

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

超疏水之聚亞醯胺/氟矽烷混成薄膜製備與特性



Synthesis and Characterization of Superhydrophobic
Polyimide/Fluoroalkylsilane Hybrid Films

研究生：羅登元

指導教授：黃華宗 博士

中華民國九十七年七月

超疏水之聚亞醯胺/氟矽烷混成薄膜製備與特性分析

Synthesis and Characterization of Superhydrophobic
Polyimide/Fluoroalkylsilane Hybrid Films

研究生：羅登元

Student : Teng-Yuan Lo

指導教授：黃華宗 博士

Advisor : Dr. Wha-Tzong Whang



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Materials Science and Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

超疏水之聚亞醯胺/氟矽烷混成薄膜製備與特性分析

研究生：羅登元

指導教授：黃華宗

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

摘要

蓮花效應是一個有趣的自然現象並已引起廣泛的研究，如何製作出如同蓮葉表面有自潔效果的材料是個重要的課題。在本論文是利用聚亞醯胺作為基底材料，將合成出的 α,ω -aminopropylpolydimethylsiloxane (APPS) 與氟矽烷 Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilane(FAS-13) 摻雜進聚亞醯胺，來提升材料的疏水性，並利用奈米壓印使表面形成奈米結構，使表面達到超疏水效果。本研究是採用含氟的雙胺或雙酸酐單體，來合成一系列的聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜，並探討 APPS 與 FAS-13 的摻雜對材料特性的影響。經過 IR 分析，我們成功地製備出聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜，並對其熱性質、光學性質及疏水性進行分析後我們得知，其熱裂解溫度可達到 490°C 以上，在可見光區域的穿透度可達 80% 以上，接觸角則可從 80° 提升至 110°，證實藉由 APPS 及 FAS-13 的摻雜，我們成功地製備出高疏水性的混成薄膜。

在本實驗中亦利用陽極氧化鋁模版，對聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜進行壓印來製作奈米結構，並利用 SEM 及 AFM 來觀察分析。經由分析，我們成功地在聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜表面製作出奈米結構，其直徑約為 70~100 nm，長度約為 100 nm，根據理論分析，我們所製備的結構可使得材料接觸角達到 150°以上，達到超疏水的效果。



Synthesis and Characterization of Superhydrophobic Polyimide/Fluoroalkylsilane Hybrid Films

Student : Teng-Yuan Lo Advisor : Wha-Tzong Whang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

“Lotus effect” is an interesting phenomenon in nature and has been widely studied for many years. How to fabricate materials with “self-cleaning” property like lotus leaves is well concerned. In this paper, we dope two different kinds of siloxane, α,ω -aminopropylpolydimethylsiloxane (APPS) and fluoroalkylsilane (Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilane, FAS-13), into polyimide to improve the hydrophobicity of the material. We also employ AAO template to take nanoprinting procedure on the film surface to make nanostructures, in order to achieve superhydrophobicity. The fluoride-containing diamine or dianhydride is chosen to synthesis series of PIS/FAS-13 hybrid films. PIS/FAS-13 hybrid films are successfully fabricated by FTIR analysis. Good thermal stability (above 490°C) and light transmittance (above 80%) are retained and water contact

angle increases from 80° to 110° , indicate that the hydrophobicity is greatly improved after doping.

Besides, polyimide hybrid films with well-arrayed nanostructures on them were successfully fabricated by utilizing AAO template nanoprinting. In SEM and AFM images, nanorods with diameter from 70 to 100 nm are observed and their height are about 100 nm. According to the theory, these nanostructure can make PIS/FAS-13 hybrid films achieve superhydrophobicity since water contact angle is above 150° .



誌謝

算算我來到交大的日子，這已經是第六個年頭了。從大學部到研究所，我很榮幸能在交大材料系裡繼續學習，從專題開始到碩士班，我獲得很多的收穫。能完成這份論文，我心中只有感謝。在這裡要感謝老師給我的指導與教誨，從專題到碩士班從不間斷，不論是課業還是生活與人生的問題，老師都給了我很大的幫助。除了感謝老師指導，讓我完成了這份論文，也要感謝老師帶領我重新與上帝親近，讓我生命找到更重要的意義。也感謝趙慶勳老師及蔡美慧老師能撥冗來參加論文口試，並在口試其間給我諸多建議，使我獲益良多，特此感謝。



在這邊也要感謝實驗室的學長姐、同學及學弟妹。在此特別感謝光電所的義男學長提供 UV/Vis 儀器量測；國倫學長帶我在奈米中心使用 AFM；育生學長不辭辛苦地帶我多次去達邁公司量測接觸角，並與國容學長一起幫我的試片做 ESCA 分析；政榮學長帶領我熬夜做了兩星期的合成，若不是各位學長的幫助與實驗上的建議和指導，就無法使得實驗部分更完善。也感謝玉芳、曉琪、美蟬學姊及學弟俊超、也綠給我的一些幫助跟鼓勵，真的很謝謝你們。還有我的同學宗哲，從大學以來與你做同學六年了，在這段時間內也跟你一同為了論文奮鬥，論文完成之時，心裡也跟你一樣激動興奮，在未來博士班的日子

裡，也很幸運能繼續與你共事，在此感謝你的幫忙與扶持。

在我碩士班求學過程中，很高興我擁有支持我的家人，雖然礙於時間關係，每隔好幾個月我才會回到家中與你們團聚，但你們的關心無微不至，不論是通過電話還是遠道而來看我，都讓我溫暖在心頭。謝謝你們，我有個幸福溫暖的家庭。也再次感謝上帝，上帝對我的愛，不光是在實驗上，也反映在我的生活上，相信在未來博士班的求學過程中，上帝依然會給我幫助，給我信心去面對挑戰。



目 錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
圖目錄.....	XI
表目錄.....	XIV
第一章、緒論.....	1
1-1、前言.....	1
1-2、研究動機.....	3
第二章、文獻與理論回顧.....	5
2-1、聚亞醯胺.....	5
2-1-1、聚亞醯胺之製備.....	7
2-1-2、聚醯胺酸之反應機制.....	8
2-1-3、亞醯胺化之方法.....	9
2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素.....	12
2-1-5、聚亞醯胺之基本特性.....	15
2-1-6、透明聚亞醯胺.....	16



2-1-7、聚亞醯胺之應用.....	17
2-2、溶膠-凝膠法.....	19
2-2-1、溶膠-凝膠法之原理.....	19
2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式.....	20
2-3、陽極氧化鋁.....	21
2-3-1、陽極氧化鋁製成與控制變因.....	22
2-3-2、陽極氧化鋁生成機制.....	24
2-3-3、陽極氧化鋁之優點.....	27
2-4、超疏水表面.....	28
2-4-1、超疏水表面運作原理與理論基礎.....	28
2-4-2、超疏水表面的製備方式.....	33
第三章、實驗方法及步驟.....	37
3-1、實驗藥品及材料.....	37
3-1-1、藥品.....	37
3-1-2、雙酸酐、雙胺單體與溶劑之純化.....	40
3-2、儀器.....	40
3-2-1、分析儀器.....	41
3-3、實驗流程與步驟.....	42
3-3-1、實驗整體流程.....	42

3-3-2、Siloxane 合成.....	43
3-3-3、聚亞醯胺薄膜製備.....	48
3-3-4、聚亞醯胺矽烷薄膜製備.....	51
3-3-5、聚亞醯胺矽烷/FAS-13 薄膜製備.....	53
3-3-6、陽極氧化鋁模板製備.....	54
3-3-7、聚亞醯胺薄膜表面之壓印	56
3-4、儀器分析.....	57
3-4-1、光學穿透度測試(UV-Vis.....)	57
3-4-2、熱重損失分析(TGA).....	57
3-4-3、傅式紅外線光譜儀分析(FTIR).....	57
3-4-4、化學分析電子儀(ESCA).....	57
3-4-5、接觸角量測儀(CA Meter).....	58
3-4-6、熱場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM).....	58
3-4-7、原子力顯微鏡 (AFM).....	58
3-4-8、補償式熱掃描卡量計 (DSC)	59
第四章、結果與討論.....	60
4-1、聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜之製備及分析.....	60
4-1-1、傅式紅外線光譜分析(FTIR).....	60

4-1-2、光學穿透度分析(UV-Vis).....	62
4-1-2、熱性質分析(DSC&TGA).....	65
4-1-4、表面化學成分分析(ESCA).....	68
4-1-5、接觸角量測分析 (CA Meter).....	75
4-2、超疏水表面製備與分析.....	77
4-2-1、場發射電子掃描顯微鏡之分析(SEM)......	77
4-2-2、原子力顯微鏡之分析(AFM).....	81
4-2-3、接觸角量測分析 (CA Meter).....	84
第五章、結論.....	85
第六章、參考文獻.....	88



圖目錄

圖 2-1-1、聚亞醯胺之結構.....	5
圖 2-1-2、聚亞醯胺之應用範圍.....	7
圖 2-1-3、聚亞醯胺反應之流程圖.....	8
圖 2-1-4、聚醯胺酸生成反應之機制.....	9
圖 2-1-5、化學亞醯胺化法之反應機制.....	10
圖 2-1-6、熱溶液亞醯胺化法之反應機制.....	11
圖 2-1-7、聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖.....	13
圖 2-1-8、雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖.....	14
圖 2-1-9、雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖.....	14
圖 2-3-1、陽極氧化鋁結構示意圖.....	23
圖 2-3-2、不同電解液下生成之陽極氧化鋁之表面結構：(a) 硫酸； (b) 草酸；(c) 磷酸.....	24
圖 2-3-3、陽極氧化鋁成長速率與時間之關係圖.....	26
圖 2-3-4、陽極氧化鋁生成機制之示意圖.....	27
圖 2-4-1、各理論下的水滴與表面接觸之示意圖.....	30
圖 2-4-2、理想規則表面結構示意圖.....	31
圖 2-4-3、理論接觸角值與間距尺寸比(b/a)之關係圖.....	32
圖 3-3-1、實驗整體流程圖.....	42
圖 3-3-2、促進劑 TMAS 合成之流程圖.....	44
圖 3-3-3、APPS 合成之流程圖.....	46
圖 3-3-4、APPS 之 ¹ HNMR 光譜圖.....	47
圖 3-3-5、聚亞醯胺合成之流程圖.....	50
圖 3-3-6、聚亞醯胺矽烷合成之流程圖.....	53

圖 3-3-7、陽極氧化鋁模板反應裝置圖.....	55
圖 3-3-8、陽極氧化鋁反應生成之流程圖.....	56
圖 4-1-1、ODPA-BDAF 系統之混成薄膜 FTIR 光譜圖.....	61
圖 4-1-2、三種不同系統之聚亞醯胺薄膜 UV/Vis 光譜圖.....	63
圖 4-1-3、6FDA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖.....	63
圖 4-1-4、ODPA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖.....	64
圖 4-1-5、6FDA-mDDS 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖.....	64
圖 4-1-6、6FDA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線.....	67
圖 4-1-7、ODPA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線.....	67
圖 4-1-8、6FDA-mDDS 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線.....	68
圖 4-1-9、聚亞醯胺 6FDA-BDAF 之 ESCA 能譜圖.....	71
圖 4-1-10、聚亞醯胺矽烷 6FDA-BDAF(S)之 ESCA 能譜圖.....	71
圖 4-1-11、6FDA-BDAF(S)/FAS-13 5wt% 混成薄膜之 ESCA 能譜圖.	72
圖 4-1-12、6FDA-BDAF 系統之 C 1s ESCA 能譜圖 (a) 純 PI ;(c)	
PIS/FAS-13 1wt% ; (d) PIS/FAS-13 3wt% ; (e)	
PIS/FAS-13 5wt%.....	73
圖 4-1-13、6FDA-BDAF 系統 O 1s ESCA 能譜圖 (a) 純 PI ;(c)	
PIS/FAS-13 1wt% ; (d) PIS/FAS-13 3wt% ; (e)	
PIS/FAS-13 5wt%.....	74

圖 4-2-1、陽極氧化鋁模板之 (a)平面與 (b) 橫截面之 SEM 觀測圖..... 79

圖 4-2-2、經壓印後的 6FDA-BDAF 薄膜表面 SEM 觀測圖 (a) 放大 20000 倍 ; (b) 放大 100000 倍..... 80

圖 4-2-3、壓印前之聚亞醯胺之(a) 二維(b) 三維 AFM 觀測圖..... 82

圖 4-2-4、壓印後之聚亞醯胺之(a) 二維(b) 三維 AFM 觀測圖..... 83



表 目 錄

表 2-1-1、聚亞醯胺之特性.....	6
表 3-3-1、 ¹ HNMR 各分子團氫積分值與化學位移.....	47
表 3-3-2、聚亞醯胺合成所採用之雙胺與雙酸酐單體.....	51
表 3-3-3、各系統聚亞醯胺矽烷之雙酸酐、雙胺及 APPS 莫耳比...	52
表 4-1-1、6FDA-BDAF 系統之玻璃相轉移溫度.....	66
表 4-1-2、各系統聚亞醯胺混成薄膜之熱裂解溫度.....	66
表 4-1-3、6FDA-BDAF 系統之表面成分組成分析結果.....	70
表 4-1-4、各系統之混成薄膜的接觸角與表面能值.....	77



第一章

緒論

1-1、前言

近十年來，奈米科技迅速成為新興的熱門產業，並被視為是二十一世紀最重要的產業之一。所謂的奈米(nanometer)，是一個長度的單位，一奈米為十億萬分之一米，而奈米結構尺寸大小為 1~100 奈米，在這尺寸下量子效應會成為影響物質性質重要的因素，而呈現與巨觀下迥然不同的性質。而在自然界中，科學家也觀察到一些奈米結構帶來的特殊現象，最著名的例子即為「蓮花效應」【1】。所謂蓮花效應，即是蓮葉表面具有超疏水(superhydrophobic)及自潔(self-cleaning)的能力。研究發現，蓮葉表面佈滿了柱狀的微米結構，而這些微米結構上又佈滿了許多奈米柱狀結構，這些微奈米的複合結構是造成蓮葉有如此良好的疏水性的原因。蓮花效應的發現引起了科學家們的注意，並開始相關的研究，希望能夠模擬蓮葉表面，做出具有超疏水及自潔能力的材料【2-3】。

然而根據接觸角理論公式 Young's equation 的推算，一般平坦表面無法達到超疏水的效果，即使是在含最密六方堆積之 CF_3 官能基的平坦表面上，水與表面的接觸角可達到的最大值為 120° 【2】，尚不及

超疏水性質必須達到 140° 以上的要求。後續研究發現，一個經過合理設計製作出的粗糙表面，可達到類似蓮葉表面所呈現出的超疏水特性，並對提升表面粗糙度改善疏水性的現象提出理論解釋。因此，現今的研究團隊參考蓮葉表面的特殊結構，將重心放在如何將材料表面改質，使其產生微米或奈米，甚至是兩者複合的結構，配合疏水材料的選用，來製成超疏水材料。

目前已有許多相關的研究成果發表，不論是有機和無機，或是混成材料，皆可達到 140° 以上的接觸角，甚至可到達 160° 以上【2-3】。然而表面上的細微結構雖然提升了材料的疏水性，但也增加了材料表面的粗糙度，使光易於在表面產生散射而導致材料的透光度降低，再加上許多表面處理的步驟無法控制表面型態的一致性，更加深了透明疏水材料製成上的困難，造成了應用上的限制。基於表面粗糙度和透光度兩者是相互競爭性的性質，一部份的研究團隊希望能在提升材料表面疏水性的同時，不使表面粗糙度的增加影響材料的透光性，以期能製作出擁有良好透光性的疏水材料【2,4-5】。

目前已有的研究顯示，當材料表面結構尺寸小於 100 奈米時，材料表面結構對光造成散射的效果將會被減至最低。根據此研究發現，日本的 A.Nakajima【2,5-6】成功製作出高光學透明度的超疏水材料，並在戶外長期曝曬的情況下，仍擁有良好的疏水性與透光性。另一方

面，有的研究團隊研究，嘗試著在材料表面製作有序的奈米結構，並將尺寸控制在 100 奈米以下，藉此來減少材料表面型態的不規則性造成的散射【4】。在這方面，所使用的材料與規則奈米結構陣列的製作方法，仍然持續地進行研究當中。

1-2、研究動機

聚亞醯胺是指含有亞醯胺機團基團的(imide group)結構的高分子聚合物。可以根據不同需求，選擇不同的單體去聚合出不同性質的聚亞醯胺。聚亞醯胺因具有優異的耐熱性、機械強度及化學穩定性，其應用範圍極為廣泛。在超疏水材料的應用方面，考慮到戶外環境的天氣變化，如陽光曝曬、雨水澆淋等，都是對材料耐用性的重大考驗【6-7】。在耐用性與穩定性的考量下，我們選擇聚亞醯胺作我們的材料。

由於聚亞醯胺本身雖然有良好的穩定性，本身的疏水性卻並不好。在已知的研究中，含氟之矽氧烷擁有良好的疏水性，並被用作超疏水表面的塗料【2】。為了提高聚亞醯胺薄膜的疏水性，我們將部分雙胺取代成二胺基聚矽氧烷(α,ω -aminopropylpolydimethylsiloxane, APPS)，合成出聚亞醯胺矽烷(PIS)並將氟矽烷 Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilane (FAS-13)導入聚亞醯胺矽烷中，期望

製作出擁有低玻璃轉移溫度、好的加工性與疏水性的材料。

一般傳統的聚亞醯胺薄膜，由於其具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體（Charge transfer complex）的結構，故呈現深黃色。為了將聚亞醯胺應用在超疏水覆蓋外膜，具高光學透明度的聚亞醯胺複合材料也是本實驗研究之方向之一。製備無色透明的聚亞醯胺主要是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的作用力，故本研究利用上述原理來選用適當的雙酸酐及雙胺單體來合成光學透明度較高的聚亞醯胺材料。

為了將提升聚亞醯胺複合材料的疏水性，並同時保有其良好的光學透光度，我們利用電化學方式生成的陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide)平板作為模具，對聚亞醯胺進行壓印，使其表面產生維度小於100 奈米級結構陣列，在不影響其光學透光度的情況下製成超疏水的聚亞醯胺薄膜。材料表面結構和壓印模具的設計與製成，也是本實驗研究的重點之一。

第二章

文獻與理論回顧

2-1、聚亞醞胺

聚亞醞胺 (Polyimide, PI) 是由雙胺 (Diamine) 單體與雙酸酐 (Dianhydride) 單體所衍生出的聚縮合高分子【8】，其含有亞醞胺基團 (Imide group)，可分為脂肪族 (Aliphatic) 及芳香族 (Aromatic) 兩類，其結構如圖 2-1-1 所示。其中，芳香族之聚亞醞胺由於具有傑出的機械性質和優異的熱安定性，故在商業及工業應用上受到極大的重視【9】。

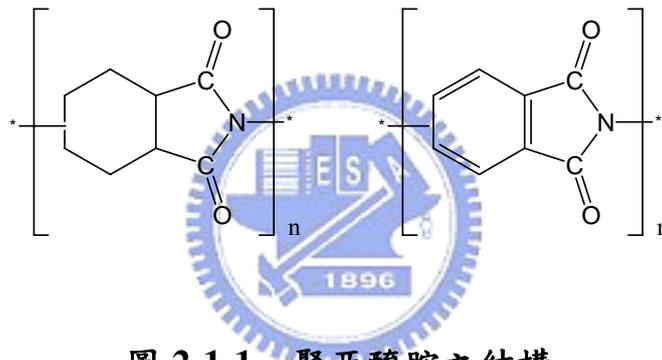


圖 2-1-1 聚亞醞胺之結構

早於 1908 年，Bogert 與 Renshaw 以 4-胺基鄰苯二酸酐 (4-amino-phthalic anhydride) 或 4-胺基鄰苯二酸二甲酯 (4-amino-dimethylphthalate)，進行分子內熔融聚縮和反應製備出聚亞醞胺，但當時並未做進一步的研究【10】。直至 1955 年由美國杜邦 (DuPont) 的 Edward 與 Robinson 發展出由脂肪族二胺與芳香族二甲酯熔融聚縮和而得脂肪族聚亞醞胺，並申請專利【11】，之後，聚亞醞胺才開始受到各方面的注意。1959 年，由 Sroog、Endrey 以及 Abramo 等人，合成出芳香族聚亞醞胺，並克服脂肪族聚亞醞胺分子量不高的問題，並於 1961 年發展其商業化製程，並正常推出聚亞醞胺之商品，

分別為 Kapton(薄膜)、Vespel(塑造)及 Pyre-ML(電線絕緣體)【12】。隨後，並不斷地開發出不同特性及多用途之聚亞醯胺商品。

聚亞醯胺可依不同需求以適當之單體，去聚合成不同性質的聚亞醯胺，一般可供選擇之單體有脂肪族及芳香族之類的單體，而芳香族的聚亞醯胺因其具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，故展現出優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電氣特性。表 2-1-1 為一般聚亞醯胺之特性：

表 2-1-1 聚亞醯胺之特性【13】

熱安定性	：5%重量損失溫度→560°C (TGA 升溫速率 5°C/min)
電氣特性	：介電強度→4500V/mil 介電常數→3.5 散逸因素→0.004 體積電阻率→ $10^{16}\Omega\text{-cm}$ 面積電阻率→ $10^{15}\Omega$
機械特性	：拉伸強度→12.1Kg/cm ² 延伸率→23%
耐化學特性	：可承受製程當中使用的化學品

1980 年代後，隨著電子工業的蓬勃發展，資訊、光電產業，甚至在國防工業都以開發高性能、小體積、耐熱和介電性能之材料為目

標；而聚亞醯胺具有耐熱性、耐化學性、低介電特性以及良好的機械性質等優點，因此使其被廣泛地應用至工程塑膠業、航空工業、精密機械、半導體工業、電子業與光電產業等方面，其應用範圍如圖 2-1-2 所示。

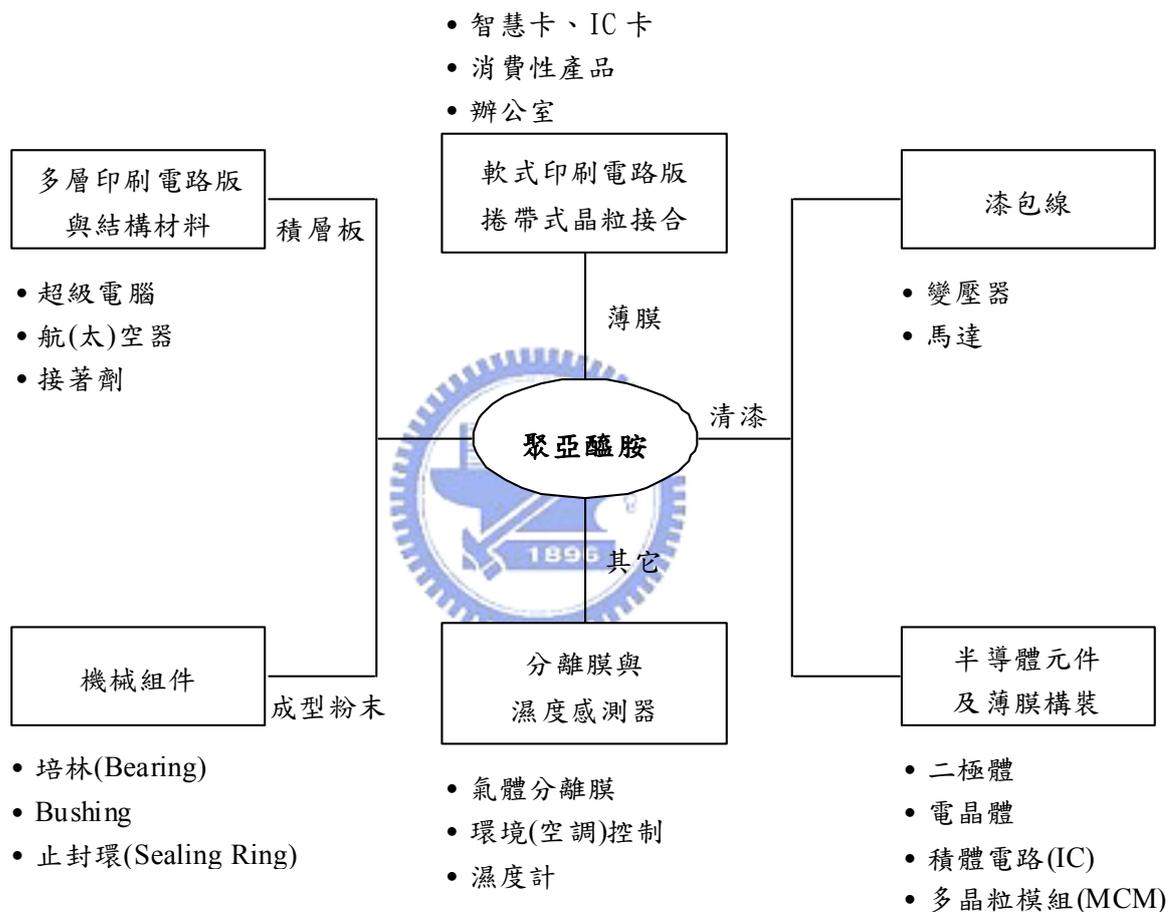


圖 2-1-2 聚亞醯胺之應用範圍【14】

2-1-1、聚亞醯胺之製備

聚亞醯胺的製備通常是由兩階段反應而成。第一階段是合成聚醯

胺酸(Polyamic acid, PAA), 也就是聚亞醯胺的前驅物(Precursor), 此反應主要是先將雙胺溶於極性非質子性之溶劑(Polar aprotic solvent)中, 如 DMSO (Dimethyl sulfoxide)、DMF (N,N-dimethylformamide)、DMAc (N,N-dimethylacetamide)、NMP(N-methylpyrrolidone); 再將雙酸酐加入進行反應形成高分子量且可溶於溶劑中之聚醯胺酸。第二階段則是將可溶性的聚醯胺酸經由脫水環化反應, 轉化成聚亞醯胺, 此即為亞醯胺化(Imidization), 反應式如圖 2-1-3 所示。

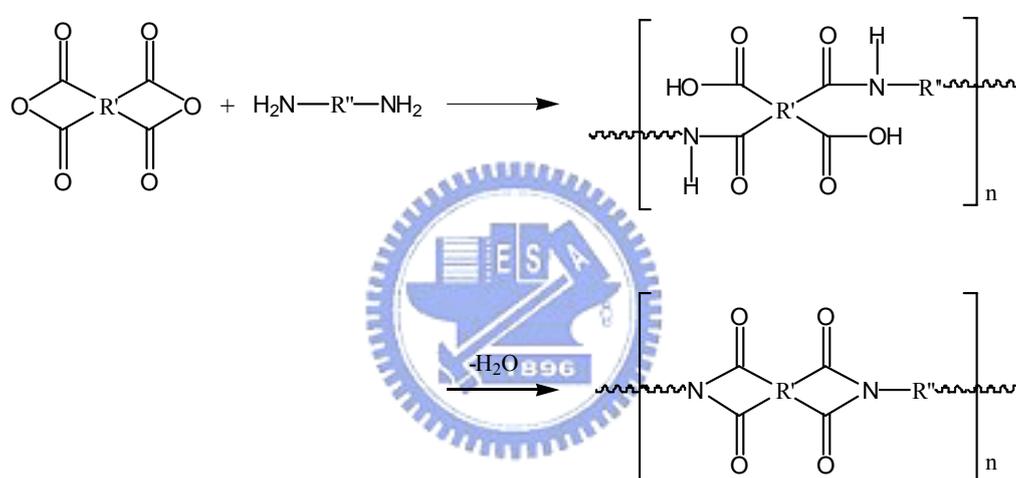


圖 2-1-3 聚亞醯胺反應之流程圖【15】

2-1-2、聚醯胺酸之反應機制【16】

聚醯胺酸生成的反應機制如圖 2-1-4 所示, 此反應為一可逆反應(Reversible reaction)。當反應開始向右進行時, 雙胺與雙酸酐生成電荷轉移的活化複體(Charge transfer complex), 接著在雙酸酐的一個 C=O 碳原子上發生親核性取代反應(Nucleophilic substitution), 胺基親

核基 N 上的未成對電子會攻擊此 SP^2 之碳原子，且將緊鄰的羧基物 (Carboxylate) 取代。因為在最後一步的逆反應中涉及羧基上的質子 (Proton) 轉移至緊鄰的羧基醯胺基 (Carboxyamide) 上，若能找出阻止羧基質子轉移的試劑，即可使反應利於生成物的方向進行，而可達到此效應的試劑即為極性非質子溶劑，該溶劑可與自由羧基形成強的氫鍵錯合物，使得自由羧基無法與羧基醯胺進行質子轉移，因此可得到高分子量的聚醯胺酸。

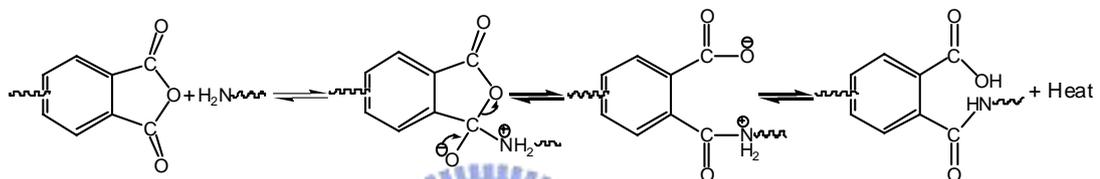


圖 2-1-4 聚醯胺酸生成反應之機制【17】

2-1-3、亞醯胺化之方法【18】

聚醯胺酸之脫水環化反應可分為熱亞醯胺化法 (Thermal imidization)、化學亞醯胺化法 (Chemical imidization) 或是熱溶液亞醯胺化法 (Thermal solution imidization) 等三種方式【19-21】。

1. 熱亞醯胺化法

熱亞醯胺化法係將聚醯胺酸溶液塗佈成膜後，利用烘箱在適當高溫 ($300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) 及適當烘烤時間下達到脫水環化之目的。

進行熱亞醯胺化反應時，大多採取梯度升溫方式，即以固定升溫

速率達到特定的溫度後，持溫一段時間之後再升溫，再持溫，重覆以上的步驟至所設定的最高溫度。採用梯度升溫方式主要的目的是使溶劑停留在系統中的時間增加以提高亞醯胺化反應的程度【22】，因為溶劑會與聚醯胺酸形成強的氫鍵，可以防止在升溫過程中圖 2-1-4 所示的反應向左進行而導致聚亞醯胺的分子量降低。

2. 化學亞醯胺化法

利用觸媒(Pyridine 或 Triethylamine)與脫水劑(Acetic anhydride)加入聚醯胺酸溶液中，在室溫下即可進行脫水環化反應，其中鹼性觸媒扮演著 Acid-acceptor 的角色，且其 pH 值與添加量將影響環化速率和聚合物的分子量。其反應機構如圖 2-1-5 所示。

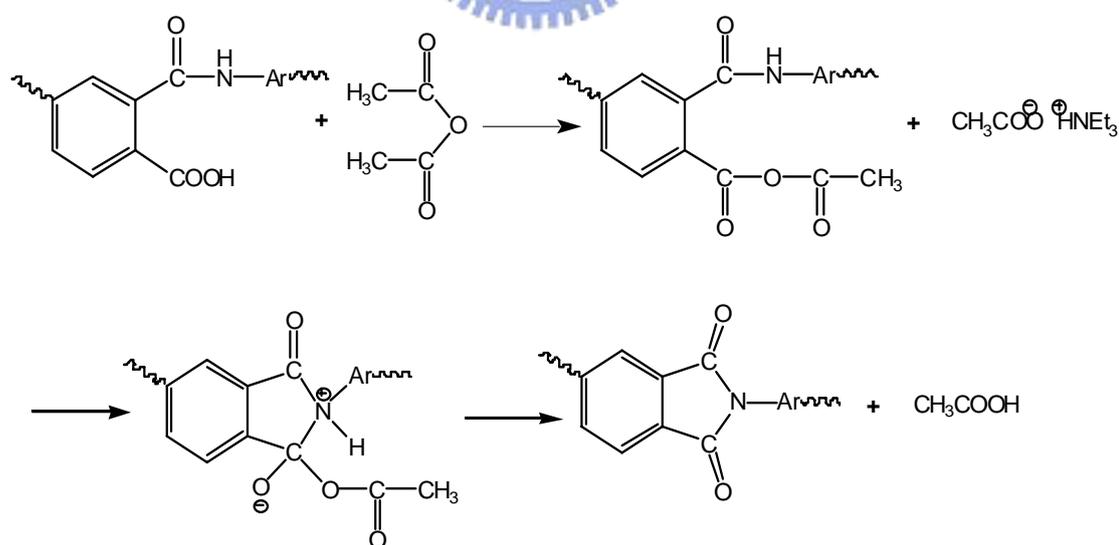


圖 2-1-5 化學亞醯胺化法之反應機制

3. 熱溶液亞醯胺化法

熱溶液亞醯胺化法主要是利用共沸劑(Azeotroping agent)，如 Toluene、o-DichloroBenzene(ODCB)、Xylene 或觸媒(如 Isoquinoline 等)，來增加脫水環化之速率，溫度控制在 150 °C ~ 180 °C 之間，可形成高環化度之聚亞醯胺溶液，其反應機制如圖 2-1-6 所示。

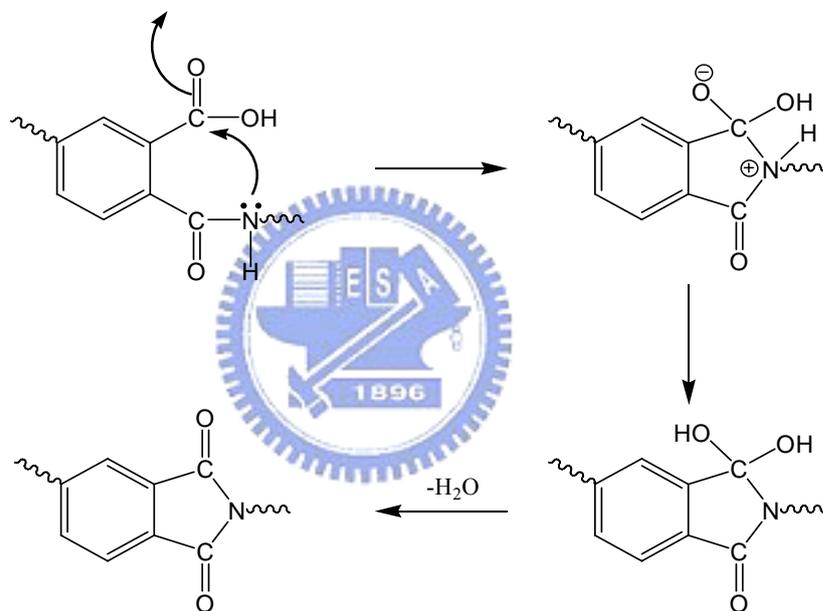


圖 2-1-6 熱溶液亞醯胺化法之反應機制

一般熱亞醯胺化法適用於不溶性聚亞醯胺之合成，而化學亞醯胺化法與熱溶液亞醯胺化法則適用於可溶性聚亞醯胺之合成。本研究係採用熱亞醯胺化法。

2-1-4、影響聚醯胺酸分子量的因素【16】

欲得到性質較佳的聚亞醯胺，分子量是非常重要的因素。想製備出高分子量之聚亞醯胺，除了高轉化率外，合成聚醯胺酸的反應條件亦是相當重要的。

1. 溶劑作用

極性溶劑在聚合反應中扮演塑化劑的角色，可增加鏈的柔軟性，使反應物在環化過程中達到較有利的分子結構，加速閉環反應的速率，進而提高亞醯胺化的速率；鹼性越高、極性越強的溶劑，其形成聚醯胺酸之速率越快；常見的非質子性極性溶劑如 DMF、DMSO、DMAc、NMP。



2. 溫度【23】

聚醯胺酸生成時為一放熱反應，故在冰浴下有利於生成物方向的進行，以達到高分子量；此外，聚醯胺酸在低溫(0 °C)下可保持相當長的一段時間，其黏度不會發生明顯變化。

3. 固體含量之影響

由於聚醯胺酸之黏度會隨時間增長而降低，對於稀薄溶液其影響更大。經研究發現，當聚醯胺酸之固體含量越高，其黏度受時間影響越小。一般來說，固體含量至少要大於 10%，如圖 2-1-7 所示，而以 15~20% 為佳【24】。

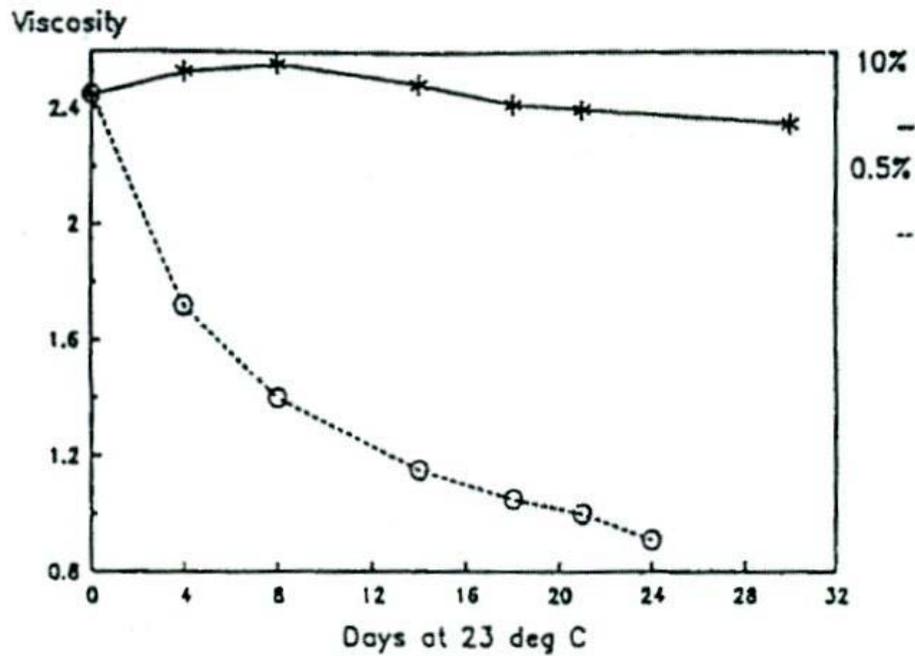


圖 2-1-7 聚醯胺酸之黏度與時間變化關係圖【24】

4. 單體加入之順序【19】

單體加入的順序為，先將雙胺溶於溶劑中，再將雙酸酐分批加入，其目的是要阻絕溶劑與雙酸酐先形成錯合物，使後來加入的雙胺不利與雙酸酐反應，而導致聚醯胺酸的分子量下降；且為了使雙胺能完全包圍住雙酸酐，以避免溶劑與雙酸酐結合，因此雙酸酐分批加入次數越多、分批進料量越少，反應越佳。

5. 單體的當量數比

當添加過量的雙胺時，尤其是高鹼性之雙胺，會和聚醯胺酸之羧基產生鹽類，此鹽類的形成將會阻止胺基將質子轉移至酸酐上，使得分子量降低，如圖 2-1-8 所示【25】。此外，若雙胺的鹼性過低將因親核性不足而無法或很難與雙酸酐反應，而雙胺最理想的 pKa 值在 4.5~6.0 之間。

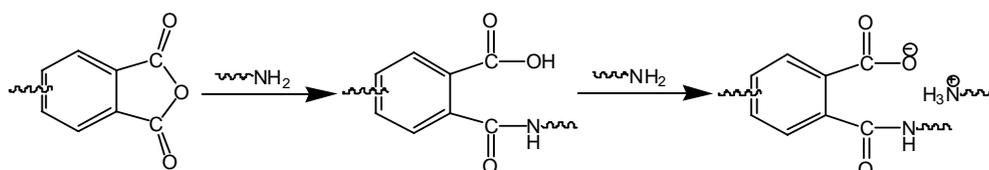


圖 2-1-8 雙胺過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖【25】

反之，若加入過量的雙酸酐時，則具有強脫水劑特性之雙酸酐將使聚醯胺酸脫水成為聚亞醯胺，而自己本身則會水解變為鄰二酸 (Ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，導致聚醯胺酸的分子量受到限制，如圖 2-1-9 所示【15,20】。

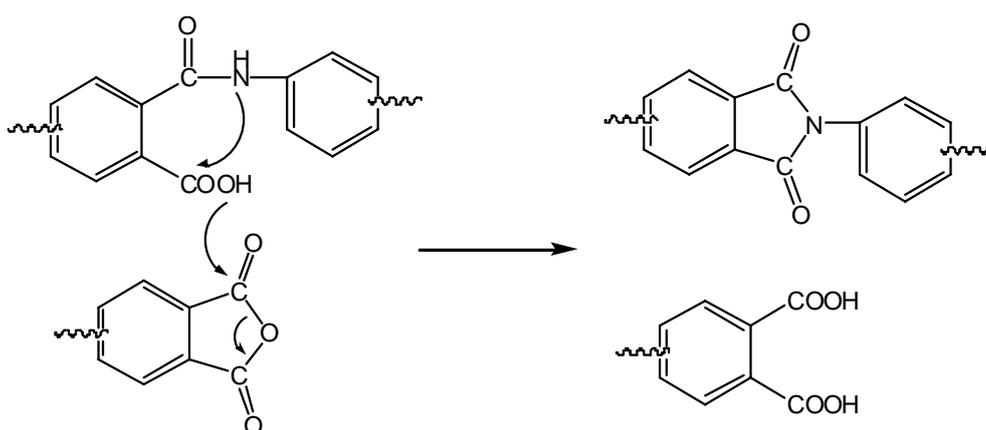


圖 2-1-9 雙酸酐過量時，聚醯胺酸合成時之副反應示意圖

製備高分子量之聚亞醯胺除了受上述因素影響外，單體的高純度與合成過程中嚴防水氣進入，都有助於聚醯胺酸的分子量提高。

2-1-5、聚亞醯胺之基本特性【26】

1. 耐熱性

一般而言，聚亞醯胺屬於熱安定性非常高的高分子材料，其高溫下的熱安定性主要由其化學結構決定，如芳香族的聚亞醯胺因其具有雜環的結構及鍵結能量高之芳香環，故展現出優越的耐熱性。此外，若聚亞醯胺之結構具有高度的對稱性，亦擁有良好的熱安定性。

2. 化學性



普通聚亞醯胺不會溶解於一般溶劑中，對化學藥品有很強的抵抗性，亞醯胺化完全的聚亞醯胺只會被強鹼所侵蝕，如 KOH、NaOH、聯胺等，此特性造成加工上的困擾。因此有些廠商發展出可溶性聚亞醯胺【27-28】，為了達到此目的，其分子結構必須具備下列特徵：(1) 分子主鏈上有大的極性或非極性基團；(2) 主鏈上含有柔軟或非對稱性之結構的鍵結。上述條件主要是希望能有柔曲之鍵結，降低分子結構之剛性，使聚亞醯胺較容易被溶解。

3. 吸水性

聚亞醯胺於常溫常壓下，有 1~4 % 的吸水率，而且其擴散速率相當快。影響吸水率的原因包括分子結構及亞醯胺化的過程。因此若使用對稱性較高的單體聚合，水分子較不易滲透；而亞醯胺化的過程若太快速，將導致有氣泡、孔洞的產生，則會幫助水分子滲透進入其

中；此外，若有溶劑殘留，因為其高極性溶劑，易與水產生氫鍵，提高吸水率。因此為了降低聚亞醯胺之吸水率，已有學者研究出，即於主鏈上導入疏水基，如氟分子。含氟單體可降低其吸水性【29】，但卻降低其機械性質與黏著特性，並且含氟單體價格昂貴，故在工業上較不適用。

4. 玻璃轉移溫度(T_g)

玻璃轉移溫度主要與分子間的鍵結強度有關，若單體具有柔軟的鏈段，所形成的聚亞醯胺其 T_g 較低；假使聚亞醯胺主鏈上具有高極性的偶極基團者，則會有較高的 T_g 。另外，對位(Para-)的雙胺單體較間位(Meta-)的雙胺單體之聚亞醯胺 T_g 高。

5. 介電常數

因聚亞醯胺容易吸水，故當其處於高溫環境下，將導致介電常數升高。在降低介電常數的文獻上，通常會於主鏈結構中導入較大基團或氟原子【27-28】，前者之目的為增加薄膜自由體積分率；後者則是減少在電場下偏極化之作用。

2-1-6、透明聚亞醯胺【18】

一般傳統的聚亞醯胺薄膜如 Kapton[®] 雖然擁有非常高的耐熱溫度 (>350 °C)，但是由於其具有共軛苯環及形成分子間及分子內的電荷轉移錯合體(Charge transfer complex)的結構，故呈現深黃色。

根據文獻上有關無色透明聚亞醯胺之合成方法主要是將發色的共軛苯環基團分開以及利用巨大的取代基來減少分子間的電子作用力，即電荷轉移錯合體的形成【30】。曾被採用的方法包括在雙酸酐或雙胺單體中插入柔軟性之基團【31-34】、非對稱結構【35】、大的取代基【36-37】及脂肪族成份【38-40】。在本實驗中，根據上述原理來選用適當的雙酸酐及雙胺單體以合成光學透明度較高的聚亞醯胺材料。

2-1-7、聚亞醯胺之應用【41-43】

近年來由於資訊、通訊產業的快速發展，聚亞醯胺的優異性及高附加價值，已引起多數業者的注意。自 1980 年聚亞醯胺被導入至電子產業後，全球聚亞醯胺的消耗量與市場值已呈一線性成長。目前聚亞醯胺在電子相關產業的應用以 IC 半導體、軟性印刷電路板、液晶顯示器等較具有潛力。

1. IC 半導體之應用

聚亞醯胺通常在半導體產業中做封裝、塗佈及黏貼材料。塗佈材料主要是做為 IC 保護膜以及做為多層配線的層間絕緣層；黏貼材料則是接合 IC 與導線架；封裝材料則是將整個 IC 包在導線架上。

2. 軟性印刷電路板之應用

軟性印刷電路基板(Flexible printed circuit, FPC)主要分為三層結構及二層結構。三層結構之 FPC，其聚亞醯胺薄膜與銅箔是以接著劑

貼合，二層結構之 FPC 則不需使用接著劑。

3. 液晶顯示器之應用

聚亞醯胺樹脂目前在光電產業之應用主要是做為液晶顯示器元件中的配向膜(Alignment layer)，其主要是將聚亞醯胺樹脂與 ITO 透明電極接觸，形成一層薄膜使液晶高分子能沿一定之方向排列，為 LCD 應用上非常重要的一環。除此之外，聚亞醯胺薄膜可經由塗佈與高溫固化後即可得到具有 C-plate 光學性質之薄膜。故目前聚亞醯胺薄膜亦應用於光學膜上。



2-2、溶膠凝膠法【26】

早於十九世紀中期，已有科學家發現到可利用溶膠-凝膠法製造玻璃，但約在一百年後才開始應用於商業上。於 1971 年 Dislich 先發展以溶膠-凝膠法將金屬烷氧化物縮合成高純度的玻璃或陶瓷【44】，使得溶膠-凝膠法逐漸被學人所研究。以無機玻璃形成的溶膠-凝膠理論至此時已相當成熟，因此有人便開始嘗試將有機高分子以溶膠-凝膠法混入至無機玻璃中，進而發展出有機/無機混成材料(Hybrid materials)。

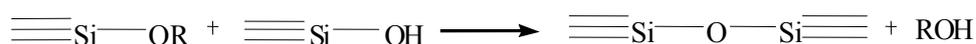
2-2-1、溶膠-凝膠法之原理【44-45】

溶膠(Sol)是指粒徑在 1~100 nm 間的膠體粒子均勻散佈於溶液中所形成的溶液；凝膠(Gel)則為溶膠中的膠體粒子經過水解與縮和反應後，所形成類似果凍的物質。在溶膠凝膠法形成網狀結構的過程，可分為水解合縮合反應兩步驟，下列舉矽金屬烷水解縮合反應示意圖做說明：

水解



醇縮合



水縮合



第一步是金屬氧烷進行水解反應，將金屬氧烷的氧烷基轉變成醇基，此反應步驟較快，一般沒有加入催化劑的情況下，也很容易造成氧烷基的水解【46】。第二步為縮合反應，是將已水解的醇基或水解的矽氧基，縮合放出水分子或是醇類分子。這步通常反應速率較慢，所以需要加入酸或鹼為催化劑，催化劑雖然可加速反應，但易形成較大的粒子而劣化機械性質【47】。溶膠凝膠反應反應性與金屬本身陰電性大小成反比關係，一般順序為【48-49】：



2-2-2、溶膠-凝膠法製備複合材料的形式【50】

溶膠-凝膠法依製造程序的不同，主要可區分為含浸型混合材料 (Impregnated hybrids)、有機嵌入型混合材料 (Entrapped organics hybrids)、化學鍵結型有機/無機混成材料 (Chemically bonded organic/inorganic hybrids) 等三種型式。目前高分子複合材料的作法有：層間插入法 (Intercalation)、原位反應法 (In-situ)、分子複合材料形成法和超微粒分散法等。

1. 含浸型混合材料

此類是將有機物分散到多孔性氧化物膠體中形成複合材料，而以層間插入法製造高分子奈米複合材料即為此類的特例之一。

2. 有機嵌入型混合材料

此類是將有機物加到溶凝膠溶液中混合均勻，經凝膠化後有機物會陷入至多孔性氧化物中。其中，原位法分為原位充填形成法及原位聚合法兩種。而本實驗就是利用原位聚合法製備有機/無機奈米混成材料，其原理係將聚合體與另一種單體溶於共同溶劑中聚合，或是將貴金屬錯合物溶於單體中分散聚合後，加熱使奈米金屬析出為分散於高分子基材中。

3. 化學鍵結型有機/無機混成材料

此類混成材料是指有機物與溶凝膠溶液之預聚物反應，經凝膠化後，使有機物以化學鍵結方式連結於無機氧化物上。最常見的例子為TEOS 與 PMDS(Poly-dimethylsiloxane)的反應，而分子複合材料形成法和超微粒直接分散法皆可分屬此類。



2-3、陽極氧化鋁

陽極處理技術在1920年起就已被研究探討並應用於鋁合金之抗氧化層及著色的處理上。近年來，陽極氧化鋁的處理技術，其實是將傳統的陽極處理技術經由改善，提昇應用領域從傳統產業技術進入奈米技術。陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)具有奈米尺寸的孔洞結構，在將其作為模板結合後續不同製程，即可合成規則排列的奈米碳管、奈米線、奈米點、奈米柱等。此外陽極氧化鋁有自組裝(self-assembly)與高深寬比(aspect ratio)及穩定的熱傳與化學性質，而

且可以經由成本便宜、簡易製作的電化學處理方法產生大範圍且一致的孔洞結構。

2-3-1、陽極氧化鋁製成與控制變因

鋁陽極氧化處理為一種電化學反應，在合適的電解液中將鋁金屬當作陽極，惰性金屬為陰極(Pt)，電解液提供氧離子使陽極的鋁金屬形成氧化鋁，同時伴隨的氫氣在陰極生成。奈米級的氧化鋁可由硫酸、草酸、磷酸等酸性溶液作為電解液，獲得六角形(hexagonal)排列形成的陣列【51】。在氧化鋁形成規則六角形結構時，鋁表面的粗糙程度【52】影響電場的一致性，電解液溫度影響氧化鋁反應的速率，電解液的濃度並且直接影響氧化鋁的品質。孔洞間距與外加電壓有線性的關係【53】，而孔洞直徑則與採用的電解液有關，一般來說使用不同電解液所獲得的孔洞直徑大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。為了要讓氧化鋁孔洞有一致性和規則的排列，適當的控制外加電壓、陽極氧化時間、鋁表面的粗糙程度、電解液溫度和電解液濃度是很重要的。

在陽極處理初期，反應會由表面的裂縫或缺陷開始進行，因此鋁表面的粗糙程度對AAO的孔洞結構影響很大，而經過足夠長時間的陽極處理後，氧化鋁孔洞結構受鋁表面粗糙程度的影響會漸漸變小，因此為了更進一步增加AAO孔洞的規則性，利用磷酸添加鉻酸

(chromic acid)可移除第一次陽極處理產生的不規則氧化鋁，留下底部規則的凹痕，進行二次或更多次的陽極處理，產生規則性的氧化鋁孔洞【54】。典型草酸溶液所產生的氧化鋁層為多孔性氧化鋁的構成的蜂巢式結構，如圖2-3-1所示，形成六角形的單胞(cell)與其孔洞(pore)垂直於鋁基材，底部的半圓形屏障層(barrier layer)接鄰著鋁基材。氧化鋁單胞有兩個主要層，第一個是純氧化鋁(relatively pure aluminum)，第二是非晶氧化鋁(amorphous contaminated alumina)它的性質介於純鋁跟氧化鋁之間【52】。對不同電解液而言，鋁陽極氧化處理分別有一個最佳的外加電壓值來達到最規則的自組裝排列，以磷酸為電解液時，最佳電壓值為【51】195V；草酸為40V；硫酸則為25V，所得到的AAO結構如圖2-3-2所示【51】：

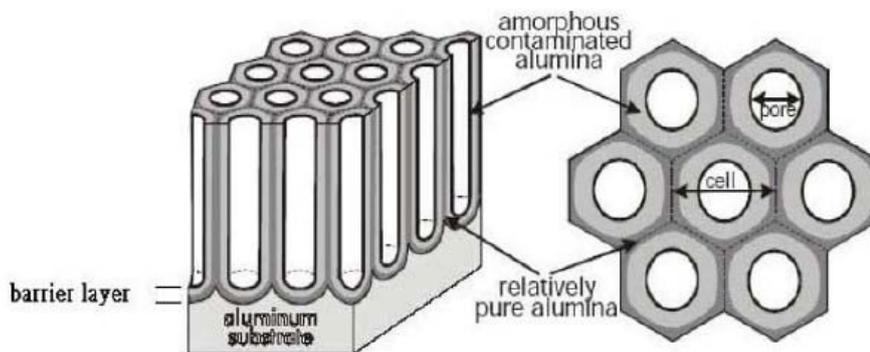


圖2-3-1 陽極氧化鋁結構示意圖【52】

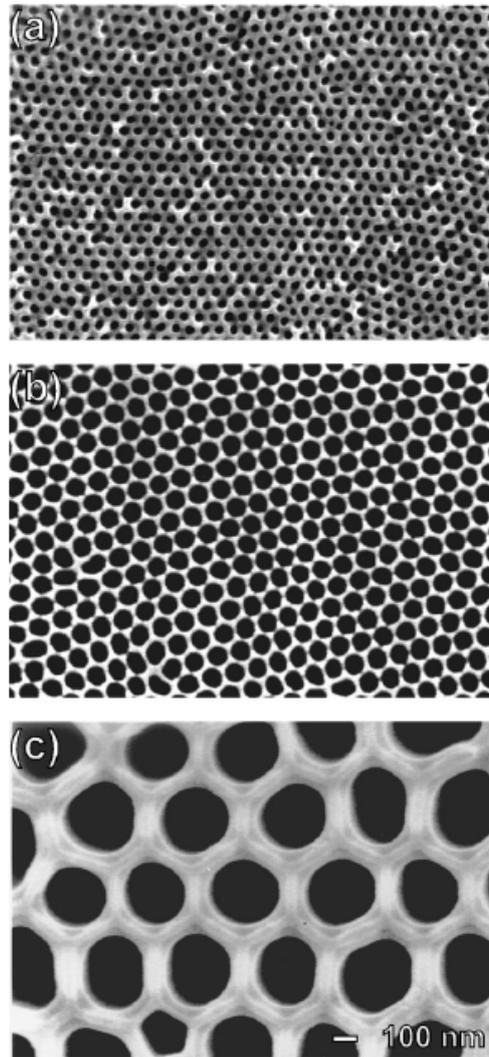


圖2-3-2 不同電解液下生成之陽極氧化鋁之表面結構：(a) 硫酸；(b) 草酸；(c) 磷酸【51】

2-3-2、陽極氧化鋁生成機制

根據G.E. Thompson【55】與O. Jessensky【56】的觀點，影響多孔性氧化鋁之孔洞成核及成長機制之最主要因素為電場輔助溶解。其生長機制根據圖可以分為三個階段：1.氧化鋁形成與孔洞成核 2.孔洞形成 3.穩態成長，如圖所示。

1. 氧化鋁形成與孔洞成核

在鋁金屬陽極氧化反應初期，鋁金屬表面開始形成連續性的氧化鋁薄膜，使表面電阻急速上升，因此電流急速下降。而在薄膜形成時，由於金屬表面突起部分易因裂縫與雜質造成電流集中之現象，造成整體氧化物厚度不均勻，因此在後續孔洞形成過程中，氧化物厚度較薄之區域具會有較高之電場而具有較高之電化學溶解速率，電場由此將 O^{2-}/OH^- 離子從電解液中推入金屬—電解液介面，即將 Al^{3+} 從金屬溶出至電解液介面中而形成緻密的障壁層，此為孔洞的成核。

2. 孔洞形成



孔洞之成長可視為氧化物成長及溶解兩項反應的競爭，並顯示於電流變化上。當孔洞成核後，電流與電解液的作用路徑大抵形成，電場及電流大多集中在孔洞下方的阻障層中，由於此區域的氧化層厚度較小，因而有較小的電阻，此段電流將呈現上升的趨勢。當孔洞成長未達穩定狀態前，短時間內電化學溶解速率可能大於氧化鋁成長速率，因此電流將出現過衝現象。

3. 穩態成長

穩態成長的多孔氧化鋁膜，膜面上的電場分布決定了氧化鋁膜的生長情形。在孔洞底部的電解液-氧化鋁膜界面處有較集中的電場使此處的氧化鋁膜快速的被溶解，而與底部形成的阻障層之生長速度相

同而達到動態平衡。因此在孔洞底部的氧化膜一直維持固定厚度，而氧化膜的其他部分則持續的向下生長，結果便是形成多孔的氧化鋁膜。在穩態成長下，只要電壓與溫度維持恆定，氧化膜的結構參數即固定，若陽極處理時間越久，單胞的底部互相擠壓而形成六角形並愈趨規則，此為孔洞之間自我組構所致。

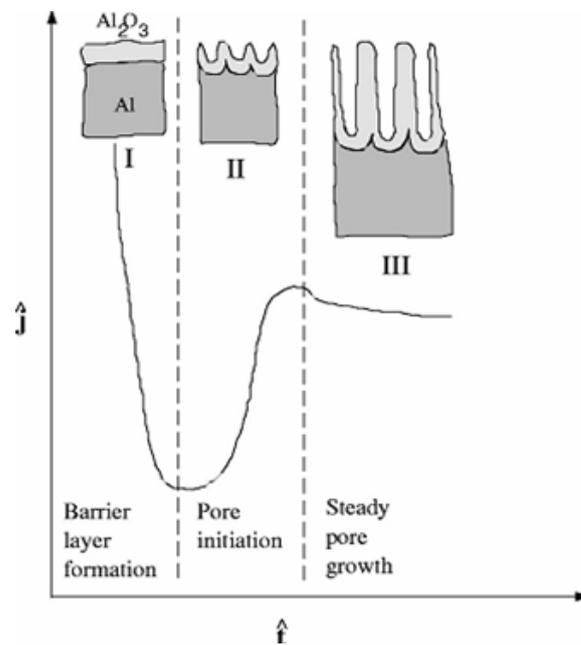


圖 2-3-3 陽極氧化鋁成長速率與時間之關係圖【57】

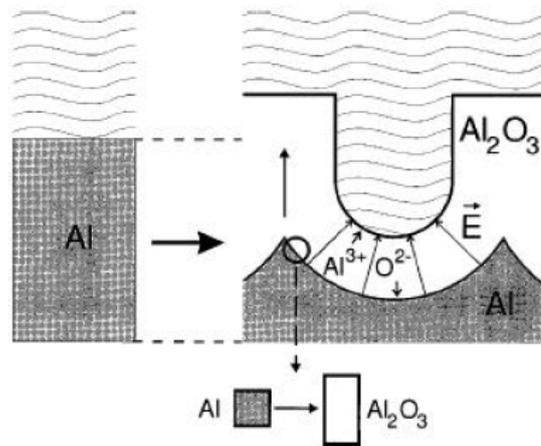


圖 2-3-4 陽極氧化鋁生成機制之示意圖【56】

2-3-3、陽極氧化鋁之優點

陽極氧化鋁的優點【58】有：1.孔洞大小(10 nm~200 nm)與間距可調控性。2.孔洞週期性的規則分佈。3.高孔洞密度($10^9 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)。4.高深寬比，孔洞長度可依製作時間調整。5.價格低廉可大面積製作。6.製程簡易，不須在無塵環境下操作。7.在晶圓上製作AAO具備與現今IC製程技術相容性。利用AAO的這幾項優點，可大大的增添將材料奈米化的可行性，並改質材料本身特性，製作出規則的奈米材料陣列，如奈米線、奈米管、奈米柱、奈米點等。

2-4、超疏水表面

蓮花效應，是科學家從蓮葉表面觀察到其具有超疏水與自潔的。而蓮葉表面的超疏水現象，則是蓮葉的表面結構所導致，於是許多研究就把重心放在，如何能模擬蓮葉表面結構的效果，製造出有超疏水效果的粗糙表面，並利用此表面改質技術製成超疏水材料。經由研究，超疏水表面的理論基礎已被確立，許多研究團對依據著理論設計不同的粗糙表面，並經由各式各樣的製程製造出超疏水材料【2】。

2-4-1、超疏水表面運作原理與理論基礎



超疏水的性質，定義上是指水滴在表面接觸角到達 150° 以上，即可稱材料具有超疏水性；而以能量的觀點來看，超疏水表面擁有比一般表面更低的表面能。因此，要得知材料的接觸角，我們可利用 Young's equation，來探討當水滴在材料表面形成時，其接觸角與各相介面能之間的關係。Young's equation 的表示式為；

$$\cos\theta = (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv}$$

其中 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分別為固氣、固液及液氣界面單位面積的自由能。

但 Young's equation 只能應用在完全平坦表面的接觸角計算

【2】，然而在自然界並沒有完全平坦的表面，要計算一般表面上的

接觸角理論值，就必須就現有的理論進行修正。一般來說，用來解釋粗糙表面的接觸角有兩個理論模型，一個是 Wenzel 理論，另一個則是 Cassie-Baxter 理論。底下就兩個理論模型作介紹【2,59-60】

1. Wenzel 理論

Wenzel 理論是假設液滴在粗糙表面上時，其接觸行為是完全填滿表面的凹陷部分，也就是潤濕表面(wetted surface)，那麼液滴在表面的接觸角可用下列公式來表示：

$$\text{Cos}\theta_r^w = r \text{Cos}\theta_e$$

其中 $\text{Cos}\theta_r^w$ 為液滴在粗糙表面上的接觸角， r 為粗糙度指數 (roughness factor)，定義為表面實際與液滴的接觸面積與其水平投影面積的比值， $\text{Cos}\theta_e$ 為同材料平坦表面時的接觸角。由於粗糙度指數必定大於 1，因此材料不論是親水性或是疏水性，在 Wenzel 理論模型下，材料親疏水性皆會由於粗糙表面的形成而獲得加強的效果【61】。

2. Cassie-Baxter 理論

Cassie-Baxter 理論是假設液滴在粗糙表面上時，並未與表面進行完全接觸，而是停留在表面結構的最頂端，材料表面結構之間仍存在著許多空氣包 (air package)，這種非潤濕的表面又被稱為複合表面 (composite surface)。Cassie-Baxter 理論公式如下：

$$\text{Cos}\theta_r^c = \varphi_S \text{Cos}\theta + \varphi_A \text{cos}180^\circ = -1 + \varphi_S (\text{Cos}\theta_e + 1)$$

其中 ϕ_s 為表面與液滴接觸面積占總表面積之比例(其中 $\phi_A + \phi_S = 1$ ， ϕ_A 為接觸空氣之表面積之比例)， $\cos \theta_e$ 為同材料平坦表面時的接觸角。在 Cassie-Baxter 理論中，假設空氣的接觸角為 180° ，而正是存在於表面與液滴間的空氣，提升了粗糙表面接觸角【61】。

Young's equation 與 Wenzel 及 Cassie-Baxter 理論下的水滴與表面接觸情形如圖 2-4-1 所示：

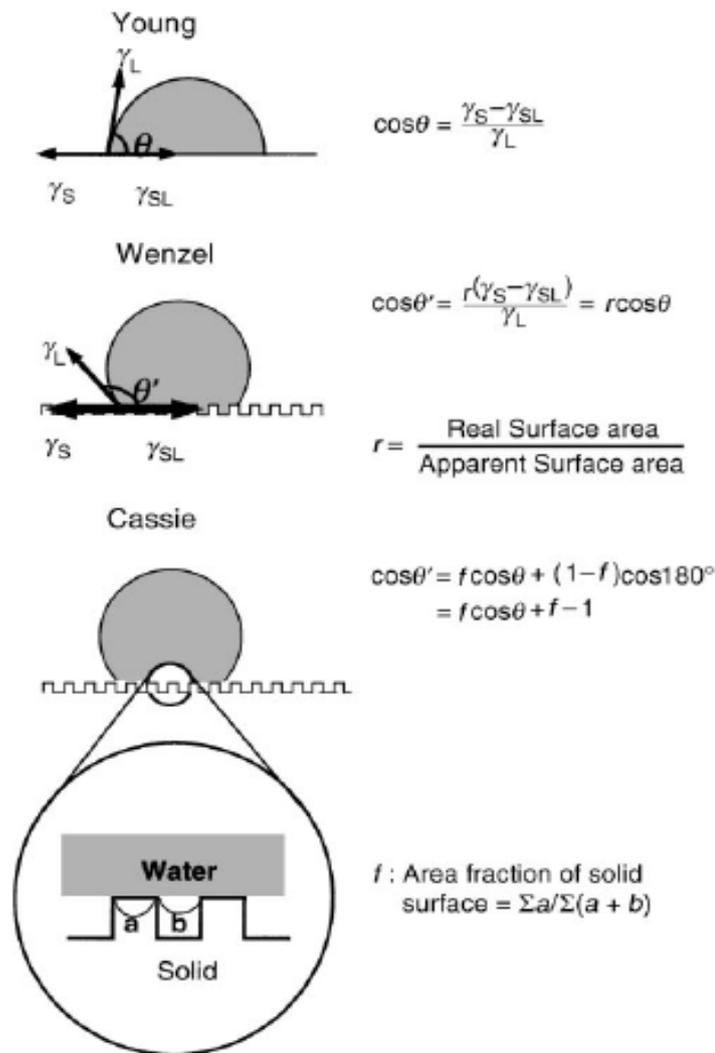


圖 2-4-1 各理論下的水滴與表面接觸之示意圖【2】

為了更清楚地了解粗糙表面與液體接觸情況，我們以一個擁有規則結構的理想表面，來探討表面結構與兩個理論模型架構之間的關係。在這裡假設有一表面，擁有長程有序的長方體柱狀陣列，柱狀體頂部表面積為 $a \times a$ ，高為 H ，柱狀體彼此間間距為 b ，如圖2-4-2所示

【3】：

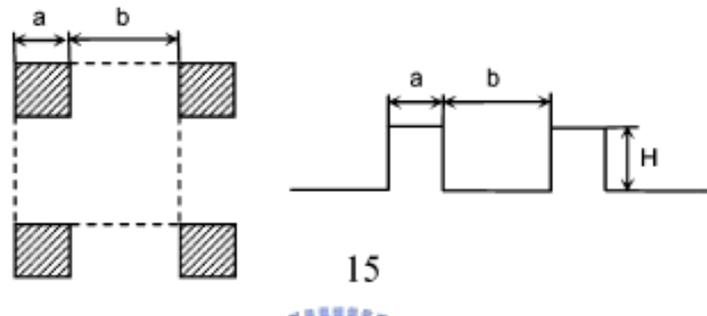


圖 2-4-2 理想規則表面結構示意圖

則Wenzel和Cassie公式可改寫為【60-61】：

$$\begin{aligned} \cos \theta_r^c &= A (1 + \cos \theta_e) - 1 \\ \cos \theta_r^w &= \left[1 + \frac{4A}{(a/H)} \right] \cos \theta_e \end{aligned}$$

其中 $A = 1 / [(b/a+1)^2]$ 。

我們將Wenzel公式與Cassie-Baxter公式套入接觸角與柱狀體間距尺寸比的關係圖中，可以得到圖2-4-3:

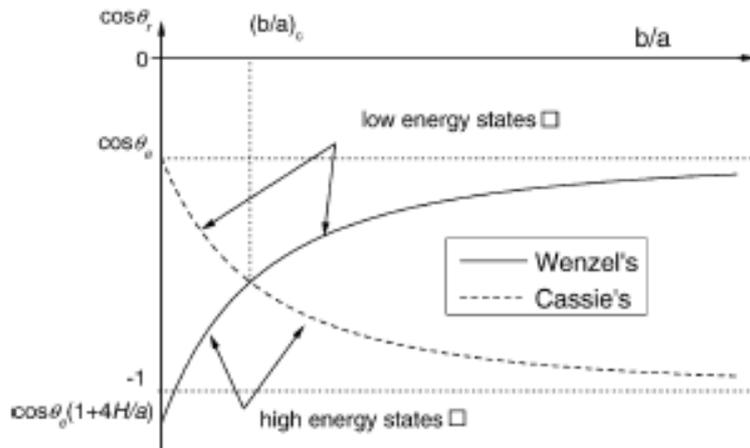


圖 2-4-3 理論接觸角值與間距尺寸比(b/a)之關係圖【62】

其中Wenzel曲線與Cassie曲線交會點為臨界點(critical point)，代表的是所有低能階狀態所能達到的最大接觸角。在臨界點時兩個理論會得到相同的接觸角，代表潤濕表面與複合表面在此點時表面能是相同的。在臨界點時【60】：

$$\gamma_{sl}[(a+b)^2 + 4aH] = \gamma_{sl}a^2 + \gamma_{lv}(b^2 + 2ab) + \gamma_{sv}(b^2 + 2ab + 4aH)$$

在臨界點的接觸角為【60】：

$$\cos \theta_e = 1 / \left[\frac{4A}{(a/H)(A-1)} - 1 \right]$$

當間距尺寸比小於臨界點時的間距尺寸比((b/a)_c)時，由於表面能的緣故，液體與表面接觸較傾向於呈現複合表面的情形，反之則傾向於潤濕表面。當間距尺寸比增大時，重力因素使液滴更易進入表面的凹陷部分，這時潤濕表面的表面能較低；當間距尺寸比減小時，表面

張力等的因素抵抗水滴流入空隙，表面殘存空氣小包而形成複合表面，僅有在臨界點時兩個表面的表面能是相同的。在臨界點位置存在一個能量障礙，在兩種不同型態的接觸行為的變換需要克服此能量障礙【59】。而式子可以得知，表面結構深寬比(H/a)越大，臨界點所在位置能障也就越大，其接觸角也越大【60】。要設計表面結構，在固定 a/H 及 θ_e 的情況下，控制其他參數使表面能達到臨界點時的情形，即時是從潤濕行為產生改變，接觸角也不會產生變化【60】，可形成一個處於穩定態的超疏水表面。

2-4-2、超疏水表面的製備方式

在超疏水表面的製備上，已開發出許多處理方式來使表面粗糙化，使其達到超疏水的效果。以下是較常見的製備方式：

1. Plasma treatment

在超疏水表面的製作上，許多研究團隊採用電漿(plasma)處理表面的製程【63-67】。使用電漿處理表面有兩個目的，一個是用來蝕刻表面，來增加表面的粗糙度，產生可造成超疏水效果的表面結構，通常是使用氧氣電漿來進行【64,67】；另一方面，多通一道 CF_4 電漿，可以在材料表面沉積一層 CF_x 奈米微粒【63,65-66】，由於碳氟鍵結擁有良好的疏水性，因此， CF_x 奈米微粒通常是用來增進既有材料疏

水性上的不足，同時也省去原本需要額外再鍍覆一層疏水外膜的手續【65】。目前利用電漿處理的研究，已知水滴接觸角皆可達到 150 度以上，甚至可達到 170 度【63】。使用電漿處理的材料除了鐵氟龍及 PDMS 等疏水材料，B.Balu 等人將纖維素利用電漿處理，達到超疏水效果，製成可生物分解的超疏水材料【66】。Yoshinori Matsumoto 團隊利用電漿聚合的方式製備 plasma-polymerized fluorocarbon (PPFC)，也製備出接觸角可達 150 度以上的薄膜【68】。

2. Etching

利用蝕刻的方式製造粗糙表面是最廣泛利用的製程方式。蝕刻的方法包括上述的電漿蝕刻，以及雷射蝕刻【69-71】與化學蝕刻【61-62, 73】。就雷射蝕刻的例子，M.Jin 團隊就利用雷射蝕刻 PDMS 的表面，製造出含有微米、奈米及微奈米複合結構的表面，接觸角可達 160 度以上，滑移角可低致 5 度以下【69】。化學蝕刻方面，Baitai Qian and Ziqiu Shen 蝕刻多晶金屬如鋁、銅、鋅等，來製作超疏水表面【72】。A.Pozzato 團隊則是利用微影製程，配合化學蝕刻製作出擁有溝狀結構的二氧化矽平板，接觸角可達到將近 170 度【73】。除了電漿侵蝕較無法控制表面形態外，雷射侵蝕可以靠著調整光束之間間距來調整侵蝕的行為【69,71】；而化學侵蝕可利用微影製程【61-62,73】，在微米尺寸下能精確的控制侵蝕的情況，以達到規則排列的微米結構。

3. printing

在超疏水材料的製程上，如何能控制表面形態是主要的問題，若能製備規則有序的表面結構，不論是增進每一批成品的一致性，或是利用理論設計結構，並進行實驗結果與理論的比較，相對上都比不規則表面來的簡單方便。利用模具壓印除了可增進材料表面的規則性與再現性，其簡單方便的操作也是其優點之一。在模具的採用上，要求除了製備方便之外，如何能製作拆卸方便並可進行重複使用的模具也是研究重心之一【4】。利用模具壓印製成的材料多半是使用在高分子材料上，其原因是著眼於其良好的可塑性【4,60,74-79】。模具的製作可使用微影製程，製作出擁有連續柱狀陣列結構的矽晶圓機板，用來壓印 PDMS【60,75】。但微影製程有其尺寸上的限制，無法在精準至奈米尺寸，也因此限制了其應用的層面。在製作規則奈米結構的超疏水表面上，許多研究採用了陽極氧化鋁孔洞材料作為模具

【4,74,77-79】，藉由調控各樣參數控制孔洞尺寸與深度。M.Kim 團隊

【4】利用 AAO 壓印 PPT，並利用紫外光使 PPT 進行光聚合而形成擁有奈米結構的超疏水表面，接觸角可達到 150 度，而且有良好的透光性。而 AAO 表面也鍍覆上一層 PDMS，增加其拆卸的容易性並可重複使用。而另有研究團隊則利用 AAO 壓印製作出擁有微米奈米複合結構的高分子材料，大幅度地提升材料的疏水性【78-79】。

4. Others

超疏水表面製程方式上許多不同的製程，包括溶膠凝膠法【80-82】、電化學【83-84】、放電紡絲(electrospinning)【85-86】、化學沉積(CVD)【87-89】、添加昇華物質【5-6】等等方式，都可順利製成接觸角達到 150° 以上之超疏水表面。

超疏水材料選用方面，除了原本就擁有良好疏水性的材料如鐵氟龍、PDMS 等之外，若是本來疏水性不佳的表面，另外還會鍍覆上一層含氟矽氧烷來增進疏水性【2】，或是採用其他含有碳氟鍵結的物質，利用混和或是聚合的方式來提升表面的疏水性。



第三章

實驗方法與步驟

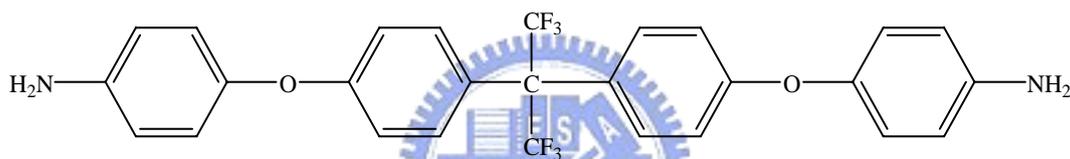
3-1、實驗藥品與材料

3-1-1、藥品

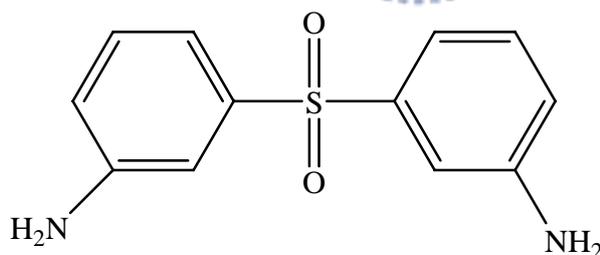
1. 雙胺

1. 2,2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl]

-hexafluoropropane(4-BDAF) : 98% , Chriskev



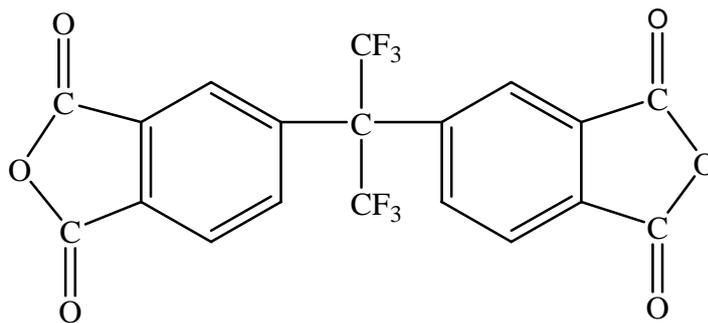
2. 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (m-DDS) : 98% , TCI



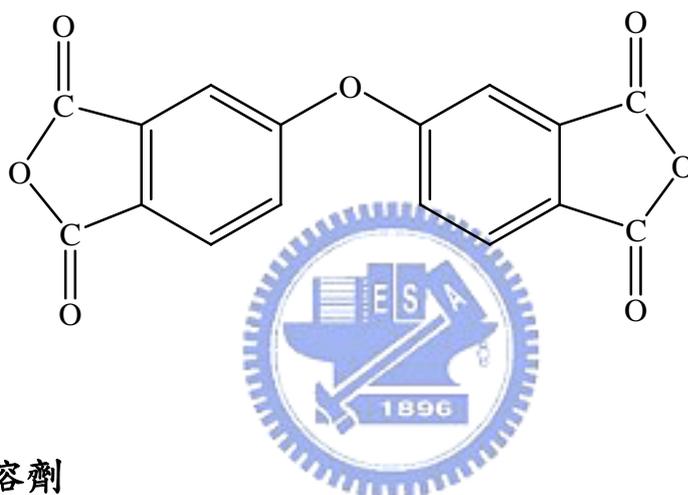
2. 雙酸酐

1. 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride

(6FDA) : Chriskev。使用前先在真空 250°C 下經由昇華來純化。

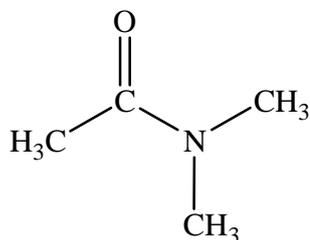


2. 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA) : Chriskev 。使用前先在真空
225°C下經由昇華來純化。



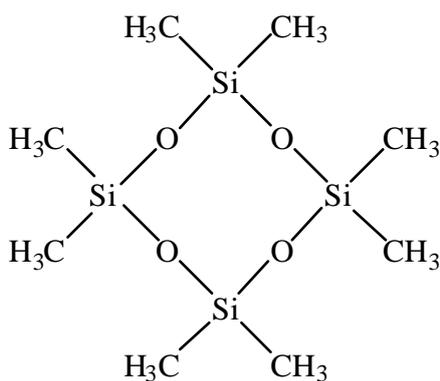
3. 有機溶劑

1. Dimethylacetamide (DMAc): 99.5% , TEDIA , HPLC 級。使用前
先經過分子篩除水。

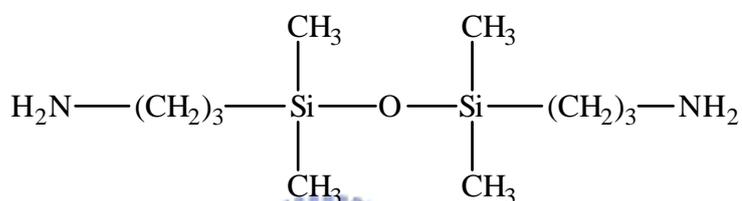


4. 其他材料

1. high-purity octamethylcycloterasilxane (D4) : TCI 。



2. 1,3-bis(3-aminopropyl)-tetramethyldisiloxane (DSX) : TCI ◦

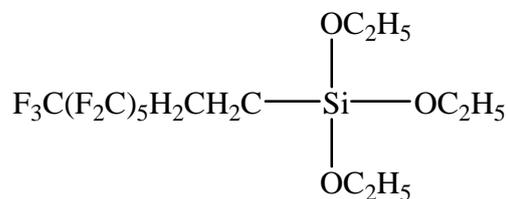


3. tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TEHP) : 98%,
alpha ◦



4. Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilane(FAS-13) :

97% , alpha



5. Oxalic acid, anhydrous : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 99% , TCI

6. Phosphoric acid : H_3PO_4 , 85% , TCI

7. Chromium(VI) Oxide : 98% , TCI

8. 鋁片，0.5mm 厚

3-1-2、雙酸酐、雙胺單體與溶劑之純化

雙酸酐單體在儲存時，容易和空氣中的水氣起水解反應形成羧酸而降低其反應性，因此在進行聚合反應前必須先進行純化。6FDA 及 ODPA 純化方式是利用昇華，將單體放進高溫管狀爐中抽真空，分別在 250°C 與 225°C 下進行昇華。由於高溫管狀爐中心為其最高溫部分，越往外溫度逐漸降低而形成溫度梯度，因此單體會在管狀爐末端處析出，當管狀爐回到室溫時將雙酸酐單體取出即可使用。雙胺單體則在烘箱內加溫至 110°C，並進行真空處理 8 小時以上，去除水氣。溶劑 DMAc 則在使用前，利用分子篩除水 48 小時再進行使用。

3-2、儀器

3-2-1、實驗儀器

1. 定時定速攪拌器
2. 感光塗佈機，詠欣儀器
3. 高溫熱風循環烘箱，千銳儀器
4. 真空加熱爐管，興展儀器

5. 加熱攪拌器，詠欣儀器
6. 超音波震盪器
7. 真空幫浦
8. 恆溫循環水槽
9. 手持式冷卻器
10. 高壓電源量測儀，Keithley 公司

3-2-1、分析儀器

1. 傅式轉換紅外線光譜分析儀 (Fourier Transfer Inferred Spectrometer, FT-IR)
2. 高階紫外線可見光譜儀 (Ultraviolet-Visible Absorption Spectrometer, UV-Vis) : Lambda 900, Perkin Elmer 公司
3. 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA) : Q500, Thermal Analyzer 公司
4. 場發射式掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) : JEOL-6500F
5. 接觸角量測儀 (Contact Angle Meter, CA Meter)
6. 化學分析電子儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

7. 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy , AFM)
8. 補償式熱掃描卡量計 (PYRIS Diamond Differential Scanning Calorimetry , DSC) : Perkin Elmer 公司
9. 核磁共振光譜儀 (Nuclear magnetic resonance spectroscopy , NMR)

3-3、實驗流程與步驟

3-3-1、實驗整體流程

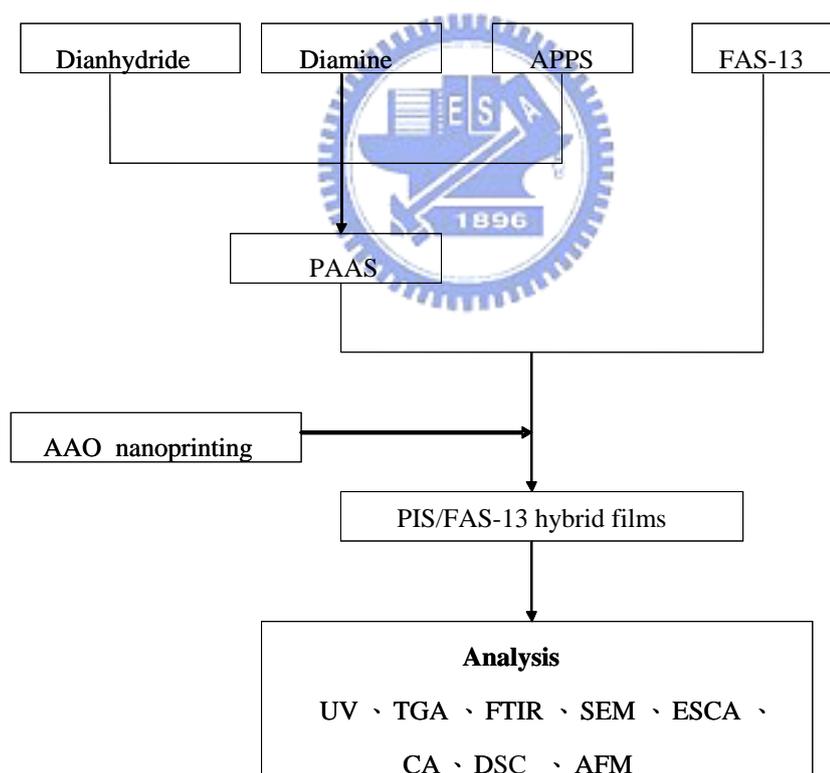


圖 3-3-1 實驗整體流程圖

本實驗整體流程如圖 3-3-1 所示，首先由雙胺及自己合成的 APPS，再加上雙酸酐製備出聚醯胺酸矽烷(Polyamic acid/APPS，PAAS)。並將 FAS-13 緩慢地滴入已製備出之 PAAS 溶液中，直至完全混合均勻並攪拌 10 小時。將合成好的溶液塗佈於玻璃基板上，放入高溫烘箱中烘烤，並在熱處理過程中進行陽極氧化鋁模版壓印，最後所得到之薄膜即為聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜，並將所得之薄膜進行一系列之特性分析。

3-3-2、Siloxane 合成

要進行 APPS 的合成之前，首先我們要合成促進劑 TMS
【90-93】，來幫助反應的進行。Tetramethylammonium siloxane (TMS) 是由 1.38g (7.61×10^{-3} moles) 含五個結晶水的四甲基氫氧化銨 (tetramethylammonium hydroxide pentahydrate, TEHP)，與 10.41g (3.51×10^{-2} moles) Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) 於通入氫氣的三頸瓶中利用磁石攪拌 48 小時，此反應溫度全程控制於 62~66°C。反應完成後會得到黏稠白色半透明的溶液 TMS，反應流程圖如圖 3-3-2：

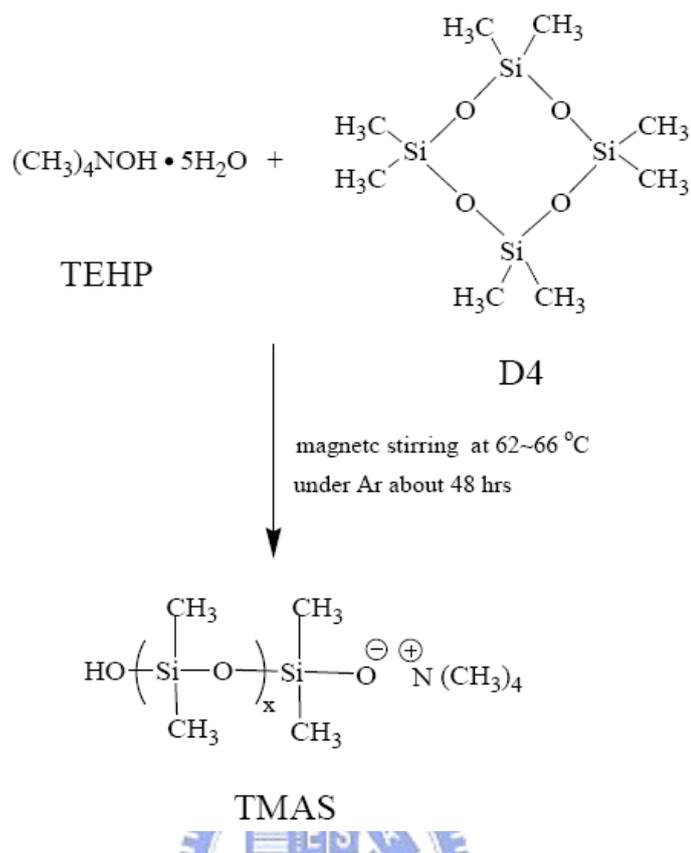


圖 3-3-2 促進劑 TMAS 合成之流程圖

在 α, ω -bis(3-aminopropyl)polydimethyl siloxane (APPS) 的合成中，我們就合成分子量的大小，來推估所需要的 DSX 與 D4 的添加量【93】。1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DSX) 之 $M_w = 248.51 \text{ g/mole}$ ； Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) 之 $M_w = 296.6 \text{ g/mole}$ 。假設 APPS 預合成分子量為 500 g/mole 之反應物劑量推算如下：

期望 APPS 之分子量 - DSX 之分子量 = D4 所需的量

所以 $500 \text{ (g/mole)} - 248.51 \text{ (g/mole)} = 251.49 \text{ (g/mole)}$

若假設DSX 用量為7.5 克則D4 所需的劑量(克)推算方式如下：

D4 所需的劑量= $251.49 \times 7.5 / 248.51 = 7.59$ 克

D4 所需的量為7.59 克，但DSX 與D4 的反應過程中，D4 有10~15% 未參與反應【91】，所以D4 加入過量12%，所以D4 實際克數為8.50 克。



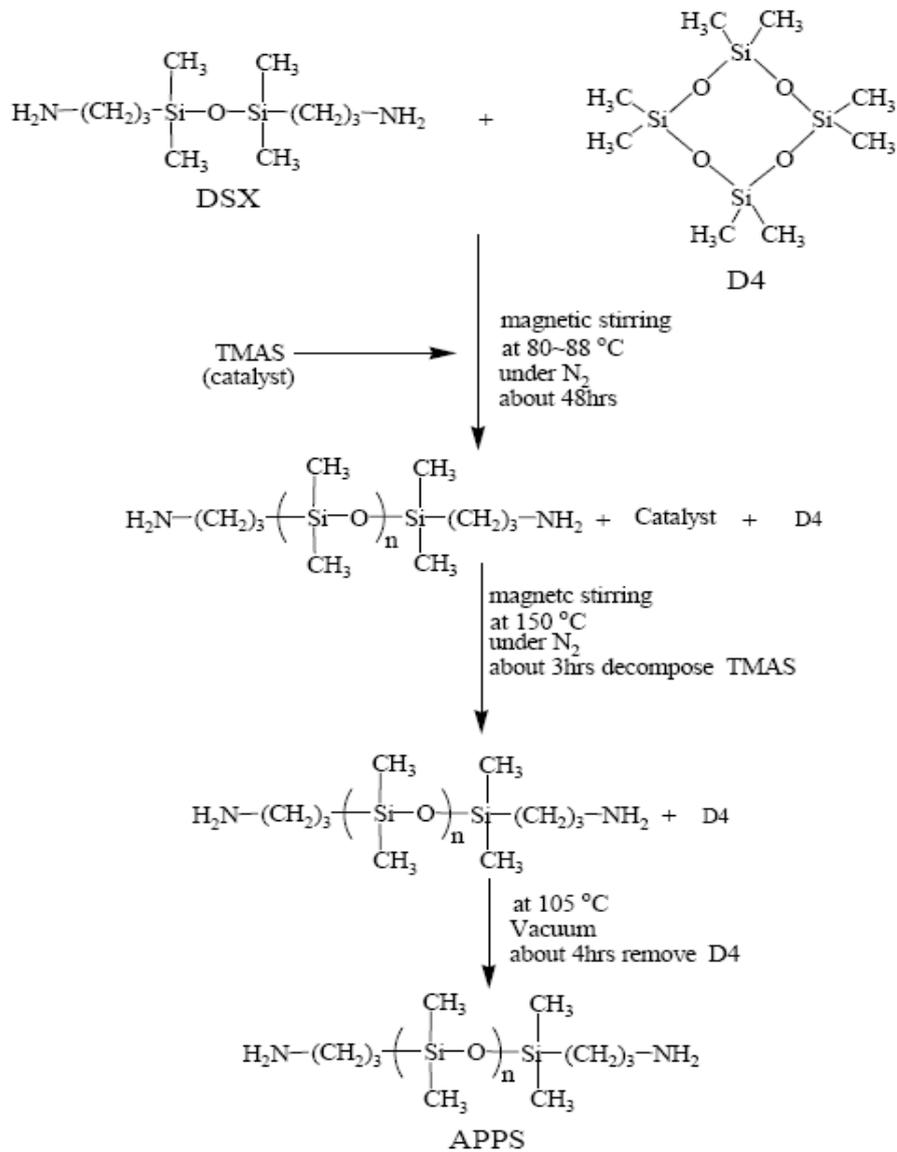


圖 3-3-3 APPS 合成之流程圖

圖3-3-3為APPS合成流程圖。欲合成500g/mole 之APPS

【90,93-95】，反應過程為：8.518.5 克的D4 與7.455 克的DSX 放至於通入氮氣極有磁石攪拌的三頸瓶中，攪拌升溫至80°C，加入0.17 克

(約1wt%)的TMAS，反應48 小時後，升溫至150°C反應3 小時將TMAS
 分解，將此溶液冷卻至室溫後倒入樣品瓶中，於105°C抽真空4 小時，
 去除未反應的D4，將此產物利用核磁共振光譜儀(^1H NMR)之光譜如
 圖3-3-4，推算其平均分子量。

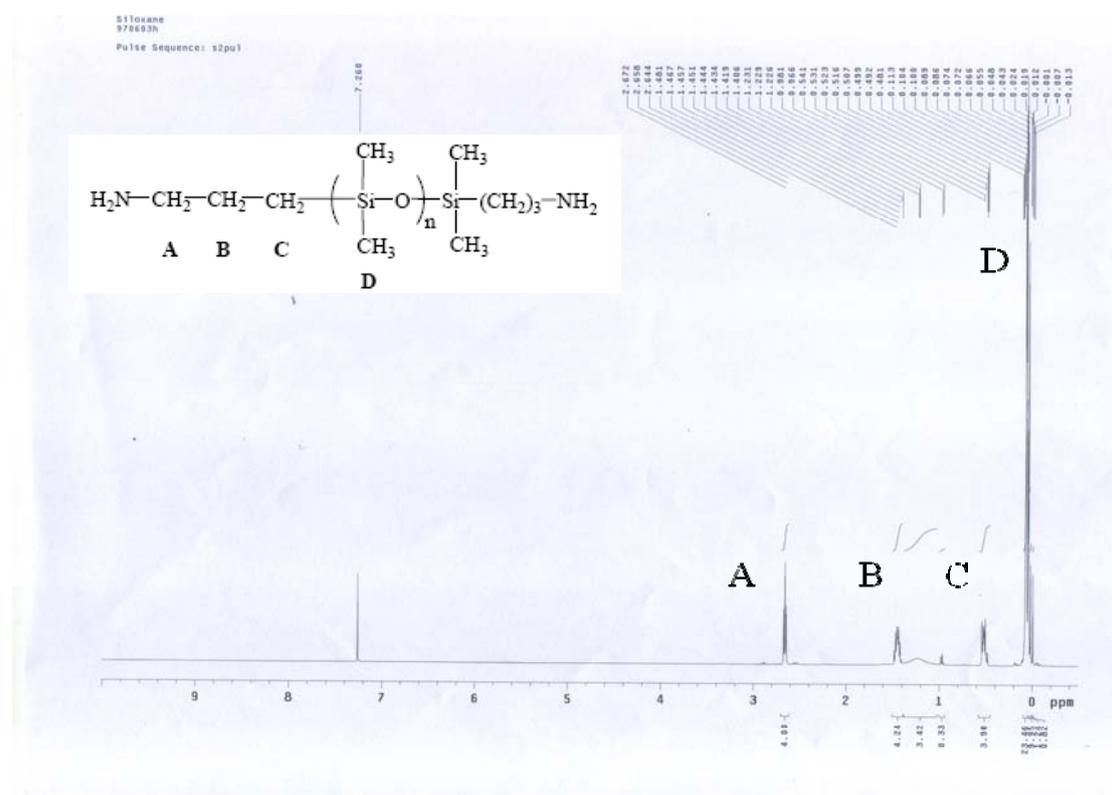


圖 3-3-4 APPS 之 ^1H NMR 光譜圖

表3-3-1 ^1H NMR各分子團氫積分值與化學位移

分子團的氫	積分值	化學位移
A	4.00	2.644~2.672 ppm
B	4.24	1.352~1.481 ppm
C	3.90	0.481~0.541 ppm
D	35.37	0.012~0.089 ppm

由將圖3-3-4之分子團上的氫其基分值與化學位移結果整理於表

3-3-1，得知A分子團上的氫與D分子團上的氫積分值比值為1：

8.6625，所以A分子團上的氫總數與D分子團上的氫總數比值為1：

8.6625。而APPS 中的A分子團上的氫總數為4個氫，因此可推算APPS

上D分子團的氫總數平均為34.65個氫，而APPS的D分子團氫總數為

6n+6個，所以可算出n值為4.775，故此APPS的平均分子量為

533g/mole。

3-3-3、聚亞醯胺薄膜製備

在室溫下，將攪拌棒與反應瓶架設好之後，通氮氣十分鐘以保持裝置的乾燥。加入溶劑 DMAc 與雙胺，攪拌至雙胺完全溶解後，再分批加入雙酸酐，至雙酸酐完全溶解後再攪拌 4 小時後，將所得的聚醯胺酸分裝並放置在冷凍庫中。依照三系統單體的反應性以及應用在奈米壓印的需要，所合成的聚醯胺酸黏度不能太低，避免因為旋塗的

薄膜厚度太薄而難以加工，6FDA-BDAF、ODPA-BDAF 及 6FDA-mDDS 的固含量分別為 20 wt%、25 wt% 及 30wt%。將合成好的聚醯胺酸，旋塗在玻璃上，在高溫熱循環烘箱中分別在 100°C、150°C、200°C 及 300°C 加熱 1 小時來進行熱醯胺化反應，以製備聚亞醯胺薄膜。而將試片浸泡在去離子水中，即可將薄膜從玻璃上取下。聚亞醯胺合成步驟如圖 3-3-5 所示。



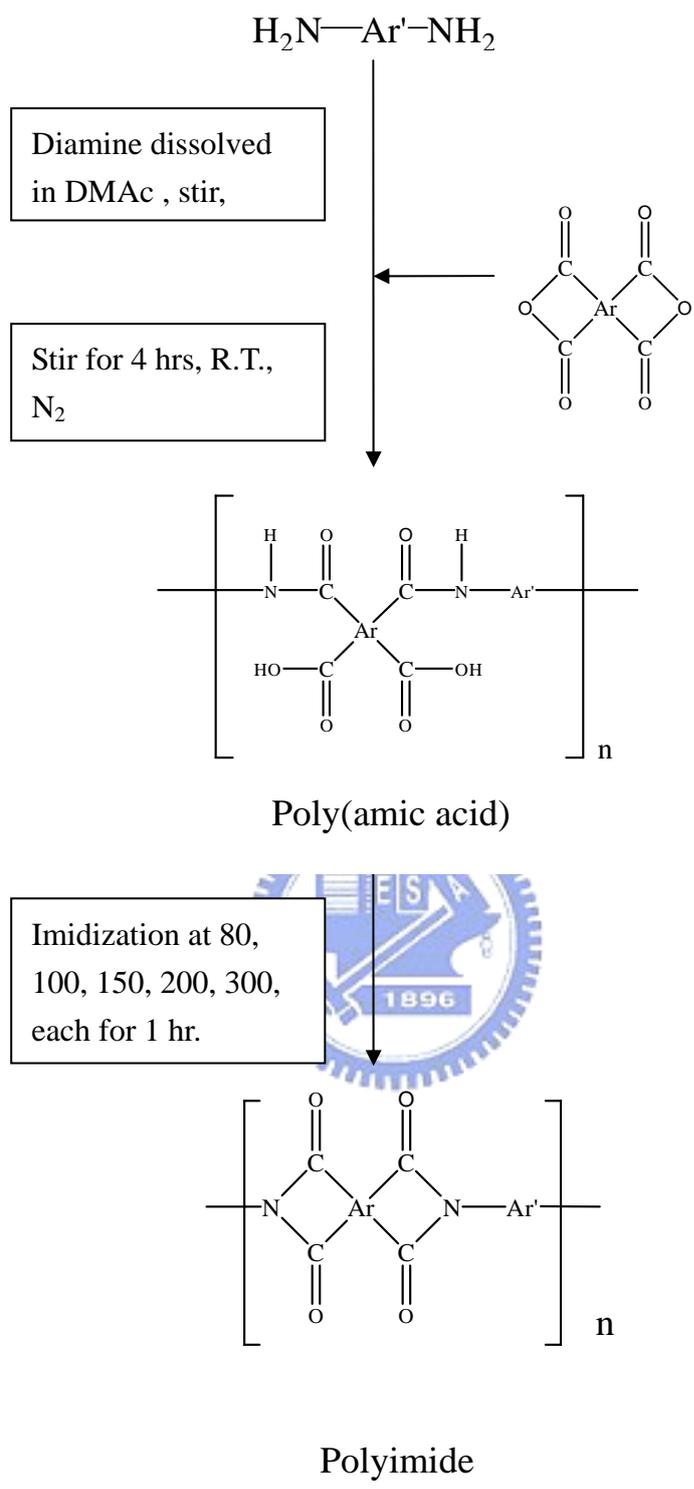
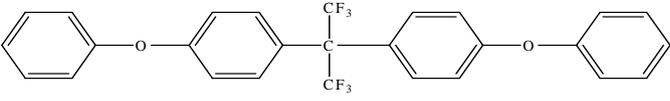
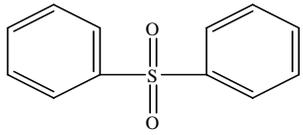
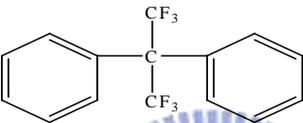
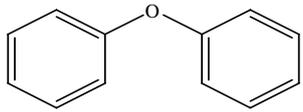


圖 3-3-5 聚亞醯胺合成之流程圖

表 3-3-2 聚亞醯胺合成所採用之雙胺與雙酸酐單體

<p>Ar' Diamine</p>	<div style="text-align: center;">  <p>4-BDAF</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>m-DDS</p> </div>
<p>Ar Dianhydrid</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>6FDA</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>ODPA</p> </div> </div>

3-3-4、聚亞醯胺矽烷薄膜製備【96】

我們將部分雙胺置換成 APPS，其添加量為 PAA 總量的 1 wt%。

合成裝置同聚醯胺酸合成裝置，三系統的雙酸酐、雙胺及 APPS 莫耳

比如下表所示：

表 3-3-3 各系統聚亞醯胺矽烷之雙酸酐、雙胺及 APPS 莫耳比

莫耳比	Dianhydride	Diamine	APPS
6FDA-BDAF	1	0.9819	0.0181
ODPA-BDAF	1	0.9844	0.0156
6FDA-mDDS	1	0.9869	0.0131

聚亞醯胺矽烷薄膜製備流程如圖 3-3-6 所示。將 APPS 與雙胺加入溶劑 DMAc 中攪拌 1 小時，以確保兩者均勻混合；然後將雙酸酐分批加入，至完全溶解後繼續攪拌四小時，並分裝放進冷凍庫冷藏。將聚醯胺酸旋塗在玻璃上，在高溫熱循環烘箱中分別在 100°C、150°C、200°C 及 300°C 加熱一小時來進行熱醯胺化反應，可得到聚亞醯胺矽烷薄膜。而將試片浸泡在去離子水中，即可將薄膜從玻璃上取下。

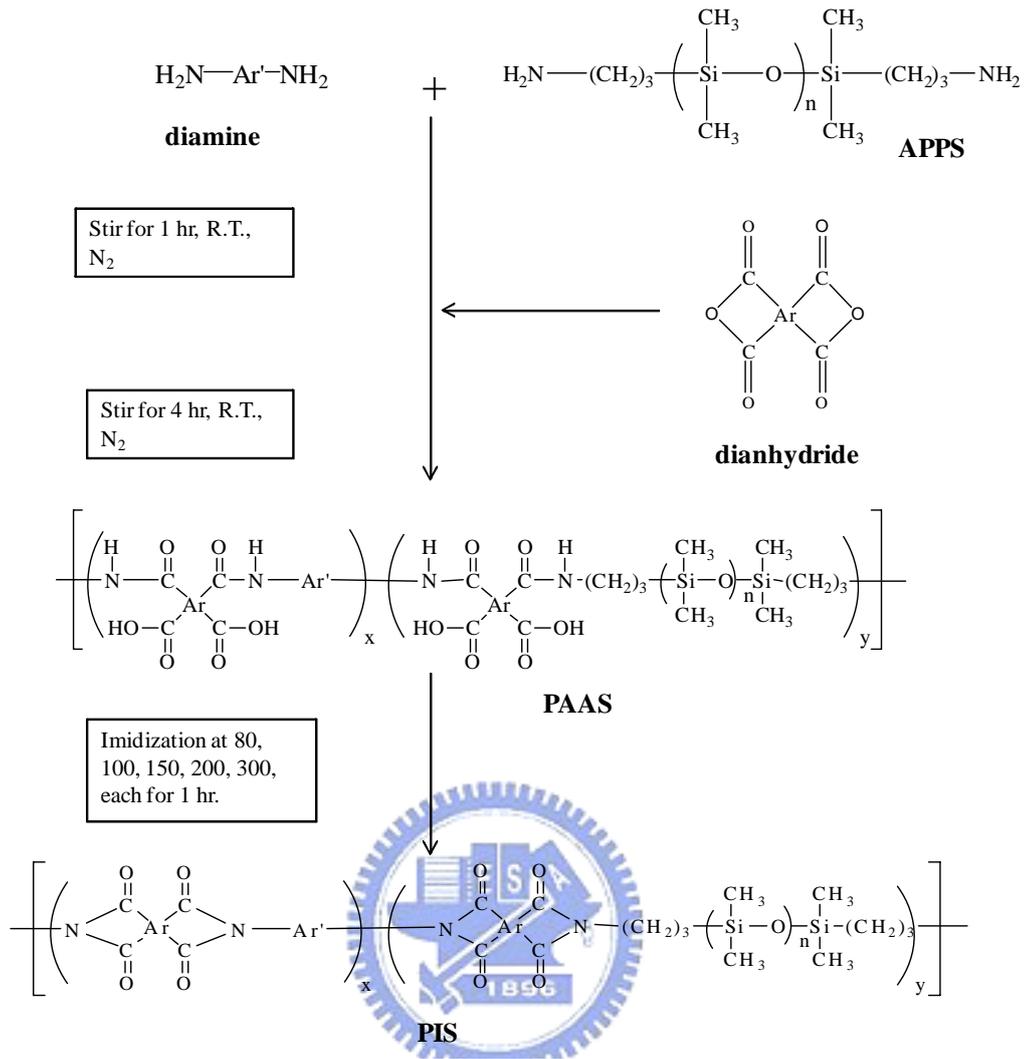


圖 3-3-6 聚亞醯胺矽烷合成之流程圖

3-3-5、聚亞醯胺矽烷/FAS-13 薄膜製備

聚亞醯胺矽烷/FAS-13 合成的裝置與步驟同聚亞醯胺矽烷，在聚醯胺酸矽烷合成之後，分別添加聚醯胺酸矽烷總量的 1 wt%、3 wt%、5 wt%，繼續攪拌 10 小時以確保 FAS-13 均勻混合在聚醯胺酸矽烷中。將所合成的聚醯胺酸矽烷/FAS-13 旋塗在玻璃上，在高溫熱循環烘箱

中分別在 100°C、150°C、200°C 及 300°C 加熱一小時來進行熱醃胺化反應，可得到聚亞醃胺矽烷/FAS-13 薄膜。而將試片浸泡在去離子水中，即可將薄膜從玻璃上取下。

3-3-6、陽極氧化鋁模板製備

本實驗內容除了合成疏水聚亞醃胺薄膜以外，利用 AAO 進行奈米壓印使聚亞醃胺疏水性提升也是重點之一。我們利用電化學的方式，在 0.5mm 的鋁板上升成 AAO 模板，並利用不同陽極處理條件來改變 AAO 模板參數(孔洞直徑、孔洞間距、深寬比)。

我們將鋁片切割成 20mm x 25mm 大小的尺寸，並將所裁好的鋁片放入高溫管狀爐，在 400°C 真空環境下進行 6 小時的退火，消除鋁板內部的應力。退火處理後便開始正式進行陽極氧化鋁處理，本研究所使用製具為抗酸鹼的 PVC 材質電解槽，並在一端開出直徑 1.2 cm 的圓孔做為反應區域，將試片接上陽極，使用白金片當作陰極如圖 3-3-7 所示。

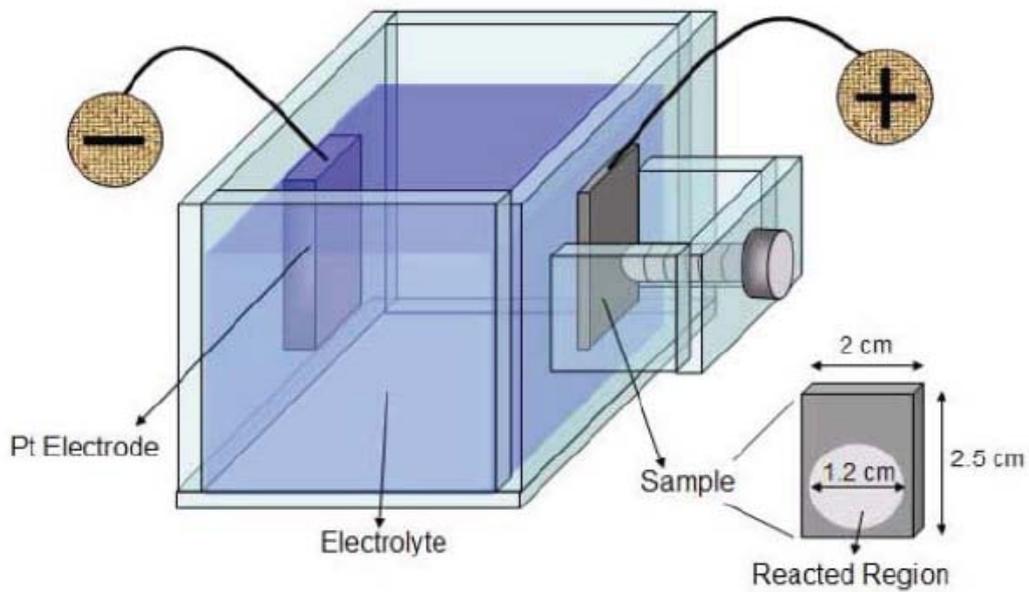


圖 3-3-7 陽極氧化鋁模板反應裝置圖

本研究使用兩階段的陽極氧化處理法【97】，如圖3-3-8 所示，以0.3M草酸(oxalic acid)溶液作為電解液，進行第一階段的陽極氧化鋁反應，反應時間為10分鐘，再利用1.5 wt% 鉻酸 (chromic acid, $H_2Cr_2O_4$) 加上6 wt% 磷酸 (phosphoric acid, H_3PO_4)，在70 °C 下浸泡40 分鐘移除第一階段所生成的AAO。由於在AAO孔洞底部會有規則的阻障層結構在氧化鋁及純鋁界面生成，因此將第一階段生成的AAO 移除後，便會留下表面凹痕結構的純鋁，第二階段陽極氧化鋁反應(second anodization) 所使用條件與第一階段相同，電解液便會依照凹痕的位置向下反應，形成規則的AAO 奈米孔洞，最後再利用5 wt%的磷酸 (phosphoric acid, H_3PO_4)在30°C 下來做擴孔及移除阻障層的動作。

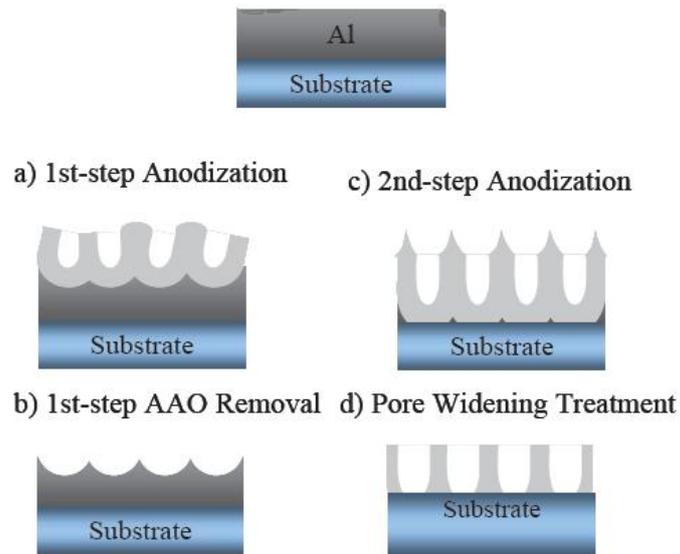


圖 3-3-8 陽極氧化鋁反應生成之流程圖

3-3-7、聚亞醯胺薄膜表面之壓印

我們利用陽極氧化鋁模板，在聚亞醯胺及聚亞醯胺矽烷/FAS-13 進行熱處理的過程中進行壓印，以期產生和陽極氧化鋁孔洞互補之柱狀結構。我們將聚醯胺酸及聚醯胺酸矽烷/FAS-13旋塗在玻璃上，在 150°C 下烘烤3分鐘驅散部分溶劑，然後用長尾夾將AAO模版固定在試片表面，然後將試片放進真空烘箱中，在真空中進行熱醯胺化反應。我們將熱醯胺化完成的試片進行接觸角量測，並使用AFM與SEM觀察表面型態，來探討表面結構對材料疏水性質之影響。

3-4、儀器分析

3-4-1、光學穿透度測試(UV-Vis)

本實驗是以紫外線可見光光譜儀 (UV-visible absorption spectrometer)來進行可見度測試。將已製備好之薄膜置於紫外線可見光光譜儀放置樣品之夾具中。掃瞄範圍為 300~800 nm，測量各種聚亞醯胺與添加 APPS 及不同含量 FAS-13 之聚亞醯胺矽烷，其波長相對於穿透度(T%)之變化。

3-4-2、熱重損失分析(TGA)

將已製備好之薄膜裁切適當大小，並取適當重量放入熱重分析儀之白金盤中，隨後置入熱重分析儀爐體內，並通入固定流量為 60 ml/min 之氮氣，且以 20 °C/min 之升溫速率加熱至 900 °C。在加熱過程中，樣品因受熱分解成小分子後造成重量損失。當熱重損失達 5 % 時之溫度，取作為熱裂解溫度(T_d)，以此測定材料之熱穩定性。

3-4-3、傅式紅外線光譜儀分析(FT-IR)

將已製備好之薄膜固定在載具上，置於傅氏紅外線光譜分析儀 (FTIR)中，掃瞄範圍為 4000~450 cm^{-1} ，掃瞄次數為 32 次。以此方法由特定官能基之吸收峰加以鑑定已合成之聚亞醯胺混成薄膜。

3-4-4、化學分析電子儀(ESCA)

將製備好的薄膜裁成 5 mm x 5 mm大小，置於化學分析電子儀

中，利用ESCA來分析經由FAS-13摻雜後的聚亞醯胺矽烷薄膜的表面組成與化學結構。

3-4-5、接觸角量測儀(CA Meter)

將試片製備成3 cm x 3cm大小，利用接觸角量測儀分別量測水(H₂O)與二碘甲烷(CH₂I₂，Diiodomethane)之接觸角，並利用所得之接觸角計算出材料之表面能，可以瞭解材料的表面型態與親疏水特性。

3-4-6、熱場發射式掃描式電子顯微鏡分析(FE-SEM)

將已製備好之薄膜裁成適當大小，並經由銅膠把試片黏貼於SEM的holder上，再以鍍金機真空鍍金。將鍍金後之試片置於場發射式掃描式電子顯微鏡，以固定之倍率來進行陽極氧化鋁模版，與壓印過後聚亞醯胺矽烷/FAS-13表面的分析。本實驗是使用JEOL FE-SEM熱場發射式掃描式電子顯微鏡來分析。

3-4-7、原子力顯微鏡 (AFM)

在本實驗中，利用tapping mode AFM，對加工前後材料表面進行量測，探討壓印前後的表面型態變化，並瞭解經由壓印後所形成之表面結構分佈情況與表面形貌。

3-4-8、補償式熱掃描卡量計 (DSC)

我們利用 DSC 來量測聚亞醯胺經由 APPS 及不同含量的 FAS-13 添加時，各試片的玻璃相轉移溫度(T_g)，並了解添加物對聚亞醯胺之玻璃相轉移溫度變化的影響。



第四章

結果與討論

4-1、聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜之製備及分析

4-1-1、傅式紅外線光譜分析(FT-IR)

本實驗利用傅式紅外線光譜分析，來分析經由高溫環化反應後的聚亞醯胺與添加 APPS 及 FAS-13 的聚亞醯胺是否已亞醯胺化完全。圖 4-1-1 是 ODPA-BDAF 系統之聚亞醯胺的 FTIR 圖譜。其中 1780cm^{-1} 為芳香族亞醯胺的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰， 1730cm^{-1} 為芳香族亞醯胺的 C=O symmetrical stretching 吸收峰， 1380cm^{-1} 為芳香族亞醯胺的 C-N stretching 吸收峰。而在圖中我們可以看見聚醯胺酸在 1550cm^{-1} 的 -CONH 的 N-H 主要特性吸收峰也明顯地消失，表示不論是聚亞醯胺和聚亞醯胺矽烷，在經由熱亞醯胺化的步驟之後都達到完全地亞醯胺化。在 FTIR 分析光譜中，由於在 $1100\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 有來自於 C-F stretching 與芳香族醚類 C-O stretching 強烈的吸收峰【98】，因此 APPS 與 FAS-13 上的 Si-C 吸收峰因和其他吸收峰重疊而無法辨識出來；而在 $1000\sim 1130\text{cm}^{-1}$ 的範圍有 Si-O asymmetrical stretching 吸收峰出現【99】，隨著 FAS-13 添加量的增加，吸收峰的強度有微幅的增加。

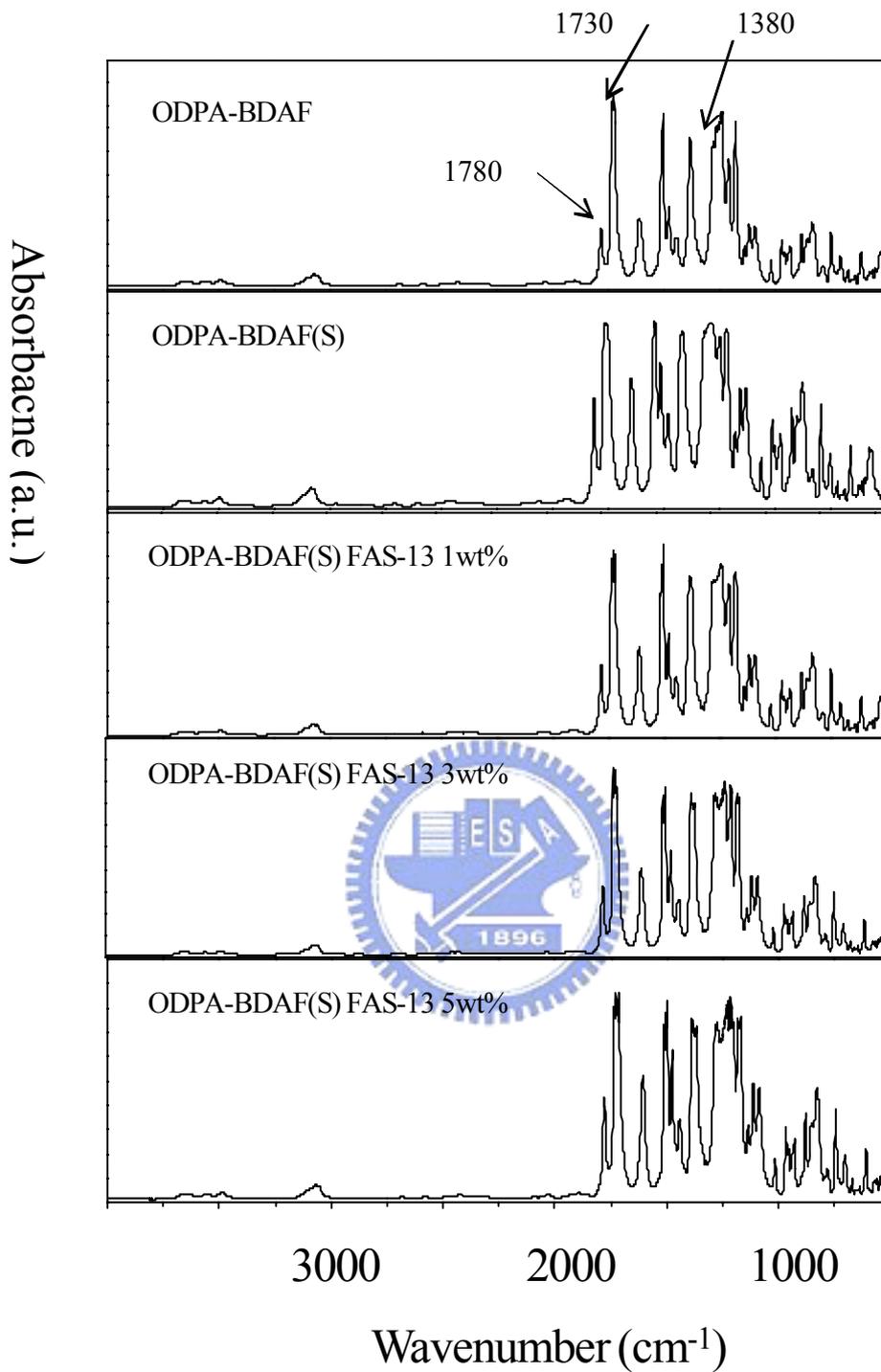


圖 4-1-1 ODPA-BDAF 系統之混成薄膜 FTIR 光譜圖

4-1-2、光學穿透度分析(UV-Vis)

三種聚亞醯胺薄膜與經過聚亞醯胺矽烷/FAS-13 所測得的紫外光/可見光吸收光譜，其中聚亞醯胺薄膜厚度為 $20\ \mu\text{m}$ ，結果如圖 4-1-2 所示。從圖中我們可以發現，比較三種不同系統之淺色聚亞醯胺薄膜，三種聚亞醯胺薄膜在可見光範圍(400~700nm)則擁有良好的穿透度，穿透度可達到 90% 以上；而在 UV 光區域，僅有 6FDA-mDDS 擁有較良好的穿透度，但仍不理想。圖 4-1-3~5 為各系統聚亞醯胺添加了 APPS 及不同 FAS-13 添加量之 UV/Vis 光譜圖，其中 6FDA-BDAF 薄膜厚度為 $22\ \mu\text{m}$ ，ODPA-BDAF 薄膜厚度為 $17\ \mu\text{m}$ ，6FDA-mDDS 薄膜厚度則為 $18\ \mu\text{m}$ 。在 APPS 添加量為 1 wt% 的情況下，在可見光區域的光學穿透度有些微的下降。而在添加 FAS-13 後，聚亞醯胺矽烷/FAS-13 在可見光區域的光學穿透度呈現下降的趨勢，但下降的幅度沒有和 FAS-13 的添加量呈現成正比之關係。推測原因，應該是在熱醯胺化的過程中，摻雜在 PAA 中的 FAS-13 可能由於分散不均，進行了自我組裝(self assemble)的反應，因此在材料內部形成另外的相而形成相分離，因此降低了聚亞醯胺矽烷/FAS-13 的光學穿透度。

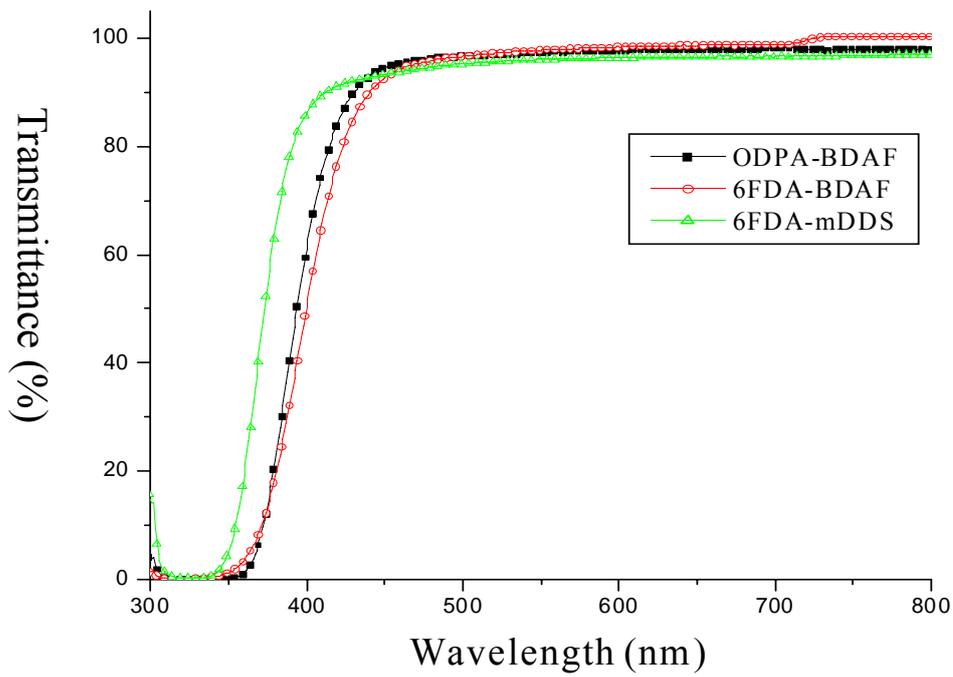


圖 4-1-2 三種不同系統之聚亞醯胺薄膜 UV/Vis 光譜圖

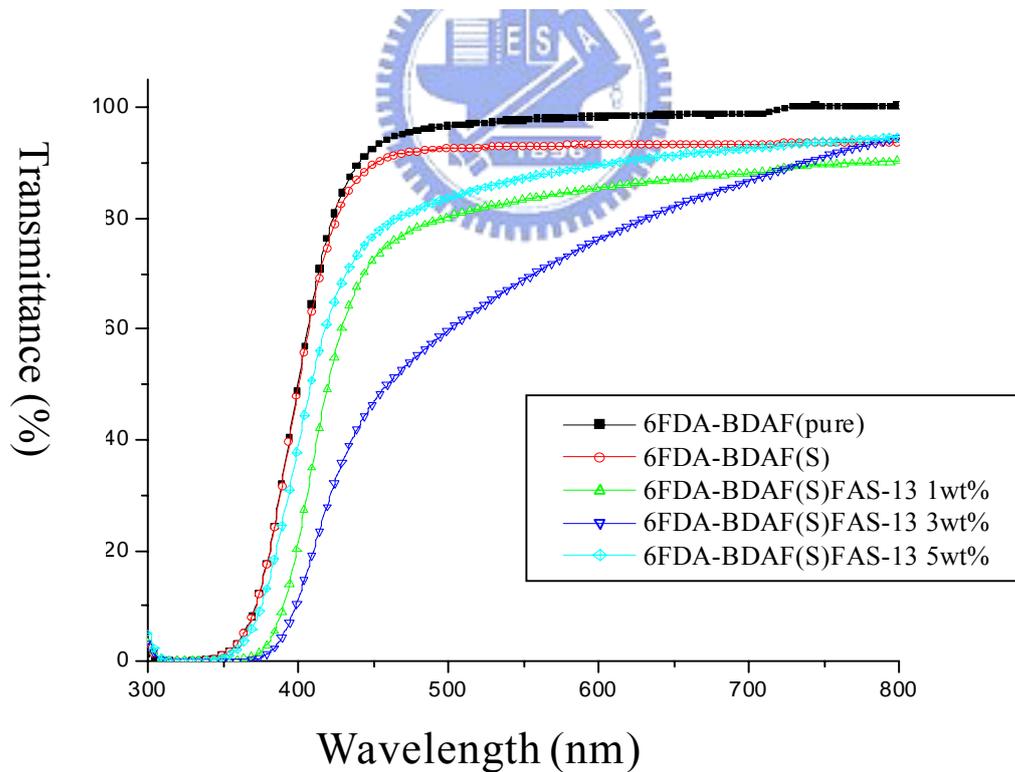


圖 4-1-3 6FDA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖

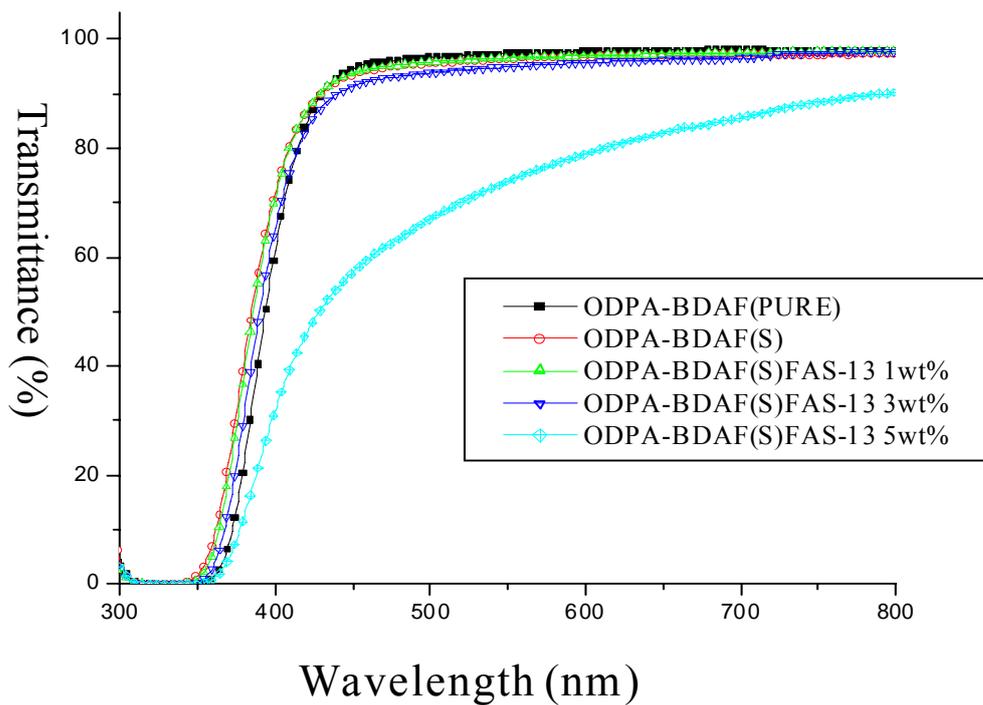


圖 4-1-4 ODPA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖

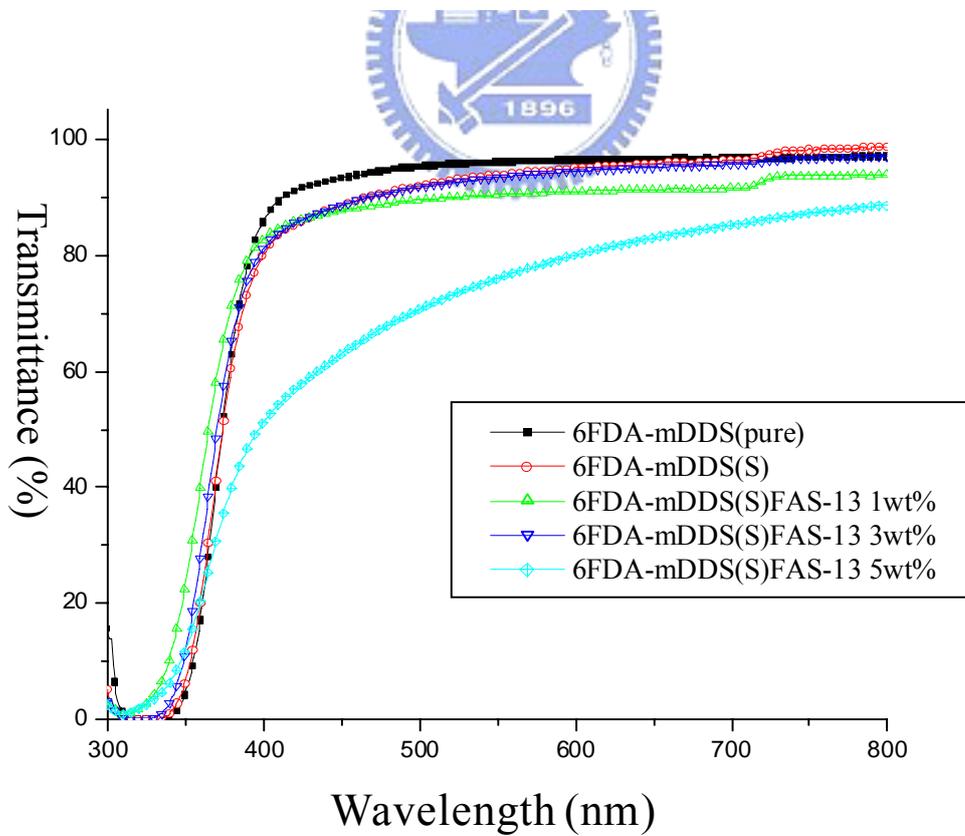


圖 4-1-5 6FDA-mDDS 系統之 PIS/FAS-13 之 UV/Vis 光譜圖

4-1-3、熱性質分析(DSC&TGA)

本實驗利用 DSC 來量測聚亞醯胺與聚亞醯胺矽烷/FAS-13 的玻璃相轉移溫度(T_g)，結果如表 4-1-1 所示。表 4-1-1 為聚亞醯胺 6FDA-BDAF 系統之 T_g 量測值，我們發現，添加 APPS 後的聚亞醯胺薄膜， T_g 從 259.31°C 下降至 245.18°C，其原因應該是 APPS 主結構的 Si-O-Si 鍵結較柔軟【96】，因此使得 T_g 下降。而當添加 FAS-13 時， T_g 上升至 251~253°C 左右，其原因應該是分散在聚醯胺酸中的 FAS-13 在熱醯胺化的過程中，在材料內部進行了溶膠-凝膠反應而彼此交聯，限制了聚亞醯胺矽烷分子鏈的活動造成其自由體積(free volume)下降，因此使得 T_g 微幅上升。而在 DSC 量測中，沒有觀測到 T_g 上升量是否有與 FAS-13 添加量成正比的關係。

聚亞醯胺與聚亞醯胺矽烷/FAS-13 在氮氣環境下的熱重分析曲線如圖所示。三種不同系統之混成薄膜之比較如表 4-1-2 所示。聚亞醯胺薄膜以 ODPA-BDAF 擁有最高的熱裂解溫度 (T_d ，重量損失 5% 時的溫度)。而比較各系統之聚亞醯胺矽烷/FAS-13 的熱重分析曲線，如圖 4-1-6~8，添加了 1wt% APPS 的聚亞醯胺矽烷，會使得聚亞醯胺的 T_d 下降，其原因應該是 APPS 主鏈結構較柔軟，造成其熱穩定性下降。而比較添加不同比例的 FAS-13 之聚亞醯胺矽烷的 T_d ，比起未添加 FAS-13 的聚亞醯胺矽烷又來的低，但除了 6FDA-BDAF 系統之外，

其他兩系統之 T_d 並沒有隨 FAS-13 添加量增加而減少的趨勢。添加 FAS-13 使得 T_d 下降之原因，推測是除了主鏈烷基結構較柔軟外，FAS-13 主鏈上的 13 個氟原子，其強烈的陰電性使得主鏈碳原子間的作用力減弱，因此 FAS-13 的添加使得各系統的熱穩定性下降。雖然 APPS 與 FAS-13 的添加降低了聚亞醯胺的熱穩定性，但從表 4-1-1 我們發現其 T_d 仍在 490°C 以上，我們合成的聚亞醯胺矽烷/FAS-13 依然擁有相當良好的熱穩定性。

表 4-1-1 6FDA-BDAF 系統之玻璃相轉移溫度

	PI	PIS	PIS/FAS-13 1wt%	PIS/FAS-13 3wt%	PIS/FAS-13 5wt%
$T_g(^\circ\text{C})$	259.31	245.18	252.83	251.29	253.48

表 4-1-2 各系統聚亞醯胺混成薄膜之熱裂解溫度

	6FDA-BDAF	ODPA-BDAF	6FDA-mDDS
Pure PI	522°C	525°C	513°C
PIS	509°C	514°C	490°C
PIS/FAS-13 1wt%	507°C	508°C	499°C
PIS/FAS-13 3wt%	499°C	511°C	491°C
PIS/FAS-13 5wt%	493°C	492°C	494°C

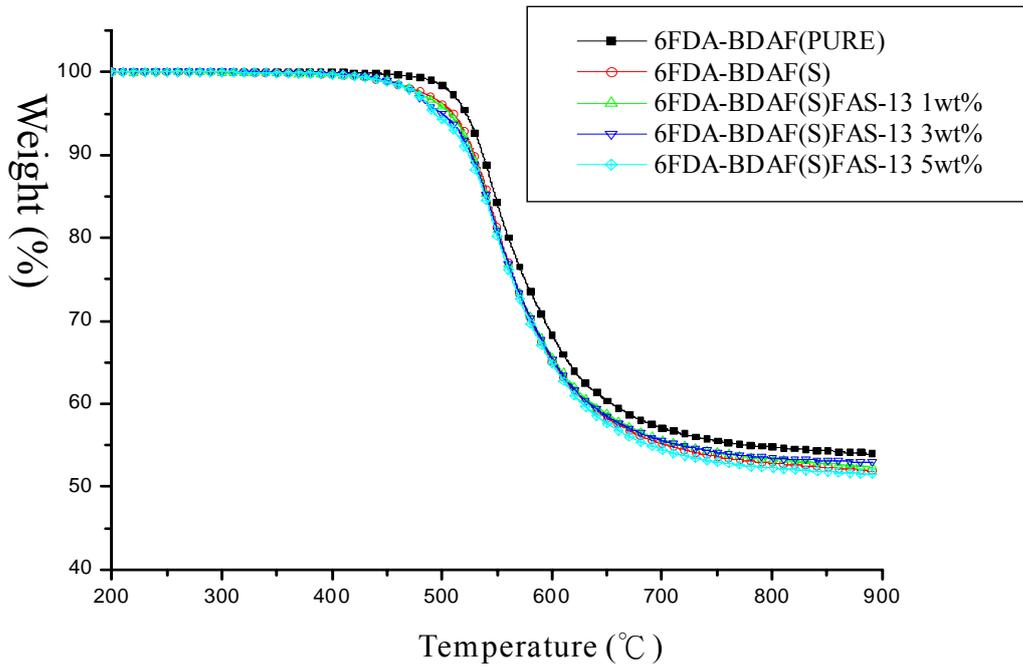


圖 4-1-6 6FDA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線

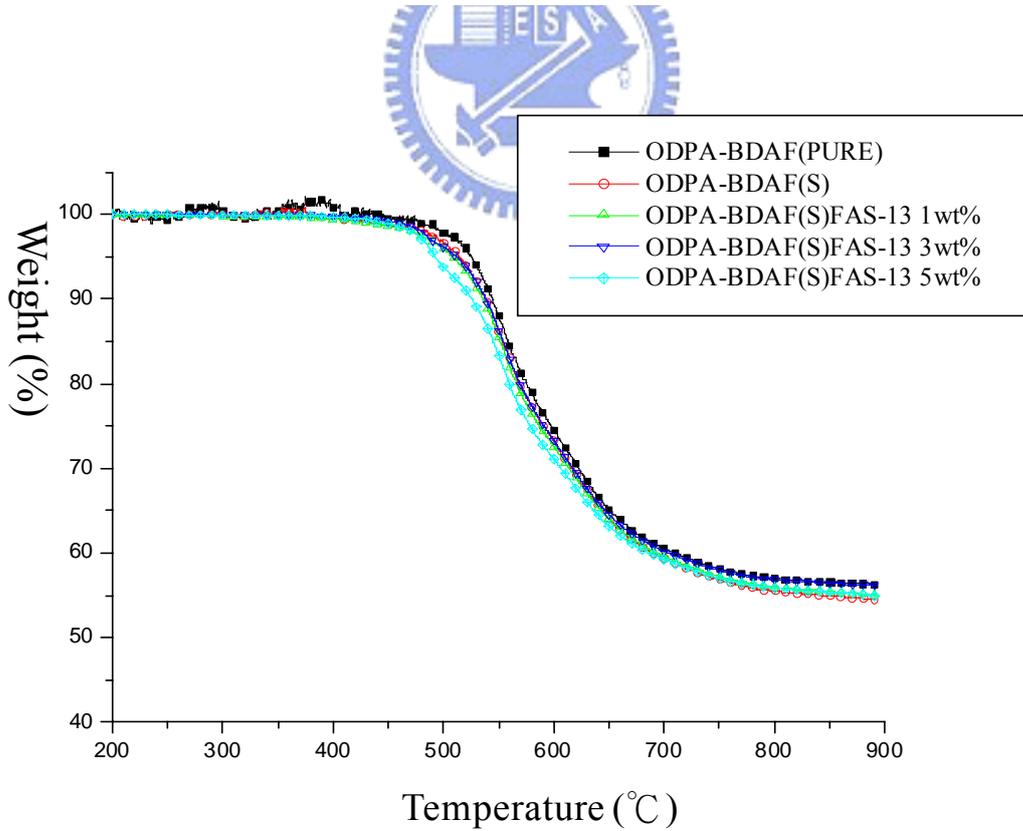


圖 4-1-7 ODPA-BDAF 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線

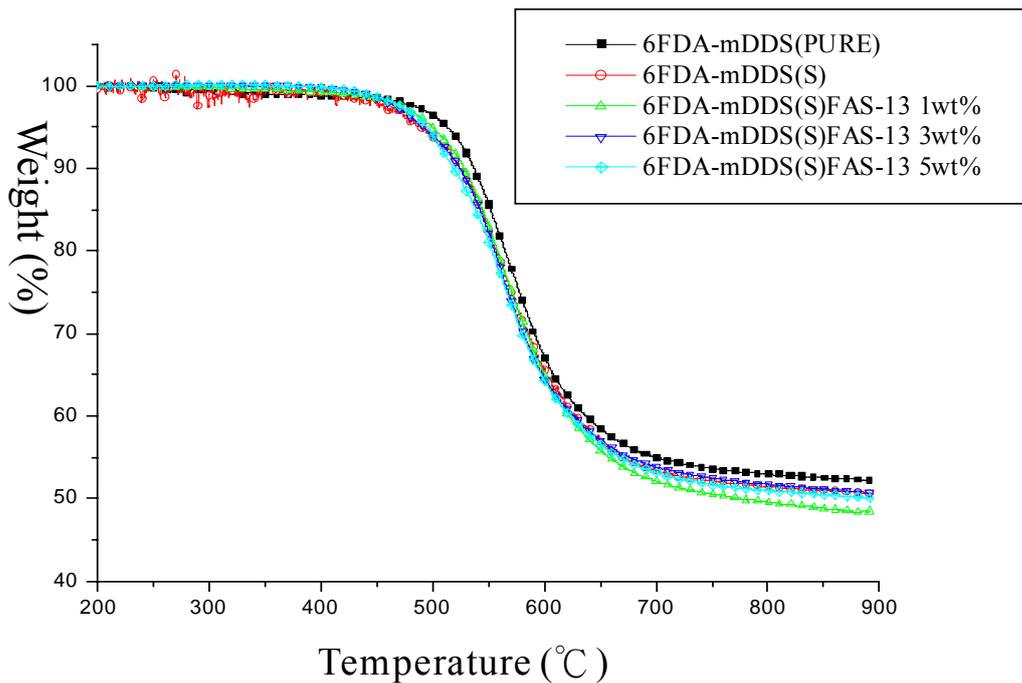


圖 4-1-8 6FDA-mDDS 系統之 PIS/FAS-13 熱重損失曲線



4-1-4、表面化學成分分析(ESCA)

為了進一步確認材料的表面性質，我們將聚亞醯胺及聚亞醯胺矽烷/FAS-13 薄膜進行表面化學成分分析，來瞭解經由 APPS 及 FAS-13 摻雜後，材料表面的化學成分與組成比例。圖 4-1-9~11 分別是純聚亞醯胺、聚亞醯胺矽烷及聚亞醯胺矽烷/FAS-13 薄膜之 ESCA 能譜圖，其中碳、氧、氟為聚亞醯胺 6FDA-BDAF 本身固有之元素，分別在束縛能為 284.5ev(C 1s)、531.0ev(O 1s)及 684.9ev(F 1s)位置出現訊號峰，在能譜圖中矽(103.3ev, Si 2p)及氮(398.1ev, N 1s)元素，則因訊號峰強度較弱而不明顯。由表 4-1-2 為材料表面各元素組成之相對

比例，純 6FDA-BDAF 表面的 F 1s 比例比理論值高出 10%，其原因
是由於 CF_3 官能基擁有較低的表面能，因此會更多地出現在表面上。
在添加 1 wt% 的 APPS 之後，表面 F 1s 的比例下降至 9%，顯示 APPS
的加入影響了表面元素的組成比例。當再添加 FAS-13 進入材料後，
表面氟元素的比例增加到了 50%，應該是添加的 FAS-13 主鏈上的
 CF_2 及 CF_3 官能基所造成。

圖 4-1-12 是針對 C 1s 掃描的 ESCA 能譜圖。在 4-1-12(a) 為
6FDA-BDAF 的 C 1s 能譜圖，下列訊號峰為聚亞醯胺固有之訊號峰
【100-102】: C-C、C=C、C-H 官能基(284.5ev)、C-N 官能基(285.6ev)、
C-O-C 和 C-O 官能基(286.4 ev)、C=O(288.5.2 ev)，然而我們卻沒有看
到單體上的 CF_3 官能基(291 ev)的訊號峰。添加 1 wt% 的 APPS，Si-C
之束縛能 (284.7 ev) 由於與 C-C 過於相近而難以分辨，原有之 C-O 訊
號峰則因 APPS 添加獲得增強。在 4-1-12(c)~(e) 中，我們觀察到添
加了 FAS-13 的試片 ESCA 圖譜出現了 CF_2 及 CF_3 官能基訊號峰，顯
示隨著 FAS-13 的摻雜，表面 F 1s 相對比例的增加是來自於 FAS-13
上 CF_2 及 CF_3 官能基所貢獻。

圖 4-1-13 是針對 O 1s 掃描的 ESCA 能譜圖，聚亞醯胺的 O 1s 主
要訊號峰是來自於 C=O 官能基(531.7 ev)和 C-O-C 官能基(533.4 ev)
所貢獻【101】；而添加 FAS-13 的(c)~(e)圖中，在高能區域

534~537ev 出現另一個訊號峰，在這範圍的訊號峰可能是分散在聚醯胺酸矽烷中的 FAS-13 在熱醯胺化過程中彼此相互交聯，形成相分離所產生。這也可以解釋在 UV/Vis 光譜中，FAS-13 的添加會在內部相互交聯形成相分離，使材料的光學穿透度下降的現象。

表 4-1-3 6FDA-BDAF 系統之表面成分組成分析結果

量測值	Si 2p	C 1s	N 1s	O 1s	F 1s
PI	1.76%	32.08%	1.24%	34.69%	30.22%
PIS	2.59%	29.90%	1.53%	56.64%	9.34%
PIS/FAS-13 1wt%	1.31%	22.84%	1.83%	25.98%	48.05%
PIS/FAS-13 3wt%	1.62%	21.09%	1.88%	25.32%	50.08%
PIS/FAS-13 5wt%	0.96%	21.79%	1.46%	26.97%	48.82%

理論值	Si 2p	C 1s	N 1s	O 1s	F 1s
PI	0	62.07%	3.45%	13.79%	20.69%
PIS	0.16%	67.52%	2.95%	11.86%	17.52%
PIS/FAS-13 1wt%	0.18%	67.34%	2.92%	11.84%	17.72%
PIS/FAS-13 3wt%	0.23%	66.96%	2.87%	11.79%	18.15%
PIS/FAS-13 5wt%	0.29%	66.57%	2.82%	11.77%	18.56%

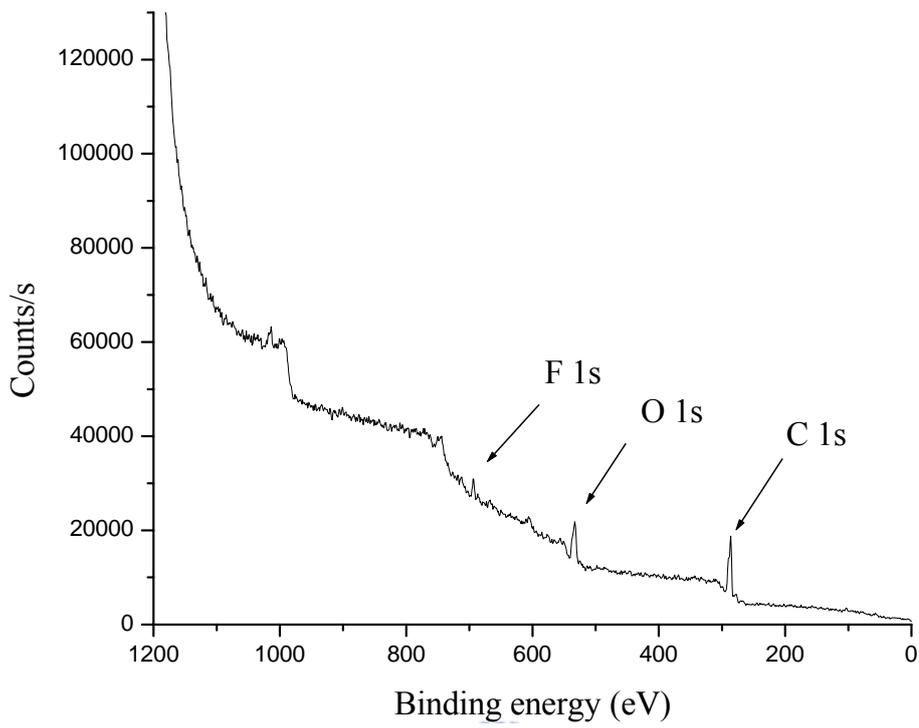


圖 4-1-9 聚亞醯胺 6FDA-BDAF 之 ESCA 能譜圖

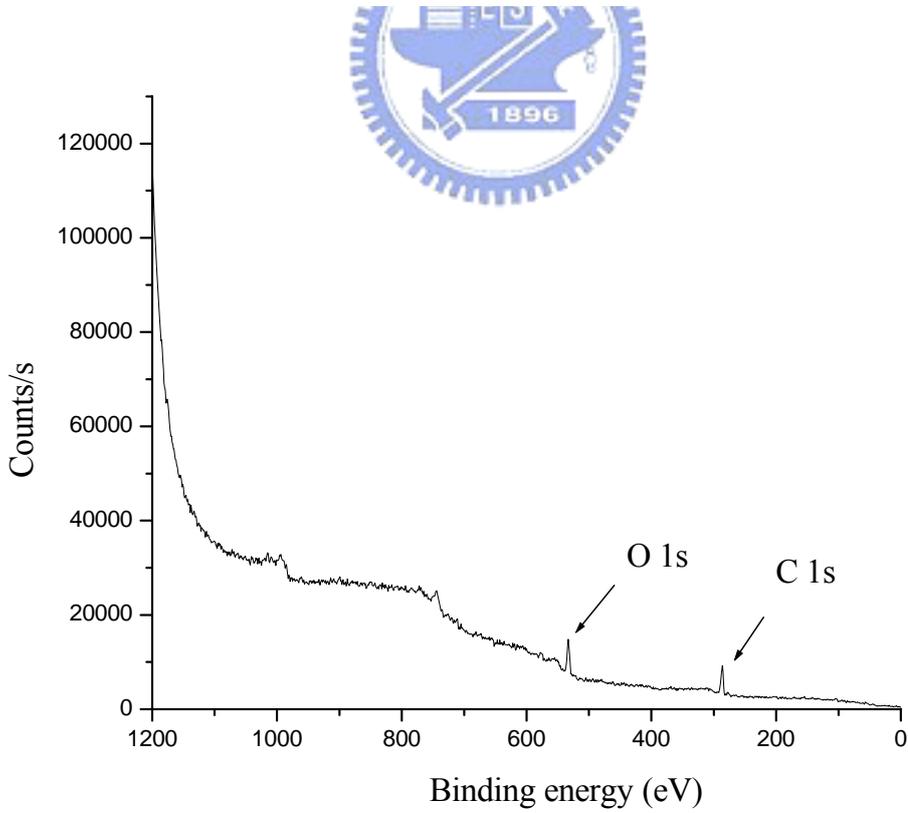


圖 4-1-10 聚亞醯胺矽烷 6FDA-BDAF(S)之 ESCA 能譜圖

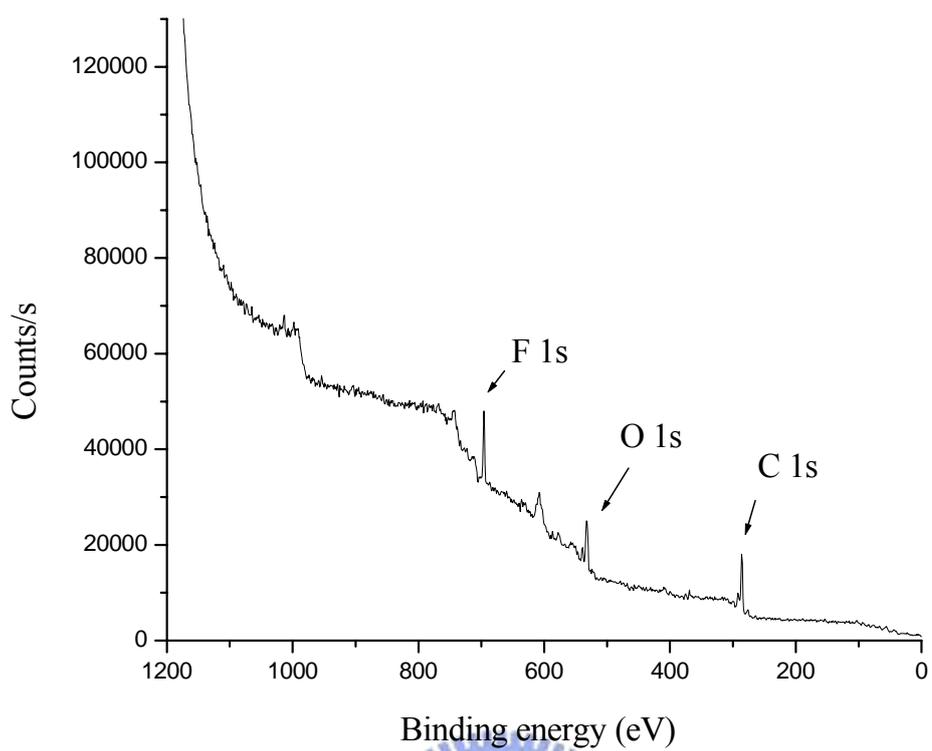


圖 4-1-11 6FDA-BDAF(S)/FAS-13 5wt%混成薄膜之 ESCA 能譜圖



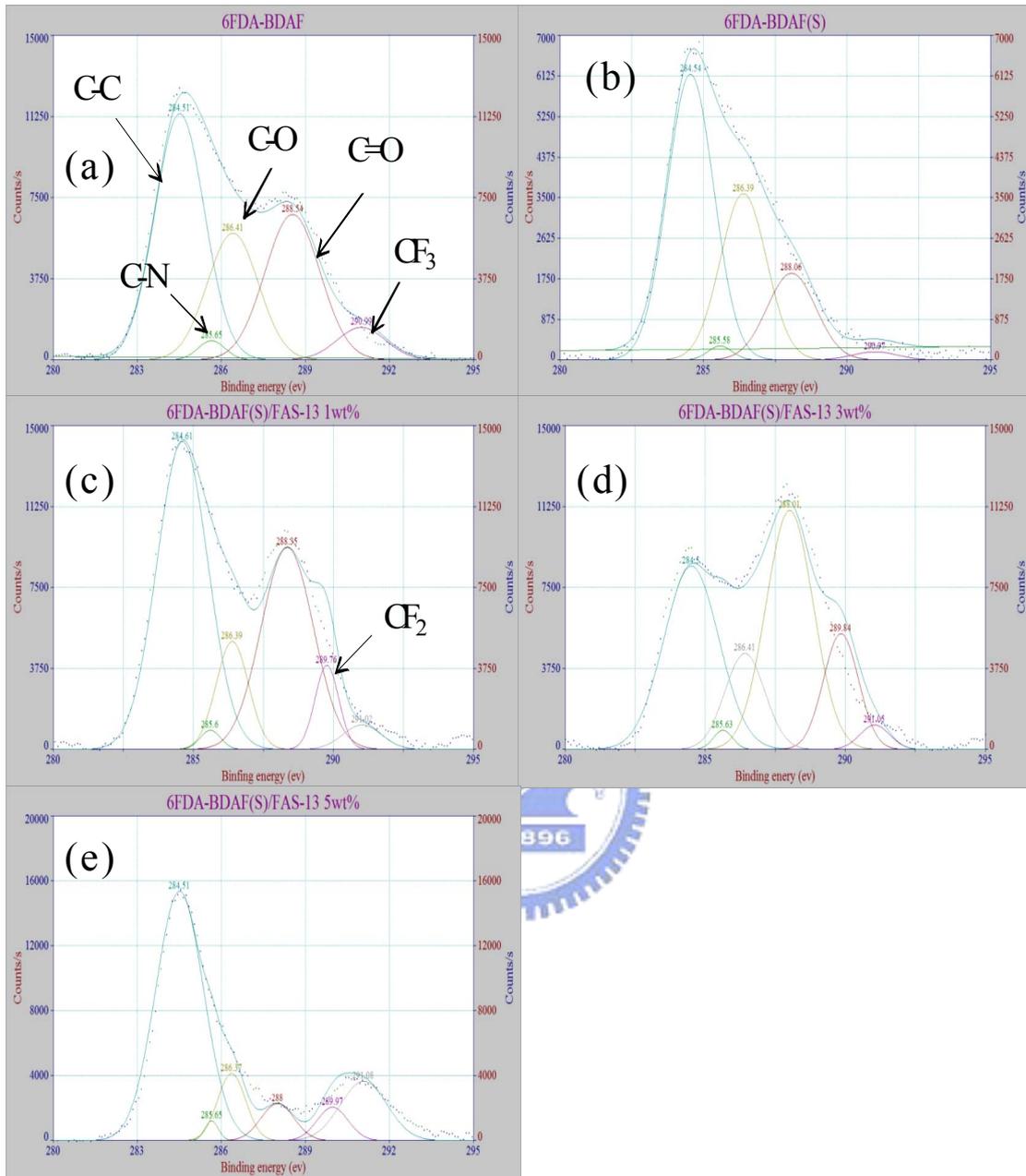


圖 4-1-12 6FDA-BDAF 系統之 C 1s ESCA 能譜圖 (a) 純 PI ; (c) PIS/FAS-13 1wt% ; (d) PIS/FAS-13 3wt% ; (e) PIS/FAS-13 5wt%

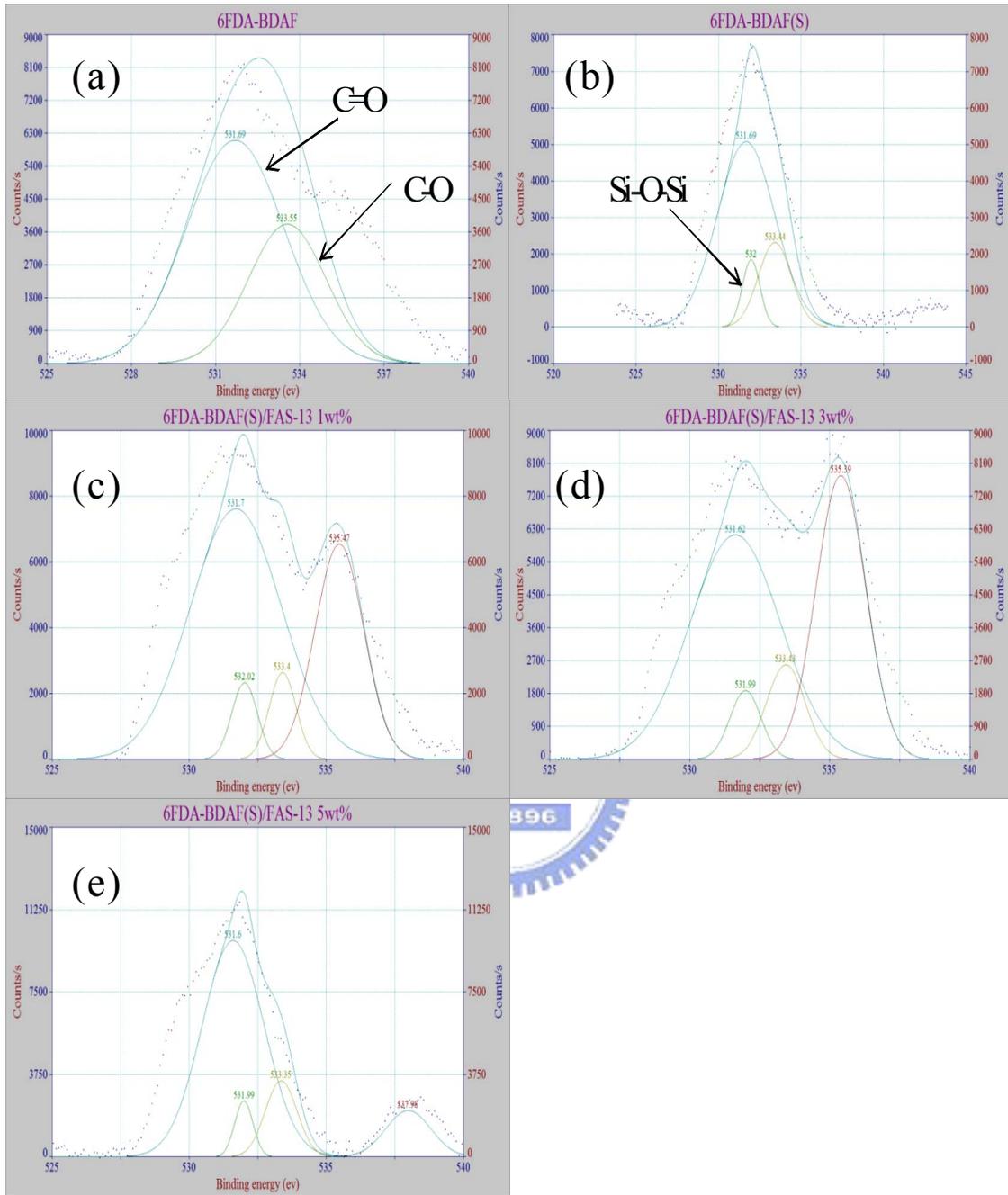


圖 4-1-13 6FDA-BDAF 系統 O 1s ESCA 能譜圖 (a) 純 PI ;
 (c) PIS/FAS-13 1wt% ; (d) PIS/FAS-13 3wt% ;
 (e) PIS/FAS-13 5wt%

4-1-5、接觸角量測分析 (CA Meter)

我們利用接觸角量測儀，藉由量測液體在材料表面的接觸角，來觀測材料的親疏水性。結果如表 4-1-3 所示，我們得到各系統試片之水滴接觸角，並由水滴與 diiodomethane (CH_2I_2) 液滴在材料的表面的接觸角推算出材料之表面能。我們可以發現，縱使所採用的雙酸酐與雙胺單體擁有 CF_3 官能基，在未做任何摻雜時，其表面仍是屬於親水表面。添加了 1wt% 的 APPS 之後，疏水性較未摻雜時獲得增進，其原因應該是 APPS 上的 CH_3 官能基所貢獻，在 ODPa-BDAF 系統上對水的接觸角可從 80.9° 提升至 98° ，但在 6FDA-mDDS 系統上的效果則不那麼顯著。而當添加 1 wt%、3 wt%、5 wt% 的 FAS-13 進入材料內部後，我們觀察到三系統疏水性都獲得顯著的提升，對水滴的接觸角可提升至 110° ，材料的表面能也降低，這種現象應該是由於 FAS-13 擁有較低表面能及良好疏水性的 CF_2 及 CF_3 官能基，在熱醃胺化成膜的過程中由於低表面能的因素而浮到表面，使得表面疏水性獲得提升。根據前述 ESCA 的量測，也觀察到了表面氟元素相對比例在 FAS-13 添加後獲得大幅提升，而 C 1s 的 ESCA 能譜圖也顯示了添加 FAS-13 後，表面出現了更多的 CF_2 及 CF_3 官能基，而使得摻雜前後表面 C 1s 的束縛能產生變化。

根據 S.A. Kunlinich 及 M. Farzaneh 的理論推算【103】，當 FAS-13 均勻分散在材料表面時，材料對水滴的接觸角據理論推算為 105.1° ，而在本實驗中有添加 FAS-13 的試片展現了比 105.1° 更高的接觸角，其原因應該可利用 S.A. Kunlinich 及 M. Farzaneh 的研究來解釋。當分散在表面的 FAS-13 分子進行水解及縮合反應時，分子間會產生自我組裝(self-assemble)的情形，此時 FAS-13 分子末端的 CF_3 官能基因為 FAS-13 自我組裝的排列型態，及擁有比 CF_2 官能基更低的表面能，可能會更多地出現在表面，其對 CF_2 官能基的相對比例隨著 FAS-13 自我組裝的程度成正比。在本實驗中，我們也利用 ESCA 探測到在添加 FAS-13 時，FAS-13 分子在內部交聯而形成相分離，降低了光學透明度。FAS-13 的添加量與疏水性的提升在本實驗中，並沒有觀察到是否有成正比的關係，考量到維持材料的光學透明度，添加 1 wt% 的 FAS-13 應該是較適當的比例，在後續的製程上可藉由控制 FAS-13 相分離的情況，在提升疏水性的同時並減少光學透明度的損失。

表 4-1-4 各系統之混成薄膜的接觸角與表面能值

	water(degree)	CH ₂ I ₂ (degree)	surface energy(mJ/m)
6FDA-BDAF	76.2	37.3	41.01
6FDA-BDAF(S)	92.9	58.0	30.90
6FDA-BDAF(S)/FAS-13 1wt%	109.5	72.0	26.18
6FDA-BDAF(S)/FAS-13 3wt%	107.9	72.4	24.97
6FDA-BDAF(S)/FAS-13 5wt%	103.3	67.1	27.48
ODPA-BDAF	80.9	38.5	41.07
ODPA-BDAF(S)	98.3	60.2	31.18
ODPA-BDAF(S)/FAS-13 1wt%	108.7	64.0	33.74
ODPA-BDAF(S)/FAS-13 3wt%	109.1	66.2	32.24
ODPA-BDAF(S)/FAS-13 5wt%	110.3	70.3	28.31
6FDA-mDDS	80.7	34.2	43.54
6FDA-mDDS(S)	89.6	58.2	29.97
6FDA-mDDS(S)/FAS-13 1wt%	105.6	60.4	35.28
6FDA-mDDS(S)/FAS-13 3wt%	105.0	63.1	32.15
6FDA-mDDS(S)/FAS-13 5wt%	106.4	63.2	32.96

4-2、超疏水表面製備與分析

4-2-1、場發射電子掃描顯微鏡之分析(FE- SEM)

在實驗中用來壓印的是陽極氧化鋁模版，我們將利用電化學反應製成的模版進行FE-SEM進行觀測。圖4-2-1為使用草酸作為電解液製備AAO模板的FE-SEM 平面及橫截面圖，所得到的AAO奈米孔洞直徑約70 nm，孔洞間距約100nm，孔洞深度則有300nm。相較於其他文獻，我們省去電解拋光的步驟，且沒有經過事先pattern 的處理，便能以簡便之步驟製備出規則排列之奈米孔洞，但由於我們第一階段陽極氧化處理時間僅為10分鐘，因此孔洞的規則性還有待提升。若在陽

極處理步驟前進行電解拋光，並拉長第一階段陽極氧化處理的時間，相信孔洞的規則性能夠大幅提升。

我們將 AAO 模板用來壓印聚亞醯胺混成薄膜，並同樣利用 FE-SEM 來觀測壓印後的聚亞醯胺薄膜的表面形態。圖 4-2-2 為壓印後的 6FDA-BDAF 薄膜的 FE-SEM 平面俯視圖，由圖 4-2-2 我們可以觀察到，壓印後的聚亞醯胺表面出現了圓柱狀的結構，其直徑約為 70~100 nm 左右。經由 FE-SEM 的觀測，我們成功地利用奈米壓印使聚亞醯胺表面出現圓柱狀的奈米結構，圓柱結構相對於孔洞大小，壓印產生的結構在尺寸上呈現膨脹的現象，略大於孔洞直徑。



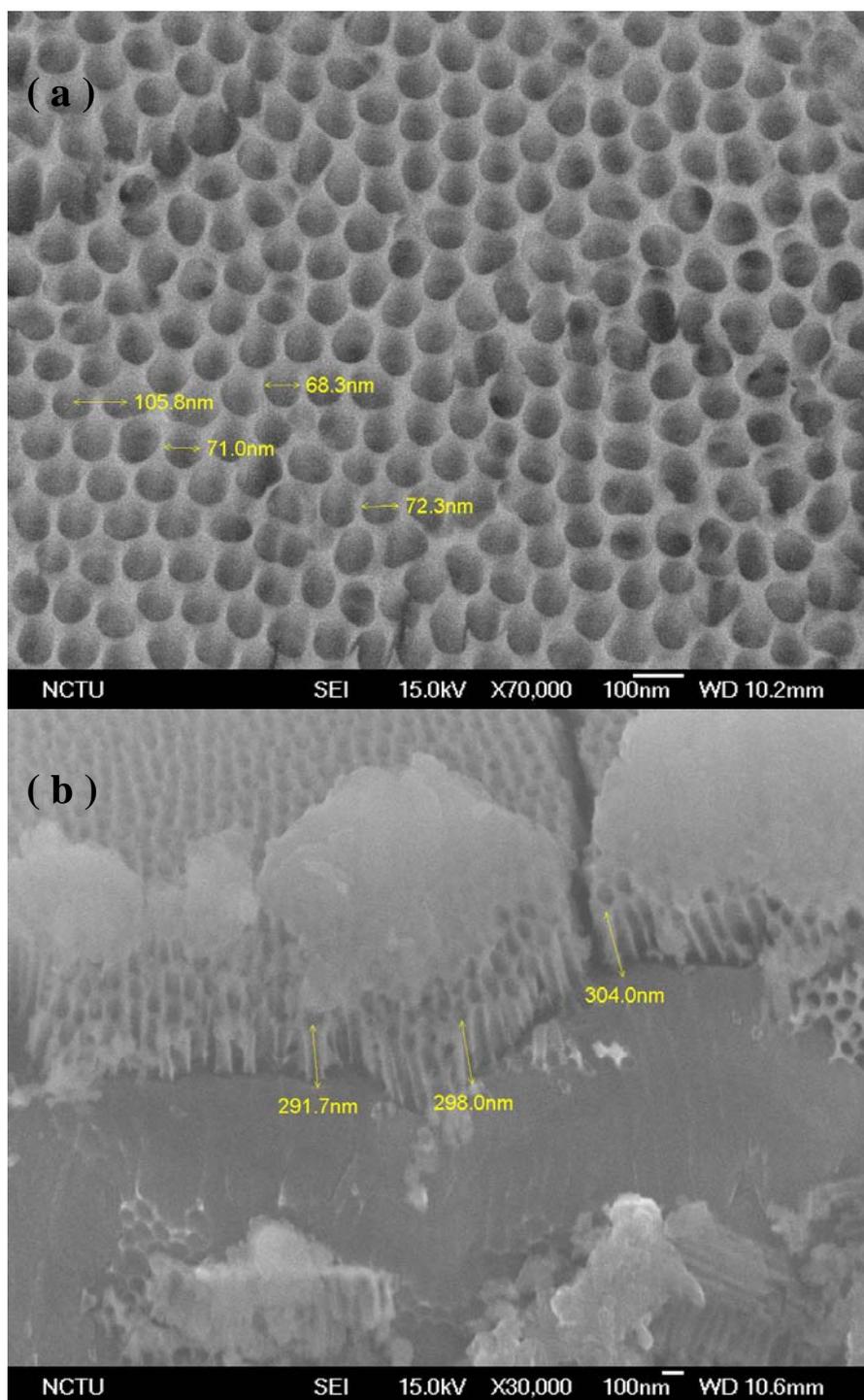


圖 4-2-1 陽極氧化鋁模板之(a)平面與(b)橫截面之 FE-SEM 觀測圖

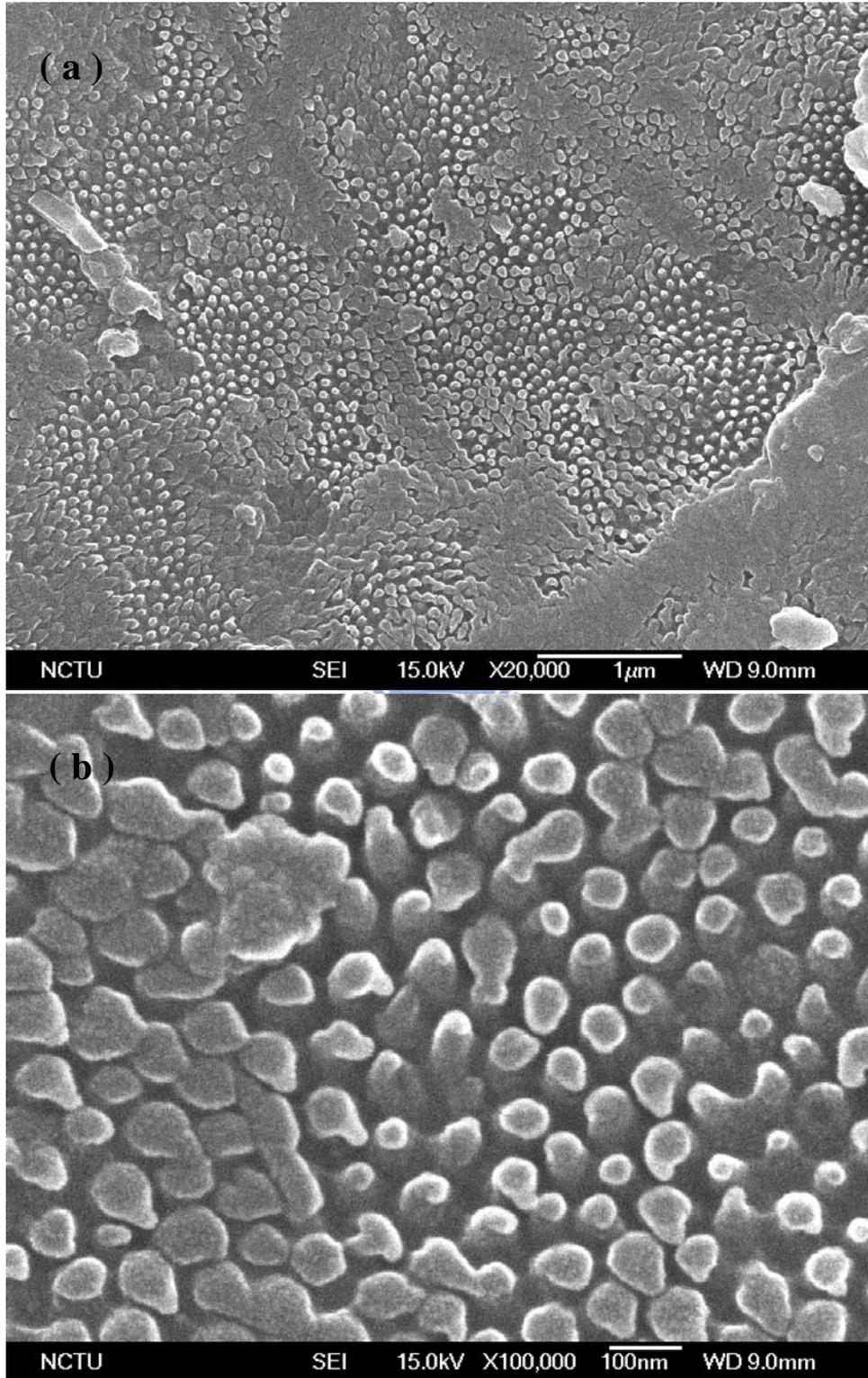
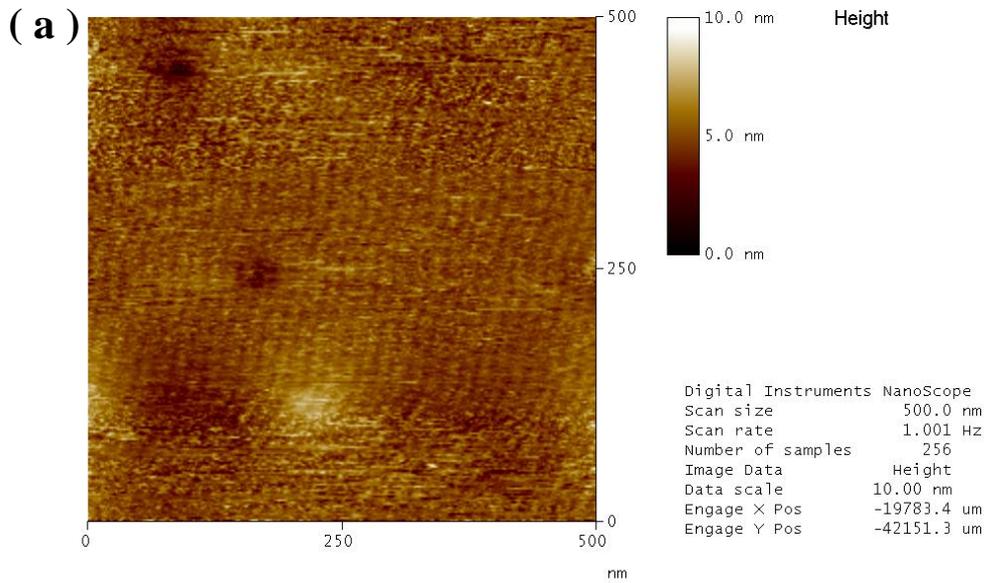


圖 4-2-2 經壓印後的 6FDA-BDAF 薄膜表面 FE-SEM 觀測圖 (a)

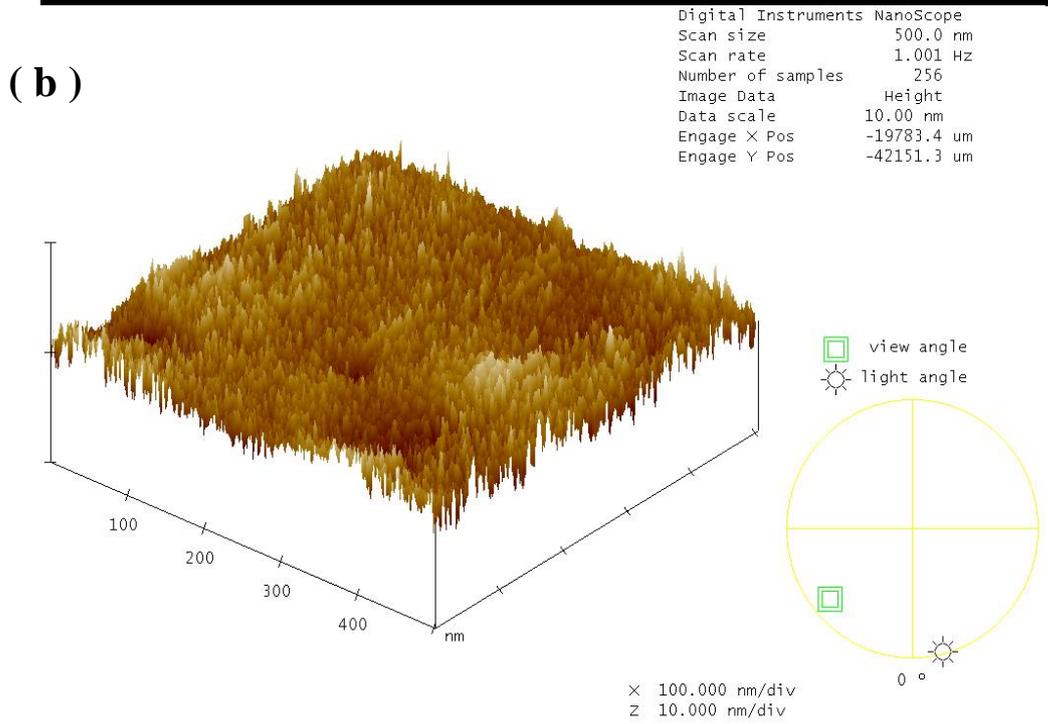
放大 20000 倍 ; (b) 放大 100000 倍

4-2-2、原子力顯微鏡之分析(AFM)

在本實驗中，我們利用 AFM 來觀測壓印過的材料表面形態。圖 4-2-3 為壓印前之聚亞醯胺薄膜 AFM 觀測圖，我們可以看出，在未經壓印時的聚亞醯胺薄膜表面十分平整，表面起伏在 10 nm 以下，粗糙度(roughness)為 0.931 nm，這也說明了在 SEM 的觀測中並沒有看到任何結構的現象。圖 4-2-4 為經壓印後的聚亞醯胺薄膜之 AFM 圖。由圖中我們可以看到材料表面出現明顯的高低起伏，結構之縱深約為 100 nm，表面粗糙度為 17.298 nm。由 AFM 的觀測結果可以看出，我們成功利用了奈米壓印製造出奈米結構，並大幅提升了材料表面的粗糙度，而根據 Wenzel 理論【2】，提升材料疏水性的關鍵在於提升材料表面的粗糙度。經由 SEM 及 AFM 的觀測，材料表面的圓柱狀結構直徑約為 100 nm，長度可達到 100 nm 以上，材料表面粗糙度也獲得大幅提升，而表面結構對材料疏水性的影響，則需要進一步進行接觸角量測。



piplan.001



piplan.001

圖 4-2-3 壓印前之聚亞醯胺之(a) 二維(b) 三維 AFM 觀測圖

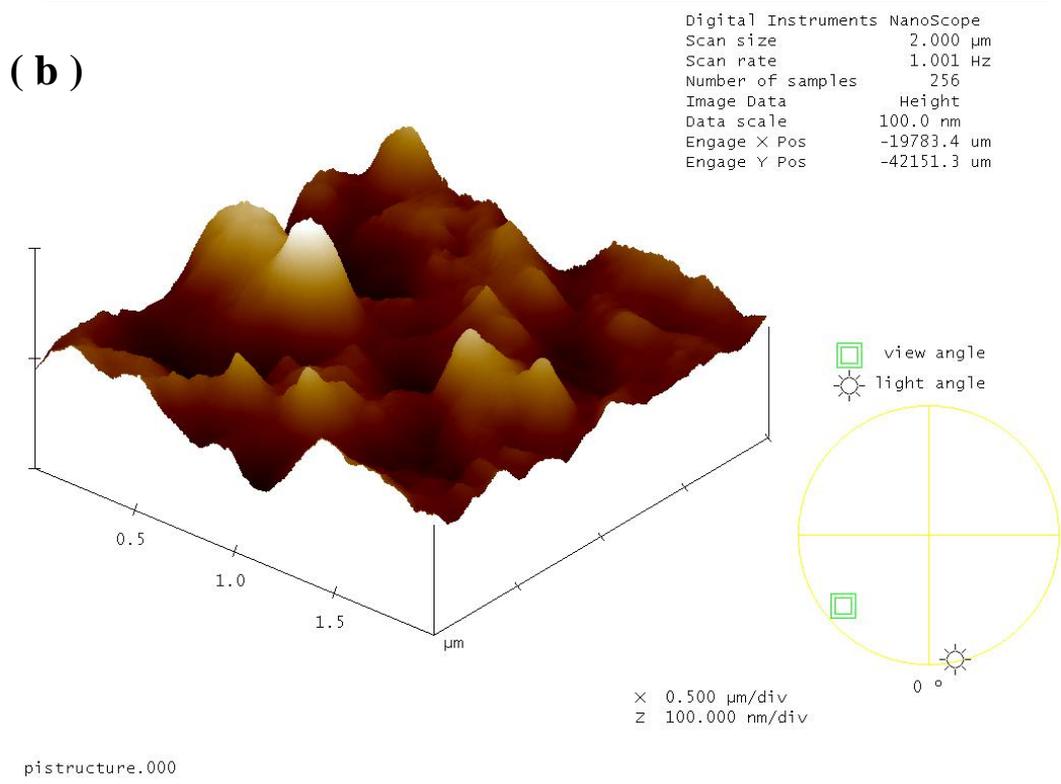
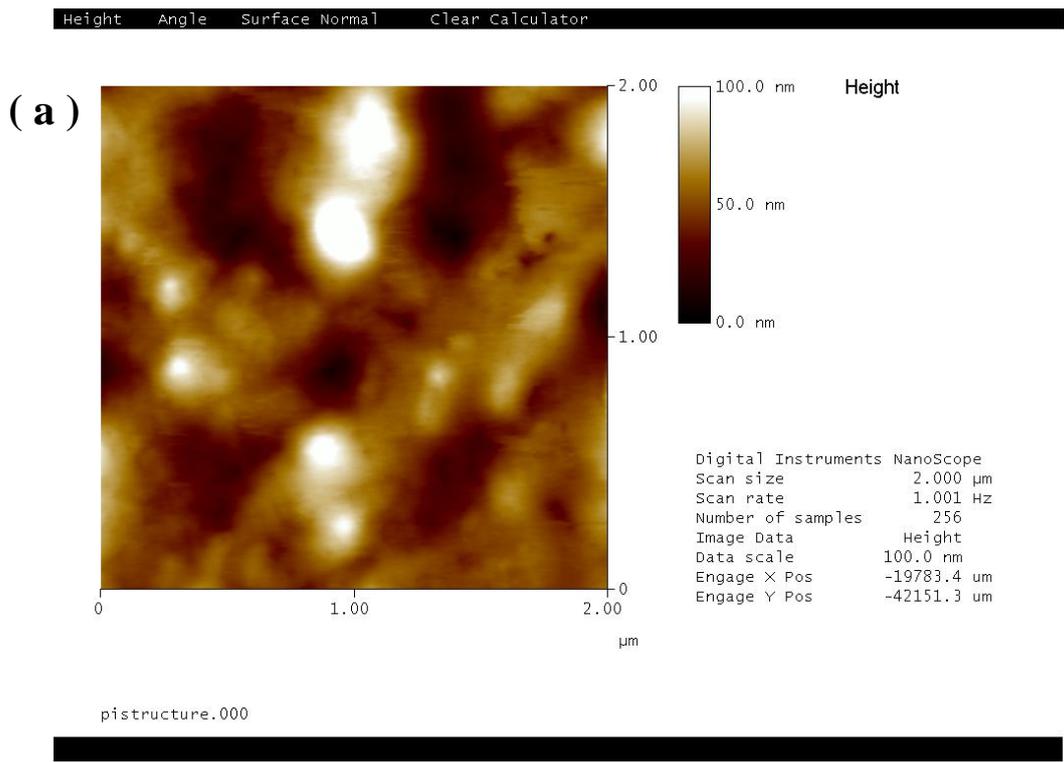


圖 4-2-4 壓印後之聚亞醯胺之(a) 二維(b) 三維 AFM 觀測圖

4-2-3、接觸角量測分析 (CA Meter)

我們利用 B. Bhushan 等人的研究【61】來推算表面接觸角的理論值。將結構尺寸參數(直徑 $D=70$ nm、結構中心間距 $P=105$ nm、結構長度 $H=100$ nm)代入公式，可得到：

Wenzel :

$$\cos \theta_r^w = \left(1 + \frac{8DH}{9P^2}\right) \cos \theta_e$$

$$\cos \theta_r^w = 1.564 \cos \theta_e$$

Cassie :

$$\cos \theta_r^c = \left(\frac{2D^2}{9P^2}\right) (\cos \theta_e + 1) - 1$$

$$\cos \theta_r^c = 0.09876(\cos \theta_e + 1) - 1$$

若以接觸角為 110° 代入，可得 $\theta_r^w = 122.3^\circ$ ， $\theta_r^c = 159.2^\circ$ 。我們看到所壓印出的奈米結構，經過理論推算能夠增進材料的疏水性，利用 Cassie-Baxter 理論推算可達 159.2° ，然而 Wenzel 理論僅為 122.3° 。推測原因，我們所採用的 AAO 模板上的奈米孔洞排列相當密集，因此壓印出來的結構彼此排列也相當緊密，因此水滴不易滲入結構空隙，因此各結構間空隙仍有許多殘存空氣而形成複合表面。

第五章

結論

在本論文中，我們將二胺基聚矽氧烷 (α,ω -aminopropylpolydimethylsiloxane, APPS) 與氟矽烷 FAS-13 摻雜進聚醯胺酸中，製成聚亞醯胺矽烷/FAS-13 混成薄膜。利用 FTIR 的分析，經由熱閉環處理的聚亞醯胺矽烷/FAS-13 達到完全的亞醯胺化，形成均勻的混成薄膜。

在 UV/Vis 分析圖譜中，我們合成三種不同系統的聚亞醯胺都呈現出良好的光學透明度，而在添加 APPS 之後則仍在可見光區域有 80% 以上的穿透度；而 FAS-13 的加入則因會在材料內部進行縮合形成相分離，一定程度上降低了光學透明度。

而在熱性質上，藉由 TGA 及 DSC 的分析我們可以得知，由於 APPS 的主鏈結構較柔軟，在摻雜進聚亞醯胺後會使得 T_d 及 T_g 下降；而添加 FAS-13 的試片，則因為 FAS-13 主鏈烷基與碳氟長鏈結構，使得添加 FAS-13 的材料 T_d 降低，而 T_g 也由於 FAS-13 彼此交聯，限制聚亞醯胺分子鏈活動空間而減少了其自由體積所致。

經由 ESCA 的分析，我們得知藉由 FAS-13 的添加，材料表面 F 1s 的比例大幅增加，並在 C 1s 的 ESCA 能譜圖出現了 CF_2 官能基與 CF_3 官能基的訊號峰，顯示再添加 FAS-13 後材料表面的化學環境獲得了

改變。利用 O 1s 的 ESCA 能譜圖，證實了 FAS-13 在材料內部的確會互相交聯。而利用接觸角的量測，我們發現藉由 APPS 及 FAS-13 的添加，我們成功地提升了材料的疏水性，將聚亞醯胺從親水材料轉變成疏水材料。也證實了在添加 FAS-13 後，使得表面 F 1s 的相對比例上升，對材料疏水性的提升是有助益的。考量到維持聚亞醯胺本身的光學透明度，1 wt% 的 APPS 與 FAS-13 添加量應該是最適添加比例。

為了使聚亞醯胺矽烷/FAS-13 達到超疏水的效果，我們利用電化學方法製成陽極氧化鋁模版，利用模版上的奈米孔洞對材料表面進行壓印，並形成連續規則的奈米結構。經由 SEM 與 AFM 的分析，我們成功地在材料表面製成圓柱狀的奈米結構，而根據理論推導，我們可將現有之聚亞醯胺矽烷/FAS-13 薄膜的疏水性提高到 150° 以上，相信經由改變模板孔洞尺寸參數，能使壓印出來的奈米結構擁有更高的超疏水性與穩定性。

於上述分析我們得知，經由適當的製程，我們可以製作擁有良好光學性質及熱性質之疏水材料，並且藉由壓印使其表面產生圓柱狀的奈米結構，能將疏水性進一步提升。但材料本身仍有一些問題存在，主要是 FAS-13 的自我組裝問題，所產生的相分離影響了材料的光學透明度，在之後的製程，可能會添加螯合劑來控制其縮合之程度，使其能均勻分散。而所採用的 AAO 模板壓印，由於在熱醯胺化過程中，

鋁板會與聚醯胺酸形成鍵結而影響其閉環之結果，並會使得模板黏著在聚亞醯胺薄膜表面而難以取下，脫模問題可能會對已形成的表面結構產生破壞性的影響。採用擁有更好脫模性的模板，以及改善壓印製程，並使材料表面結構擁有更高的超疏水性，是我們未來可以努力的方向。



第六章

參考文獻

- 【1】 W. Barthlott, and C. Neinhuis, *Planta*, 202, 1–8, **1997**.
- 【2】 A. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Monatshefte für r Chemie*, 132, 31–41, **2001**.
- 【3】 M. Ma, and R. M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11, 193–202, **2006**.
- 【4】 M. Kim, K. Kim, N. Y. Lee, K. Shin, and Y. S. Kim, *Chemical Communications*, 2237–2239, **2007**.
- 【5】 A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Advanced materials*, 11, 1365–1368, **1999**.
- 【6】 A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, and A. Fujishima, *Langmuir*, 16, 7044–7047, **2000**.
- 【7】 M. Sasaki, N. Kieda, K. Katayama, K. Takeda, and A. Nakajima, *Journal of Materials Science*, 39, 3717–3722, **2004**.
- 【8】 N. Yoda, and H.J. Hiramoto, *Journal of Macromolecular Science Part A*, 3, 1641–1663, **1984**.
- 【9】 H.F. Mark et al., *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Maecel Dekker, New York, 364, **1987**.
- 【10】 M.T. Bogert, and R.R. Renshaw, *Journal of the American Chemical Society*, 30, 1135–1144, **1908**.
- 【11】 W.M. Edwards, I.M. Robinson, *U.S. Pat.*, 2710853, **1955** ; *U.S. Pat.*, 2712543, **1955**.
- 【12】 顏慶山, 全芳香族聚醯亞胺的加工與應用, 高分子工業雜誌, 77期, 73–79, **1998**.
- 【13】 張靖霖, 軟板製程技術與應用全覽, 亞洲智識.
- 【14】 金進興, 聚亞醯胺與電子構裝, 工業材料, 114期, 118–125, **1996**.
- 【15】 M.K. Ghosh, and K.L. Mittal, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, 7, **1996**.
- 【16】 王淑慧, LiMn_2O_4 /聚亞醯胺混成膜之製備及其特性研究, 國立交通大學, 碩士論文, **2001**.
- 【17】 A.Y. Ardashnikov, I.Y. Kardash, and A.N. Pravednikov, *Polymer*

- Science U.S.S.R.*, 13, 2092, **1971**.
- 【18】李東霖，耐高溫ITO/聚亞醯胺透明塑膠基板的製備，國立成功大學，碩士論文，**2005**。
- 【19】C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, and K.L. Oliver, *Journal of polymer science: Part A*, 3, 1373–1390, **1965**.
- 【20】M.K. Ghosh, and K.L. Mittal, *Polyimides : Fundamentals and Applications*, Maecel Dekker, New York, 15, **1996**.
- 【21】Y.J. Kim, T.E. Glass, G.D. Lyle, and J.E. Mcgrath, *Macromolecules*, 26, 1344–1358, **1993**.
- 【22】V.W. Svetlichnyi, K.K. Kalnin'sh, V.V. Kudryavtsev, and M.M. Koton, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Engl. Trans.,)* 237, 693, **1977**.
- 【23】G.M. Bower, L.W. Frost, *Journal of polymer science: Part A*, 1, 3135–3150, **1963**.
- 【24】D. Wilson, H.D. Stenzenberger, and P.M. Hergenrother, *Polyimides*, Blackie, Glasgow, **1990**.
- 【25】W. Volksen, *Advances in Polymer Science*, 117, 111–164, **1994**.
- 【26】陳良湘，PI-doping Ta₂O₅複合薄膜介電層之合成與物理性質之分析及有機薄膜電晶體元件製作，國立交通大學，碩士論文，**2005**。
- 【27】G. Hougham, G. Tesoro, and J. Shaw, *Macromolecules*, 27, 3642–3649, **1994**.
- 【28】B.C. Auman, D.P. Higley, K.V. Scherer Jr., E.F. Mccord, and W.H. Shaw Jr., *Polymer*, 36, 651–656, **1995**.
- 【29】A.K. St. Clair, *U.S. Pat.*, 5338826, **1994**.
- 【30】A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, *U.S. Pat.*, 4603061, **1986**.
- 【31】W.A. Feld, B. Ramalingam, and F.W. Harris, *Journal of polymer science: Part A*, 21, 319–328, **1983**.
- 【32】A.K. St. Clair, T.L. St. Clair, and K.I. Shevket, *Proceedings of the Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, 51, 62–66, **1984**.
- 【33】A.K. St. Clair, and W.S. Slep, *SAMPE Journal*, 21, 28, **1985**.
- 【34】G.C. Eastmond, J. Paprotny, and R.S. Trwin, *Macromolecules*, 29, 1382–1388, **1996**.
- 【35】P.M. Hergenrother, K.A. Watson, J. G. Smith Jr., J.W. Connell, and R. Yokota, *Polymer*, 43, 5077–5093, **2002**.
- 【36】W.G. Kim, and A.S. Hay, *Macromolecules*, 26, 5275–5280, **1993**.
- 【37】R. Giesa, U. Keller, P. Eiselt, and H.W. Schmidt., *Journal of polymer science: Part A*, 31, 141–151, **1993**.
- 【38】T. Matsumoto, *Macromolecules*, 32, 4933–4939, **1999**.

- 【39】 W. Volksen, H.J. Cha, M.I. Sanchez, and D.Y. Yoon, *Reactive and Functional Polymers*, 30, 61–69, **1996**.
- 【40】 E. Schab-Blacerczak, D. Sęk, A. Volozhin, T. Chamenko, and B. Jarzabek, *European Polymer Journal*, 38, 423–430, **2002**.
- 【41】 莊燕鈴, 聚亞醯胺/蒙脫土及聚亞醯胺/二氧化鈦奈米複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, **2003**.
- 【42】 林金雀, 聚醯亞胺薄膜全球市場及應用現況, 化工資訊, 13, 58–62, **1999**.
- 【43】 林金雀, 聚醯亞胺樹脂在電子產業之應用, 化工資訊, 13, 29–34, **1999**.
- 【44】 H. Dislich, *Glastechn. Ber.*, 44, 1, **1971**.
- 【45】 莊金木, 聚亞醯胺/二氧化鈦複合材料之製備與特性研究, 私立中原大學, 碩士論文, **2005**.
- 【46】 J. Wen, and G.L. Wilkes, *Chemistry of Materials*, 8, 1667, **1996**.
- 【47】 L.L. Beecroft, N.A. Johnen, and C.K. Ober, *Polymers for Advanced Technologies*, 8, 289, **1997**.
- 【48】 F. Ribot, P. Toledano, and C. Sanchez, *Chemistry of Materials*, 3, 759, **1991**.
- 【49】 D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alkoxides, London : Academic*, **1978**.
- 【50】 馬振基, 奈米材料科技原理與應用, Chapter 4, 4-80.
- 【51】 A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Journal of Applied Physics*, 84, 6023, **1998**.
- 【52】 D. Routkevitch, A. N. Govyadinov, and P. P. Mardilovich, *MEMS.*, 2, 39, **2000**.
- 【53】 A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Advanced Materials*, 11, 483, **1999**.
- 【54】 Y. Kanamori, K. Hane, H. Sai, and H. Yugami, *Applied Physics Letters*, 78, 142, **2001**.
- 【55】 G. E. Thompson, *Thin solid films.*, 297, 192, **1997**.
- 【56】 O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Applied Physics Letters*, 72, 1173, **1998**.
- 【57】 S.K. Thamida, and H.C. Chang, *CHAOS*, 12, 240, **2002**.
- 【58】 H. Chik, and J. M. Xu, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43, 103, **2004**.
- 【59】 N. A. Patankar, *Langmuir*, 19, 1249–1253, **2003**.
- 【60】 B. He, N. A. Patankar, and J. Lee, *Langmuir*, 19, 4999-5003, **2003**.
- 【61】 B. Bhushan, and Y. C. Jung, *Ultramicroscopy*, 107, 1033–1041,

2007.

- 【62】 L. Zhu, Y. Feng, X. Ye, and Z. Zhou, *Sensors and Actuators A*, 130–131, 595–600, **2006**.
- 【63】 J. Fresnais, J. P.Chapel, and F. Poncin-Epaillard, *Surface & Coatings Technology*, 200, 5296–5305, **2006**.
- 【64】 K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, and A. Takano, *Applied Surface Science*, 244, 619–622, **2005**.
- 【65】 M. Manca, B. Cortese, I. Viola, A. S. Aricò, R. Cingolani, and G. Gigli, *Langmuir*, 24, 1833–1843, **2008**.
- 【66】 B. Balu, V. Breedveld, and D.W. Hess, "Fabrication of 'roll-off' and 'sticky' superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing", *Langmuir*, ASAP article, **2008**.
- 【67】 J.Y. Shiu, C.W. Kuo, and P. Chen, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 5648,325–332, **2005**.
- 【68】 Y. Matsumoto, and M. Ishidar, *Sensors and Actuators*, 83, 179–185, **2000**.
- 【69】 M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, and L. Jiang, *Macromolecular Rapid Communications*, 26, 1805–1809, **2005**.
- 【70】 M.T. Khorasani, H. Mirzadeh, and Z. Kermani, *Applied Surface Science*, 242, 339–345, **2005**.
- 【71】 X.Y. Song, J. Zhai, Y.L. Wang, and L. Jiang, *The journal of physical chemistry. B*, 109, 4048–4052, **2005**.
- 【72】 B. Qian, and Z. Shen, *Langmuir*, 21, 9007-9009, **2005**.
- 【73】 A. Pozzato, S. D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, and M. Natali, *Microelectronic Engineering*, 83, 884–888, **2006**.
- 【74】 E. Puukilainen, T. Rasilainen, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, *Langmuir*, 23, 7263–7268, **2007**.
- 【75】 S.S. Guo, M.H. Sun, J. Shi, Y.J. Liu, W.H. Huang, C. Combellas, and Y. Chen, *Microelectronic Engineering*, 84, 1673–1676, **2007**.
- 【76】 D. Kim, W. Hwang, H.C. Park, and K.H. Lee, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16, 2593–2597, **2006**.
- 【77】 W. Lee, M.K. Jin, W.C. Yoo, and J.K. Lee, *Langmuir*, 20, 7665–7669, **2004**.
- 【78】 L. Zhang, Z. Zhou, B. Cheng, J. M. DeSimone, and E. T. Samulski, *Langmuir*, 22, 8576–8580, **2006**.
- 【79】 H.K. Koponen, I. Saarikoski, T. Korhonen, M. Pääkkö, R. Kuisma, T. T. Pakkanen, M. Suvanto, and T. A. Pakkanen, *Applied Surface Science*, 253, 5208–5213, **2007**.

- 【80】 N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, C.C. Perry, and P. Roach, *Porous Chemical Communications* , 3135–3137, **2005**.
- 【81】 M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, and A. Takahara, *Langmuir*, 21, 7299–302, **2005**.
- 【82】 H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi, and G.Z. Cao, *Thin Solid Films*, 472, 37–43, **2005**.
- 【83】 X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z.Q. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3064–3065, **2004**.
- 【84】 J.T. Han, Y. Jang, D.Y. Lee, J.H. Park, S.H. Song, and D.Y. Ban, *Journal of Materials Chemistry* , 15, 3089–3092, **2005**.
- 【85】 L. Jiang, Y. Zhao, and J. Zhai, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 43, 4338–4341, **2004**.
- 【86】 J. Zheng, A. He, J. Li, J. Xu, and C.C. Han, *Polymer*, 47, 7095–7102, **2006**.
- 【87】 A. Hozumi, and O. Takai, *Thin Solid Films*, 303, 222–225, **1997**.
- 【88】 A. Hozumi, and O. Takai, *Thin Solid Films*, 334, 54–59, **1998**.
- 【89】 O. Takai, A. Hozumi, Y. Inoue, and T. Komori, *Bulletin of Materials Science*, 20, 817, **1997**.
- 【90】 P.J. Andolino Brandt, C.L. Senger Elsbernd, N. Patel, G. York, and J.E. McGrath , *Polymer*, 31,180–190, **1990**.
- 【91】 A.R. Gilbert, and S.W. Kantor, *Journal of Polymer Science*, 40, 35–58, **1959**.
- 【92】 S.L. Jwo, W.T. Whang, and W.C. Liaw, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2832–2847, **1999**.
- 【93】 P.V. Wright, *Ring-Opening Polymerization*, K.J. Ivin and T. Saegusa, Eds., Elsevier, New York, 1055–1133, **1984**.
- 【94】 H.H. Huang, R.H. Glaser, and G.L. Wilkes, *Inorganic and Organometallic Polymers*, M. Zeldin, K.J. Wynne, and H.R. Allcock, Eds., ACS Symp., 354–376, **1988**.
- 【95】 S.L. Jwo, W.T. Whang, T.E. Hsieh, F.M. Pan, and W.C. Liaw, *Journal of Polymer research*, 6, 175–189, **1999**.
- 【96】 柯政榮, 聚亞醯胺/金屬氧化物混成薄膜之製備與特性分析, 碩士論文, **2006**.
- 【97】 Z. Wang, Y.K. Su, and H.L. Li, *Applied Physics A*, 74, 563–565, **2002**.
- 【98】 C.P. Yang, S.H. Hsiao, and K.H. Chen, *Polymer*, 43, 5095–5104, **2002**.
- 【99】 B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC, **1998**.

- 【100】 S.J. Park, K.S. Cho, and S.H. Kim, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 384–390, **2004**.
- 【101】 J.F. Moulder, W.F. Stickle, and P.E. Sobol, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Physical Electronic Division, **1993**.
- 【102】 A.R. Denes, M.A. Tshabalala, R. Rowell, F.Denes, and R.A. Young, *Holzforxhung*, 53, 379–390, **1999**.
- 【103】 S.A. Kulinich, and M. Farzaneh, *Surface Science*, 573, 379–390, **2004**.

