



2006 國際製造領袖論壇  
論文選粹

# 以常壓電漿輔助 化學氣相沈積製備疏水 薄膜

## *High Performance Water Repellent Thin Films Performed by Atmospheric Pressure Plasma Chemical Vapor Deposition*

陳志璋· 謝文宗· 劉志宏· 林春宏

工業技術研究院機械與系統研究所

### 關鍵詞

疏水薄膜

thin films

常壓電漿

atmospheric pressure plasma

化學氣相沈積

chemical vapor deposition

### 摘要

本研究為使用大氣電漿化學氣相沈積法(APPCVD)在玻璃表面鍍製疏水薄膜，以乾燥壓縮空氣(CDA)作為常壓噴射電漿之激發氣體，FAS(fluoroalkyl silanes)作為鍍膜單體，通過常壓電漿之作用，使薄膜沈積於基板表面。試片表面利用靜態接觸角量測儀分析其水滴接觸角，以 XPS 分析表面化學成分，以 AFM 觀察試片表面型態與粗糙度。實驗結果顯示 FAS 薄膜具有約 90 度之水滴接觸角，而隨著電漿功率的變化亦會獲得不同的分子結構與粗糙度。

### 簡介

在自然界中，蓮花是表面疏水現象的最佳範例。由於葉片



表面附著一層含臘物質並具有微小奈米級突起結構，水滴可輕

## ABSTRACT

*Atmospheric pressure plasma (APP) chemical vapor deposition of water repellent thin films was carried out on the surface of glass. The films were deposited by introducing vaporized fluoroalkyl silanes (FAS) into the afterglow of the plasma jet with compressed dry air as the ionization gas. The sample substrate did not obviously in terms of the optical properties, but increased the contact angle of water drop after the APP coating process. The substrates were then characterized using electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) and contact angle measurement. The characteristics of morphology and topography were examined by SEM and AFM. The thin films showed highly water repellent with a contact angles more than 90°, because of the existence of fluorine-contained functional group which were confirmed by ESCA.*



易的於表面形成水滴狀並自由滾動，滾動的過程中會吸附表面的微細粒子如灰塵等而達清潔作用，此即稱為蓮花效應。相對於蓮花表面，一般玻璃表面平滑且  $\text{SiO}_2$  為極性較高的分子，當水珠滑落於玻璃表面，玻璃表面較高之表面能和水分子間的交互作用使其接觸角約在  $20^\circ \sim 30^\circ$  左右。在日常生活的應用上，如汽車擋風玻璃或大樓幃幕，雨水不容易將雜質帶走而滯留於玻璃表面，以致影響視線或美觀；反之，疏水性表面之玻璃，雨水將滾離玻璃表面的同時會一併將雜質帶離，使具有自清潔功能。

歷來，許多文獻提出疏水表面處理之解決方案皆是利用建立蓮花表面結構(Lotus-leaf-like)或非極性表面來達成材料表面疏水效果。但是大部分是使用繁複的製程來達成需求。例如：噴塗鍍膜(spray coating)、浸泡塗佈鍍膜(dip coating)、濺鍍(sputtering)以及真空電漿輔助化學氣象沈積(PECVD)等。這些傳統方法製程繁冗，且具有容易產

生有毒廢棄物等環境疑慮，而真空製程又得負擔昂貴設備資本且有製程耗時等缺點。是故能夠賦予不同種類材料表面疏水效果同時又有抗刮、耐磨耗且具有製程簡易的方法才是終極可解決需求之方案。

近來，常壓電漿備受國際間矚目，歸因其低設備成本與高處理效率以及可應用於各領域的無限潛力。常壓電漿依工作溫度作區分為熱電漿與低溫電漿。熱電漿工作溫度達到  $3000^\circ\text{C}$  以上，如：電漿火炬(Torch)；反之則稱為低溫電漿，主要為：介電層放電(Dielectric later discharge)、電暈放電(Corona)、噴射電漿(Plasma jet)等。常壓電漿電源供應器通常為直流或頻率約數十 K 赫茲、13.56 百萬赫茲之高頻電源供應器。而通常製程需求所需要的電漿需有高電漿密度且均勻、高工作時間之優點來進行材料表面處理。

本研究中，我們將探討疏水薄膜製備於玻璃表面，疏水薄膜以 FAS 作為鍍膜單體製備疏水薄膜，為了加強薄膜於基板表面之附著力，鍍膜前先以乾燥壓縮空氣(CDA)進行玻璃表面的預處理(pre-treat)作清潔。疏水膜以 ESCA 與 SEM 作檢測。

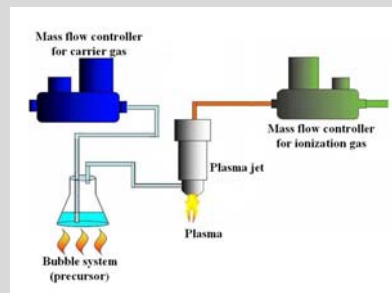


圖 1 設備架構圖

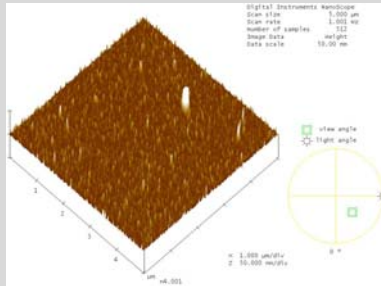
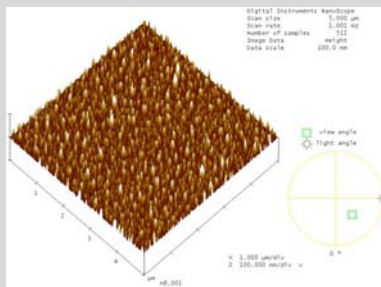


圖 2 ( a )

為以功率 400W 所鍍製薄膜之  
表面 AFM 圖形



圖二 ( b )

為以功率 580W 所鍍製薄膜之  
表面 AFM 圖形

## 實驗設定

本實驗所使用之平台為德國 plasmamatreat 所開發之 plasma Plus jet 常壓電漿機台，其電源供應器為輸出電壓約 8~10KV，工作頻率約 16~20KHz。移載平台長寬約 60cm×60cm。鍍膜試片先行以丙酮與甲醇清洗後，以去離子水作清潔並烘乾備用。

進行鍍膜處理前，每片玻璃試片先以 CDA 電漿進行表面處理以增加表面附著力。鍍膜用單體，即 FAS，放置於單體瓶並以加熱裝置維持溫度於約 150°C。通入的氬氣(Ar)經過流量控制器(MFC)控制其流量再經過單體瓶帶出單體蒸氣，為了避免單體蒸氣在通入電漿反應腔體前即因冷卻而凝結，所有的氣體管路皆以加熱設備維持於高溫狀態。實驗設備如圖 1 所示。

確認設備安裝無誤後，先開啟反應氣體(Ionization gas)之 MFC，並開啟單體汽化設備等候其溫度達 150°C。再確認所有管路、流量控制器皆正常作動後，最後設定噴射電漿掃描速度與工作高度，開啟電漿電源供應器進行鍍膜。

製備的疏水薄膜利用 XPS 進行表面分析，該設備為 VG Microlab 310D 並使用 Al K $\alpha$  X-ray 光源(1487.6 eV)。於進行量測時，腔體壓力控制在  $1.5 \times 10^{-8}$  Torr 以下，試片以真空用雙面膠固定於標準治具。在 XPS 的數據中，所有光譜的訊號是以 C-C 的束縛能位置在 280.5eV 當作校正，另外，試片表面的元素當量比的計算方式為將原子靈敏係數(atomic sensitivity factor)納入考量且計算後而得。試片表面粗糙度以 Veeco MultiMode Scanning Probe Microscop (MMAFM)之 AFM 機台作量測。表面疏水性質藉由室溫下靜態水滴接觸角來定義，液滴大小固定為 2  $\mu$ L，每個試片最少量測四個點，取其平均值而定義之。

## 結果與討論

圖 2 為利用不同電漿功率進行沉積反應所獲得的薄膜，在圖 2(a)中可明顯的看到利用較低的電漿功率其薄膜會有較平坦的形貌，此時其方均根粗糙度(Rms)為 3.4nm，但是如果用較高的功率進行沉積，會在表面發現生成了許多突起物，這時其方均



表 1

	400 W	430 W	550 W	560 W	580 W
Rm	3.4	2.89	2.4	3.4	8.1
s	2	1.91	7	7	6
Ra	1.9 5		1.7 2	2.0 7	5.9 1

在不同功率下膜材表面組成  
之 XPS 結果

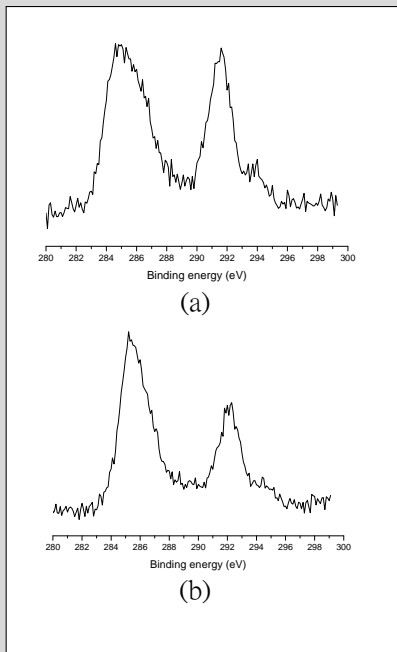


圖 3

分別以(a)400W、(b)580W 為鍍膜功率所製備出薄膜之 C-C 鍵結 XPS 圖型。

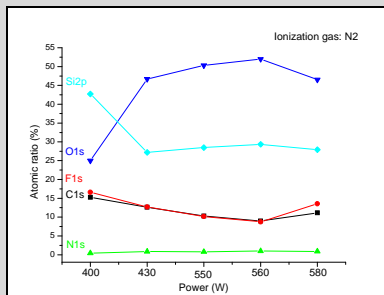


圖 4



根粗糙度和平均粗糙度(Ra)分別為 8.2nm 及 5.9nm，此現象也曾經發現於許多在 200°C 以下利用電漿增益化學氣相沉積技術成長二氧化矽的文獻中，在本研究當中，所有的製程條件都是在室溫下進行，並無對試片進行加熱，所以推測，表面的突起物生成原因可能為電漿本身的微放電現象，這也就是為什麼在圖 2(b)中較大的電漿功率會有較粗糙的表面型態。

圖 3 分別為在 400W 和 580W 的電漿功率下，利用 X 光光電子分析(XPS)觀察薄膜所獲得的 C1s 光譜，可明顯看到，光譜型態會隨著電漿功率變化而有顯著差異，若是藉由 curve fitting 進行數值分析可發現此圖譜可再進一步細分為五種鍵結，分別為 285.0eV 的 C-H、286.5eV 的 C-O 或  $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ 、288.4eV 的  $\text{CHF-CHF}$ 、290.8eV 的  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  以及 294.0eV 的  $\text{CF}_3\text{-CF}_3$ ，由以上數據可藉以證明在表面所生成的薄膜含有氟相關的化學官能基，此外，若以較低的電漿功率進行沉積，表面化學官能基中氟的

含量會較高，當電漿功率增加時，薄膜表面  $\text{CF}_x$  的含量會降低(束縛能在 290eV~296eV)，同時 C-H 和 C-O 所佔的比例會增加，此結果說明當電漿功率增加時化學前驅物所遭受的裂解作用也會增加。

電漿功率和薄膜表面化學劑量比例的關係可由圖 4 來說明，其中可以看到當電漿功率增加時，O1s 的含量會增加，同時 C1s、F1s 及 Si2p 的比例會減小，在先前的文獻當中可得知，FAS 在電漿化學氣相沉基反應中，氟原子的含量會因氧氣比例的增加而減小，本研究是利用氬氣當成電漿反應中的解離氣體，於開放的環境中進行鍍膜程序，沒有加設任何有效的隔離裝置，因此並無法有效避免氧氣的干擾。在 Alexander 的研究成果中曾提及，沉積物的化學結構和電漿功率有密切的關係，如果是在較低電漿功率下，可定義為“power deficient region”，在較高的電漿功率下(如>430W)，氧原子的含量由 25.0%增加到 46.7%，而矽原子的含量則由 42.7%下降到 27.2%，亦即當電漿功率增加到某種程度的情況下，矽原子的含量會因斷鍵而顯著減少，這區域則通常稱為“monomer deficient region”。



水滴接觸角的量測是一個非常有效評估試片表面分子組成和結構的方法，在電漿功率為 400W 的條件下，水滴接觸角為  $94.5^\circ$ ，隨著電漿功率的改變，接觸角也會變化，在 580W 的條件下，接觸角會下降到  $85.3^\circ$ ，說明當功率增加時，所獲得薄膜的疏水性質也會降低。

分析以往的文獻得知，試片表面的親/疏水性通常受到兩個因數所影響，一個為表面的化學分子組成，另一個則為粗糙度。本文章是利用 FAS 當化學前驅物，其提供了氟原子的來源，而氟原子又因為擁有很小的原子半徑及很高的陰電性，所以扮演著一個低表面能結構提供者的角色，但是由 XPS 的分析結果得知電漿功率如果太大的話，會增加分子鏈間斷鍵的機會，也因此說明了欲利用常壓噴射電漿來蒸鍍疏水薄膜的話，製程參數的最佳化是非常重要的。

### 結論

以 FAS 當成化學前驅物，在常壓噴射電漿的作用下，可順利的在試片表面蒸鍍上含氟的氧化矽薄膜，並能藉由電漿功率的調整來改變薄膜的粗糙度，更特別的是，此薄膜為奈米等級且有均勻突起物分布的微結構，當 FAS 獲得較大的裂解作用時，會明顯的增加氧原子的含量，電漿功率增加時，會增加蒸鍍薄膜的粗糙度，但是其水滴接觸角卻會逐漸降低。

### 參考文獻

- [1] Wu Y. Y., Bekke M., Inoue Y., Sugimura H., Kitaguchi H., Liu C. S., Takai O., Mechanical durability of ultra-water-repellent thin film by microwave plasma-enhanced CVD, *Thin Solid Films*, Vol. 457, pp.122-127 (2004)
- [2] Kim S. H., Kim J. H., Kang B. K., Uhm H. S., Superhydrophobic CFx coating via in-line atmospheric RF plasma of He-CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>, *Langmuir*, Vol. 21, No. 26, pp. 12213-12217 (2005)
- [3] Hsieh C. T., Chen J. M., Kuo R. R., Lin T. S., Wu C. F., Influence of surface roughness on water- and oil repellent surfaces coated with nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 240, pp. 318-326 (2005)



- [4] Hozumi A., Sekoguchi H., Kakinoki N., Takai O., Preparation of transparent water-repellent films by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition, *J. of Mater. Sci.*, Vol. 32, pp. 4253-4259 (1997)
- [5] Alexander M. R., Duc T. M., The chemistry of deposits formed from acrylic acid plasmas, *J. of Mater. Chem.*, Vol. 8, No. 7, pp. 937-943 (1998)
- [6] Fauchais and A. Vardelle, Thermal plasmas, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 25, 1258 (1997).
- [7] W. Smith, D. Wei, and D. Apelian, Thermal plasma materials processing— Applications and opportunities, *Plasma Chem. Plasma Process.* 9, 135S (1989).
- [8] Goldman and R. S. Sigmond, CORONA AND INSULATION, *IEEE Trans. Electr. Insul.* 17, pp. 90-105 (1982).
- [9] S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, Corona discharge processes, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, pp.1152-1166 (1991).
- [10] Ramakrishnan and M. W. Rogozinski, Properties of electric arc plasma for metal cutting, *J. Phys. D* 30, pp.636-644 (1997).
- [11] Ramakrishnan, M. Gershenzon, F. Polivka, T. N. Kearney, and M. W. Rogozinski, Plasma generation for the plasma cutting process, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 25, pp.937-946 (1997).

