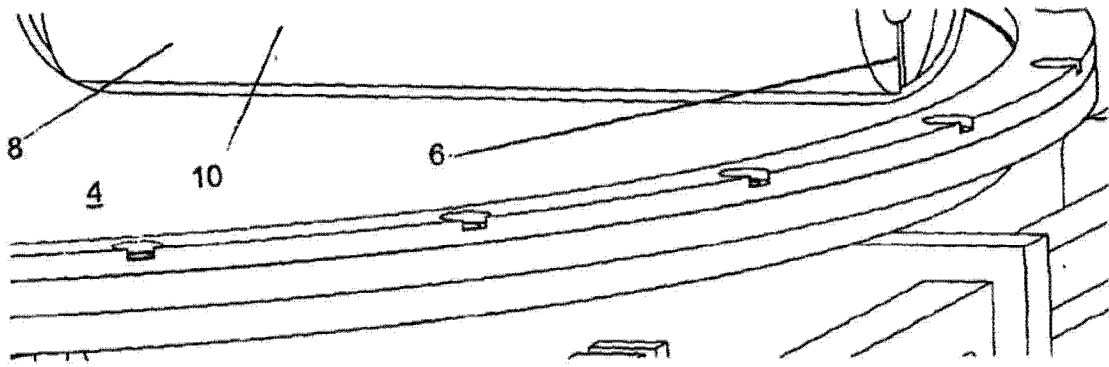


图 14

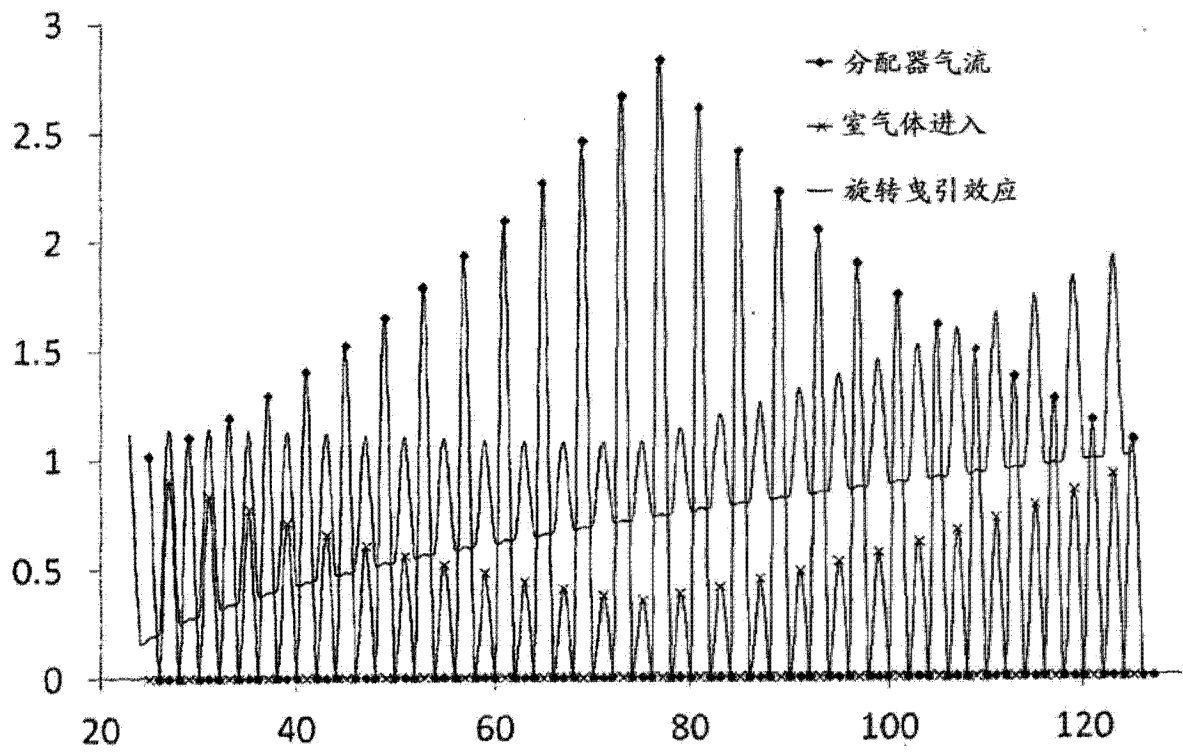


图 15

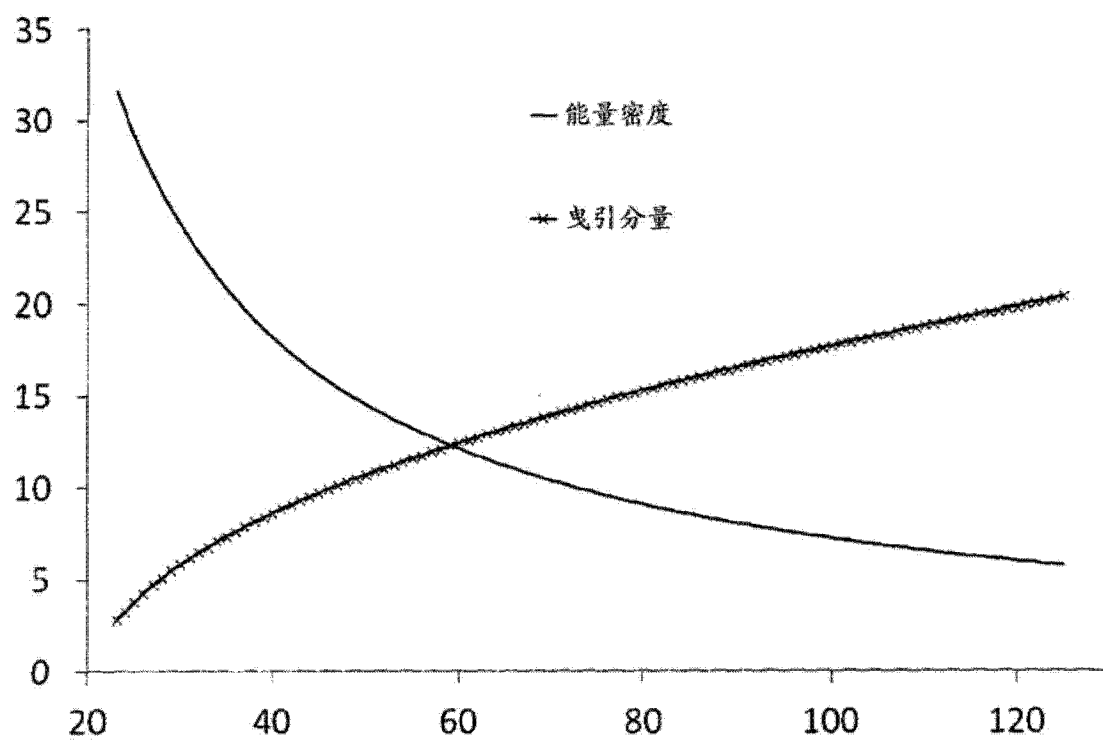


图 16

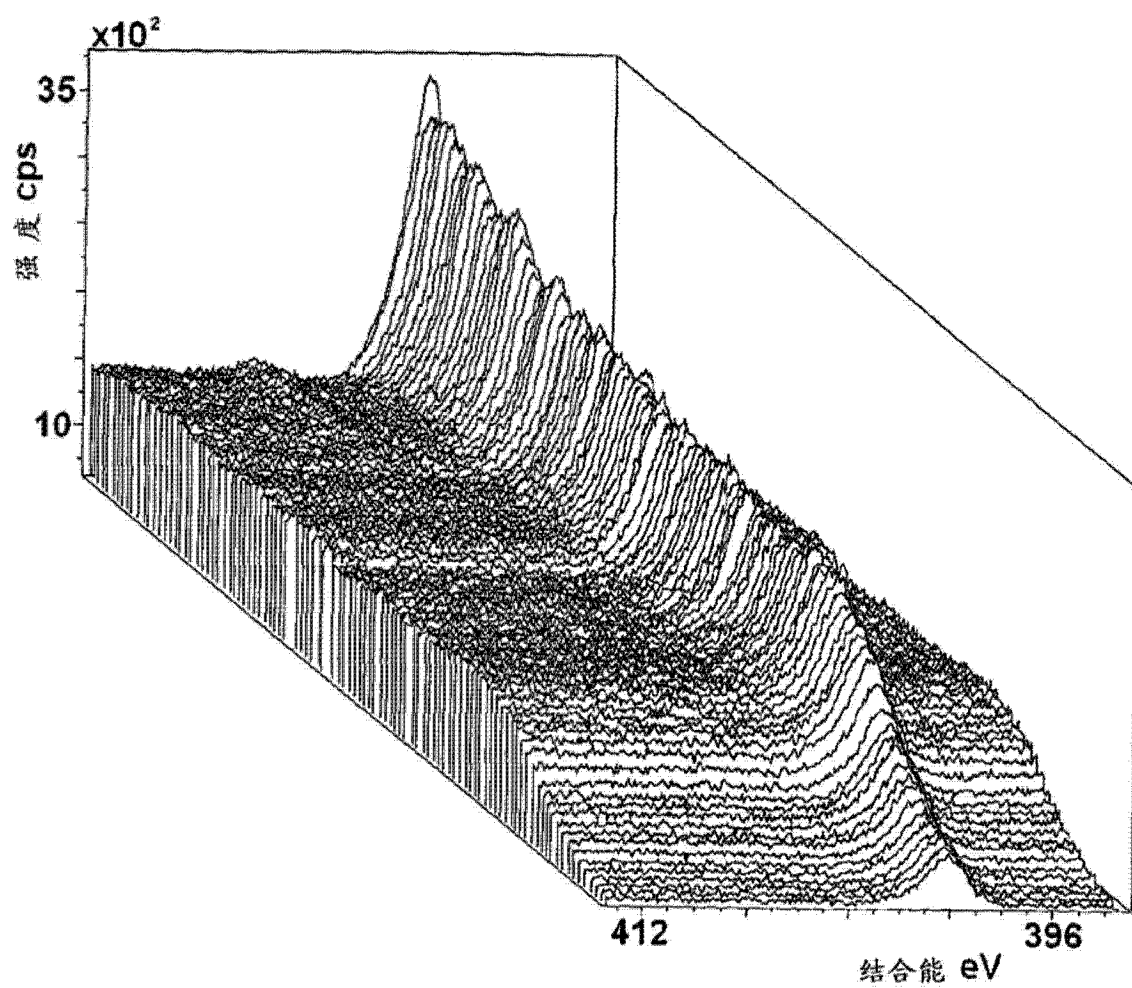


图 17

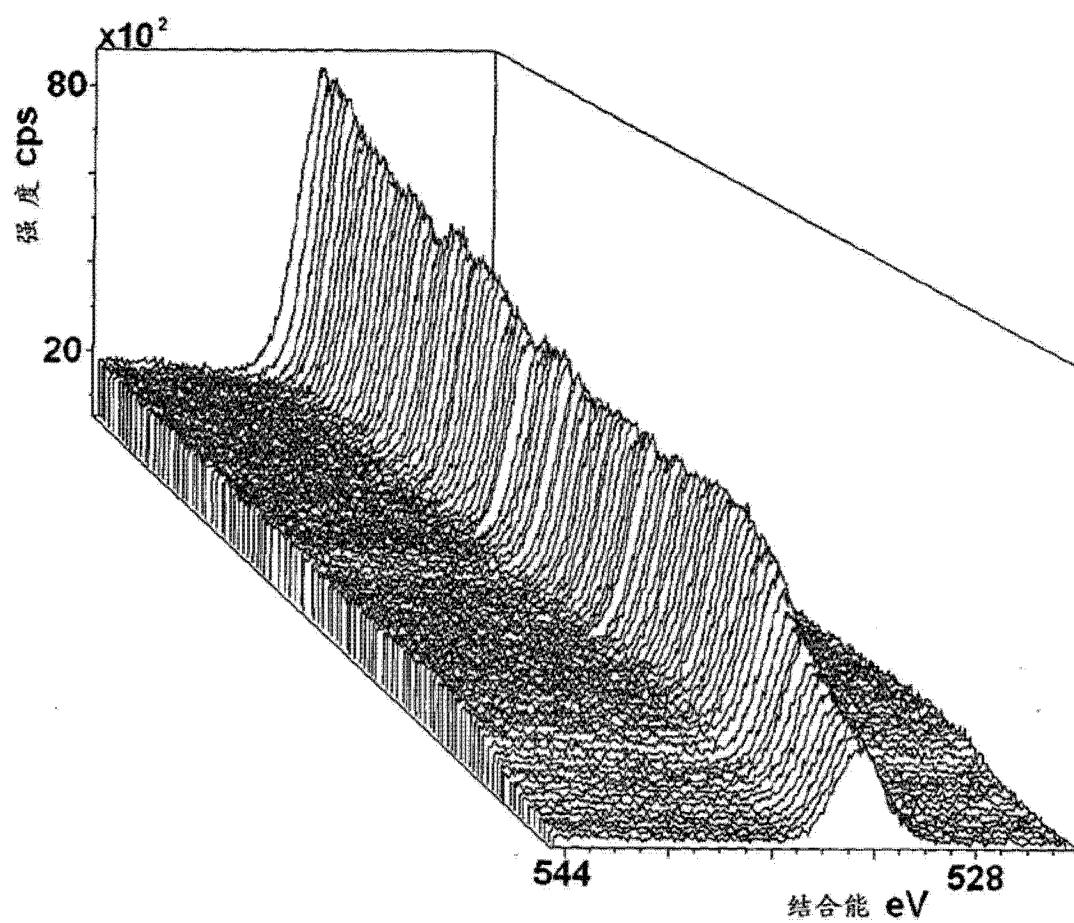


图 18

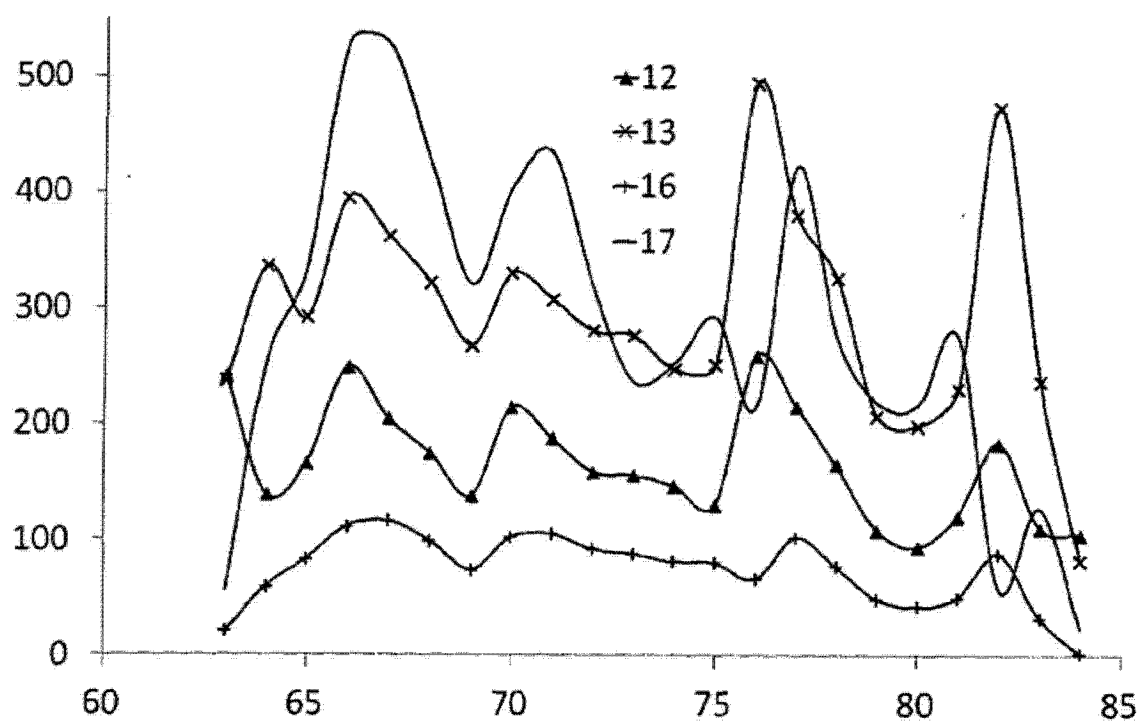


图 19

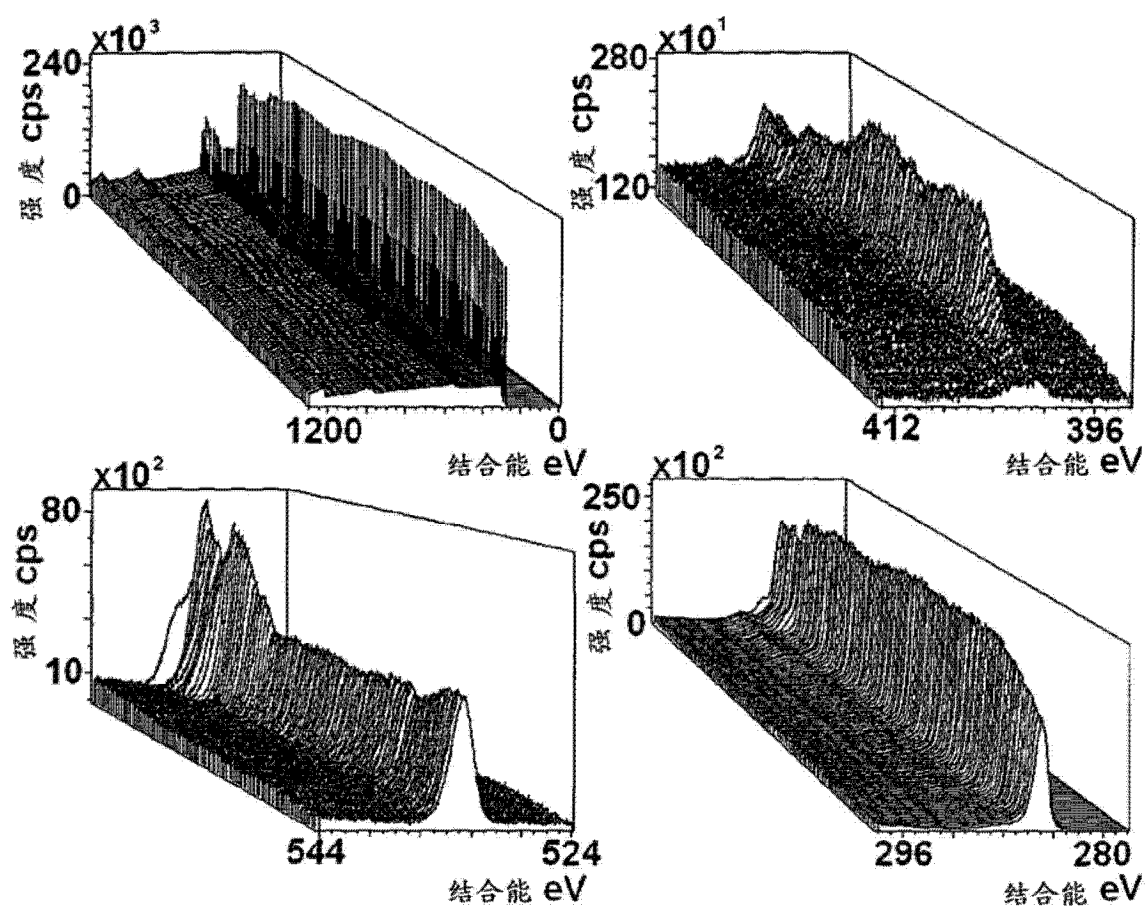


图 20

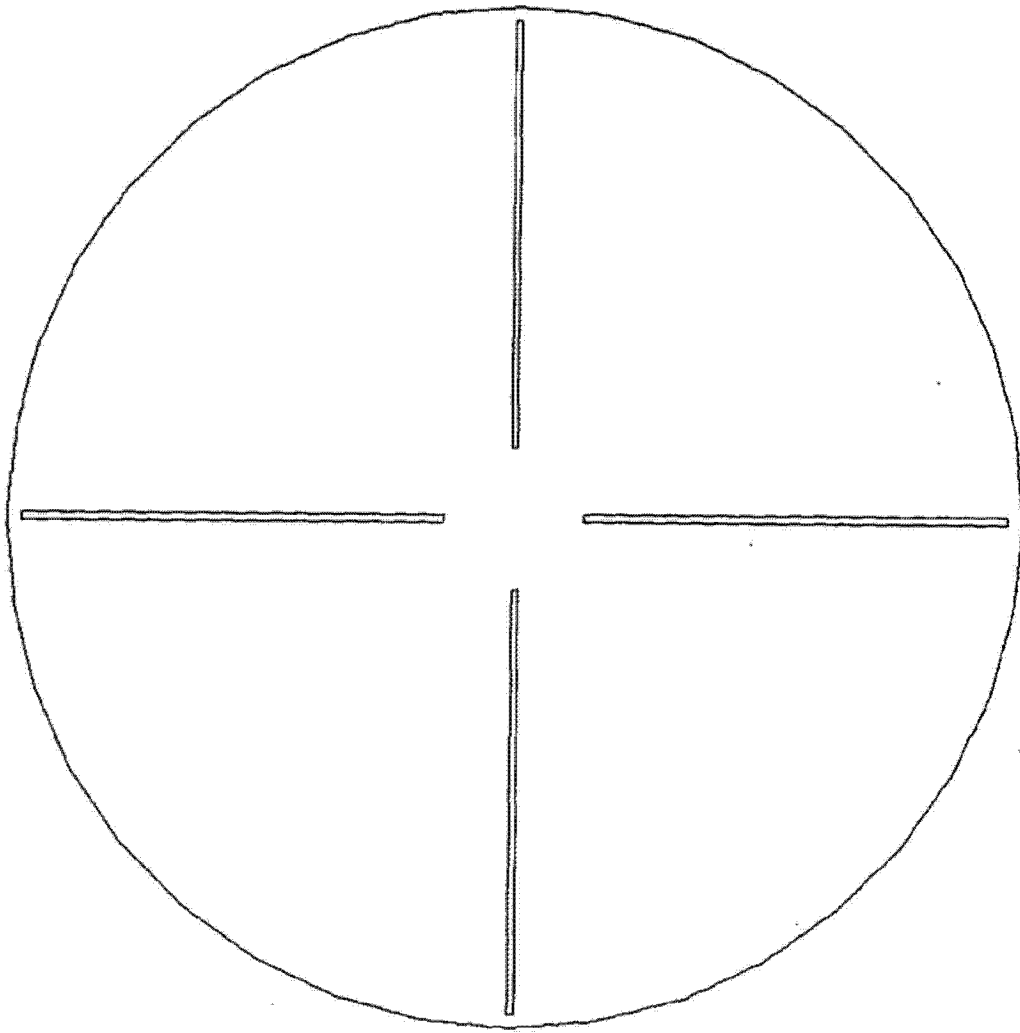


图 21

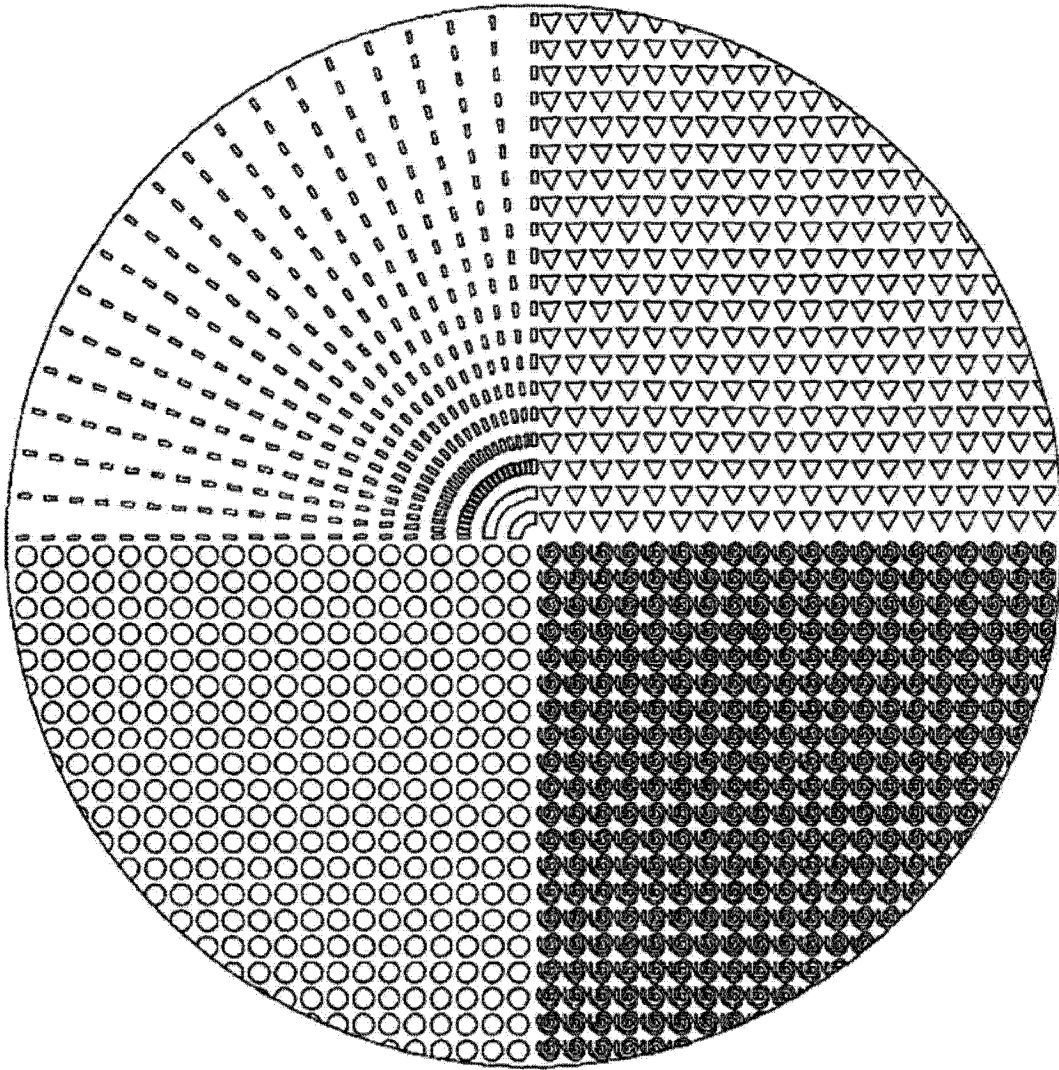


图 22

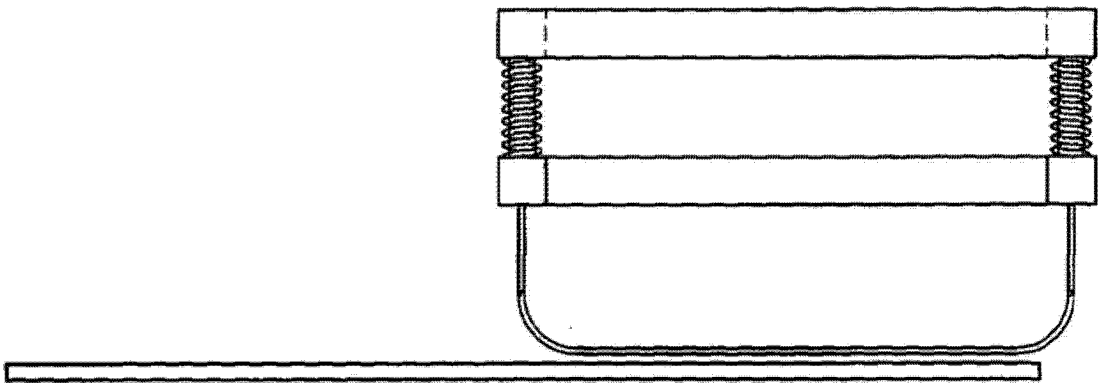


图 23

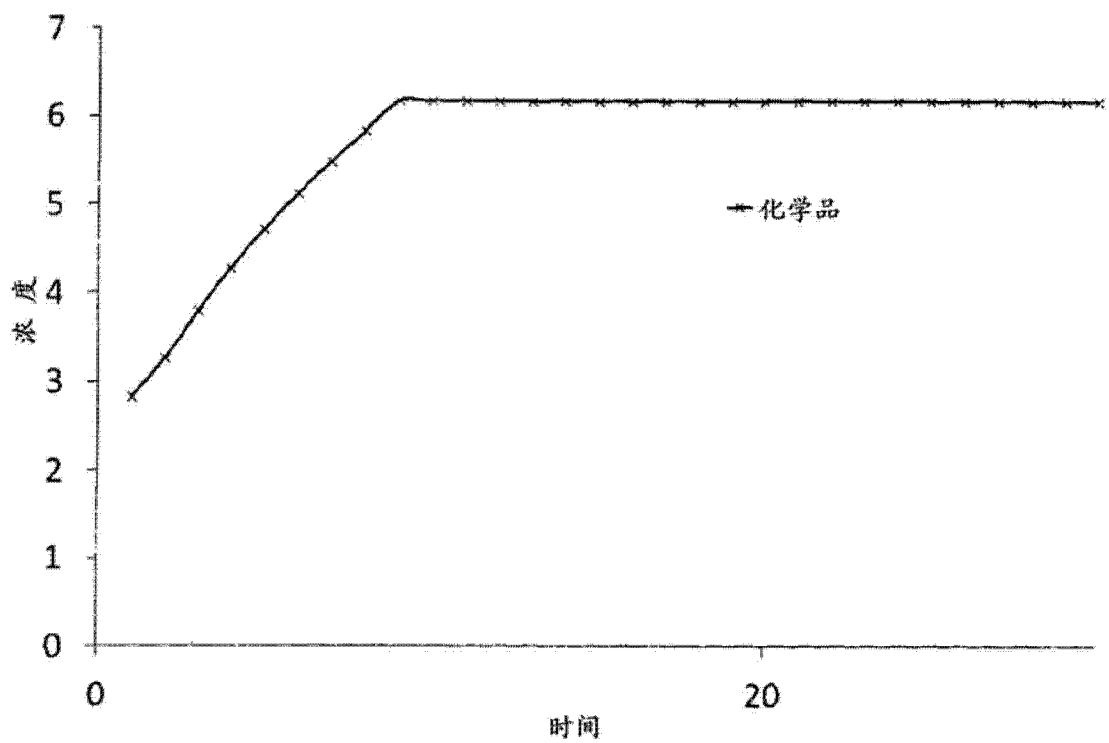


图 24A

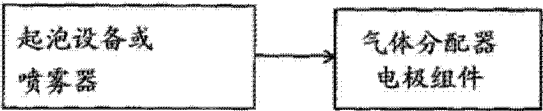


图 24B

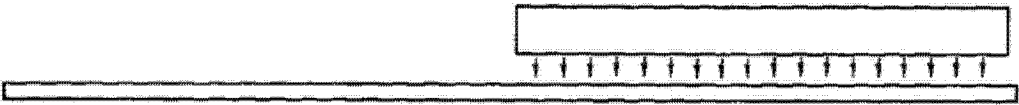


图 25

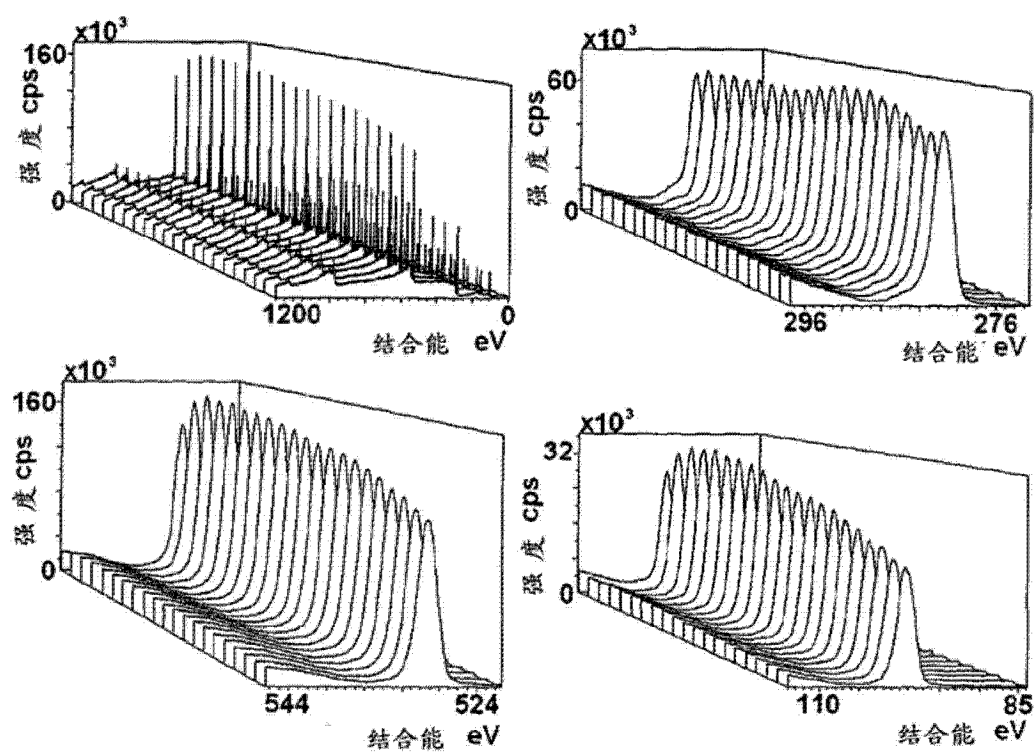


图 26

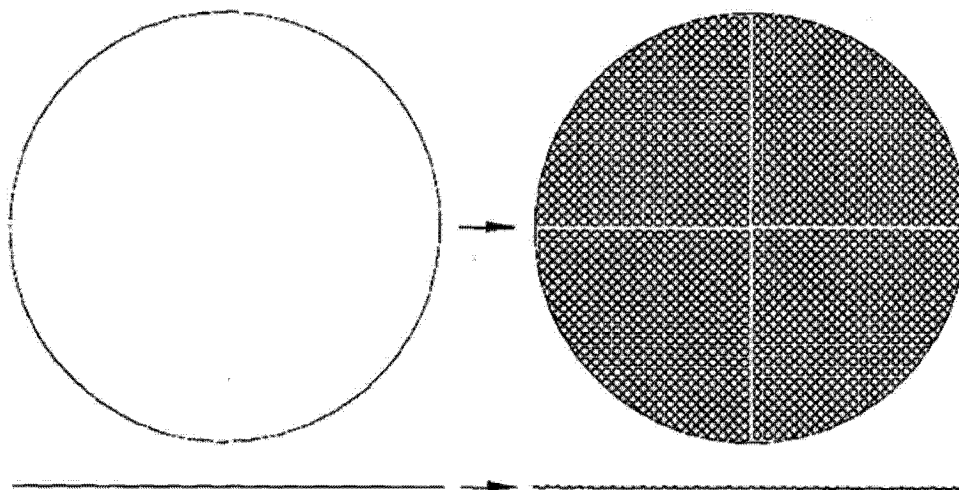


图 27

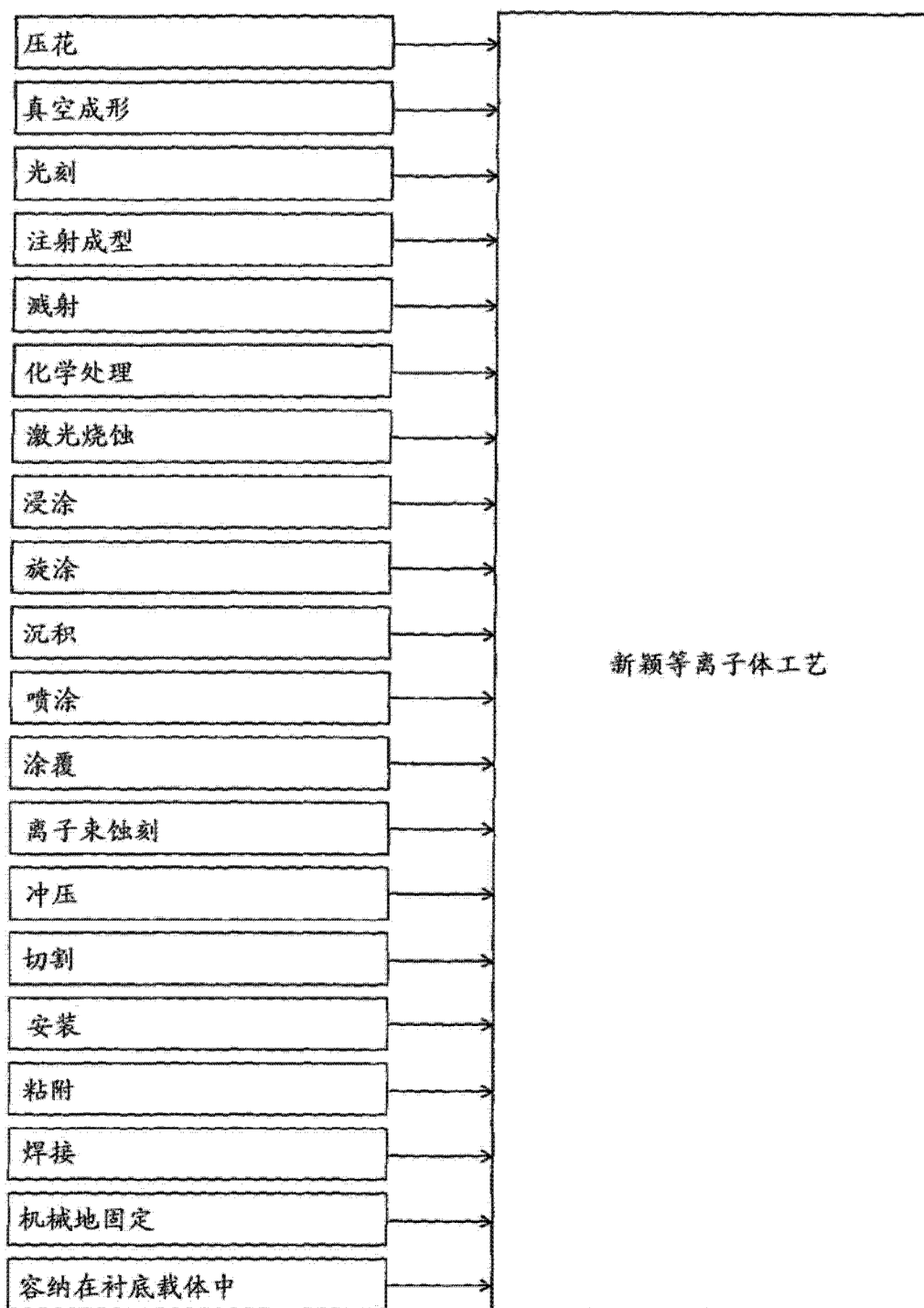


图 28

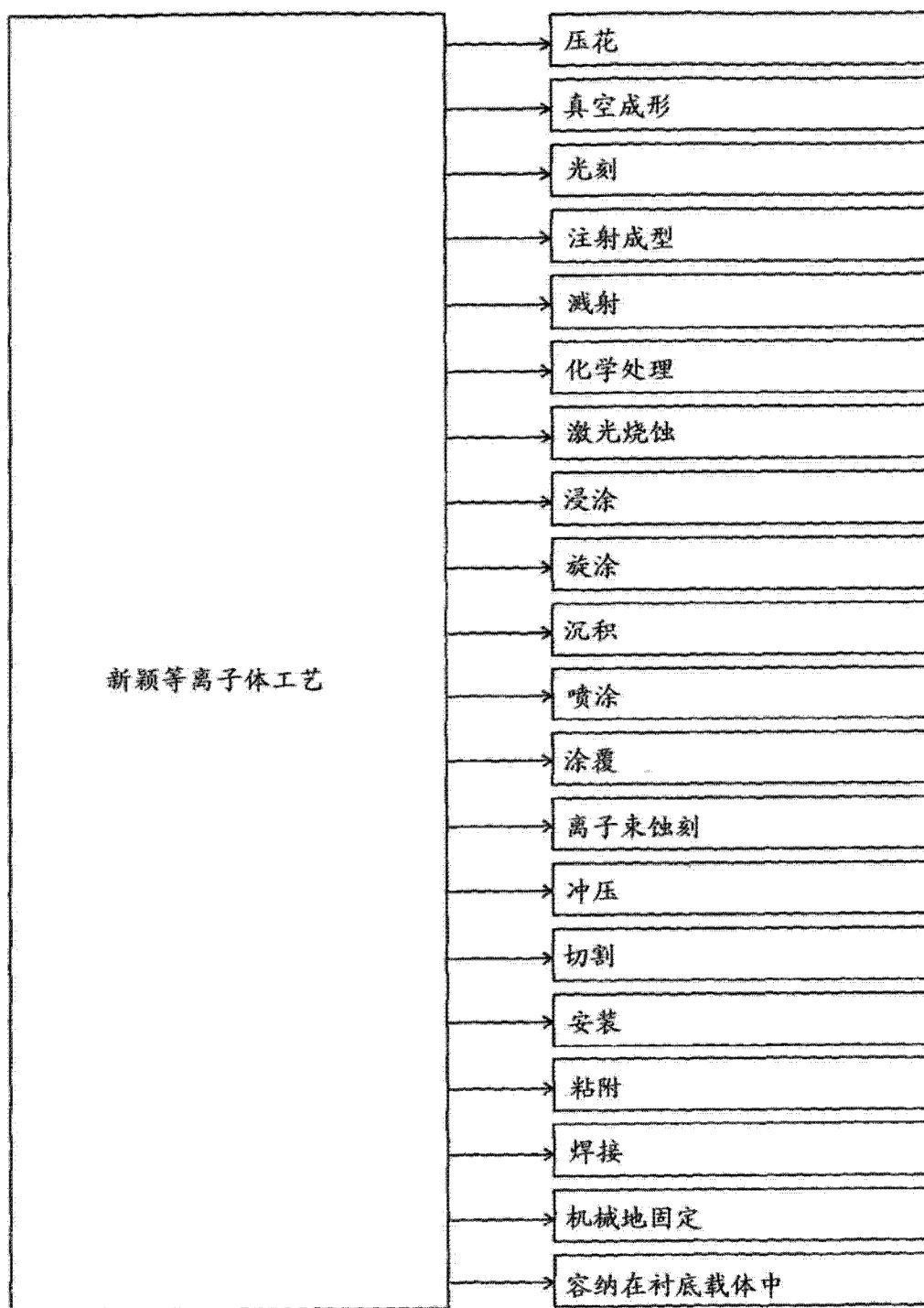


图 29

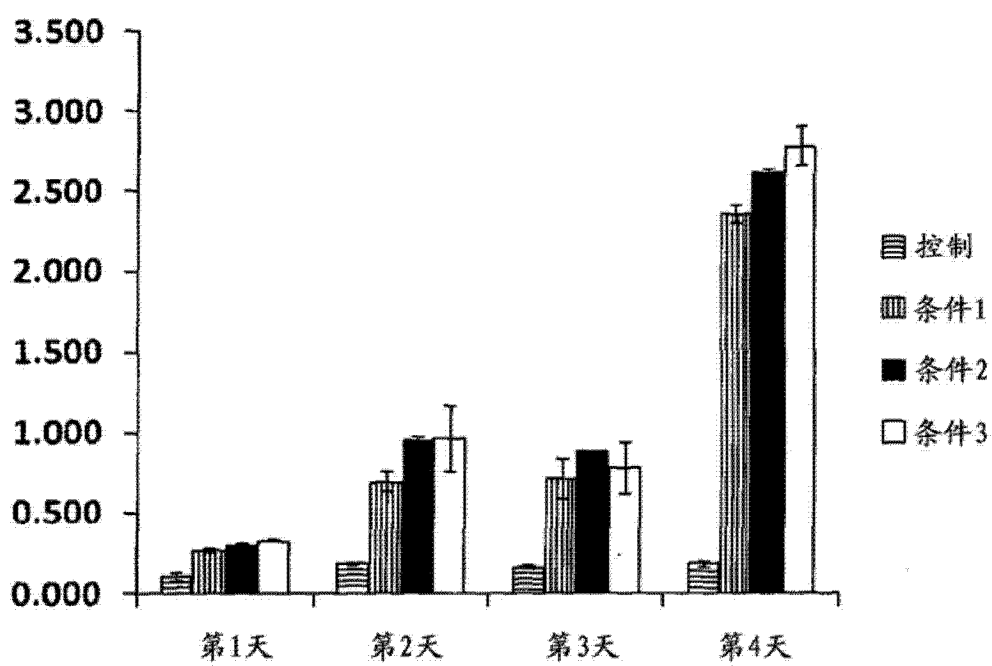


图 30