

公告本

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92107634

※申請日期：92.4.3

※IPC 分類：H01J37/32

壹、發明名稱：(中文/英文)

大氣壓力電漿組件

AN ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA ASSEMBLY

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

愛爾蘭商道康寧愛爾蘭公司

DOW CORNING IRELAND LIMITED

代表人：(中文/英文)

L J R 凡道蒙

L J R VANDAMME

住居所或營業所地址：(中文/英文)

愛爾蘭庫克郡米鐸頓市歐文納克拉商業區十二棟

UNIT 12, OWENACURRA BUSINESS PARK,  
MIDLETON, COUNTY CORK, IRELAND

國籍：(中文/英文)

愛爾蘭 IRELAND

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.法蘭克 史瓦洛

FRANK SWALLOW

2.彼得 多比恩

PETER DOBBYN

3.安得魯 占姆士 古德溫

ANDREW JAMES GOODWIN

4.史都華特 利德立

STUART LEADLEY

住居所地址：(中文/英文)

1.愛爾蘭庫克郡寇伯市卡利納菲區海景屋

SEAVIEW HOUSE, CARRIGNAFOY, COBH, CO.

CORK, REPUBLIC OF IRELAND

2.愛爾蘭庫克郡米鐸頓市羅斯泰蘭高地

HIGHRANGE, ROSTELLAN, MIDLETON, CO CORK,

REPUBLIC OF IRELAND

3.愛爾蘭庫克郡道格拉斯市莫內古尼梅洛克

MELROSC, MONEYGOURNEY, DOUGLAS, CORK,

REPUBLIC OF IRELAND

4.愛爾蘭庫克郡米鐸頓市公園區勞里斯頓 30

30 LAURISTON, THE PARK, MIDLETON, CO.

CORK, REPUBLIC OF IRELAND

國 籍：(中文/英文)

均英國 UNITED KINGDOM

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.英國 2002 年 04 月 10 日 0208261.8

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.英國 2002 年 04 月 10 日 0208261.8

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種大氣壓力電漿組件，及一種使用該組件處理基板之方法。

### 【先前技術】

當對物質連續供給能量時，其之溫度會提高，及其典型上會自固態轉變至液態，然後再至氣態。繼續供給能量會使系統經歷進一步的狀態變化，其中氣體的中性原子或分子被能量碰撞弄斷，而產生帶負電荷的電子、帶正或負電荷的離子及其他物種。將此展現整體行為之帶電粒子的混合物稱為「電漿」，其係物質的第四種狀態。電漿由於其之電荷，而高度受外部電磁場的影響，其使得其可容易地控制。此外，其之高能量含量使其可達成不可能或很難透過其他物質狀態，諸如利用液體或氣體加工達成的程序。

術語「電漿」涵蓋密度及溫度改變數個數量級之範圍相當寬廣的系統。一些電漿非常熱，且其之所有的微觀物種(離子、電子等等)係大約達到熱平衡，輸入至系統內之能量係經由原子/分子層級的碰撞而寬廣地分佈。然而，其他電漿，尤其係碰撞相當不頻繁之在低壓(例如，100 Pa)下之電漿的組成物種係在相當不同的溫度下，將其稱為「非熱平衡」電漿。在此等非熱電漿中，自由電子非常熱，其溫度為數千凱氏溫度(Kelvin; K)，而中性及離子物種則保持為冷。由於自由電子的質量幾乎可以忽略，因而總系統熱含量低，且電漿在接近室溫下操作，因此而可加工溫度敏感性材料，

諸如塑膠或聚合物，而不會於樣品上造成損傷性的熱負擔。然而，熱電子經由高能碰撞而產生具有可產生深遠化學及物理反應性之高化學位能之自由基及激發物種的豐富來源。此低溫操作加上高反應性之組合使得非熱電漿成為製造及材料加工之在技術上重要且非常有力的工具，其可達成若可不利用電漿達成的話將需要非常高之溫度或有毒及侵蝕性化學物質的程序。

關於電漿技術之工業應用，一方便的方法係將電磁功率結合至待處理之加工件/樣品浸泡於其中或通過之可為氣體及蒸氣之混合物之加工氣體的體積中。氣體離子化成電漿，產生與樣品表面反應之化學自由基、UV輻射、及離子。經由正確選擇加工氣體組合物、驅動功率頻率、功率結合模式、壓力及其他控制參數，可將電漿程序調整至製造者所需的特定應用。

由於電漿之相當寬廣的化學及熱範圍，因而其適用於許多技術應用。非熱平衡電漿對於表面活化、表面清潔、材料蝕刻及表面塗佈尤其有效。

聚合材料之表面活化係汽車工業最先發展之廣泛使用的工業電漿技術。因此，舉例來說，基於其之再循環性而有利之聚烯烴，諸如聚乙烯及聚丙烯，具有非極性表面，因此而對塗佈或膠黏具有不良的處理。然而，利用氧電漿處理導致生成產生高可濕性及因此對金屬漆、黏著劑或其他塗料具優異覆蓋及黏著的表面極性基團。因此，舉例來說，電漿表面加工在交通工具飾板、儀表板、保險桿及其類似

物以及玩具及類似工業之組成組件的製造中變得愈來愈重要。其可在各種形體之聚合物、塑膠、陶瓷/無機、金屬及其他材料之組件的印刷、上漆、膠黏、層合及一般塗佈中有許多其他應用。

全球環境法規之漸增的普及性及強度於工業界產生降低或消除在製造中，尤其係用於組件/表面清潔之溶劑及其他濕式化學物質之使用的實質壓力。尤其，以CFC為主的脫脂操作已大大地被利用氧、空氣及其他非毒性氣體操作之電漿清潔技術取代。將以水為主之預清潔操作與電漿結合可清潔受再更重度污染的組件；所得之表面品質一般優於由傳統方法所產生者。任何的有機表面污染會被室溫電漿快速地清除，及轉變為可安全排放的氣態CO<sub>2</sub>及水。

電漿亦可進行塊狀材料的蝕刻，即自其移除不必要的材料。因此，舉例來說，以氧為主之電漿將會蝕刻聚合物，其係使用於製造電路板等等的方法。不同的材料諸如金屬、陶瓷及無機材料，可經由謹慎選擇前驅物氣體及注意電漿化學性而蝕刻。現已利用電漿蝕刻技術製造低至奈米級臨界尺寸的結構。

一種主流工業快速發展的電漿技術係電漿塗佈/薄膜沈積。典型上經由對單體氣體及蒸氣施加電漿而達成高度的聚合作用。因此，可形成熱安定、具高耐化學劑性且機械性強之經密實、緊密編織及立體連接的薄膜。此種薄膜係在甚至最精細複雜的表面上，及在可確保於基板上之低熱負擔的溫度下均勻沈積。因此，電漿可理想地用於塗佈精

細及熱敏感、以及強韌的材料。電漿塗層即使係薄層亦沒有微孔隙。塗層之光學性質，例如顏色，通常可量身定作，且電漿塗層可良好地黏著至甚至非極性材料，例如聚乙烯、以及銅(例如，金屬反射器上之抗腐蝕薄膜)、陶瓷、半導體、紡織品等等。

在所有此等方法中，電漿處理產生經對期望應用或產物定製的表面效果，而未以任何方式影響材料整體。因此，電漿處理提供製造者基於其之整體技術及商業性質而選擇材料之多方面及有力的工具，同時有獨立管控其之表面以滿足完全不同組之需求的自由。因此，電漿技術授與大大增進之產品功能性、性能、壽命及品質，且使製造公司對其之製造能力產生顯著增加的價值。

此等性質提供採用以電漿為主之加工之強烈的工業誘因，且自從1960年代起微電子社團即引導此發展，其將低壓輝光放電電漿發展成用於半導體、金屬及介電質加工之超高技術及高資本成本加工工具。相同的低壓輝光放電型電漿自從1980年代起即逐漸跨越其他的工業領域，而在更適中的成本下提供諸如聚合物表面活化的方法，以提高黏著/黏合強度、高性能塗層之高品質的脫脂/清潔及沈積。因此，電漿技術已有實質的佔有率。輝光放電可在真空及大氣壓力下進行。在大氣壓力輝光放電之情況中，利用諸如氬或氫之氣體作為稀釋劑，及使用高頻(例如，>1仟赫茲(kHz))電源於經由潘寧(Penning)離子化機構而在大氣壓力下產生均勻的輝光放電(參見，例如，Kanazawa等人，J. Phys.

D: Appl. Phys. 1988, 21, 838; Okazaki等人, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem. 1989, 2, 95; Kanazawa等人, 物理研究中之核子儀器及方法 (Nuclear Instruments and Methods in Physical Research) 1989, B37/38, 842; 及 Yokoyama等人, J. Phys. D: Appl. Phys. 1990, 23, 374)。

然而，電漿技術的採用受限於大多數工業電漿系統的主要限制，即其在低壓下操作之需求。部分真空操作係指僅提供個別加工件之離線、批式加工之密閉周圍、密封的反應器系統。其出料量低或適中，且真空的需求使資本及運轉成本增加。

然而，大氣壓力電漿提供工業開口或周圍系統，其提供加工件/基料 (webs) 之自由進入電漿區域及自其中離開，及因此提供大或小面積基料或以輸送器運送之個別加工件的線上連續加工。其出料量高，且經自高壓操作而得之高物種通量強化。許多工業領域，諸如紡織品、包裝、紙張、醫藥、汽車、航空等等，幾乎完全仰賴連續線上加工，以致在大氣壓力下之開口/周圍形態電漿提供新穎的工業加工能力。

電暈及火焰 (亦係電漿) 處理系統已提供工業界有限形式的大氣壓力電漿處理能力約30年之久。然而，儘管其之高製造性，此等系統仍無法跨越至市場，或在工業界佔有與較低壓力、僅槽加工電漿類型相同的程度。其理由為電暈/火焰系統具有顯著的限制。其係在提供單一表面活化程序之環境空氣中操作，且對許多材料具有可忽略的影響及大多



具有微弱的影響。處理通常係不均勻，及電暈方法不與厚基料或3D加工件相容，同時火焰方法不與熱敏感性基板相容。

已於大氣壓力下之電漿處理獲致顯著的進步。已對大氣壓力輝光放電之穩定化進行相當多的研究，其諸如於Okazaki等人，J. Phys. D: Appl. Phys. 26(1993) 889 892中。此外，美國專利說明書第5414324號(Roth等人)中說明在大氣壓力下在隔開至多5公分之一對絕緣金屬板電極之間及經在1至100仟赫茲下之1至5仟伏特之方均根(rms)位能供給能量之射頻(R.F.)產生穩態輝光放電電漿。此專利說明書說明電絕緣金屬板電極之用途，及亦說明電極板的問題及在電極邊緣阻礙電崩潰之需求。其更說明電極(其在此情況中為銅板)之用途，及一種經由結合至電極之流體流動導管供給的水冷卻系統，因此水並未與任何電極表面直接接觸。

美國專利說明書第5185132號(Horiike等人)中說明一種以垂直形態使用板電極之大氣電漿反應方法。然而，其僅以垂直形態使用，以製備電漿，然後再將電漿自板之間導出於在垂直設置電極下方及在電漿源下游的水平表面上。

EP 0809275及JP 11-29873提供具有至少兩組水平排列對之電極的大氣壓力輝光放電系統，可藉由輻子而使基板基料連續通過系統。JP 11-241165及JP 2000-212753說明使用脈衝電場之電放電型電漿系統。在所有此等四篇文件中，基板係利用氣體處理。

在於本申請案之優先權日期之後公告之本申請人之共同

申請中之申請案 WO 02/35576 中，提供一種包括一對平行間隔開之平面電極，在其之間及鄰接一電極具有至少一介電板之類型的電漿系統，在介電板與另一介電板或電極之間的間隔形成前驅物氣體之電漿區域，其中設置一冷卻液體分佈系統，以將冷卻傳導性液體導引於至少一電極之外部上，以覆蓋至少一電極之平面表面。

### 【發明內容】

根據本發明，提供一種大氣壓力電漿組件，其包括第一及第二對之垂直排列、平行間隔開的平面電極，其具有在該第一對之間鄰接於一電極的至少一介電板，及在該第二對之間鄰接於一電極的至少一介電板，在介電板與另一介電板或各第一及第二對電極之電極之間的間隔形成第一及第二電漿區域，其特徵在於此組件進一步包括一將基板連續輸送通過該第一及第二電漿區域之裝置，及一可將經霧化之液態或固態塗層製造材料引入至該第一或第二電漿區域之其中一者中之霧化器。

術語「包含、包括、含有及含」或其之任何變形被視為係完全可替換，且其皆應提供可能性最寬廣的詮釋。

應明瞭術語垂直係應包括實質上垂直，且不應單獨限於對水平以90度設置之電極。

輸送基板之裝置係利用以捲軸對捲軸(reel to reel)為主要的方法較佳。基板可於向上或向下的方向中輸送通過第一電漿區域。當基板在向上的方向中通過一電漿區，及在向下的方向中通過另一電漿區時，設置一或多個導輥，以視所

使用之電漿區之數目，而將基板自第一捲軸之末端導引至第一電漿區內，自第一電漿區至及進入第二電漿區及自第二電漿區至第二捲軸或下一電漿區較佳。在塗佈之前可預先決定在各電漿區域中之基板滯留時間，及可改變基板必須行進通過各電漿區域之路徑長度替代改變基板通過各電漿區之速度，以致基板可在相同的速度下通過兩區域，但可基於通過各別電漿區域之不同路徑長度而在各電漿區域中停留不同的時間。

鑑於本發明之電極係垂直定向，使基板在根據本發明之大氣壓力電漿組件中向上輸送通過一電漿區域，及向下通過另一電漿區域較佳。基於在以下即將論述之相鄰電極之間之距離，當明瞭基板一般係在垂直或對角方向中輸送通過電漿區域，雖然在大多數的情況中，其將係垂直或實質上垂直。

各基板僅需通過組件進行一程較佳，但若需要，可使基板回到第一捲軸，以進一步通過組件。

可將另一對的電極加至系統，以形成基板將通過之再一連續的電漿區域。可將另一對電極設置於該第一及第二對電極之前或之後，以致使基板進行前處理或後處理步驟。該另一對電極係設置於該第一及第二對電極之前或之後較佳，及之後最佳。在由另一對電極形成之電漿區域中施行的處理可與在第一及第二電漿區域中所採行者相同或不同。在設置額外的電漿區域以進行前處理或後處理之情況中，將設置必需數目的導件及/或輥子，以確保基板通過組

件。同樣地，基板將向上及向下交替輸送通過組件中之所有相鄰的電漿區域較佳。

各電極可包括任何適當的形體及構造。可使用金屬電極，且其可為，例如，金屬板或網的形態。金屬電極可藉由黏著劑或經由施加一些熱而黏合至介電材料，及使電極之金屬融合至介電材料。或者，可將一或多個電極包封於介電材料內，或其可為具有金屬塗層之介電材料的形態，例如介電質，以具有濺鍍金屬塗層之玻璃介電質較佳。

在本發明之一具體實施例中，各電極係說明於本申請人之共同申請中之申請案WO 02/35576之類型，其中設置包括電極及相鄰介電板及用於將冷卻傳導性液體導引於電極之外部上，以覆蓋電極之平面表面之冷卻液體分佈系統的電極單元。各電極單元可包括具有由介電板形成之側面的防水盒，將平面電極與液體入口及液體出口一起黏合於盒之內部上。液體分佈系統可包括冷卻器及再循環泵及/或加入噴霧嘴的噴灑管。

理想上，冷卻液體將覆蓋遠離於介電板之電極的面。冷卻傳導性液體係水較佳，且其可包含傳導性控制化合物諸如金屬鹽或可溶解的有機添加劑。理想上，電極係與介電板接觸之金屬電極。在一具體實施例中，有一對各與介電板接觸之金屬電極。根據本發明之水亦作為極度有效率的冷卻劑，且亦有助於提供有效率的電極。

理想上，介電板延伸超過電極之周圍，且冷卻液體亦導引穿越介電板，而覆蓋鄰接電極之周邊之至少該部分的介

電質。所有介電板皆經覆蓋冷卻液體較佳。電極可為金屬網的形態。水亦可使金屬電極中之任何邊界、奇異點或不均勻諸如邊緣、角落或當使用金屬網電極時之網端電鈍化。水有效地作為有限傳導性之電極。此外，經由具有垂直的設置，電系統之大面積的重量現經放置成沒有在其他情況中所會發生之相同的下垂或扭曲或變形。

組件係保持在如本申請人之共同申請中之申請案 WO 01/59809 中所定義之外殼中較佳，其中設置蓋以防止為使電漿活化所需之加工氣體逸出。蓋可視所使用之加工氣體係較空氣輕或重(分別例如氦及氫)，而設置在外殼的頂部，即覆蓋所有電極的頂部，或可設置在外殼的底部，即覆蓋所有電極的底部。

根據本發明所使用之介電材料可由任何適當的介電質製成，其例子包括，但不限於，聚碳酸酯、聚乙烯、玻璃、玻璃層合物、環氧填充玻璃層合物及其類似物。

使用在使用本發明之電極之電漿處理方法中之加工氣體可為任何適當的氣體，但其為惰性氣體或以惰性氣體為主之混合物諸如，比方說，氦、氦及氫之混合物、及另包含酮及/或相關化合物之以氫為主之混合物較佳。此等加工氣體可單獨使用，或與可能的反應性氣體諸如，比方說，氮、氧、 $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $NO_2$ 、空氣或氫結合使用。加工氣體係單獨的氫，或與氧化或還原氣體結合最佳。氣體之選擇係視所採取的電漿方法而定。當需要氧化或還原加工氣體時，將其以包含 90-99% 鈍氣及 1 至 10% 氧化或還原氣體之混合物使

用將較佳。

在氧化條件下，可使用本方法於在基板上形成含氧塗層。舉例來說，可自經霧化之含矽塗層形成材料將以氧化矽為主之塗層形成於基板表面上。在還原條件下，可使用本方法於形成不含氧之塗層，例如，可自經霧化之含矽塗層形成材料形成以碳化矽為主之塗層。

在含氮大氣中，氮會結合至基板表面，及在含氮及氧兩者之大氣中，硝酸鹽會結合至及/或形成於基板表面上。亦可在暴露至塗層形成物質之前，使用此種氣體於將基板表面處理。舉例來說，基板之含氧電漿處理可提供與塗佈塗層的改良黏著。含氧電漿係經由將含氧物質引入至電漿諸如氧氣或水而產生。

目前有各式各樣的電漿處理可資利用，其中對本發明特別重要者為表面活化、表面清潔及塗佈應用。典型上，可使基板進行任何適當的處理，例如當通過第一電漿區域時可清潔基板，及當通過第二電漿區域時，可將基板表面活化、塗佈或蝕刻，及在於第一及第二電漿區域之後設置再一電漿區域之情況中，當利用第二電漿區域於活化表面時，該額外的電漿區域可使表面進一步活化，或塗佈塗層，及當利用第二電漿區域於塗佈基板表面時，可利用額外的電漿區域於使經塗佈表面活化然後再塗佈表面，塗佈一或多個進一步的塗層等等，其係視基板所期望的應用而定。舉例來說，可使形成於基板上之塗層在一定範圍的電漿條件下後處理。舉例來說，可利用含氧電漿處理將衍生自矽氧

烷之塗層進一步氧化。含氧電漿係經由將含氧物質引入至電漿諸如氧氣或水而產生。

可使用電漿處理之任何適當的組合，例如可利用第一電漿區域經由使用氦氣電漿處理而清潔基板表面，及利用第二電漿區域於例如，經由透過如說明於在本申請案之優先權日期之後公告之本申請人之共同申請中之申請案 WO 02/258548 中之霧化器或噴霧器塗佈液態或固態噴霧而塗佈塗層。塗佈液體噴霧之塗層尤其適合，由於噴霧中之液滴不像氣體，其將會受到重力進料，因此將噴霧器設置於組件中，以致塗層材料之重力進料導致僅通過第二電漿區域塗佈前驅物，因而仰賴重力於防止將塗層前驅物輸送至第一電漿區域內。

或者，可利用第一電漿區域作為氧化(於例如，氧/氦加工氣體中)或塗佈塗層之裝置，及利用第二電漿區域，使用不同前驅物於塗佈第二塗層。一種具有前處理及後處理步驟之例子係以下用於製備可利用於太陽電池或汽車應用中之具有耐髒污/燃料之外表面之  $\text{SiO}_x$  障壁的方法，其中先利用 He 清潔/基板活化將基板作前處理，隨後再於第一電漿區域中自聚二甲基矽氧烷前驅物沈積  $\text{SiO}_x$ 。進行進一步的氦電漿處理於提供  $\text{SiO}_x$  層之額外交聯，及最後利用全氟化前驅物塗佈塗層。可採行任何適當的前處理，例如可將基板洗滌、乾燥、清潔或使用加工氣體，例如氦淨洗。

塗層形成材料可使用任何習知之裝置霧化，例如超音波噴嘴。霧化器以產生自 10 至 100 微米之塗層形成材料液滴大

小較佳，自10至50微米更佳。使用於本發明之適當的霧化器係購自Sono-Tek Corporation(Milton, New York, USA)或Lechler GmbH(Metzingen, Germany)之超音波噴嘴。本發明之裝置可包括複數個霧化器，其可具有特殊效用，例如，其中使用裝置於自兩不同塗層形成材料在基板上形成共聚物塗層，其中單體係不相混溶或在不同相中，例如，第一材料為固態，及第二材料為氣態或液態。

可使用本發明於形成許多不同類型的基板塗層。形成於基板上之塗層的類型係由所使用之塗層形成材料所決定，且可使用本方法於使塗層形成單體材料(共)聚合於基板表面上。塗層形成材料可為有機或無機、固態、液態或氣態、或其之混合物。適當的有機塗層形成材料包括羧酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、甲基丙烯腈、烯及二烯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、及其他甲基丙烯酸烷酯，及相關的丙烯酸酯，包括有機官能甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯，包括甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸三甲氧矽烷丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸二烷胺基烷酯、及(甲基)丙烯酸氟烷酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、反丁烯二酸及酯、依康酸(及酯)、順丁烯二酸酐、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯，鹵化烯，例如，鹵乙烯，諸如氯乙烯及氟乙烯，及氟化烯，例如全氟烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯、丙烯、烯丙胺、偏二鹵乙烯、丁二烯、丙烯醯胺，諸如N-異丙基丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺，環氧



化合物，例如縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷、去水甘油、氧化苯乙烯、單氧化丁二烯、乙二醇二縮水甘油基醚、甲基丙烯酸縮水甘油酯、雙酚A二縮水甘油基醚(及其之寡聚物)、氧化乙烯基環己烯，導電性聚合物諸如吡咯及噻吩及其之衍生物，及含磷化合物，例如膦酸二甲基烯丙酯。適當的無機塗層形成材料包括金屬及金屬氧化物，包括膠態金屬。有機金屬化合物亦可為適當的塗層形成材料，其包括金屬烷氧化物諸如鈦酸鹽、烷氧化錫、鋳酸鹽及鋳及鉍之烷氧化物。

或者，基板可使用包括含矽材料之塗層形成組成物而具有以氧化矽或矽氧烷為主之塗層。適當的含矽材料包括矽烷(例如，矽烷、烷基矽烷、烷基鹵矽烷、烷氧矽烷)及直鏈(例如，聚二甲基矽氧烷)及環狀矽氧烷(例如，八甲基環四矽氧烷)，包括有機官能直鏈及環狀矽氧烷(例如，含Si-H、鹵基官能、及鹵烷基官能直鏈及環狀矽氧烷，例如四甲基環四矽氧烷及三(九氟丁基)三甲基環三矽氧烷)。可使用不同含矽材料之混合物於，例如，調整供特定需求用之基板塗層的物性(例如，熱性質、光學性質，諸如折射率、及黏彈性性質)。

本發明較諸先前技藝之一優點為可基於在大氣壓力條件下進行之本發明之方法，使用經霧化之液態及固態塗層形成材料於形成基板塗層。此外，可在不存在遞送氣體之下將塗層形成材料引入至電漿放電或所產生之氣流中，即可經由，例如，直接注射，將其引入，藉此將塗層形成材料

直接注入至電漿中。

待塗佈之基板可包括充分可撓，而可透過如前文所說明之組件輸送的任何材料，例如塑膠，例如熱塑性塑膠諸如聚烯烴，例如聚乙烯、及聚丙烯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯、聚酯(例如聚對苯二甲酸烷二酯，尤其係聚對苯二甲酸乙二酯)、聚甲基丙烯酸酯(例如聚甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸羥乙酯之聚合物)、聚環氧化物、聚砜、聚伸苯基、聚醚酮、聚醯亞胺、聚醯胺、聚苯乙烯、酚系、環氧及三聚氰胺-甲醛樹脂、及其之摻混物及共聚物。較佳的有機聚合材料為聚烯烴，尤其係聚乙烯及聚丙烯。其他基板包括由，例如，鋁、銅、不銹鋼及銅等等所製成之金屬薄膜。

基板可為合成及/或、天然纖維、紡織或不織纖維、粉末、矽氧烷、織物、紡織或不織纖維、天然纖維、合成纖維纖維素材料及有機聚合材料之粉末或摻混物及如說明於本申請人之共同申請中之專利申請案WO 01/40359中之可與有機聚合材料相混溶或實質上不相混溶之含有機矽之添加劑的形態。關於「實質上不相混溶」的不確實迴避係指含有機矽之添加劑及有機材料具有相當不同的交互作用參數，而在平衡條件下不相混溶。此典型上將係，但並不完全係當含有機矽之添加劑及有機材料之溶解度參數相差多於0.5 MPa<sup>1/2</sup>時的情況。然而，基板之尺寸係受限於其內部產生大氣壓力電漿放電之體積的尺寸，即在用於產生電漿之裝置之電極之間的距離。

在本發明之一特佳具體實施例中，提供一種用於在撓性基板上製備多層塗層之大氣電漿組件。電漿係由垂直定向的電極所產生，其可串聯設置，而可進行單程、多重處理或多層塗佈。塗層形成材料或塗層前驅物係以霧化液體引入至室之頂端，前驅物接著再在重力之下進入電漿區。其優點為不同的電漿區不需要物理障壁分離，且其各係以開放周邊的方法操作。

對於典型的電漿產生裝置，電漿係在自3至50毫米，例如5至25毫米之間隙內產生。因此，本發明具有用於塗佈薄膜、纖維及粉末的特殊效用。在大氣壓力下之穩態輝光放電電漿之產生係視所使用之加工氣體而在可隔開至多5公分之相鄰電極之間得到較佳。電極係經在1至100仟赫茲下，以在15至50仟赫茲下較佳之1至100仟伏特，以在1及30仟伏特之間較佳之方均根(rms)位能之射頻供給能量。用於形成電漿之電壓典型上將係在1及30仟伏特之間，在2.5及10仟伏特之間最佳，然而，實際的值將視化學性/氣體選擇及電極之間的電漿區域尺寸而定。雖然大氣壓力輝光放電組件可在任何適當的溫度下操作，但其在室溫(20°C)及70°C之間之溫度下操作將較佳，且其典型上係在30至50°C之範圍內之溫度下使用。

利用本發明之方法塗佈之基板可具有各種用途。舉例來說，於氧化大氣中產生之以氧化矽為主之塗層可增進基板之障壁及/或擴散性質，且可增進額外材料黏著至基板表面之能力。鹵基官能有機或矽氧烷塗層(例如，全氟烯)可提高

疏水性、疏油性、耐燃料及髒污性，增進基板之氣體及液體過濾性質及/或釋離性質。聚二甲基矽氧烷塗層可增進基板之耐水性及釋離性質，且可增進織物的觸感柔軟度；聚丙烯酸聚合塗層可使用作為水可潤濕塗層、生物相容塗層或促進對基板表面之黏著的黏著層或作為部分的層合結構。於塗層中包含膠態金屬物種可提供對基板之表面傳導性，或增進其之光學性質。聚噻吩及聚吡咯產生亦可於金屬基板上提供抗腐蝕性之導電性聚合塗層。酸性或鹼性官能性塗層將提供具經控制pH、及與生物重要分子諸如胺基酸及蛋白質之經控制交互作用的表面。

#### 【實施方式】

參照圖式，圖1中提供一大致以元件編號1指示之大氣電漿系統，其包括由纜線3、電源4供給，及亦由供給稍後將更詳細說明之裝置於電漿組件2內之冷卻液體分佈系統之冷卻水組件供給的大氣壓力電漿組件2。冷卻水組件包括水泵5、呈熱交換器6形式之冷卻器及主水分佈管7。其中一個主水分佈管7供給入口歧管8，其依序再經由進給水軟管9及液體入口14而供給至電漿組件2中。回流水軟管10經由液體出口15連接至再一回流輸出歧管11，其依序再連接至供給泵5之另一水分佈管7。將釋壓管13裝置於電漿組件2中。

現參照圖2，其中設置三個防水盒20、26。大致以元件編號20指示之防水盒係由在防水盒20之間形成開放頂部22及開放底部23之呈隔離板21形態之垂直絕緣隔離物所結合。各防水盒20包括裝置於具有橫桿33(其中設置流出孔34)之水

圍堵框架32上之後板30及間隔開的前板31。後板30及前板31係藉由墊片35連接至水圍堵框架32。將兩組線電極36裝置於盒20中之前板31上。後板30、前板31及水圍堵框架32係由適當的介電材料製成。將帶有複數個噴嘴41之由絕緣材料諸如塑膠材料之管形成之一對噴灑柱40裝置於盒20內，並連接至進給水軟管9。

在防水盒20與隔離板21之間為實質上與盒20相同構造之第三防水盒26，其中部分與關於防水盒20而說明於下者類似。盒26與盒20之間的唯一差異為由於板31在盒26之各側上相對於盒20作為前板，因而其有效地帶有兩前板31及帶有在各前板31上之電極36。在此具體實施例中，噴灑柱40之噴嘴41將水導引於兩板31上。

在操作時，可將加工件在箭頭A之方向中向上導引通過電漿區域25，然後再在方向B中向下通過電漿區域60。可將加工氣體注入至電漿區域25、60中，及可將適當的功率提供至電漿區域25、60中之電極36，而產生電漿。將水自入口歧管8傳送通過進給水軟管9而至噴灑柱40中，在此水以噴霧由噴嘴41離開而傳送於線電極36上，並亦橫越前板31的暴露內面。

現參照圖3，其提供顯示如何根據本發明而處理撓性基板之圖。以導輥70、71及72之形式提供將基板輸送通過組件之裝置，及提供加工氣體入口75、組件蓋76及用於將霧化液體引入至電漿區域60中之超音波噴嘴74。加工氣體入口75可存在於組件蓋76中，而非如圖3所示之在側面。

在使用時，將撓性基板輸送至及越過導輥70，並因而導引通過在防水盒20a及26之間之電漿區域25。電漿區域25中之電漿係清潔氬電漿，即未將反應性試劑引入至電漿區域25中。氬係經由入口75引入至系統中。由於氬較空氣輕，因而將蓋76置於系統之頂部，以防止氬之逸出。當離開電漿區域25時，經電漿清潔之基板通過導件71上方，並向下導引通過在電極26及20b之間之電漿區域60及越過輥子72，然後可到達相同類型之再一單元，以進行進一步處理。然而，電漿區域60經由透過超音波噴嘴74注入液態或固態塗層製造材料而對基板產生塗層。被塗佈之反應性試劑係液體或固體的重要事實係該經霧化之液體或固體可在重力之下行進通過電漿區域60，並保持與電漿區域25分離，因此在電漿區域25中未發生塗佈。經塗佈基板接著通過電漿區域60，並經塗佈，然後輸送通過輥子72，並被收集，或經額外的電漿處理進一步處理。輥子70及72可為相對於輥子的捲軸。通過係將基板導引至電漿區域25中及至輥子71上。

驚人地發現根據本發明之水除了冷卻之外，其亦可使金屬電極中之任何邊界、奇異點或不均勻諸如邊緣、角落或當使用金屬網電極時之網端電鈍化。當明瞭其若未經鈍化將會放出電暈或其他電漿，造成功率損耗及局部加熱，而可能導致故障。基本上，水的本身係作為有限傳導性之電極，其可使位能差緩和及阻礙電極盒內部之不必要的放電。典型上，於電極間の間隙中所產生之電漿將由於水傳導性而延伸超過金屬電極之邊緣約5公分。此外，其有使電漿可

到達加工件表面之所有部分，而增進處理均勻度之在電漿區域中之較長滯留時間的主要優點。此對於構造複雜的加工件特別重要。頃發現本發明即使係利用高電漿功率密度亦可維持低電極溫度，而可確保長設備壽命及消除在加工件上之過度的熱負擔。使用電源，透過在大約40仟赫茲及約30仟瓦之RF功率下之匹配變壓器將射頻功率施加至電極。

圖4a及4b係顯示根據本發明之組件，其中設置四個電漿區a、b、c及d。在此組件中，使用兩類型的防水盒電極。如即將說明於下，在組件之外部使用兩單一電極盒37a及37b，及設置三雙重電極防水盒38作為內部電漿區域。各防水盒37包括具有在系統外部之玻璃介電質窗47及形成電漿區(在本例子中為區a及d)之一邊緣之第二玻璃介電質窗49的聚丙烯本體。黏著至玻璃介電質窗49者為網電極48。設置水入口53，以提供噴灑網電極48之裝置。亦設置供排水用之水出口，但其未示於圖中。

雙重電極38a、38b及38c之構造與電極37a及37b類似，其中其包括聚丙烯本體，及兩玻璃介電質窗51，但具有附著至兩窗51之網電極52。同樣地，設置水入口53，以將水噴灑於兩網電極51上。

設置輓子及導件42、43、44、45及46，以分別將基板導引通過電漿區域a、b、c及d。

在使用時，將基板設置於輓子42上，並經由箭頭及虛線所指示之路徑而輸送至輓子46。基板自輓子42向上行進至

導件43通過形成於電極37a及38a之間之電漿區域a。其接著通過導件43及進入在電極38a及38b之間之電漿區域b再至導件44，向上至導件45及最後通過電漿區域d而至輥子46。典型上，分別利用電漿區域a及c於在一開始及於塗佈第一塗層之後清潔基板，及利用電漿區域b及d，經由霧化器(未示於圖中)根據本發明之方法使用經霧化之液態或固態塗層形成材料於塗佈塗層。霧化器係保持於電漿區域b及d上方，且其仰賴重力於使經霧化之液體或固體進入其之各別的電漿區域b及d。使用玻璃設置窗47、49及51，以使操作人員可觀看形成於電極之間之電漿的形成及操作，此當在組件內發生問題時有用。

應明瞭可利用任何適當的電極系統，且說明於上之系統僅係使用作為例子。

實施例：在聚丙烯薄膜上之多層塗層

提供以下使用根據本發明之裝置將25微米厚聚丙烯薄膜塗佈兩次之例子作為本發明之潛在效用的例子。第一塗層為親水性聚丙烯酸塗層，第二塗層為疏油性及疏水性氟聚合物塗層。使用KSV CAM200光學接觸角度計(Optical Contact Angle Meter)，利用固著液滴接觸角於將下列材料定性：

- i)疏水性但非疏油性之未經處理薄膜
- ii)經丙烯酸處理之薄膜(i)，及
- iii)經氟聚合物處理之薄膜(ii)。

如表1所示，未經處理之聚丙烯薄膜為疏水性但非疏油



性。注意：水接觸角指示此薄膜係當收到時進行電暈處理。

探針液體	⊖(左)	⊖(右)
水	64.29	64.52
水	62.99	61.37
水	63.75	65.30
十六烷	濕透	濕透

表1：聚丙稀薄膜之接觸角分析。(術語濕透係用於指示未看到液滴形成)。

然後使用所說明的大氣壓力輝光放電(APGD)裝置塗佈薄膜。塗佈兩塗層所使用之操作條件相同。所使用之兩對電極係由鋼絲網製成，且經黏著至玻璃介電板。附著至兩電極之玻璃介電質板之間的距離為6毫米，及其之表面積為(10公分x60公分)。所使用之加工氣體為氬。至兩區之電漿功率為0.4仟瓦，電壓為4仟伏特及頻率為29仟赫茲。操作溫度係低於40°C。使用圖3所說明之類型的捲軸對捲軸機構，利用導引裝置於促進基板之輸送離開第一及進入第二電漿區域中，而使基板通過第一及第二電漿區兩者。基板通過兩電漿區之速度為2米/分鐘。

#### 丙烯酸塗層之塗佈

使基板輸送通過第一電漿區域，其中使用氬作為加工氣體，利用大氣壓力輝光放電將其活化。當離開第一電漿區域時，利用導件於將經活化之基板導引至第二電漿區中，其中利用Sonotec超音波噴嘴在50微升/分鐘之速率下將丙烯酸前驅物引入至塗佈區中。在所得之經塗佈基板上進行接

觸角分析，及將其結果提供於下表2。當注意所得之經塗佈基板的疏水性顯著地增加。

探針液體	Θ(左)	Θ(右)
水	11.39	11.26
水	11.18	11.51
水	11.18	10.90
十六烷	<10度	<10度

表2：經塗佈聚丙烯酸之聚丙烯薄膜之接觸角分析  
氟聚合物之塗佈

以類似的方式塗佈第二塗層，利用第一電漿區於活化表面，及使用第二電漿區於將基板進一步塗佈一層丙烯酸十七氟癸酯。所得之經塗佈薄膜之接觸角分析呈現於表3。所得之經雙重塗佈之聚丙烯基板現為疏水性及疏油性。

探針液體	Θ(左)	Θ(右)
水	104.57	104.89
水	104.13	103.56
水	99.99	102.02
十六烷	62.25	58.90
十六烷	56.97	54.66
十六烷	59.26	59.77

表3：經塗佈 i) 聚丙烯酸及 ii) 聚(丙烯酸十七氟癸酯)之聚丙烯薄膜之接觸角分析

【圖式簡單說明】

本發明已由以上僅經由參照附圖而舉例之其之一一些具體實施例的說明而更清楚明瞭，其中：

圖1係根據本發明之大氣壓力電漿系統的前視圖，

圖2係圖1中所說明之系統之部分的部分分解立體圖，

圖3係根據本發明之電漿組件之平面圖，

圖4a及4b係根據本發明之再一電漿組件之圖式。

## 【圖式代表符號說明】

- |    |          |
|----|----------|
| 1  | 大氣電漿系統   |
| 2  | 大氣壓力電漿組件 |
| 3  | 纜線       |
| 4  | 電源       |
| 5  | 水泵       |
| 6  | 熱交換器     |
| 7  | 主水分佈管    |
| 8  | 入口岐管     |
| 9  | 進給水軟管    |
| 10 | 回流水軟管    |
| 11 | 回流輸出岐管   |
| 13 | 釋壓管      |
| 14 | 液體入口     |
| 15 | 液體出口     |

- 20、20a、防水盒
- 20b、26、
- 37、37a、
- 37b、38、
- 38a、38b、38c
- 21 隔離板
- 22 開放頂部
- 23 開放底部
- 25、60、a、電漿區域
- b、c、d
- 30 後板
- 31 前板
- 32 水圍堵框架
- 33 橫桿
- 34 流出孔
- 35 墊片
- 36 線電極
- 40 噴灑柱
- 41 噴嘴
- 42、43、44、導輓
- 45、46、70、
- 71、72
- 47、49、51 玻璃介電質窗

# I289868

48、52	網電極
53	水入口
74	超音波噴嘴
75	加工氣體入口
76	組件蓋

### 伍、中文發明摘要：

一種大氣壓力電漿組件(1)，其包括第一及第二對之垂直排列、平行隔開的平面電極(36)，其具有在該第一對之間鄰接於一電極的至少一介電板(31)，以及在該第二對之間鄰接於一電極的至少一介電板(31)，在該介電板與另一介電板或各第一及第二對電極之各對中的電極之間間隔形成第一及第二電漿區域(25,60)，其特徵在於此組件進一步包括一將基板連續輸送通過該第一及第二電漿區域(25,60)之裝置(70,71,72)，及一可將經霧化之液態或固態塗層製造材料引入至該第一或第二電漿區域之其中一者中之霧化器(74)。

### 陸、英文發明摘要：

An atmospheric pressure plasma assembly (1) comprising a first and second pair of vertically arrayed, parallel spaced-apart planar electrodes (36) with at least one dielectric plate (31) between said first pair, adjacent one electrode and at least one dielectric plate (31) between said second pair adjacent one electrode, the spacing between the dielectric plate and the other dielectric plate or electrode of each of the first and second pairs of electrodes forming a first and second plasma regions (25,60) characterised in that the assembly further comprises a means of transporting a substrate (70,71,72) successively through said first and second plasma regions (25,60) and an atomiser (74) adapted to introduce an atomised liquid or solid coating making material into one of said first or second plasma regions.

I289868

拾壹、圖式：

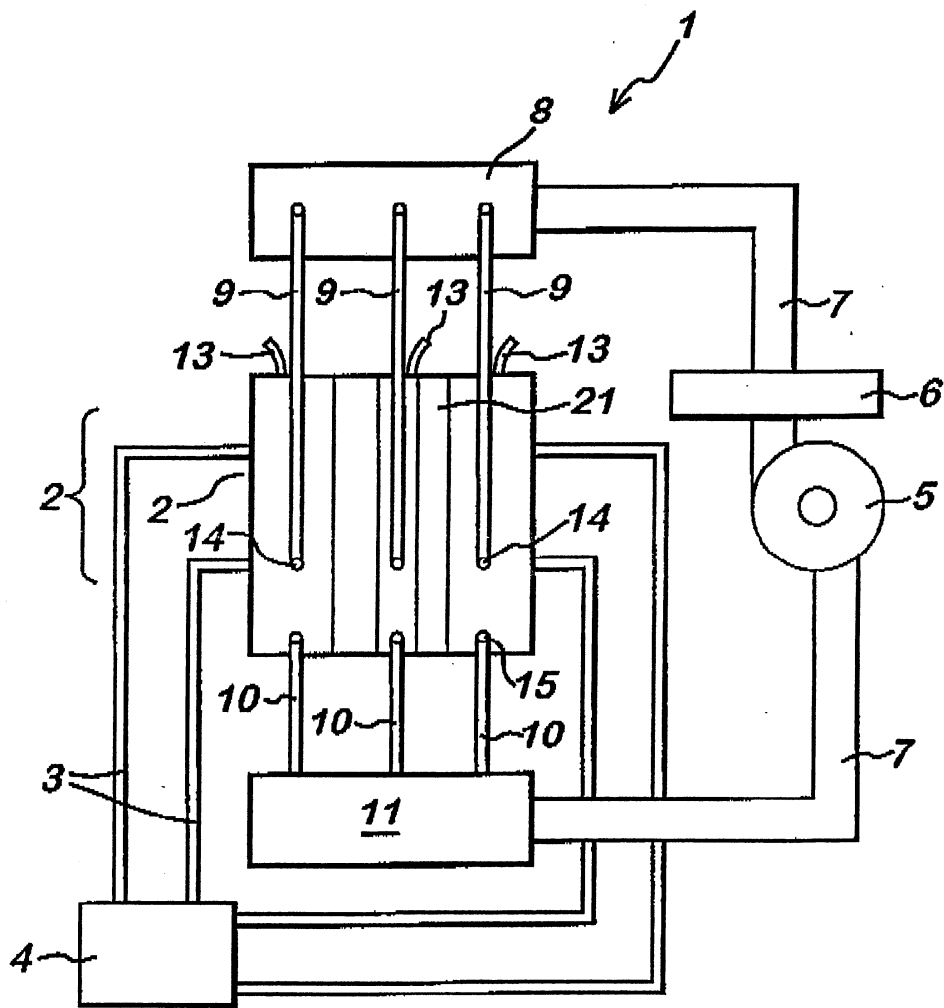


圖 1

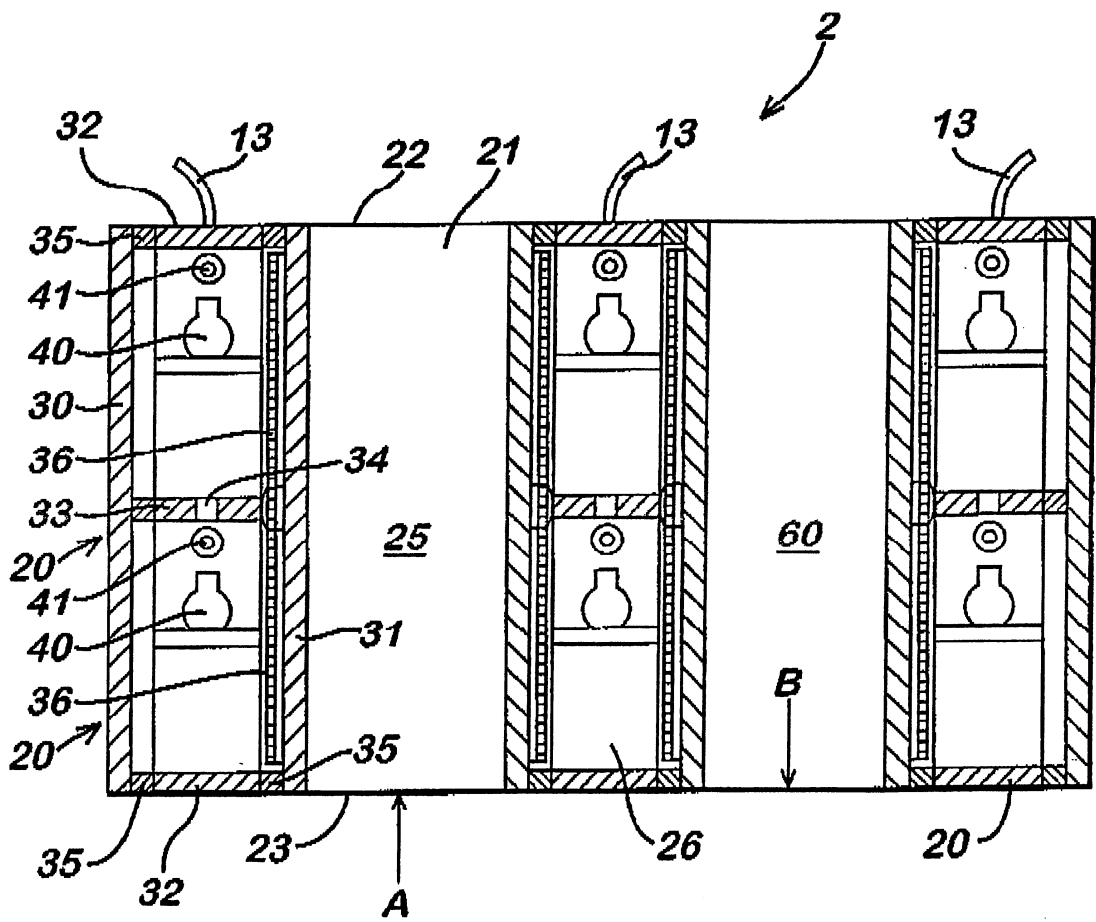


圖 2



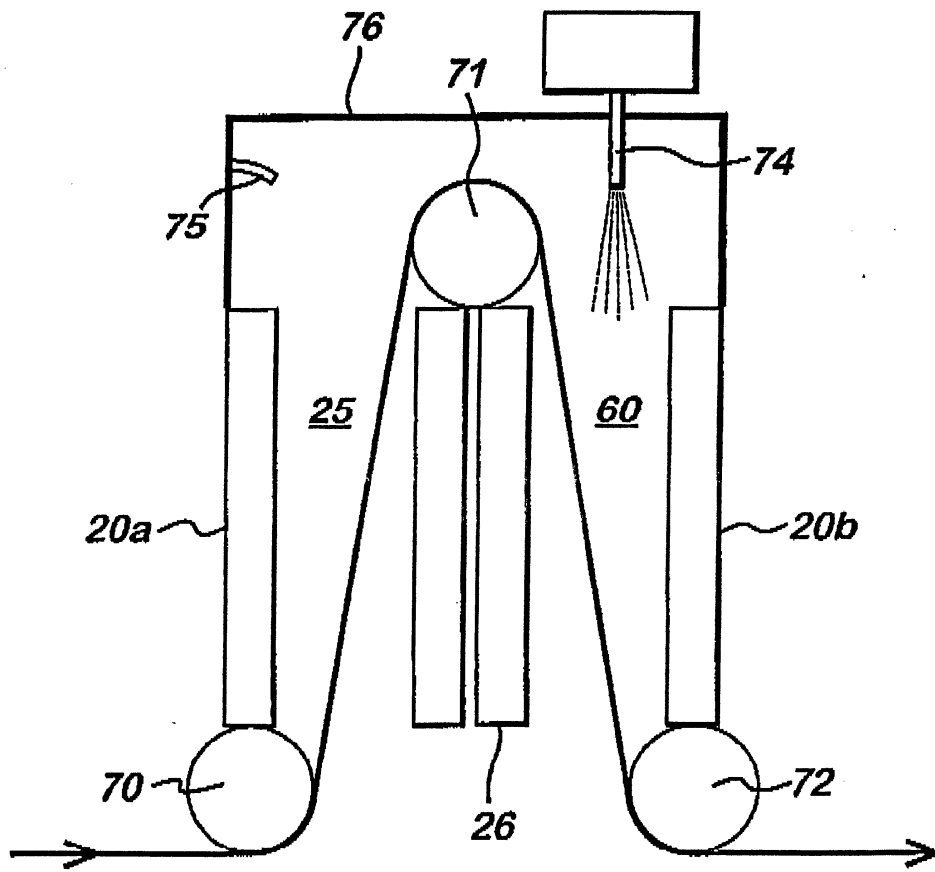


圖 3

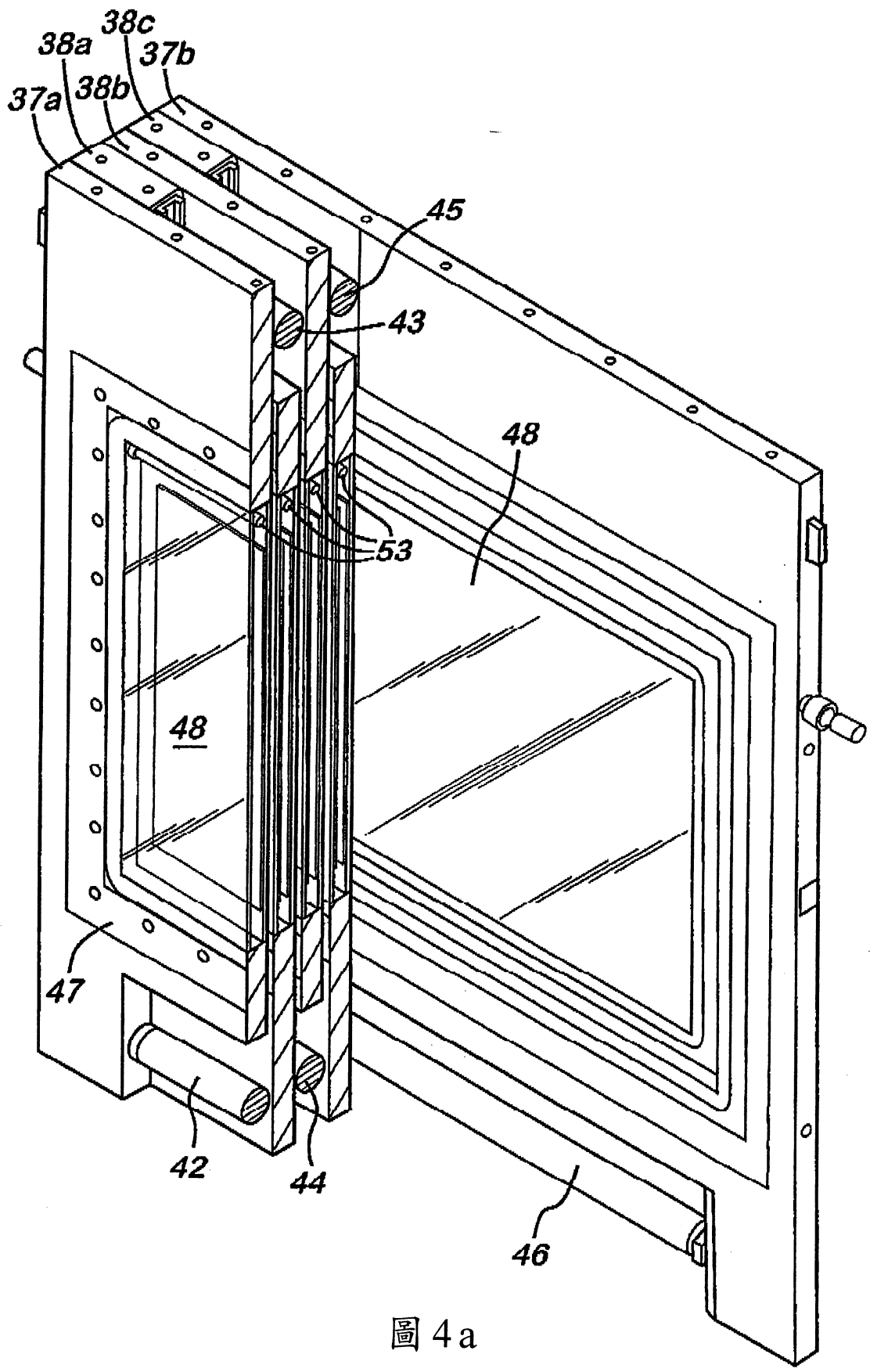


圖 4a

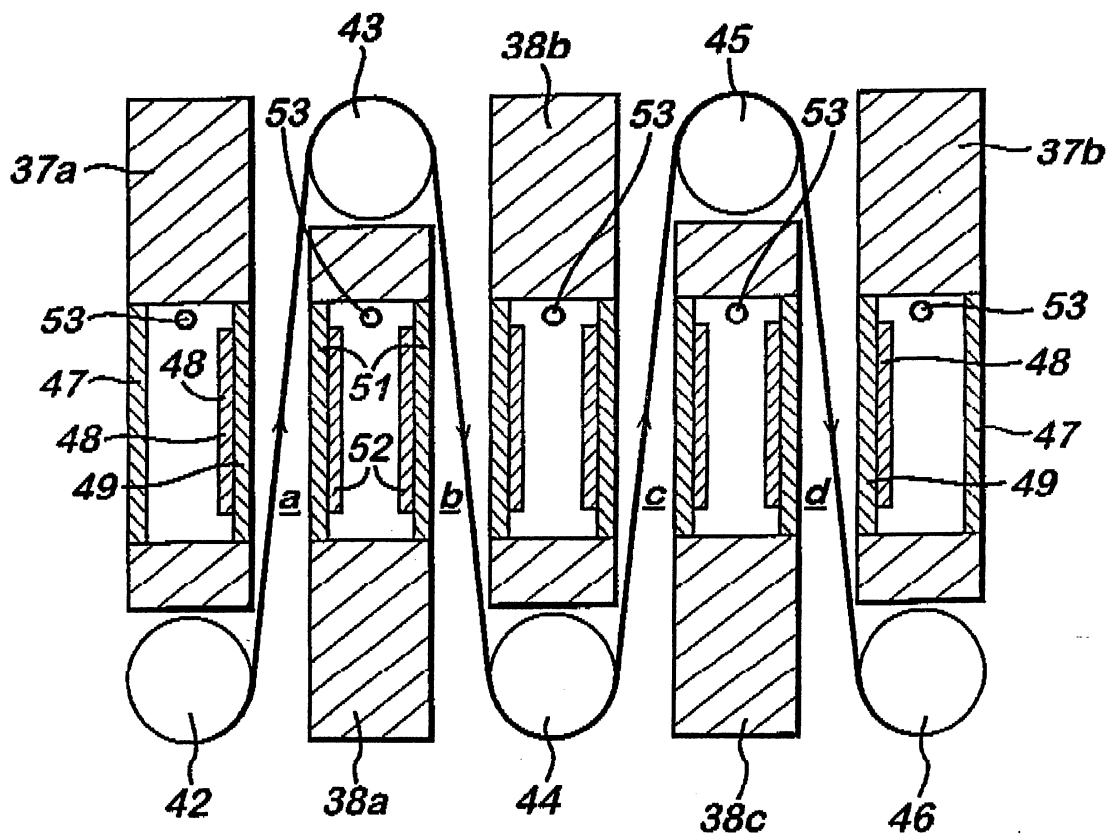


圖 4b

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 大氣電漿系統
- 2 大氣壓力電漿組件
- 3 纜線
- 4 電源
- 5 水泵
- 6 熱交換器
- 7 主水分佈管
- 8 入口歧管
- 9 進給水軟管
- 10 回流水軟管
- 11 回流輸出歧管
- 13 釋壓管
- 14 液體入口
- 15 液體出口
- 21 隔離板

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

96年2月16日修(更)正替換頁

**拾、申請專利範圍：**

1. 一種大氣壓力電漿組件(1)，其包括第一及第二對之垂直排列、平行隔開的平面電極(36)，其具有在該第一對之間鄰接於一電極的至少一介電板(31)，及在該第二對之間鄰接於一電極的至少一介電板(31)，在該介電板與另一介電板或第一及第二對電極之每對中的電極之間隔形成第一及第二電漿區域(25,60)，其特徵在於該組件進一步包括一將基板連續輸送通過該第一及第二電漿區域(25,60)之裝置(70,71,72)，及一可將經霧化之液態或固態塗層製造材料引入至該第一或第二電漿區域之其中一者中之霧化器(74)。
2. 如申請專利範圍第1項之組件，其特徵在於該基板係藉由導輥及/或導引捲軸(70,71,72)輸送通過該第一及第二電漿區域。
3. 如申請專利範圍第1項之組件，其特徵在於各電極包括一電極單元，此單元包括一電極(36)，一相鄰介電板(31)，及一用於將冷卻傳導性液體導引於電極(36)之外部上，以覆蓋電極(36)之平面表面之冷卻液體分佈系統(20,26)。
4. 如申請專利範圍第3項之組件，其特徵在於該冷卻傳導性液體係為水。
5. 如申請專利範圍第3或4項之組件，其特徵在於該電極單元係為具有由介電板(31)形成之側面之防水盒(20,20a,26)的形態，將一平面電極(36)連同一液體入口(14)及一液體出口

- (15)一起黏合於該盒之內部上。
6. 如申請專利範圍第1、2或3項之組件，其係保存於外殼中，其中設置一蓋(76)，以防止為使電漿活化所需之加工氣體逸出。
  7. 如申請專利範圍第1、2或3項之組件，其特徵在於該霧化器(74)係為超音波噴嘴。
  8. 如申請專利範圍第1、2或3項之組件，其特徵在於該電極(36)具有金屬塗層之介電質。
  9. 一種大氣壓力輝光放電組件，其係如申請專利範圍第1、2或3項而得到。
  10. 一種用於在撓性基板上製備多層塗層之如申請專利範圍第1、2或3項之大氣壓力電漿組件，其特徵在於電漿係在以串聯設置且適於進行單程、多重處理或多層塗佈之垂直定向的電極(36)之間產生。
  11. 一種以大氣電漿處理一基板之方法，其包括使用如申請專利範圍第1項之裝置，其特徵在於該經霧化之固態或液態塗層製造材料係藉由重力進料而自霧化器(74)輸送至電漿區域(60)中。
  12. 如申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該經霧化之固態或液態塗層材料係在不存在一遞送氣體之下引入至電漿區域中。

13. 如申請專利範圍第11或12項之方法，其特徵在於該基板係為合成及/或、天然纖維、紡織或不織纖維、粉末、矽氧烷、織物、紡織或不織纖維、天然纖維、合成纖維纖維素材料及有機聚合物材料之粉末或摻混物及含有機矽之添加劑。
14. 一種大氣電漿處理基板之方法，其包括使基板在如申請專利範圍第1至3項任一項之大氣壓力電漿組件中向上輸送通過一電漿區域(25,60)，及向下通過另一電漿區域(25,60)。
15. 如申請專利範圍第11項之方法，其特徵在於該基板通過之第一電漿區域(25)係清潔電漿，及該基板通過之第二電漿區域(60)藉由經霧化之液態或固態塗層形成材料而在基板上產生塗層。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其特徵在於該經霧化之液態或固態塗層形成材料之重力進給至第二電漿區域(60)中防止該經霧化之液態或固態塗層形成材料之輸送至第一電漿區域(25)內。
17. 如申請專利範圍第11或12項之方法，其特徵在於在使用時，將該組件之溫度維持在自室溫至70°C之範圍內。
18. 一種經處理基板，其係如申請專利範圍第11或12項之方法製得。
19. 一種用於利用申請專利範圍第11、12、15或16項之方法製備得之基板之塗層的用途，用以增進基板之障壁及/或擴散

性質，及/或增進額外材料黏著至基板表面之能力。

20. 一種用於利用申請專利範圍第11、12、15或16項之方法製備得之基板之塗層的用途，用以提高疏水性、疏油性、耐燃料及髒污性，增進基板之氣體及液體過濾性質及/或釋離性質。
21. 一種用於利用申請專利範圍第11、12、15或16項之方法製備得之基板之塗層的用途，用以增進基板之耐水性及釋離性質，及/或增進織物觸感柔軟度。
22. 一種用於利用申請專利範圍第11、12、15或16項之方法製備得之基板之塗層的用途，係作為水可潤濕塗層、生物相容塗層或促進對基板表面之黏著之黏著層或作為部分層合結構。
23. 一種用於利用申請專利範圍第11或12項之方法製備得之基板之塗層的用途，用以提供對基板之表面傳導性及/或增進其之光學性質。
24. 一種用於利用申請專利範圍第11或12項之方法製備得之基板之塗層的用途，用以提供具經控制pH、及/或與生物重要分子諸如胺基酸及蛋白質之經控制交互作用之表面。