

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

酸處理對聚二甲基矽氧烷表面親疏水性探討

**Wettability of polydimethylsiloxane surface via acid  
treatment**

研究生：蘇祥溢

學 號：9552517

指導教授：黃國華 教授

中華民國九十七年七月

# 摘要

本文描述一個對聚二甲基矽氧烷的新化學表面改質方法。改質的結果利用水滴接觸角、掃描式電子顯微鏡、傅立葉紅外光譜儀等儀器來分析。而在剛硫酸處理後其接觸角由  $110^\circ$  降到  $38^\circ$ ，其表面的甲基鍵結也被硫酸所打斷同時也把氫氧基嫁接上去。而酸處理後於空氣中靜置六個小時，表面也從原本的親水性轉變成疏水性。而上述的現象可以由兩個角度來解釋，酸處理的表面佈滿了微奈米級的小突起物，大大降低水滴與表面的接觸面積；另一個則是內部未受到酸處理的物質擴散到表面。此項結果的發現，無論是在親疏水產業或是微奈機電系統中皆有高度的利用性。

關鍵字：聚二甲基矽氧烷、濕潤性、酸處理

# Abstract

This paper describes a novel chemical modification of polydimethylsiloxane (PDMS) surface by using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution and subsequently the result of modification was confirmed by contact angle of water drops, Scanning Electric Microscope (SEM), and Fourier Transform Infrared spectrometry (FTIR). Soon after the acid treatment, the contact angle of the modified PDMS surface was reduced greatly from  $110^\circ$  to  $38^\circ$  owing to the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution destroyed the original bonding of the PDMS and the grafting of hydroxyl functional groups on the molecular chains of the PDMS surface. However, after six-hour of aging, the hydrophilic surface formed from acid treatments not only recovered to a hydrophobic one but also formed a super-hydrophobic exterior. This result can be explained from two aspects: one is by the discovery of the generation of micro-submicro-nano structure which is similar to the lotus leaf, and we considered that the air trapping in rough micro-nano binary structures can significantly decrease the contact area between water and the PDMS surface to increase the contact angle, the other one is the diffusion of lower molecular weight species from the inner bulk to the surface. Regarding to the importance of wettability and wide applications of PDMS, the potential technology for modulating the wettability of PDMS surface would be valuable in the applications

of biosensors and nano-/micro-fabrication.

**Keyword:** Polydimethylsiloxane (PDMS); wettability; acid-treatments



# 致謝

歷經千辛萬苦後，終於可以在這邊寫上致謝文，這也表示我將順利從交大奈米科技研究所畢業，取得碩士學位。一位碩士的養成，除了本身的努力以外，一定更有許多人的幫忙，感謝一路上支持我、鼓勵我、淬煉我、提拔我的所有人：首先我要感謝我的家庭，除了經濟上的支持外，更是我心靈上的避風港，也是我努力的最大動力。特別感謝老爸的支持，除了提供我經濟上的舒適無虞，更給我許多啓發；感謝老姐一家人的支持，除了定期的家鄉味食品，還有三不五時的電話關心，當然老哥逢年過節的紅包更是大補丸。

學校方面首先要感謝黃國華教授的指導，還有給予研究上的自由讓我完成了篇論文。也感謝同學的陪伴與互相勉勵：林新堯，陳高超，我們一起度過了最辛苦的那段時間，感謝你們這段時間的照顧。當然也感謝實驗室其他成員的陪伴與幫助合作。最重要感謝的，是指導我實驗研究與論文撰寫的施騰凱學長。感謝你在我最失落的時候給予我一個方向，實驗研究方面用心指導，沒有你的幫忙我沒有法順利的達到畢業門檻，僅能在此以文字表達我對你的感恩。

要感謝的人太多，難免有所遺漏，所以我要像我在這兩年幫助過我的人說聲感謝，希望有機會能報答你們對我的幫助，萬分感謝。

# 目錄

中文摘要	(1)
英文摘要	(2)
致謝	(4)
目錄	(5)
圖表目錄	(7)
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.1.2 聚二甲基矽氧烷	2
1.1.3 PDMS 表面改質	3
1.1.4 研究動機	4
第二章 實驗	5
2.1 實驗藥品	5
2.2 實驗流程	6
第三章 結果與討論	8
3.1 水滴接觸角原理	8

3.1.1 量測方法-----	8
3.1.2 一些接觸角的範例-----	9
3.1.3 本實驗各種酸處理後的水滴接觸角-----	10
3.2 OM 照片-----	13
3.3 FTIR (傅立葉轉換紅外線光譜儀)-----	19
3.4 SEM 掃描電子顯微鏡-----	25
3.4.1 掃描電子顯微鏡的特點-----	25
3.4.2 掃描電子顯微鏡的主要結構-----	26
3.4.3 硫酸處理 PDMS 的 SEM 表面形貌分析-----	27
3.5 AFM 分析硫酸處理 PDMS 表面-----	35
3.5.1 AFM 分析原理-----	35
3.5.2 AFM 的種類-----	35
3.5.3 硫酸處理 PDMS 表面-----	37
第四章 結論-----	41

# 圖目錄

Figure.1.1 PDMS 的部份結構示圖.....	2
Figure 3.1 使用不同酸處理 PDMS 表面後，水滴接觸角量果.....	10
Figure 3.2 硫酸處理五秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	13
Figure 3.3 硫酸處理十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	13
Figure 3.4 硫酸處理十五秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡片.....	14
Figure 3.5 硫酸處理三十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	14
Figure 3.6 硫酸處理六十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	15
Figure 3.7 硫酸處理六十秒後泡水十五秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	15
Figure 3.8 硫酸處理六十秒後泡水三十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	16
Figure 3.9 硫酸處理六十秒後泡水六十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片.....	16
Figure 3.10 不同硫酸處理時間後不同泡水時間處理後 PDMS 表面皺摺 間距大小圖.....	17
Figure 3.11 硫酸與硝酸以比例處理後 PDMS 表面皺摺間距大小分布圖.....	18
Figure 3.12 各波段光的波長與能量示意圖.....	19
Figure 3.13 硫酸處理後的 FTIR.....	22
Figure 3.14 未經過酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(1000X).....	27
Figure 3.15 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(500X).....	28
Figure 3.16 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(1000X).....	29

Figure 3.17 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(2000X).....	29
Figure 3.18 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(5000X).....	30
Figure 3.19 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(10000X).....	30
Figure 3.20 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(20000X).....	31
Figure 3.21 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(30000X).....	31
Figure 3.22 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(50000X).....	32
Figure 3.23 水銀在蓮花表面 SEM.....	33
Figure 3.24 PDMS 的生產製造流程.....	33
Figure 3.25 未經過酸處理 PDMS 的 AFM.....	37
Figure 3.26 經過硫酸處理 10 秒的 PDMS 的 AFM.....	38
Figure 3.27 經過硫酸處理 30 秒 PDMS 的 AFM.....	39



## 表目錄

Table 3.1 紅外光各波段光的波長與波數涵蓋範圍.....	19
Table 3.2 一般常見官能基鍵結的吸收光譜特徵值.....	20
Table 3.3 一般常見的鍵結其波數涵蓋範圍.....	21

# 第一章 緒論

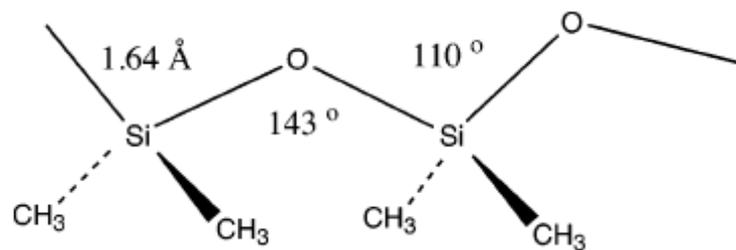
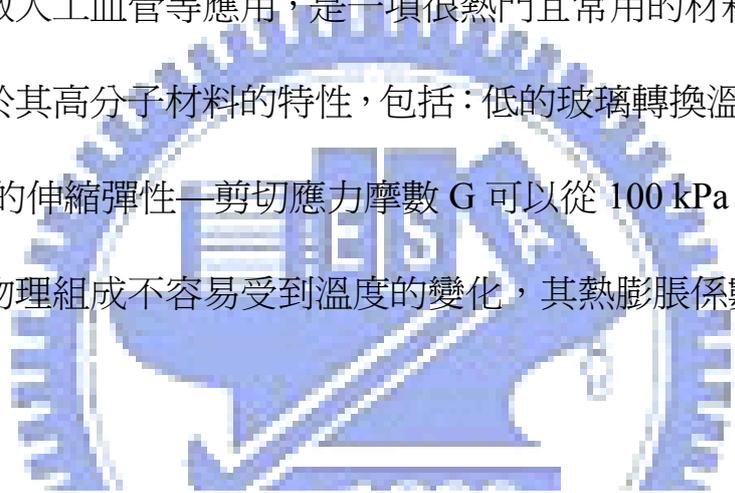
## 1.1 前言

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)--中文學名為聚二甲基矽氧烷，是矽膠油類的一種，由 $(-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)$ 的重複單位所組成，而此種兼具優良的物理性質與化學性質的材料在近年來已引起高度學術研究的熱誠與投入。而 PDMS 潛在的研究價值十分的廣泛，由微機電系統到生物醫學仿生材料等皆引起高度的注意。然而一般固化後的 PDMS 其側鏈的甲基接在其表面，而這個天然的特殊結構造成了其表面的疏水性(水滴接觸角  $110^\circ$ )也限制了 PDMS 的應用發展空間[1]。

爲了增加 PDMS 應用面的廣泛性，需要由水滴接觸角來判定的表面濕潤性(wettability)藉由表面改質的手段來達到預期的效果，使其可以應用的範疇大幅增廣。

## 1.2 聚二甲基矽氧烷

PDMS 一種具低表面能，高化學穩定性的矽膠材料，由取得成本便宜，製作成本低廉，故近年來無論是在微機電系統中常用來當作微流道製作的材料、亦或是用來當作奈米壓印的轉印工具、到生醫仿生材料用來當做人工血管等應用，是一項很熱門且常用的材料。而 PDMS 有幾項優於其高分子材料的特性，包括：低的玻璃轉換溫度( $T_g \approx -125^\circ\text{C}$ )、獨特的伸縮彈性—剪切應力摩數  $G$  可以從 100 kPa 到 3 MPa 之間變化、物理組成不容易受到溫度的變化，其熱膨脹係數  $\alpha \approx 20 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。



**Figure.1.1** PDMS 的部份結構示意圖，造成其可撓曲性的很高原因。

而就是上述特殊的物理性質與化學性質的讓 PDMS 成爲一項很迷人的研究材料。

## 1.3 PDMS 表面改質

表面改質是一種常用來改變材料表面的物理性質或化學性質的方法，表面濕潤性這項材料特性主要取決於材料表面的微奈米結構及其表面化學成分組成，而表面改質正引起大家研究的興趣更是近年來研究的主軸。近年來已經有多種不同的科技被廣泛地應用在 PDMS 的表面改質上，而已分類來說大致上可以分為兩大類；一個是把親水性的官能基價接到表面上，進而改質成親水性，常見的方法如將 (OH) 嫁接取代 (CH)，可以靠日冕放電 (corona discharges) [3、4]、紫外光/臭氧改質 [5、6]、氧電漿處理等方法 [7、8]。而另一大類則是將表面改質成具有特殊微奈米結構的超疏水表面，可以藉由雷射蝕刻 [9]、SF<sub>6</sub> 電漿處理 [10]、蓮葉表面結構的複製與堆疊 [11]。而當只考慮到超疏水表面性質時，可以用表面機械性的自組裝 [12]，二氧化碳脈衝雷射處理 [13] 來達成 PDMS 的超疏水表面。

## 1.4 研究動機

雖然上述的那些方法都已經被先前的期刊所報導出來，然而無論是學術界或是業界對於大面積、低成本的表面改質仍有著旺盛的企圖心與需求。故此本文章對於報導利用酸處理的方式來達成超疏水的 PDMS 表面。雖然酸處理一般常用於嫁接官能基或是表面粗化的用途上[14-15]，本文將利用將 PDMS 浸泡入強酸當中，比如：硫酸、硝酸、鹽酸。令人驚訝的是，經固化後的 PDMS 在泡酸處理後其濕潤性(wettability)與表面形貌皆受到改變。而泡酸之初，PDMS 表面居然變成親水性，而在空氣中放置一段時間之後，居然轉變為超疏水性，此一奇特現象引起作者的高度興趣，而在審視過不同酸對於 PDMS 親疏水性之影響之後，發現硫酸處理的 PDMS 其親疏水性的變化最大，故其後的研究內容著重在硫酸處理的 PDMS 上。

# 第二章 實驗

## 2.1 實驗藥品：

1. 玻璃燒杯數個、玻璃量筒
2. 乳頭滴管
3. 聚二甲基矽氧烷 PDMS silicone elastomers (Sylgard 184)
4. 95%硫酸、66-71%硝酸、37%鹽酸
5. 烘箱



## 2.1 實驗流程:

1. 首先將 PDMS 的 A 劑與 B 劑以重量比十比一的比例在培養皿中充分攪拌混合後，置入烘箱，以 80°C 烘烤一小時，之後溫冷卻。
2. 將烤好的 PDMS 切成一平方公分、厚度 0.5mm 的大小數片。
3. 將 PDMS 泡入 95% 的硫酸中，5 秒、10 秒、15 秒、30 秒、60 秒。然後分別浸泡入乾淨的冷水中 30 秒，以氮氣槍吹乾。
4. 將 PDMS 泡入 66-71% 的硝酸中，5 秒、10 秒、15 秒、30 秒、60 秒。然後分別浸泡入乾淨的冷水中 30 秒，以氮氣槍吹乾。
5. 將 PDMS 泡入 37% 的鹽酸中，5 秒、10 秒、15 秒、30 秒、60 秒。然後分別浸泡入乾淨的冷水中 30 秒，以氮氣槍吹乾。
6. 將酸處理後的試片分別量測水滴接觸角。
7. 以倒立式光學顯微鏡觀察其表面形貌。
8. 以 FTIR 觀察其表面鍵結變化。

9. 以 SEM 觀察其表面微奈米結構形貌。

10. 以 AFM 觀察其表面微奈米型貌及物質分析。



# 第三章 結果與討論

## 3.1 水滴接觸角原理：

接觸角 (contact angle) 是液/氣-界面接觸到固體表面時形成的角，以度(degree)計，介於 0 到 180 度之間。對於一給定的體系，接觸角是特定的，取決於三相界面（液/氣、固/氣和液/固）間的相互作用。接觸角的概念經常用在一固體表面平面上形成的小液滴來表示。理想的情況下，這一小液滴應盡量足夠地小，避免液滴本身的重力影響到接觸角。達到平衡時的液滴的形狀由 Young-Laplace 方程式決定，接觸角此時存在邊界條件的作用。

### 3.1.1 測量方法

座滴法是測量接觸角的光學方法。這一方法可用來估計固體表面某一局部區域的潤濕性。可直接測量介於液滴基線和液/固/氣-三相接觸點處的液/固-界面切線間的角度（接觸角）。座滴法是測量接觸角的最常用直接測量法，除通常的平面固體表面外，也適合測量彎曲固體表

面上的接觸角，且對表面不均勻或不一致的樣品也適用（局部區域的潤濕性測量或固體表面均質性的表徵等）。

### 3.1.2 一些典型的接觸角範例

在一些非常親水的表面，一個水滴滴上去後會完全鋪展開，其有效接觸角為 0 度。這種現象也發生在對水具有很大親和力的固體表面（包括吸水性的材料）。在許多親水性的表面，一個水滴滴上去後會形成一介於 0 到 30 度的接觸角。在一些高疏水性、與水不相容的表面，水滴會在其上面形成一大的接觸角，介於 70 到 90 度。水滴在某些表面的接觸角可大到 150 到 180 度，在這些表面，水滴其實是坐在上面，並沒有真正潤濕這一表面。這些表面被稱為超疏水性表面，可通過對一些含氟（或經過 Teflon 類的塗料處理）的表面引入一些微觀結構來達到。

### 3.1.3 本實驗各種酸處理後的水滴接觸角：

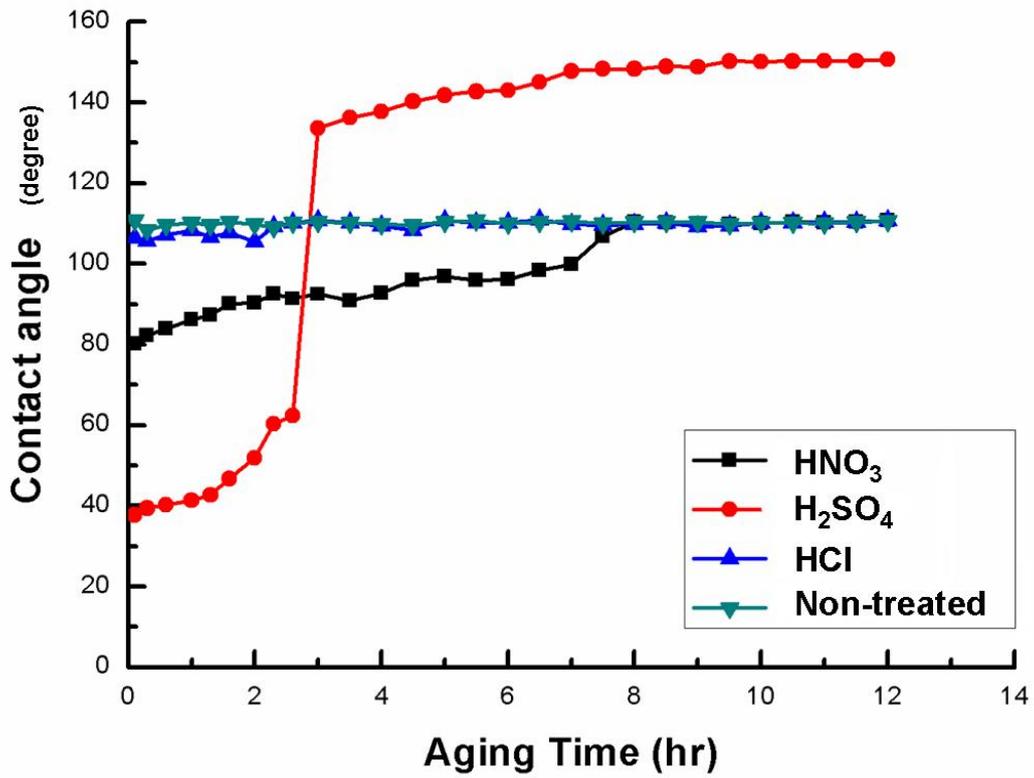


Figure 3.1 使用不同酸處理 PDMS 表面後，水滴接觸角量測結果

由 Figure 3.1 中，我們可以很明顯看出各種酸對於 PDMS 的親疏水性的影響。

其結果描述如下：

1. 固化後未經酸處理的 PDMS 其水滴接觸角幾乎都在  $110^\circ$ 。
2. 鹽酸：泡鹽酸處理的 PDMS 其水滴接觸角幾乎與未處理的 PDMS 接觸角沒有什麼差別，只有在剛處理的時候會有小幅的下降，室溫靜置兩個小時後接觸角回到與未處理差不多。
3. 硫酸：剛經過硫酸處理過後的 PDMS 其接觸角大幅下降到  $37^\circ$ ，而更令人意外的是，其接觸角隨著在空氣中的放置的時間而增加，在三小時後，接觸角更大幅攀升到  $133^\circ$ ，之後穩定在  $150^\circ$  左右，而這一個有趣的現象在於處理前的疏水性，到剛處理後的親水性，再到空氣中時效性的放置後達到接近超疏水的表面。而為了解釋此一有趣現象，之後做了許多表面分析的結果，包含 F T I R、S E M、A F M。
4. 硝酸：在剛泡硝酸處理後的 PDMS 其接觸角下降到  $80^\circ$ ，而隨著時間的增長，接觸角慢慢的提昇，到四小時的時候幾乎回到與未處理的 PDMS 相同，而這個濕潤性質恢復現象，其合理的解釋可以推測為：在泡酸過程中，硝酸與表面產生了部份的放熱反應，

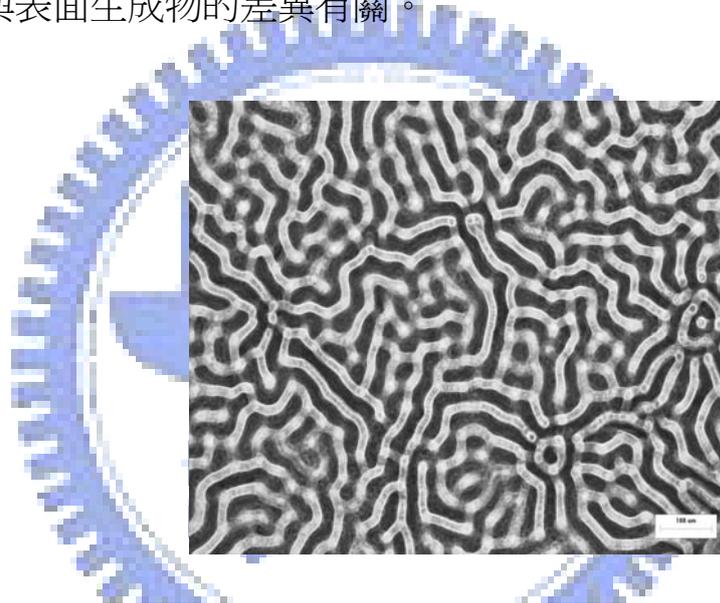
而剛處理時的溫度較高，到一般室溫中冷卻時再表面形成冷卻的水滴殘留在PDMS表面上，而短暫的增加了濕潤性，隨著時間增長，表面小水滴漸漸揮發後，表面就回到原本的性質。

由上面接觸角實驗的結果，發現硫酸處理的PDMS在親疏水性上有明顯的變化，故之後的表面探討多半著重於硫酸處理後的結果，以及造成此親疏水性轉換的因素之探討。

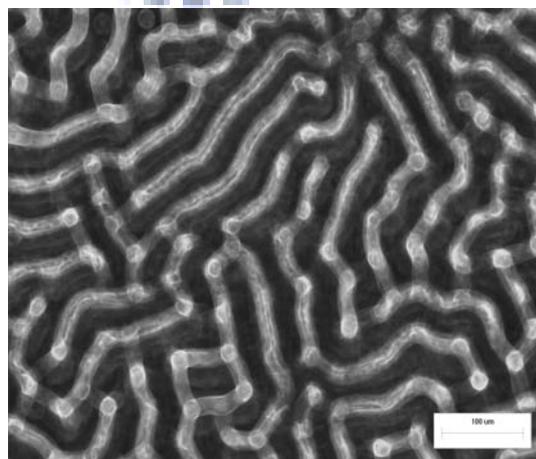


### 3.2 OM照片：

下圖列出了不同泡酸時間與不同泡水時間所產生表面皺摺的倒立式顯微鏡照片，而有趣的是：雖然泡酸時間與泡水時間不同，但其濕潤性質卻沒有太大的差異，故推測濕潤性與酸處理時間沒有直接相關性，而是與表面生成物的差異有關。



**Figure 3.2** 硫酸處理五秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。



**Figure 3.3** 硫酸處理十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

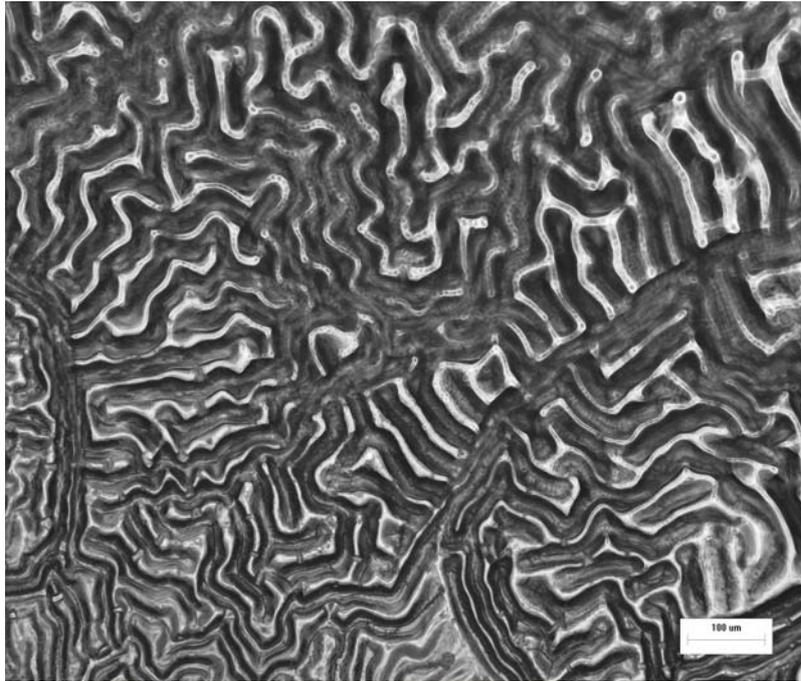


Figure 3.4 硫酸處理十五秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

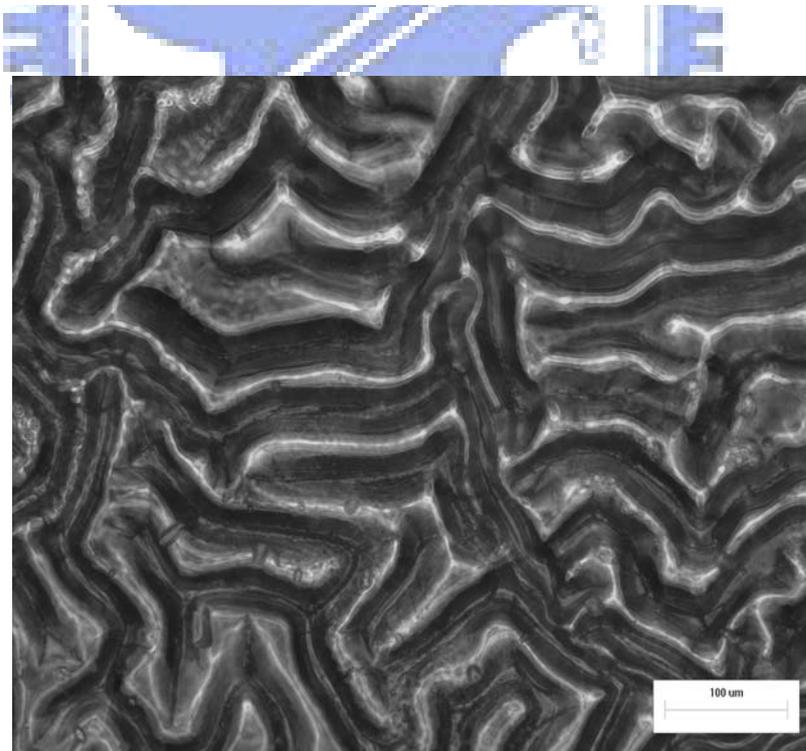


Figure 3.5 硫酸處理三十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

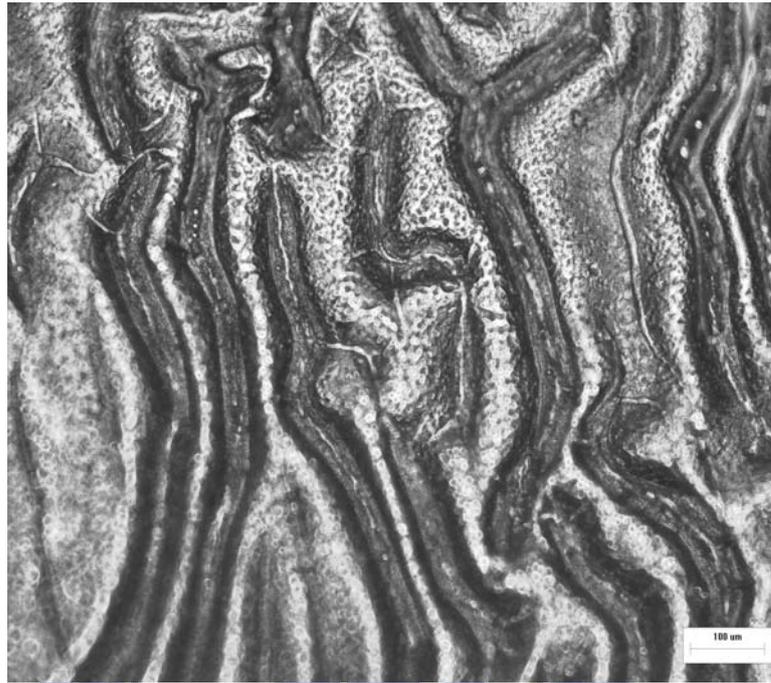


Figure 3.6 硫酸處理六十秒後泡水十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

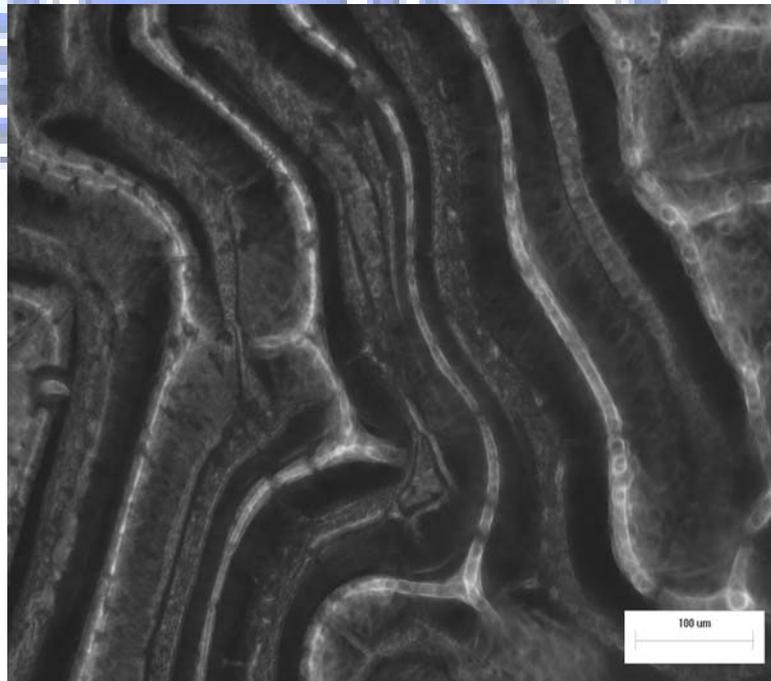
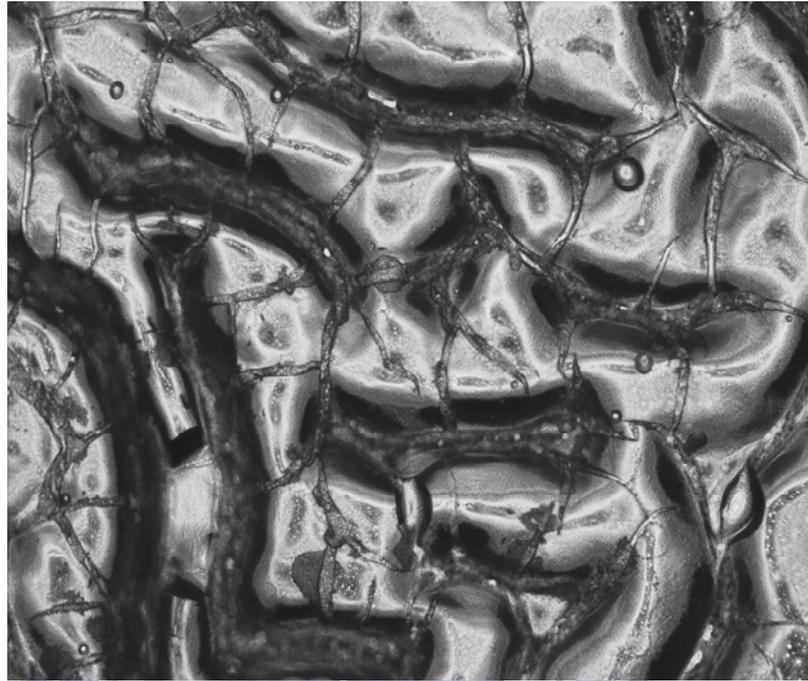
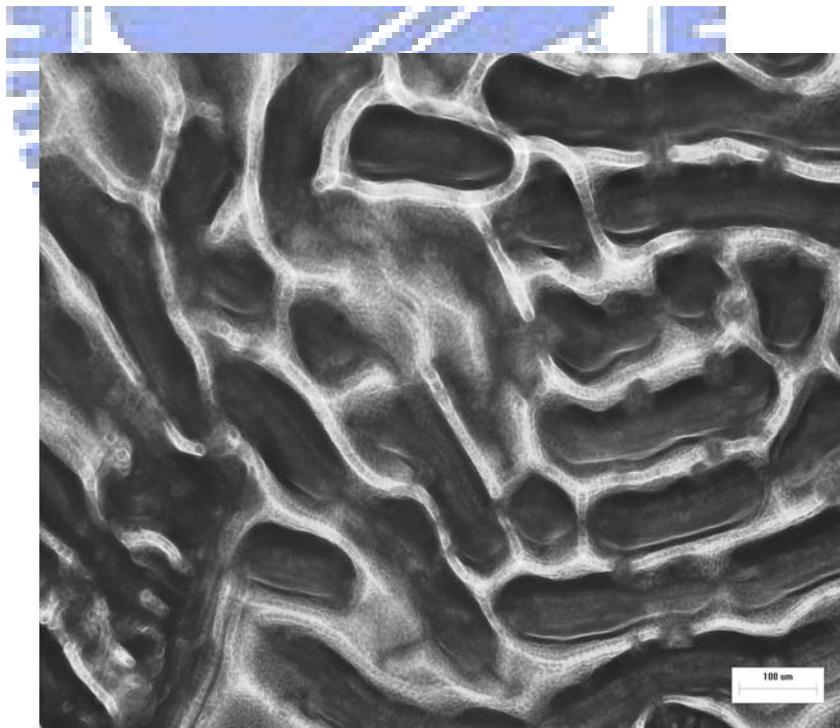


Figure 3.7 硫酸處理六十秒後泡水十五秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

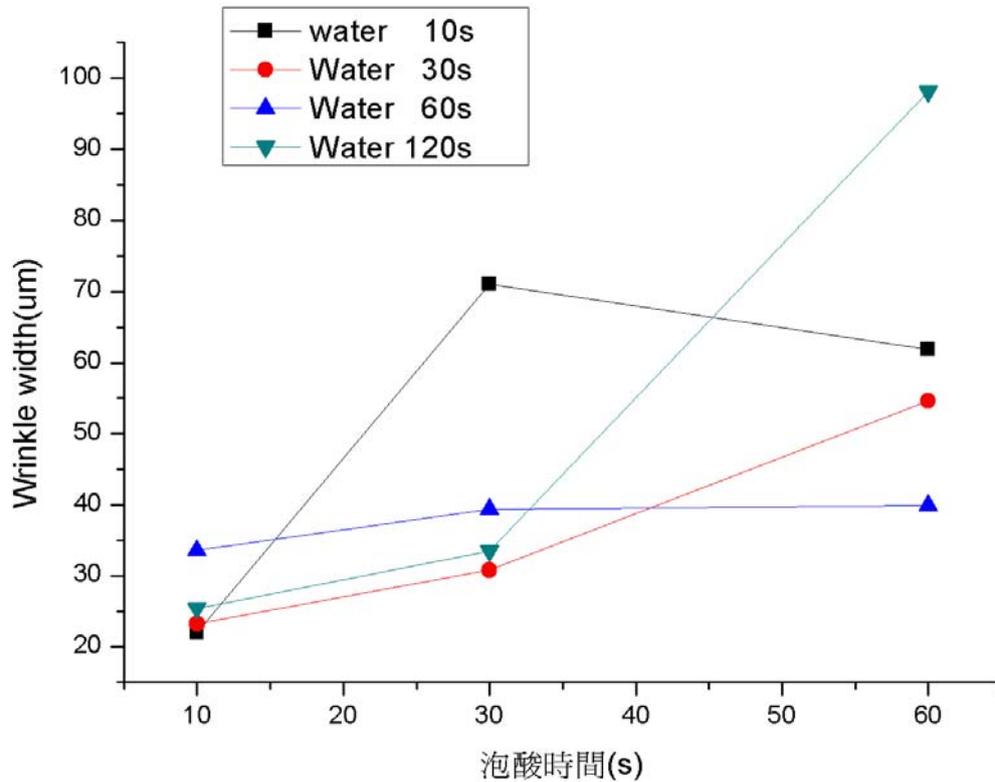


**Figure 3.8** 硫酸處理六十秒後泡水三十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。



**Figure 3.9** 硫酸處理六十秒後泡水六十秒 PDMS 表面倒立式顯微鏡照片。

雖然硫酸處理製程時間與 P D M S 表面濕潤性無直接的相關性，而酸處理製程時間對表面結構間距作了一個統計，如下圖：



**Figure 3.10** 不同硫酸處理時間後不同泡水時間處理後 PDMS 表面皺摺間距大小分布圖。

明顯的發現，泡酸時間越長，皺摺間距也隨之拉長，尤其以 120 秒這一組最明顯，其原因乃是因為酸強烈腐蝕表面，腐蝕時間越長，相對腐蝕量多，故兼具拉長。而泡水時間這項控制變因，卻無明顯的結論。

而比較其他混合酸對於皺摺間距的影響，可以發現硫酸與硝酸以

一定的比例混合後，可以控制間距的大小，而這些規律的縐褶可以拿來當作光學元件，例如說光柵。在混合酸中硫酸扮演的角色是腐蝕表面，而硝酸則因為與硫酸混合放出大量的熱，而 PDMS 同時受熱與腐蝕作用下，快速浸泡到冷水中達到淬冷的作用，使表面快速收縮，造成皺摺現象。而此推論也從對照實驗中發現，泡完酸後不泡水，放在空氣中讓其冷卻，看不到如此規律的皺摺。下圖示硫酸與硝酸以比例混合後，酸處理後泡水，得到的規則間距。也可以發現硫酸比例越高，間距越大，故也驗證硫酸在皺摺形成過程中扮演的是腐蝕的角色。

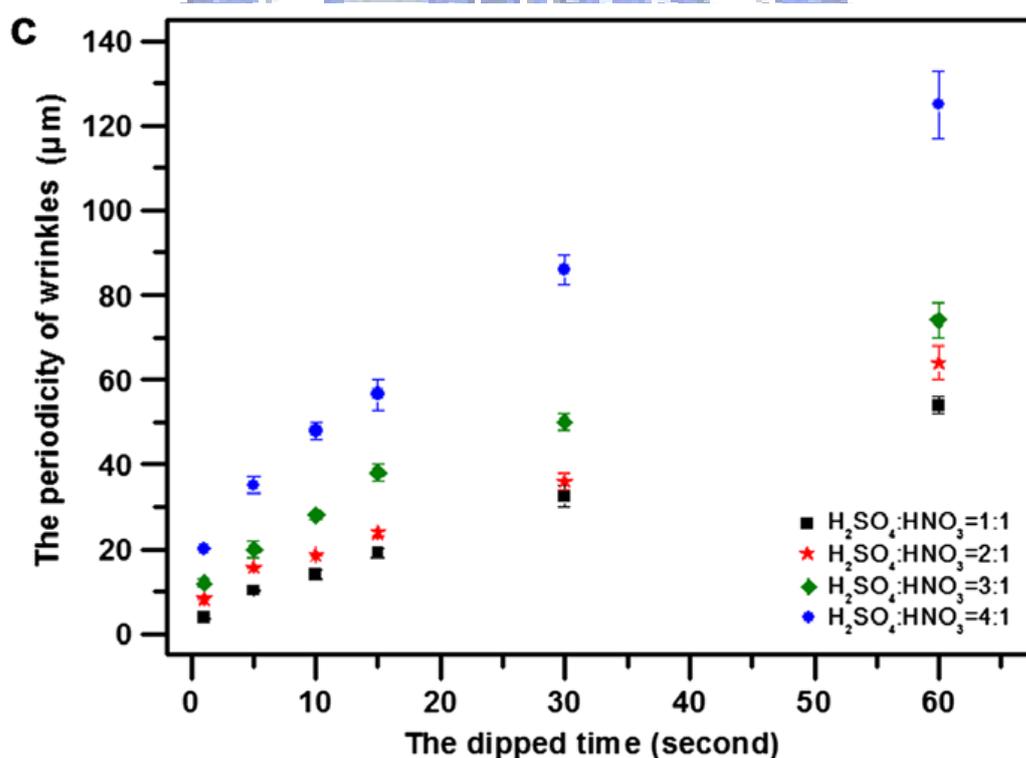


Figure 3.11 硫酸與硝酸以比例處理後 PDMS 表面皺摺間距大小分布圖。

### 3.3 FTIR (傅立葉轉換紅外線光譜儀)

紅外線光譜分析是一個重要的光譜分析方法，此分析技術在化學分析或材料分析上都有相當廣泛的應用。紅外線光譜學透過分子吸收紅外光區輻射作用引起振動和轉動能階的遷移所產生的紅外線吸收光譜，來鑑定化合物，大多用於官能基的鑑定。

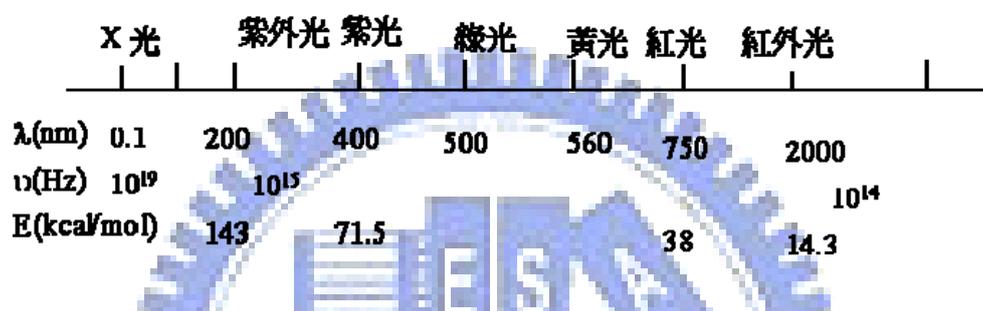


Figure 3.12 各波段光的波長與能量示意圖。

光區	波長範圍( $\mu\text{m}$ )	涵蓋範圍( $\text{cm}^{-1}$ )
近 IR	0.78~2.5	12800~4000
中 IR	2.5~50	4000~200
遠 IR	50~1000	200~10
常用 IR	2.5~15	4000~670

Table 3.1 紅外光各波段光的波長與波數涵蓋範圍。

而 FTIR 是利用化合物分子中的官能基吸收特定波長的紅外光而用來觀察分子的基本結構，以紅外光入射樣品，樣品受照射所產生之光電流經過傅立葉轉換之運算而形成樣品之特性。紅外線光譜的定性分析方法通常可用特徵光譜的特徵吸收頻率( $4000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ )來判斷分析物可能有哪些官能機，然後再進一步對分析物的光譜與可能的結構分子的紅外線光譜加以鑑定，此時指紋區之光譜( $1300\sim 400\text{ cm}^{-1}$ )對分子的鑑定就特別有用，因為結構分子的微小差異就能造成光圖形的改變，若指紋區的光譜非常吻合，則幾乎可以確認是由相同的物質或是分子所產生。

吸收光區	官能基	化合物
3650-3000	O-H N-H	醇，酸，胺
2400-1900	C≡C C≡N C=C=C	炔， <b>腈</b> ，疊烯
1800-1650	C=O	醛，酮，酸 酯，醯胺
1680-1600	C=C	烯，芳烴

**Table 3.2** 一般常見的一些化合物，以及其官能基鍵結的吸收光譜特徵值。

以能量的角度來看，1 wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 0.124mev。而紅外線光譜儀通常是以穿透度對波數作圖來表示分析物對紅外線輻射吸收的情況。一般而言，紅外線光譜譜帶位置及譜帶強度與測定分子的物理狀態、分子週遭的環境及溫度有關。因此測得的紅外線光譜會因測定的條件不同而有所差異。而一般有機化合物常見的鍵結如下表所列出，故可由所得到的波數位置來判定其鍵結。又因為紅外線光譜分析容易受到環境的影響，故得到吸收值的強度並不適合來做定量分析，較適合來做定性分析。



<b>C-H</b>	<b>2960-2850</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C-F</b>	<b>1400-1000</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C-Cl</b>	<b>800-600</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C=C</b>	<b>2260-2100</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C=N</b>	<b>2260-2200</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C=O</b>	<b>1780-1630</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>C=C</b>	<b>1680-1620</b>	<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>

**Table 3.3** 一般常見的鍵結其波數涵蓋範圍。

而硫酸處理的 PDMS 根據接觸角的特殊結果，紅外線光譜重點再看三個時間點：剛酸處理完(代表接觸角最低，親水性)、在室溫下時效三小時(親疏水性的轉折時間點)、室溫下時效六小時(穩定的呈現疏水現象)。

下圖就是將上述的三組與未處理的 PDMS 去打 FTIR 的結果。可以明顯的發現除了(-OH)的官能基外，幾乎沒有新的官能基增加。因此，每個波峰值底下所圍成的面積可以表示其對應的數量多寡[16]。兩個寬的(-CH)吸收譜帶可由 638 到 1348 與 2900 到 3111  $\text{cm}^{-1}$ ，及 (-OH) 吸收譜帶 3640 到 3700 $\text{cm}^{-1}$  可由圖中發現。而分別去計算不同處理條件下的(-CH)吸收譜帶面積所得到的結果分別為：674.6 a.u. (未處理)、316.8 a.u. (剛酸處理完)、343.69 a.u. (室溫下時效三小時)、564.1

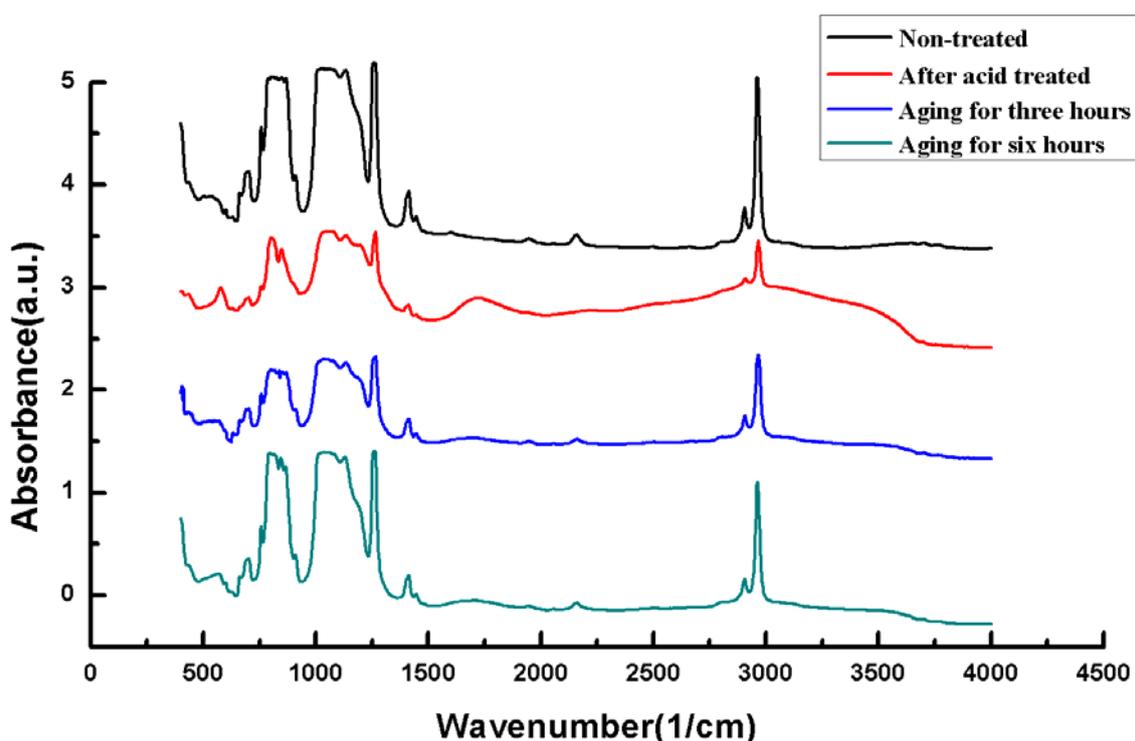


Figure 3.13 硫酸處理後的 FTIR，由上而下分別是未處理、剛處理後、處理後空氣時效三小時、處理後空氣時效六小時。

a.u. (室溫下時效六小時) a.u.，計算(-OH)吸收譜帶面積所得到的結果分別為：0.44 a.u. (未處理)、1.6 a.u. (剛酸處理完)、0.65 a.u. (室溫下時效三小時)、0.66 a.u. (室溫下時效六小時)。由上列計算的結果可以明顯發現，(-CH)吸收譜帶面積在剛酸處理後有大幅下降的趨勢，下降幅度達到 50%，而(-OH)吸收譜帶面積大幅提升將近四倍，我們可以合理推測部份的(-CH)吸收譜帶被(-OH)吸收譜帶所取代了，形成親水表面，而這樣推測也可與之前接觸角的大幅降低( $110^{\circ} \rightarrow 38^{\circ}$ )的結果吻合。

另一個有趣的現象為接觸角的大幅提升( $38^{\circ} \rightarrow 133^{\circ} \rightarrow 150^{\circ}$ )，而我們也可以由(-CH)吸收譜帶面積的大幅回升來解釋，然而這時候另一個有趣的問題產生，就是為何會發生接觸角回復得情況？這個現象在其他對 PDMS 表面處理的實驗中也可以發現類似的結果，而最佳的解釋為：因為這些表面處理的改變，都只在深度數百微米以內，而物質為了達到一個動態平衡的狀態，內部的物質擴散到表面，而這樣解釋也可以將(-CH)吸收譜帶面積大幅恢復，甚至接近未處理的 PDMS。而這時候另外一個問題產生了，如果是內部物質擴散到表面，接觸角應該要回到原本未處理的  $110^{\circ}$ ，為何酸處理時效六小時的 PDMS 其接觸角居然高達  $150^{\circ}$ ？既然表面化性分析已經做了，固推測為表面結構所造成此特殊現象，因此針對表面結構形貌去做了 SEM 與 AFM 分

析，來佐證接觸角的結果，進而得到合理的解釋。



## 3.4 SEM 掃描電子顯微鏡

掃描電鏡是用聚焦電子束在試樣表面逐點掃描成像。試樣為塊狀或粉末顆粒，成像信號可以是二次電子、背散射電子或吸收電子。其中二次電子是最主要的成像信號。由電子槍發射的能量為 5 ~ 35keV 的電子，經二級聚光鏡及物鏡的縮小形成具有一定能量、一定電流強度和一定直徑的微細電子束，在掃描線圈驅動下，於試樣表面按一定時間、空間順序作柵網式掃描。聚焦電子束與試樣相互作用，產生二次電子發射（以及其他物理信號），二次電子發射量隨試樣表面形貌而變化。二次電子信號被探測器收集轉換成電訊號，經視頻放大後輸入到顯像管柵極，調製與入射電子束同步掃描的顯像管亮度，得到反映試樣表面形貌的二次電子像。

### 3.4.1 掃描電子顯微鏡的特點：

- (1) 景深大、具高於光學顯微鏡三百倍放大能力，適用於粗糙表面和斷口的分析觀察；其圖像富有立體感、真實感、易於識別和解釋。
- (2) 放大倍數變化範圍大，一般為 15 ~ 200000 倍，對於多相、多組成的非均勻材料便於低倍下的影像和高倍下的觀察分析。
- (3) 具有相當高的解析度，一般為 3.5 ~ 6nm。

(4) 可進行多種功能的分析。與其他表面分析儀器搭配，例如：EDS

### 3.4.2 掃描電子顯微鏡的主要結構：

1.電子光學系統：電子槍；聚光鏡（第一、第二聚光鏡和物鏡）；物鏡光柵。

2.掃描系統：掃描訊號發生器；掃描放大控制器；掃描偏轉線圈。

3.信號探測放大系統：探測二次電子、背散射電子等電子信號。

4.圖像顯示和記錄系統：早期 SEM 採用顯像管、照相機等。數位式 SEM 採用電腦系統進行圖像顯示和記錄管理。

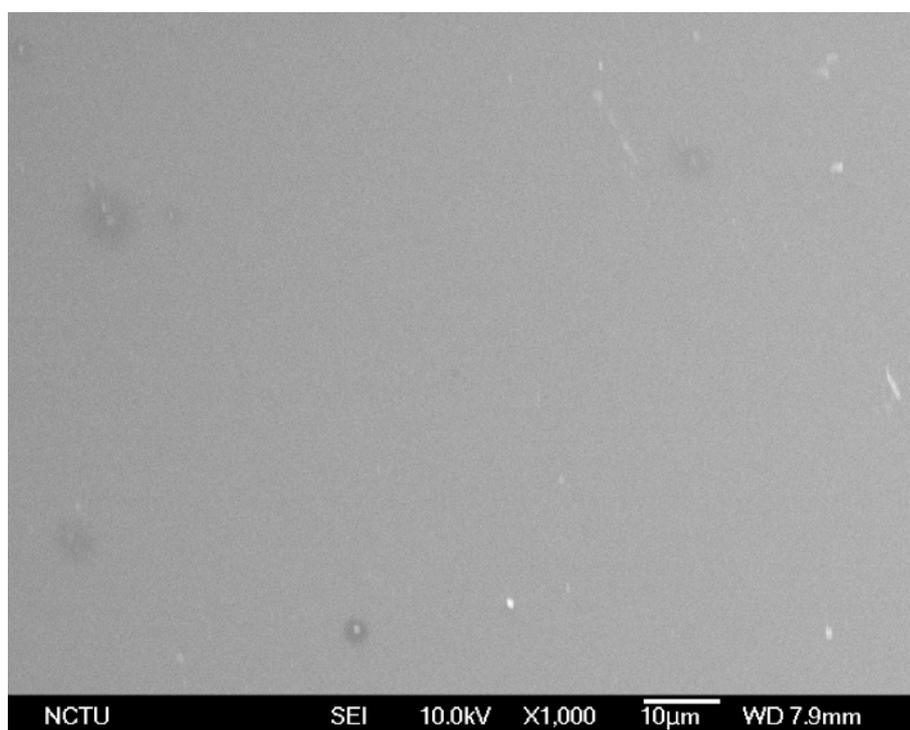
5.真空系統：真空度高於  $10^{-5}$  Torr。故需要良好的真空系統配合。

6.電源系統：高壓發生裝置、高壓油箱。



### 3.4.3 硫酸處理 PDMS 的 SEM 表面形貌分析

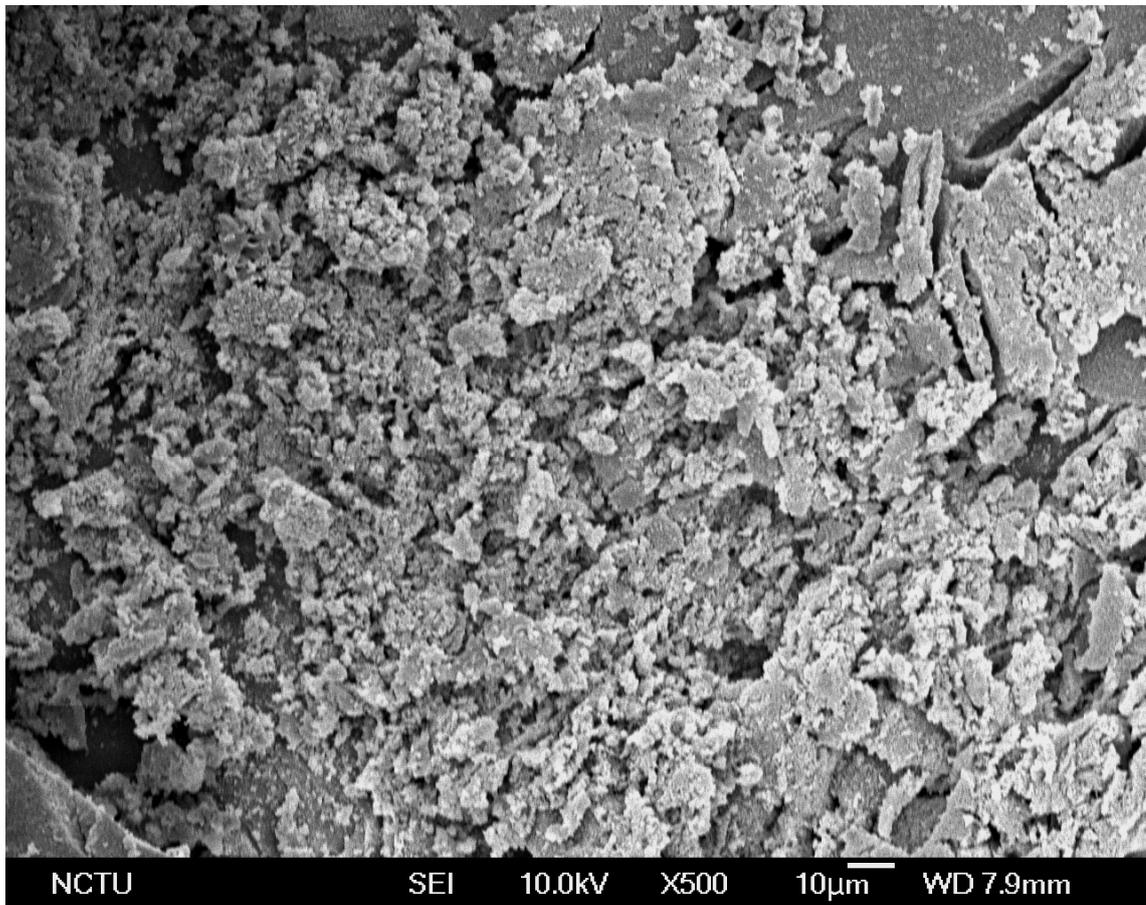
由於在硫酸處理後的 PDMS 在時效處理後居然可以由原本的疏水性轉變為親水性再變成疏水性，這中間的轉變過程時在引起研究的好奇心與價值，而在看過表面鍵結之後，表面的形貌也是一項重要的因素。



**Figure 3.14** 未經過酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(1000X)

藉由 SEM 的高倍率放大與高解析度可以更精確的知道表面形貌。在固化後未處理的 PDMS 其表面是相當平整滑順的，幾乎看不出高低起伏，應該說小到看不出來。由酸處理過後的 PDMS 表面可以發現到酸腐蝕的結果，造成了表面相當程度的粗糙度，某些部分甚至被吃穿了，像岩石被劈裂般的碎裂。下面將不同倍率的 SEM 照片展示出

來，其倍率分別為 500X、1000X、2000X、5000X、10000X、20000X、30000X、500000X。由 SEM 表面發現，酸處理時間較短，表面較為平整，意思是說高低起伏的幅度沒有那麼大，表面的小顆粒也較小、較均勻。



**Figure 3.15** 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(500X)

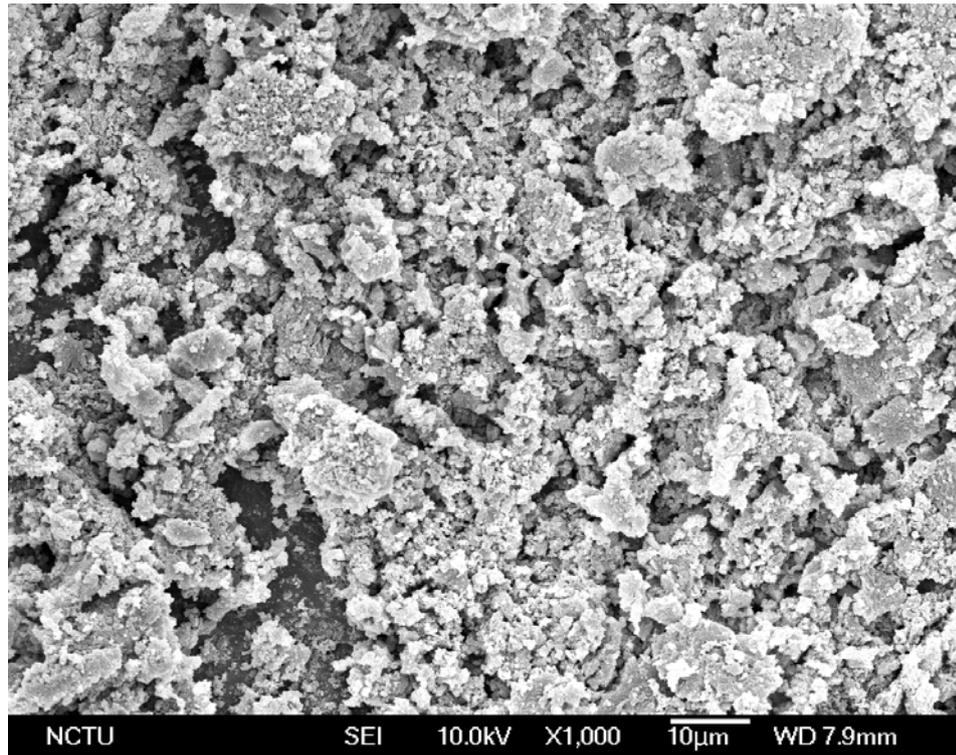


Figure 3.16 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(1000X)

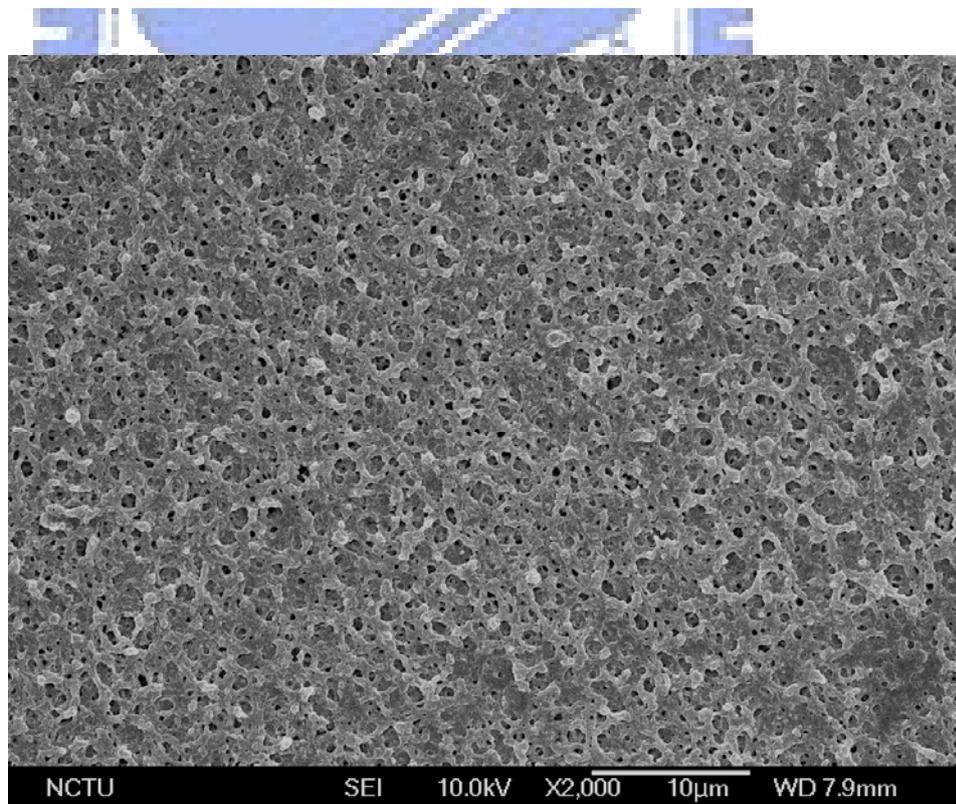


Figure 3.17 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(2000X)

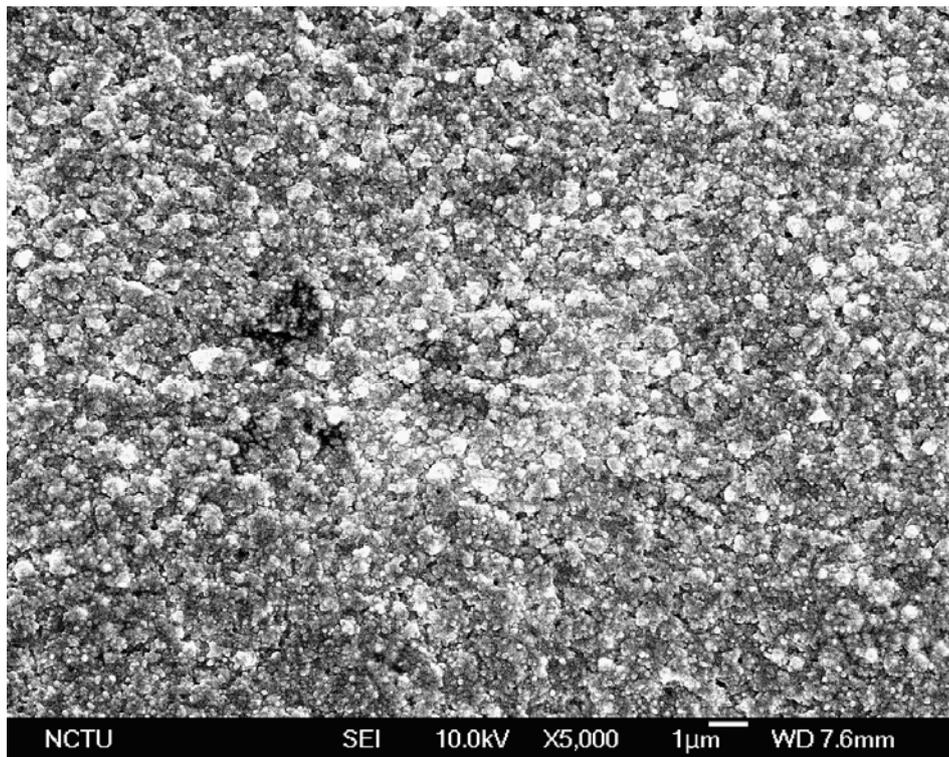


Figure 3.18 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(5000X)

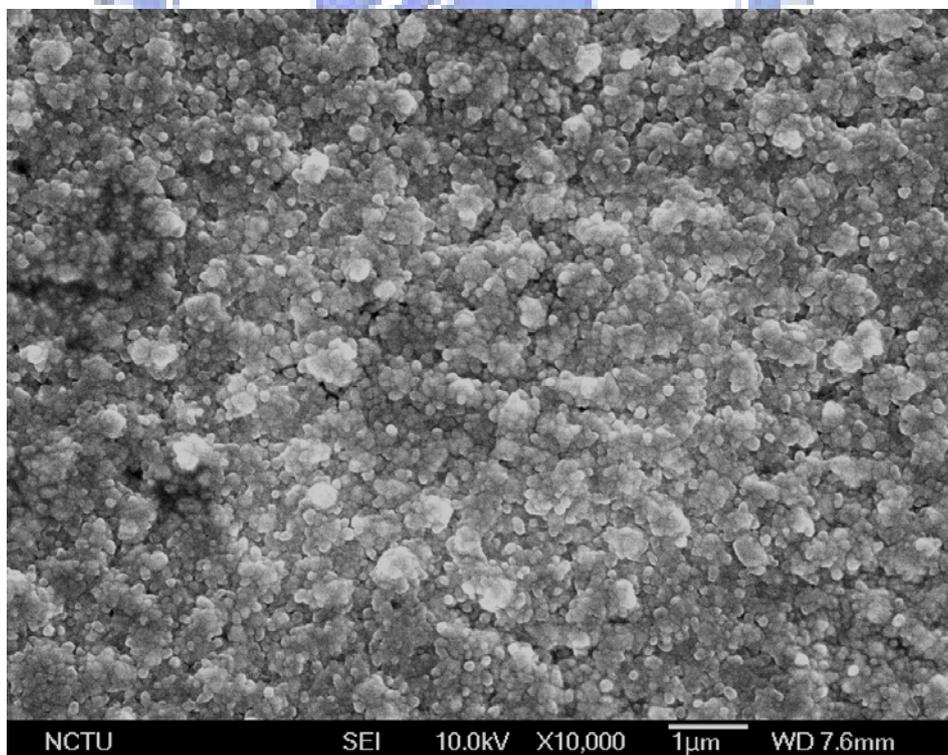


Figure 3.19 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(10000X)

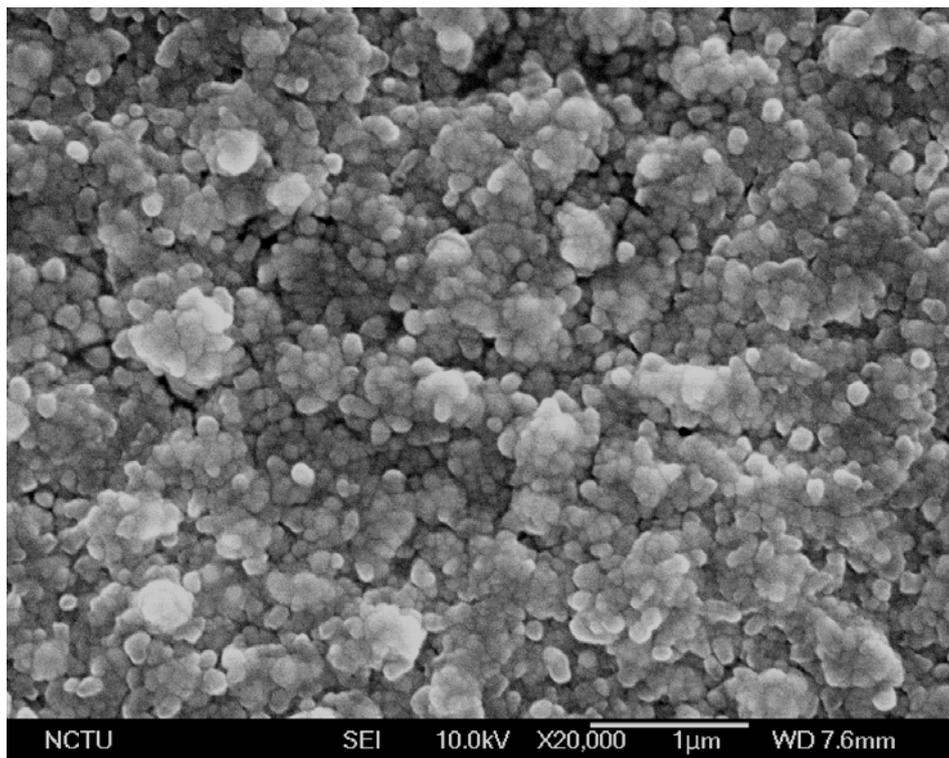


Figure 3.20 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(20000X)

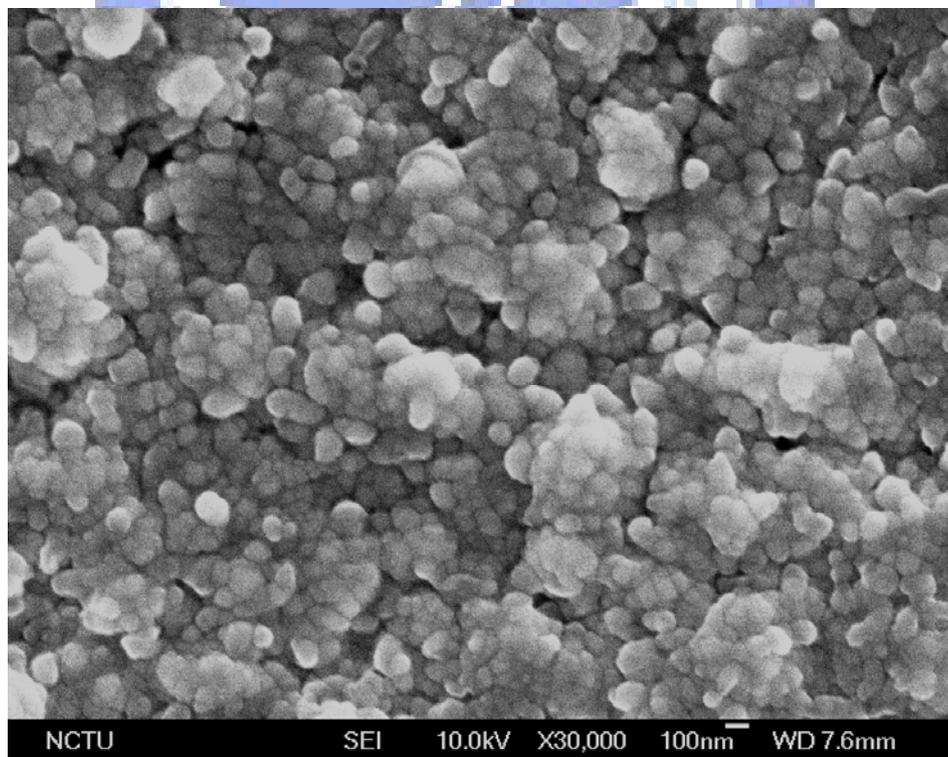
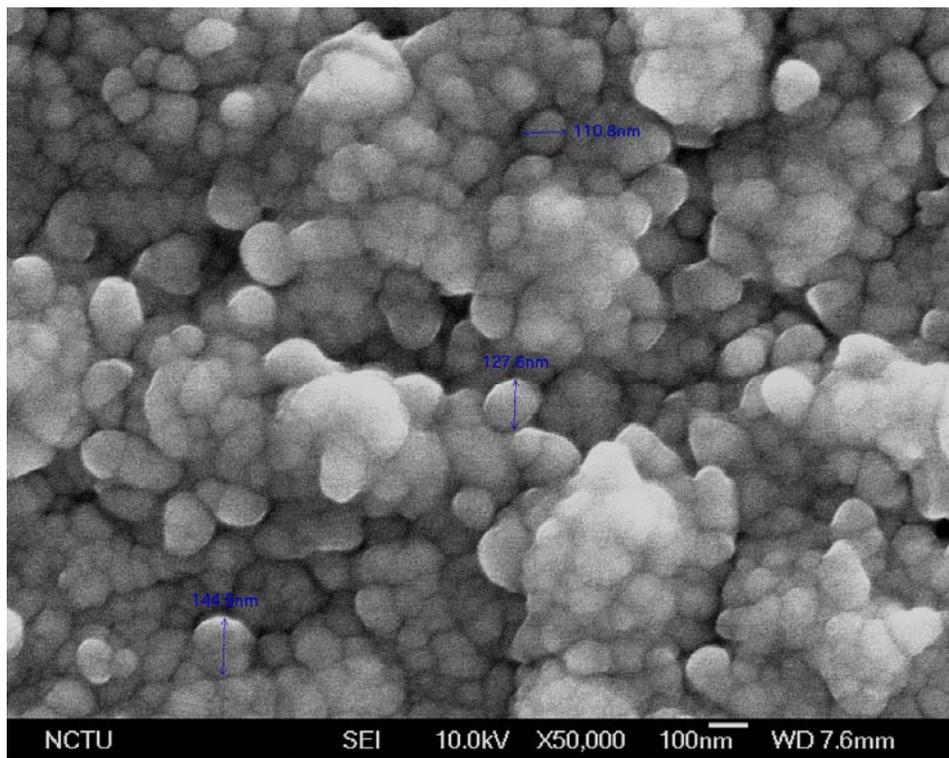
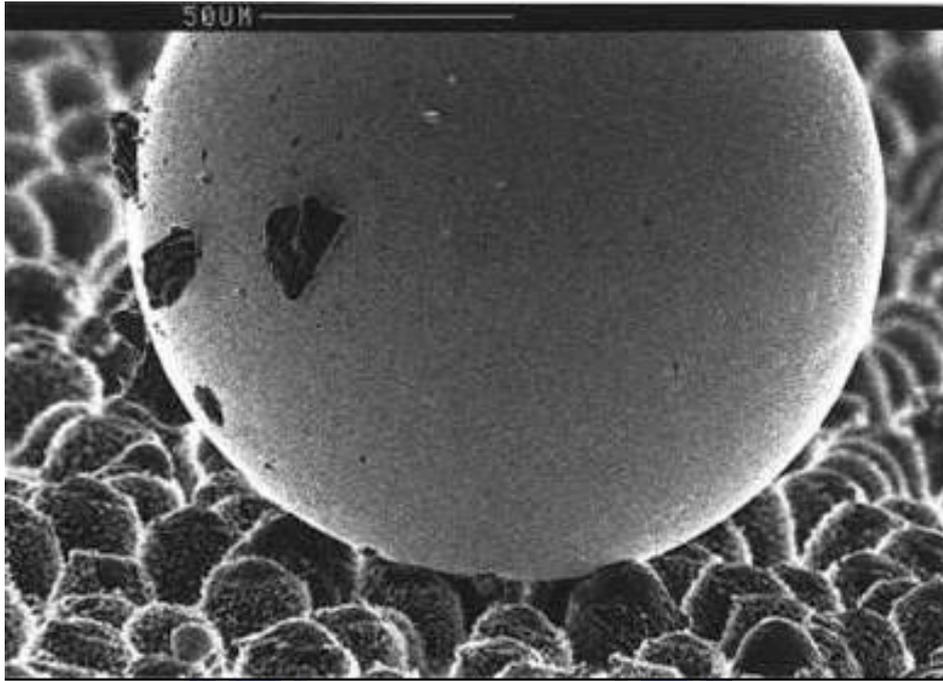


Figure 3.21 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(30000X)



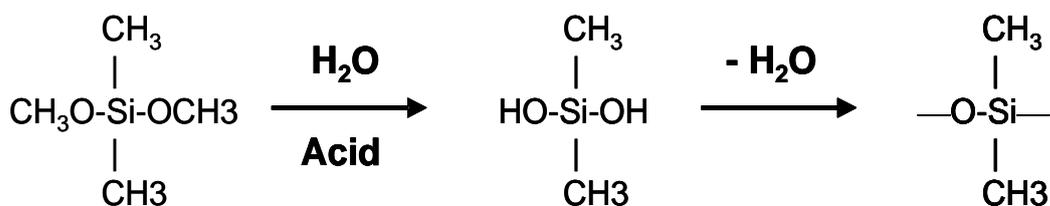
**Figure 3.22 經過硫酸處理的 PDMS 其 SEM 照片(50000X)**

由高倍率的 SEM 照片中，可以發現 PDMS 的表面似乎被許多微奈米等級的突起物給覆蓋滿，這些突起的顆粒的尺寸大約是 100~150nm。如此粗操的微奈米二元的結構與蓮花表面的微結構居然十分的相似，而蓮花之所以出汙泥而不染，就是因為其葉片的表面超疏水性質，而有自清潔的效果，而超疏水性質來自其表面規則得突起物及蓮花葉面特殊的蠟質結晶。這些突起物造成了水滴與表面的接觸面積，固可以將水滴撐起，成為超疏水的重要成因之一。



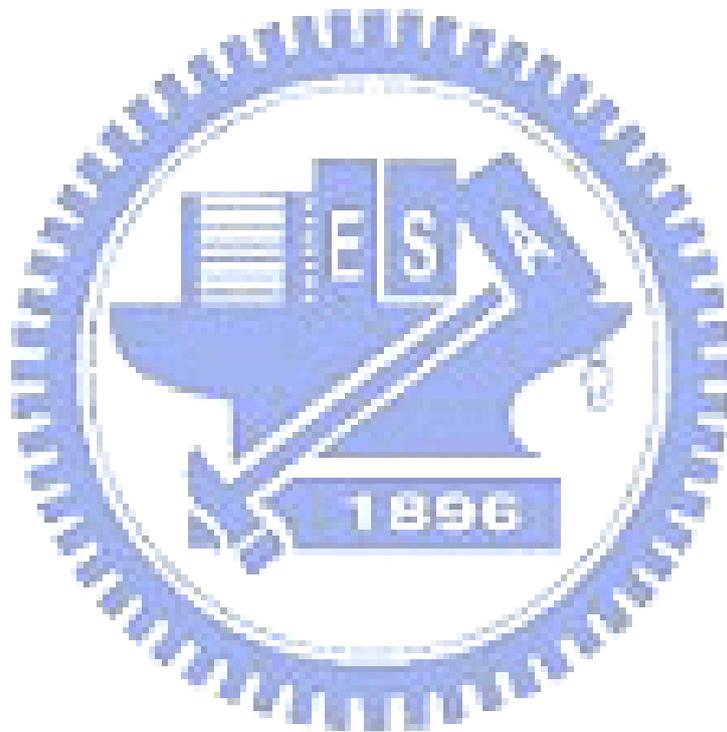
**Figure 3.23** 水銀在蓮花表面 SEM，可以清楚看到水銀由被表面的突起物所撐起。[22]

而在我們的 SEM 中，也可以觀察到類似蓮花表面的突起結構。這樣就可以解釋水滴接觸角在時效後居然大幅攀升到超疏水的性質，除了內部物質擴散到表面外，表面類似蓮花表面的結構，更是形成超疏水的重要因素。而這些表面突起物的產生，推測應該是在短時間的酸腐蝕過程中所產生的結果，也可以推論為 PDMS 在泡酸的過程中



**Figure 3.24** PDMS 的生產製造流程。

被氧化或是還原成某一個狀態或是某一種物質，而泡酸後的泡水使其表面形成上面式子中的中間產物，單體的左右兩側都是(OH)，而放置於空氣中爲了達到比較穩定的第三相，而 OH-OH 相互鍵結，再進而脫去一個水形成單一邊鍵結氧的單體，而這項推測可以由放置長久時間後，其表面都會有小水滴的聚集來驗證此一推論。



## 3.5 AFM 分析硫酸處理 PDMS 表面

### 3.5.1 AFM 分析原理

原子力顯微鏡/AFM 的基本原理是：將一個對微弱力極敏感的微懸臂一端固定，另一端有一微小的針尖，針尖與樣品表面輕輕接觸，由於針尖尖端原子與樣品表面原子間存在極微弱的排斥力，通過在掃描時控制這種力的恒定，帶有針尖的微懸臂將對應於針尖與樣品表面原子間作用力的等位面而在垂直於樣品的表面方向起伏運動。利用光學檢測法或隧道電流檢測法，可測得微懸臂對應於掃描各點的位置變化，從而可以獲得樣品表面形貌的資訊。

### 3.5.2 AFM 的種類

(1) 接觸式：探針與樣品間的作用力（原子間的排斥力）很小，約為  $10^{-6}$  至  $10^{-10}$  牛頓，但由於接觸面積極小，因此過大的作用力仍會損壞樣品，尤其是對軟性材質，不過較大的作用力通常會得到較佳的解析度，所以選擇較適當的作用力便十分重要。由於排斥力對距離非常敏感，所以較易得到原子解析度。

(2) 非接觸式：為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有

非接觸式 AFM 被發展出來，這是利用原子間的長距離吸引力—凡得瓦爾力（van der waals force）來運作，由於探針和樣品沒有接觸，因此，樣品沒有被損壞的顧慮，不過此力對距離的變化非常小，所以必須使用調變技術來增加訊號對雜訊比。由於在空氣中樣品表面水膜的影響，其解析度一般只有 50nm，在超高真空中可得原子解析度。

（3）輕敲式 AFM：將非接觸式 AFM 加以改良，拉近探針與試片的距離，增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用分接觸式的回饋控制方式，便能取得高度影像。解析度介於接觸式與非接觸式之間，破壞樣品的機率大為降低，且不受橫向力的干擾。不過由於高頻率敲擊的影響，對很硬的樣品而言，探針針尖可能受損，甚至留下殘餘物在試片表面。

### 3.5.3 硫酸處理 PDMS 表面

Figure 3.25 未經過酸處理 PDMS 的 AFM。

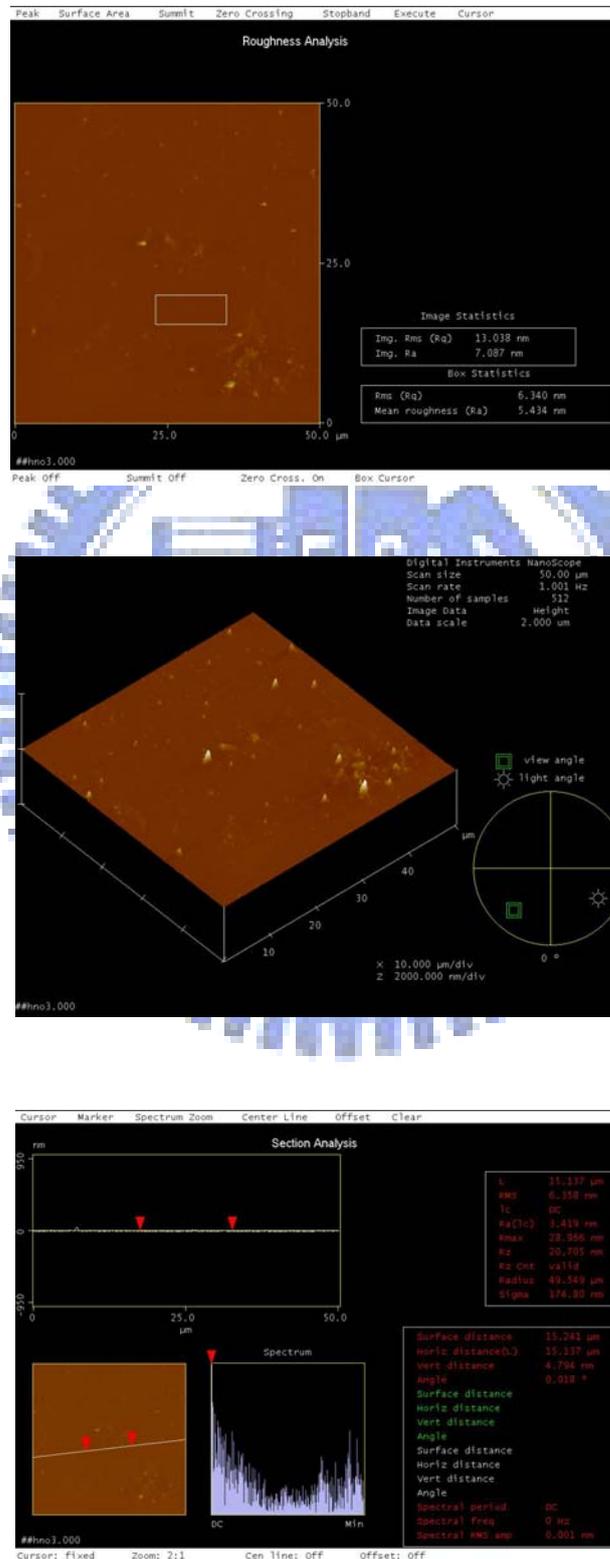


Figure 3.26 經過硫酸處理 10 秒的 PDMS 的 AFM。

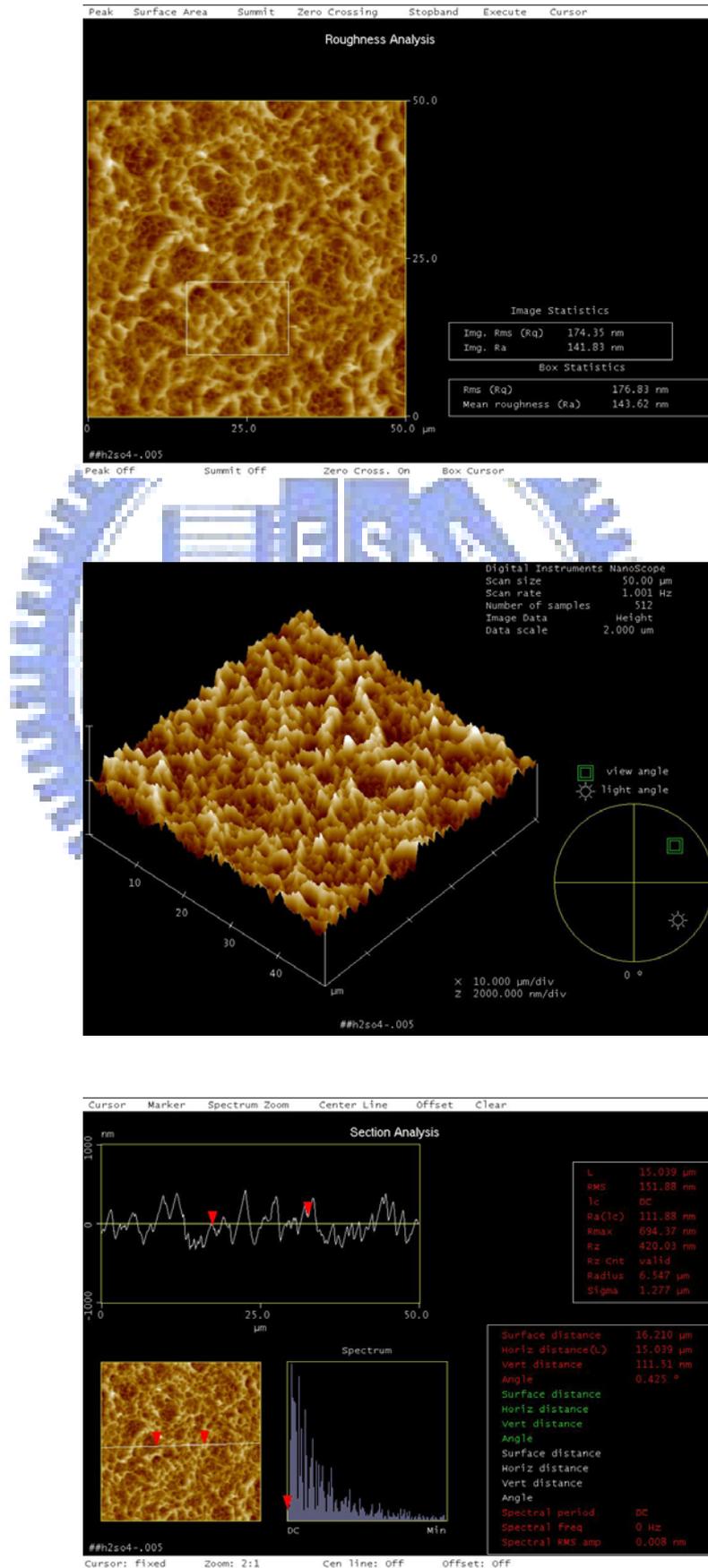
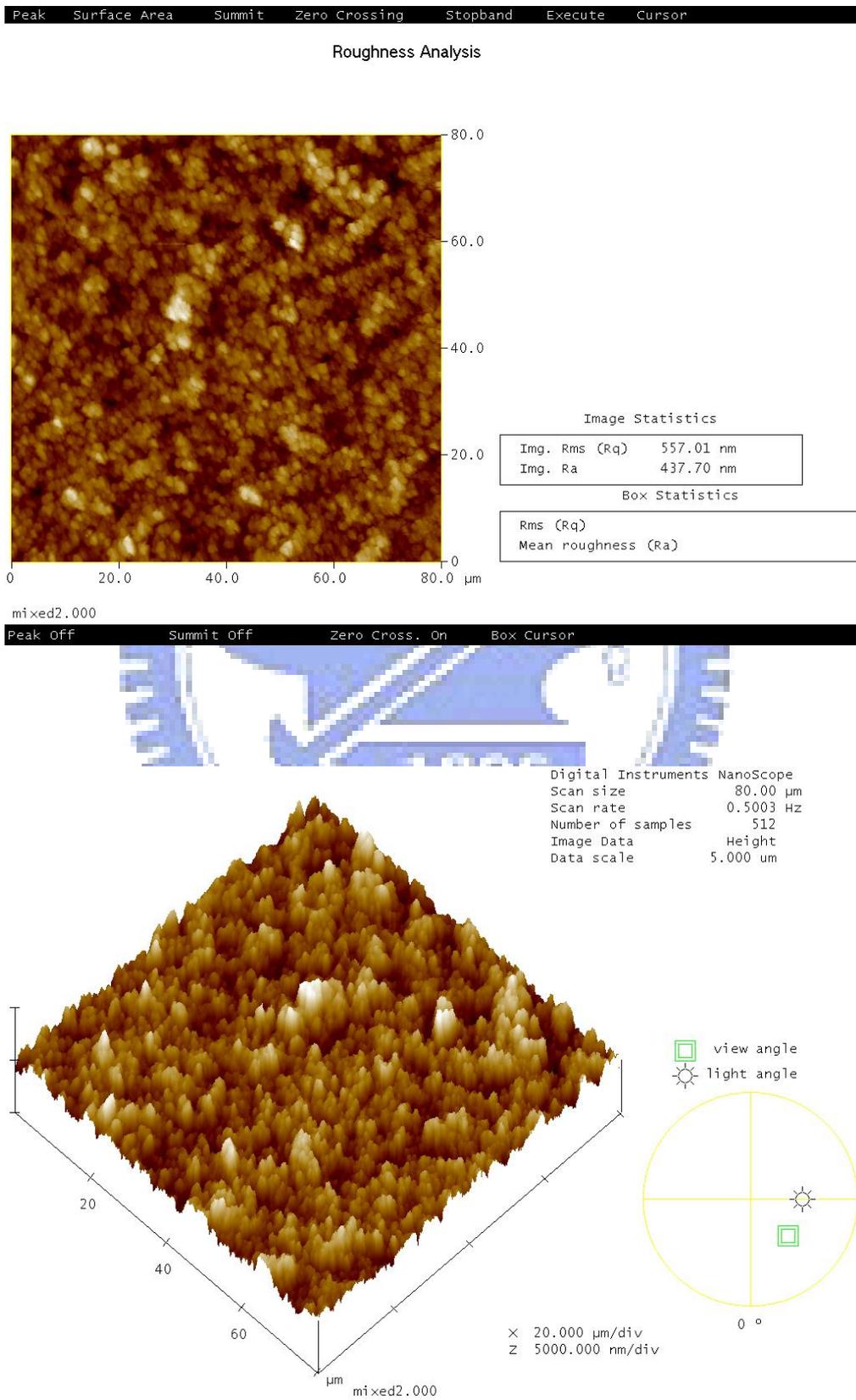


Figure 3.27 經過硫酸處理 30 秒 PDMS 的 AFM。



由 AFM 的結果可以在回去印證一開始對於硫酸在反應中扮演的腳色，也就是強力的腐蝕劑，泡硫酸時間越長，皺摺的紋路越深，高低起伏也較為明顯，在時間較長的組別甚至可以 V 型的山谷狀的連續性起伏。而泡水時間卻沒有一定規律的影響，水在這個實驗的角色就像是顯影液一樣的角色，把受過硫酸腐蝕後的形貌顯示出來，順便把表面殘酸去除，另一個功能就是淬冷，使表面快速收縮，利用此溫度梯度差使表面皺摺更加緊密規律。

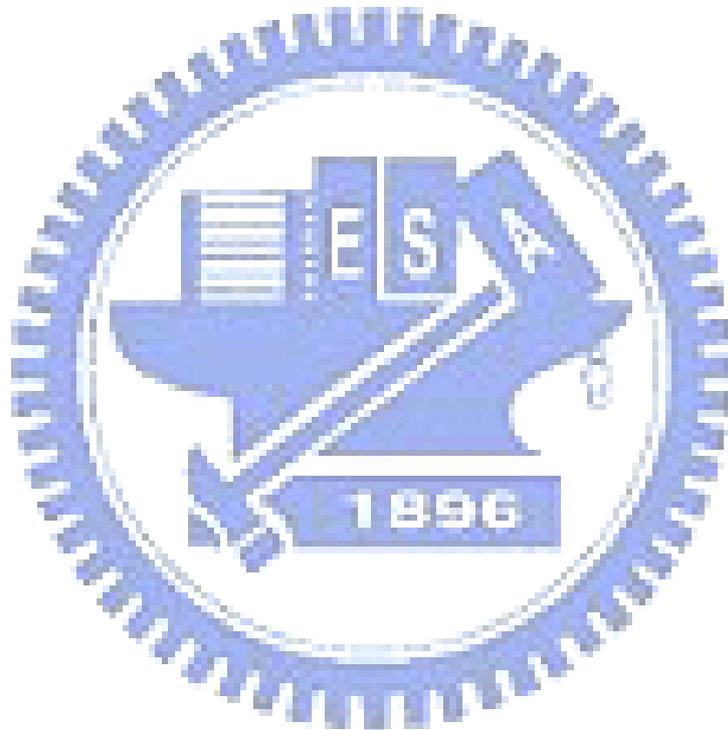


# 第四章 結論

本論文探討酸處理對於 PDMS 表面親疏水性的關係，而透過硝酸、鹽酸、硫酸，在不同的處理時間下發現，硝酸與鹽酸的處理對於 PDMS 的表面親疏水性並無特別的影響結果。然而 PDMS 在硫酸剛處理後，居然可以把表面由原本的疏水性變成親水性，接觸角由未處理前的  $110^\circ$  降到  $38^\circ$ ，而隨著在空氣中時效的結果，接觸角隨時間而上升，在時效三小時後接觸角居然跳高到  $140^\circ$ ，高於原本的  $110^\circ$ ，時效六小時後接觸角穩定在  $150^\circ$ ，這個親疏水轉換的有趣現象可以分為兩個階段來解釋：一個是親水的部份，透過 FTIR 的結果可以發現在剛處理後，表面官能基除了(OH)以外並無新的官能基增加，而計算各個官能基底下圍成的面積可以發現(CH)減少，而(OH)則是增加，也合理的解釋了表面親水的原因，也就是親水官能基的嫁接上去。

而隨著時間的增加，PDMS 內部未受到酸處理的物質開始往表面擴散，而此項結果可以由 FTIR 中(CH)的面積增加來印證。但是表面由親水轉為疏水不只是內部物質往表面擴散的原因，表面結構則是另一個重要的因素。由於硫酸強烈的腐蝕效果，使表面產生特殊的微奈米結構，而這些小突起物的堆疊，形成了與蓮花表面十分相似的結構，而得到結構性的超疏水表面。

而此親水疏水轉換的效應，可以被利用來當作親疏水的開關，作為流體在微流道中路徑選擇的一項開關。而酸處理的方法，可以達到接近超疏水的效果，其成本便宜，製作容易快速，較現今 PDMS 表面改質的其他方法來的簡單、容易、快速，是一樣新穎有競爭力的表面改質方式。只要可以精準的控制轉換時間，親疏水的程度，此項技術必定大有可為，可以廣泛應用在親疏水性的產業。



## 參考資料

[1] S. Herminghaus, Roughness-induced non-wetting, *Europhys. Lett.* **52** (2000) 165-170

[2] M. T. Khorasani, H. Mirzadeh ,In vitro blood compatibility of modified PDMS surfaces as superhydrophobic and superhydrophilic materials, *J. Appl. Polym. Sci.*(2004) 2042-2047

[3] K. Fateh-Alavi, U.W. Gedde, Effect of stabilizers on surface oxidation of silicone rubber by corona discharge, *Polym. Degrad. Stab.* **84** (2004) 469-474

[4] H. Hillborg and U.W. Gedde, Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges, *Polymer* **39**(1998) 191-1998

[5] A. Olan, H. Hillborg, G. Julius Vancso, Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification, *Appl. Sur. Sci.* **239** (2005) 410–423

[6] Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman, Y.H. Lo, UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels, *Sens. Actuators B* **97** (2004) 402–408

[7] D. Bodas, Chantal Khan-Malek, Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments, *Microelectron. Eng.* **83** (2006) 1277-1279

[8] D. Bodas, Chantal Khan-Malek, Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation, *Sens. Actuators B* **123** (2007) 368–373

[9] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, Lei Jiang, Super-Hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force, *Macromol. Rapid Commun.* **26** (2005) 1805–1809

[10] A. D. Tserepi<sup>1</sup>, M-E Vlachopoulou and E. Gogolides, Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces, *Nanotechnology* 17 (2006) 3977–3983

[11] M. Sun, C. Luo, Luping Xu, H. Ji, Qi Ouyang, D. Yu, and Yong Chen, Artificial Lotus Leaf by Nanocasting, *Langmuir* 21(2005) 8978-8981

[12] J. Genzer and Kirill EPmenko, Creating Long-Lived Superhydrophobic Polymer Surfaces Through Mechanically Assembled Monolayers, *Science* 290(2000) 2130-2133

[13] M.T. Khorasani, H. Mirzadeh, Z. Kermani, Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study, *Appl. Sur. Sci.* 242 (2005) 339–345

[14] K. Park, Y. Lee, Sangwoo Lim, Modification of H-terminated Ge surface in hydrochloric acid, *Appl. Sur. Sci.* 254 (2008) 1842–1846

[15] C.-C. Chen, C.-F. Chen, C.-M. Chen and F.-T. Chuang, Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 159-163

[16] Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification, *Appl. Sur. Sci.* 239 (2005) 410-423

[17] D.T. Eddington, J.P. Puccinelli, D.J. Beebe, Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane, *Sens. Actuators B* 114 (2005) 170-172.

[18] H. Hillborg, N. Tomczak, A. Olah, H. Schonherr, G. Julius Vancso, Nanoscale hydrophobic recovery: a chemical force microscopy study of UV/ozone-treated cross-linked poly(dimethylsiloxane), *Langmuir* 20 (2004) 785-794.

[19] F. Poncin-Epaillard, B. Chevet, J.C. Brosse, Modification of isotactic poly(propylene) with a nitrogen plasma; differences in comparison to the treatment with a carbon dioxide plasma, Makromol. Chem. 192 (1991) 1589-1599.

[20] H. Hillborg, U.W. Gedde, Hydrophobicity changes in silicone rubbers, IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul. 6 (1999) 703-717.

[21] M.J. Owens, P.J. Smith, Plasma treatment of polydimethylsiloxane, J.Adhes. Sci. Technol. 8 (1994) 1063-1075.

[22] W. Barthlott and C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. Planta 202(1997) 1432-2048

