



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

低溫大氣電漿系統之開發及其應用

The Development of Low Temperature Atmospheric Pressure

Plasma System and its Applications

研究生：許維仁 撰

指導教授：林哲信 博士

中華民國 九十六 年 七 月

# 博碩士論文授權書

(國科會科學技術資料中心版本，93.2.6)

本授權書所授權之論文為本人在 國立中山 大學(學院) 機械與機電工程 系所

微奈米系統 組 九十五 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱：低溫大氣電漿系統之開發及其應用

同意  不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予行政院國家科學委員會科學技術資料中心(或其改制後之機構)、國家圖書館及本人畢業學校圖書館，得不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行或上載網路。

本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：                    ，註明文號者請將全文資料延後半年後再公開。

同意  不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予教育部指定送繳之圖書館及本人畢業學校圖書館，為學術研究之目的以各種方法重製，或為上述目的再授權他人以各種方法重製，不限地域與時間，惟每人以一份為限。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意之欄位若未鈎選，本人同意視同授權。

指導教授姓名：林哲信 博士

研究生簽名：許維仁  
(親筆正楷)

學號：M943020038

(務必填寫)

日期：民國 96 年 7 月 31 日

1. 本授權書(得自 <http://sticnet.stic.gov.tw/sticweb/html/theses/authorize.html> 下載或至 <http://www.stic.gov.tw> 首頁右下方下載)請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。
2. 授權第一項者，請確認學校是否代收，若無者，請個別再寄論文一本至台北市(106)和平東路二段106號1702室 國科會科學技術資料中心 黃善平小姐。(電話:02-27377606 傳真:02-27377689)

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校機械與機電工程學系碩士班

研究生許維仁（學號：M943020038）所提論文

低溫大氣電漿系統之開發及其應用

The Development of Low Temperature Atmospheric Pressure  
Plasma System and its Applications

經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

林柏信

謝建仁

謝耀庭

馮藉明

指導教授(可免) \_\_\_\_\_

系主任/所長(可免) 邱清成

# 致謝

首先誠摯的感謝指導教授林哲信博士，老師悉心的教導使我得以一窺大氣電漿領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。

本論文的完成另外亦得感謝化學所的謝建台教授及與我合作的陳亮村同學大力協助。因為有你們的幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕作業的革命情感、因為睡太晚而遮遮掩掩閃進實驗室.....，感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你/妳們的陪伴讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩。

感謝鈞賢、敬修、世偉、志鵬、承諺學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，也感謝岱洋、書銘同學的幫忙。實驗室的逸杰、俊慶、超榮、誌傑學弟、靖惠、惠君學妹們當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘感在心。

最後，謹以此文獻給我摯愛的雙親。

# 目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	V
表目錄.....	VIII
摘要.....	IX
Abstract .....	XI
單位符號表.....	XIII

## 第一章、緒論

1.1 電漿基本性質 .....	1
1.2 傳統真空電漿 .....	8
1.3 大氣電漿.....	9
1.4 研究動機與目的.....	10
1.5 研究方法 .....	12
1.6 論文架構.....	13

## 第二章、文獻回顧

2.1 各式大氣電漿回顧.....	14
2.1.1 電漿炬 .....	14

2.1.2 電暈放電電漿.....	14
2.1.3 介電質屏蔽放電電漿.....	16
2.1.4 電感耦合電漿炬.....	18
2.1.5 大氣電漿噴嘴.....	19
2.1.6 微波電漿.....	20
2.2 大氣電漿應用之回顧.....	21
2.2.1 表面改質.....	21
2.2.2 大氣電漿游離源質譜分析.....	22

### **第三章、大氣電漿設備之架構開發**

3.1 基本設計概念.....	24
3.1.1 電極設計.....	24
3.1.2 電漿電源.....	26
3.2 設計圖式與解說.....	26
3.3 操作條件.....	28
3.4 電漿產生器電性測試.....	28

### **第四章、實驗原理與設計**

4.1 接觸角濕潤原理.....	32
4.2 濕潤性及表面能分析原理.....	33

4.2.1 濕潤性及表面能分析實驗設計 .....	33
4.3 電子儀器分析 .....	35
4.3.1 傅氏紅外線光譜儀原理 .....	35
4.3.2 傅氏紅外線光譜偵測實驗設計 .....	37
4.3.3 X 光光電子光譜儀 .....	37
4.4 與質譜儀結合應用之實驗原理 .....	38
4.4.1 質譜儀原理 .....	38
4.4.2 DART 架構 .....	41
4.4.3 DART 游離機制 .....	43
4.5 RF-DART 實驗架設 .....	44
4.5.1 氣體樣本偵測架設與進行 .....	45
4.5.2 揮發性固體樣本偵測架設與進行 .....	46
<b>第五章、結果與討論</b>	
5.1 不同口徑之電漿產生器溫度測試 .....	49
5.2 表面濕潤性實驗結果 .....	50
5.3 傅氏紅外線光譜儀測量 .....	53
5.4 XPS 光電子光譜儀量測 .....	55
5.5 RF-DART 基本性質偵測 .....	56
5.5.1 電漿出口與溫度之關係 .....	56

5.5.2 離子濃度 .....	57
5.6 RF-DART 結果與討論 .....	59
5.6.1 大蒜、口香糖、香菸 .....	59
5.6.2 單方與複方中藥材 .....	62
 <b>第六章、 結論</b>	
6.1 結論與未來展望 .....	68
參考文獻 .....	70

## 圖目錄

圖 1.1 電子溫度、氣體溫度與壓力的關係曲線.....	3
圖 1.2 各種氣體的 Paschen curves.....	5
圖 1.3 氬氣與氫氣的 Paschen curves.....	5
圖 1.4 電流與電壓與放電現象關係圖 .....	6
圖 1.5 電極板間距與電漿濃度關係圖 .....	8
圖 2.1 兩種電漿炬：(A)接地電極即為噴嘴之攜電流式電弧 (B)接地 電極為彼方平台之轉移式電弧.....	15
圖 2.2 電暈放電示意圖.....	16
圖 2.3 介電質屏蔽放電示意圖.....	17
圖 2.4 介電質屏蔽放電型大氣電漿工作影像.....	17
圖 2.5 電感耦合電漿示意圖.....	18
圖 2.6 大氣電漿噴嘴示意圖.....	20
圖 2.7 微波電漿示意圖.....	21
圖 3.1 圓形不銹鋼金屬網.....	25
圖 3.2 電漿產生器噴嘴設計圖示.....	27
圖 3.3 電漿產生影像(A)直徑 24 mm 產生器(B)直徑 54 mm 產生器	28
圖 3.4 均勻產生電漿功率與氣體流量、電極間距之間關係 .....	29
圖 3.5 電壓量測架設.....	30

圖 3.6 電漿產生器並聯量測所得之波形圖.....	30
圖 3.7 電場強度曲線圖.....	31
圖 4.1 聚二甲基矽氧烷經氬電漿處理後官能基改變圖.....	33
圖 4.2 表面接觸角量測儀.....	34
圖 4.3 質譜儀原理示意圖.....	39
圖 4.4 基質雷射輔助吸附游離法示意圖.....	40
圖 4.5 電噴灑游離法示意圖.....	41
圖 4.6 DART 實驗架構進行示意圖.....	42
圖 4.7 (A)商業化 DART (B)進行分析之影像.....	43
圖 4.8 三段式四極柱氣相質譜分析儀.....	45
圖 4.9 氣體樣本偵測架構示意圖.....	46
圖 4.10 氣體樣本偵測架構影像.....	46
圖 4.11 偵測固體揮發樣本架構示意圖.....	48
圖 4.12 固體揮發樣本實驗影像.....	48
圖 5.1 兩種口徑電漿產生器之溫度上升曲線.....	50
圖 5.2 聚甲基丙烯酸甲酯(A)氬電漿處理前 (B)氬電漿處理後.....	51
圖 5.3 聚碳酸酯(A)氬電漿處理前 (B)氬電漿處理後.....	51
圖 5.4 聚二甲基矽氧烷(A)氬電漿處理前 (B)氬電漿處理後.....	51
圖 5.5 三種材質處理前後表面能之變化.....	52

圖 5.6 (A) 聚甲基丙烯酸甲酯之全反射傅氏紅外線光譜圖 .....	54
圖 5.6 (B) 聚碳酸酯之全反射傅氏紅外線光譜圖 .....	54
圖 5.6 (C) 聚二甲基矽氧烷之全反射傅氏紅外線光譜圖 .....	55
圖 5.7 聚二甲基矽氧烷之 XPS 光電子光譜儀量測結果 .....	56
圖 5.8 與產生器噴出口之距離與氣體溫度關係曲線 .....	57
圖 5.9 離子濃度隨功率上升之曲線圖 .....	58
圖 5.10 固定功率與流量長時間測試之離子濃度曲線圖 .....	59
圖 5.11 (A)大蒜切片質譜訊號圖 (B)大蒜咀嚼後呼氣質譜訊號圖 ...	60
圖 5.12 (A)口香糖切片質譜訊號圖 (B)口香糖咀嚼呼氣質譜訊號圖	61
圖 5.13 (A)吸菸進入肺部後呼氣訊號圖 (B)直接點菸偵測之訊號圖	62
圖 5.14 (A)當歸在 70 °C 之偵測訊號圖 (B)當歸在 150 °C 之偵測訊號 圖 .....	63
圖 5.15 (A)川芎在 70 °C 之偵測訊號圖 (B)川芎在 150 °C 之偵測訊號 圖 .....	64
圖 5.16 (A)桃仁在 70 °C 之偵測訊號圖 (B)桃仁在 150 °C 之偵測訊號 圖 .....	64
圖 5.17 (A)乾薑在 70 °C 之偵測訊號圖 (B)乾薑在 150 °C 之偵測訊號 圖 .....	65
圖 5.18 (A)乾薑混合桃仁在 70 °C 之偵測訊號圖 (B)乾薑混合桃仁在	

150°C 之偵測訊號圖 ..... 67

圖 5.19 (A)乾薑、桃仁、當歸混合 70°C 偵測訊號圖 (B)乾薑、桃仁、  
當歸混合 150°C 偵測訊號圖 ..... 67

## 表目錄

表 4.1 接觸角實驗之大氣電漿操作條件 .....	35
表 5.1 溫度測試條件之自製大氣電漿操作條件 .....	49

## 摘要

本研究設計出一新式低溫大氣電漿產生器。有別於習知的大氣電漿，本大氣電漿產生器僅在 5 SLM 氮氣流量及 5 W 射頻輸入功率之操作條件下，即可產生穩定均勻的電漿放電。本大氣電漿產生器之工作溫度甚低，在經過連續 30 分鐘工作後，其電漿產生噴嘴之溫度依然能穩定維持在 75°C 以下，極適合應用於對高溫敏感之樣本。將此電漿產生器應用於各種高分子材料的表面處理，如聚二甲基矽氧烷 (PDMS)，混和氮與氧做為反應氣體所生成之氮氧電漿，成功的改善了其親水性，在表面能的偵測中也觀察到明顯的改變，全反射式傅氏紅外線光譜儀(ATR-FTIR)偵測結果，從官能基的變化也提供了親水性的證明。

本研究並利用此大氣電漿產生器做為新式質譜分析方法之樣本游離源，從質譜儀所測得之離子濃度，在 6 SLM 之下能隨該產生器之輸入功率穩定增加，顯示其極適合應用於需穩定之質譜分析游離源。利用該電漿源發展出一射頻直接即時質譜分析法(RF-DART)，已成功快速取得咀嚼過的口香糖、大蒜、香菸呼氣之氣體樣本訊號。固體中藥材樣本其揮發物亦能取得質譜訊號，各類樣本皆不需經過繁瑣的前處理步驟。而本游離源僅有氣體輸入，因此質譜儀將不具有傳統游離源所產生的記憶效應，可以對各種樣品進行連續操作，不會因

記憶效應影響到下一個樣本的質譜分析訊號。

關鍵詞：低溫大氣電漿產生器、射頻直接即時質譜分析法、  
RF-DART、質譜儀、記憶效應

## Abstract

In this research, a novel low temperature atmospheric pressure plasma generator is successfully developed. The developed plasma generator can generate uniform plasma discharge under the operating conditions of 5 SLM helium flow rate and 5 Watts RF power. The temperature of the plasma generator can be maintained lower than 75°C after 30 minutes of continuous operation. The low temperature property of the proposed plasma generator is feasible for the high temperature sensitive sample. Modify the polymer surface by using this plasma generator, for example, the polydimethylsiloxane. It is successfully improve the hydrophilic property, and the surface energy changed obviously. The result of ATR-FTIR detection, the variation of functional groups proved the hydrophilic property, too.

Being used the plasma generator to the ion source in novel mass spectrometry. Results show that the measured ion intensity generated using the proposed plasma generator increases steadily with the increases power and increases gas flow. This confirms that this plasma generator is a good ion source in mass spectrometry and for developing a Radio Frequency Direct Analysis in Real Time (RF-DART) mass spectrometry. The blown gas signals of the chewed gum, garlic, and tobacco can be detected quickly already. The signals of the volatile compounds in the solid Chinese herbs samples can be acquired, too. Mass-spectrometer detection results reveal that the developed low-temperature AP plasma generator can directly detect the sample peaks of various samples without using complicate sample preparation processes. More importantly, this

proposed analysis method will not cause the memory effect which may influence the signal peaks while analyzing sequence samples during MS operation.

Keywords: Low temperature atmospheric pressure plasma; Radio Frequency Direct Analysis in Real Time(RF-DART); Mass spectrometry; Memory effect.

## 單位符號表

K	絕對溫度
$T_e$	電子溫度
$T_h$	重粒子溫度
$T_g$	氣體溫度
kPa	千大氣壓
Vb	崩潰電壓
$\gamma_{se}$	二次電子放射濃度
p	氣體壓力
d	電極間距
$\lambda$	平均自由路徑
Torr	托里切利 (毫米汞柱, mm-Hg)
A/cm <sup>2</sup>	每平方公分安培
m <sup>-3</sup>	電子密度
SLM	每分鐘標準公升(Standard Liter per Minute)
sccm	每分鐘標準毫升(Standard c.c. per Minute)
ms <sup>-1</sup>	每秒公尺
W/cm <sup>2</sup>	每平方公分瓦
m <sup>3</sup> /s	每秒立方公尺
mN/m	牛頓，表面能單位
cm <sup>-3</sup>	波數單位

# 第一章 緒論

## 1.1 電漿基本性質

電漿被定義為準中性的帶電氣態或類液態粒子團，由自由電子、離子等所組成，且帶有極大的動能[1]。準中性意指一團電漿中的自由電子與離子是分開的，故電漿帶電，而整體的電子與正離子數目是相同使電性呈現中性，所以稱為準中性。由上述可知，生成電漿的方法即是利用外力將中性氣體分子解離為電子與正離子，早期使用高電位差的直流電來進行解離，釋放出來的電子因為高電位效應而使移動速度增加，成為高能電子(energetic electron)。當高能電子與其他氣體分子發生非彈性碰撞時，碰撞能量大量轉移至氣體分子內能，此時便足以讓氣體分子游離出電子、正離子、介穩態(metastable)及自由基(free radical)等，人工電漿就是由這樣的連鎖反應產生[2]。

電漿學理上分為高溫電漿(High-temperature Plasma,  $T > 10^7$  K)與低溫電漿(Low-temperature Plasma,  $300 \text{ K} < T < 10^5 \text{ K}$ )[1]；高溫電漿，主要如太陽等核融合反應時所生成的電漿；低溫電漿又分為兩類，某些產生電漿的方式其將氣體進行解離的過程中，會使整個系統內部之離子、電子、中性反應氣體與系統外部達到熱平衡狀態，此種方式便

稱為熱平衡電漿(equilibrium plasma)；反之產生電漿方式不會造成系統內外部熱平衡者稱非熱平衡電漿(non-equilibrium plasma)，兩類電漿的定義差異，在於電漿中的電子溫度( $T_e$ )與質量較重的粒子溫度( $T_h$ )的差距，與電子相比，較重粒子被視為幾乎靜止，故  $T_h$  即為巨觀整體電漿的氣體溫度  $T_g$ ，當  $T_e = T_h = T_g$  時，表示電子溫度與電漿氣體溫度達到熱平衡，故稱為熱平衡電漿[2]。非熱平衡電漿其  $T_e$  與  $T_h$  則存在著差距，如圖 1.1 所示，在低壓狀態( $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  kPa)下所生之電漿  $T_e$  與  $T_h$  兩條溫度曲線有著極大的差距，重質量粒子溫度  $T_h$ ，也就是巨觀整體電漿氣體溫度  $T_g$  遠小於電子溫度  $T_e$ ，當氣壓慢慢升高，電漿氣體溫度  $T_g$  與電子溫度  $T_e$  差距越來越接近，一大氣壓時，兩者溫度已經相等而成為熱平衡電漿，這是由於氣壓越高，質量較重粒子的密度增加，致使碰撞增加而使  $T_h$  上升[3]。由這曲線圖可知，在常壓之下所生成的電漿溫度高達數千 K，故最早的大氣電漿，電漿炬(plasma torch)其溫度高達  $10000^\circ\text{C}$ ，而後來的大氣電漿設備，則針對電源功率密度這方面著手改良，以期減少碰撞周邊較重粒子的能量，降低重粒子溫度  $T_h$ ，性質而言則偏向於非熱平衡電漿。

現在的大氣電漿設備，其電漿發生區塊，以微觀角度而言被分為兩區：

※電漿核心區域是屬於熱平衡電漿性質。

※周邊區域屬於非熱平衡電漿。此區中的質量較重粒子溫度遠小於電子溫度。

而大氣電漿之電源供應方式被歸納為三大類：

※直流電低頻放電。

※射頻交流電放電。

※微波放電。

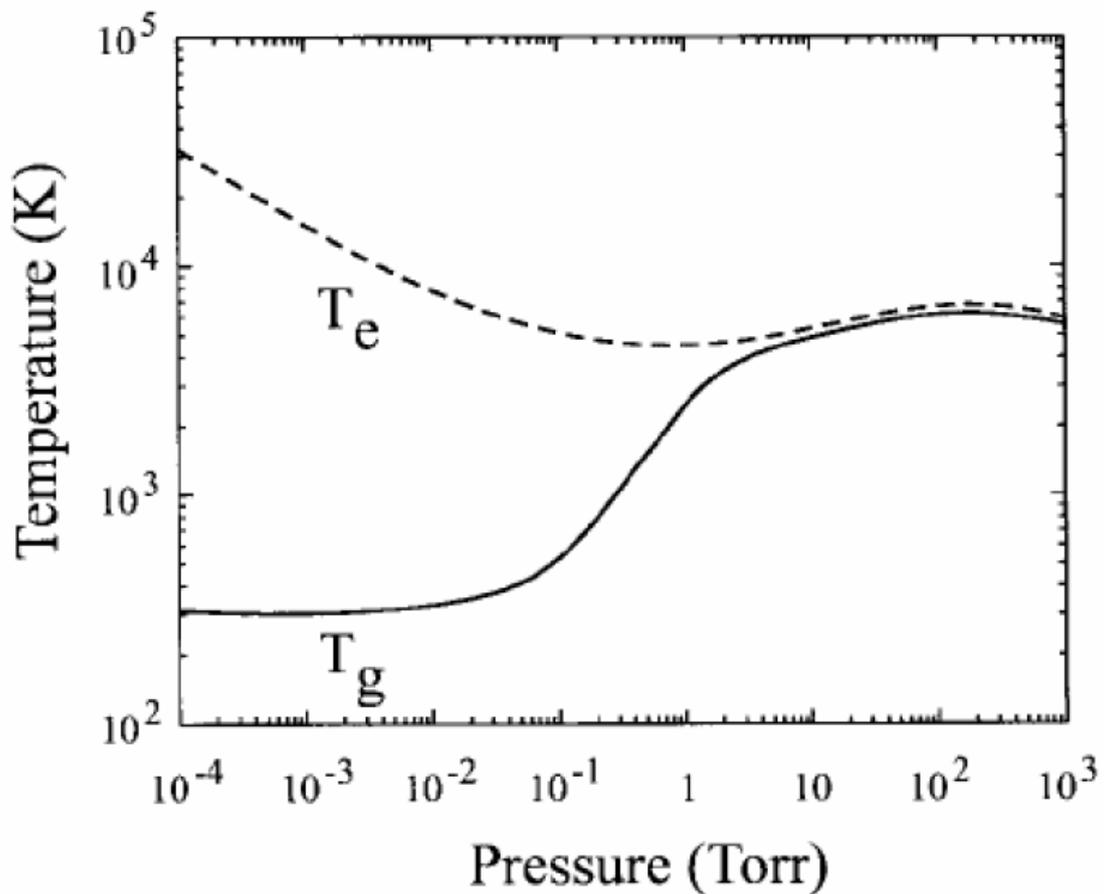


圖 2.1 電子溫度、氣體溫度與壓力的關係曲線[3]

由上列可知，大氣電漿並非單單屬於熱平衡電漿或非熱平衡電漿的其中一類。最早產生電漿的直流電法，是利用提高電位差之原理，

使電子由低電位往高電位衝擊流通電極板間之氣體分子而解離，以此方式產生電漿，所以電極板間間距與氣體壓力為此種方法之首要討論因素。其相關公式如式1-1所示[3]，其中 $V_b$ 為崩潰電壓，A與B為常數， $\gamma_{se}$ 為二次電子放射濃度，p為氣體壓力，d是電極間距。

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (1-1)[3]$$

利用公式1-1中電極板與氣體壓力乘積與崩潰電壓之關係應用於各種氣體而繪製成曲線圖1.2，曲線群稱為Paschen curves[3]，由Paschen在1889年由實驗研究結果所提出，原用於解釋對一定的電極和一定的氣體，擊穿電壓取決於氣體壓力與電極間距兩者的乘積 $p \cdot d$ ，式1-1則為Paschen's Law應用於電漿分析上所得之公式。因為電子在氣體中的平均自由路徑 $\lambda$ 與氣體壓力p成反比，故在平面電極情況下，壓力越大， $p \cdot d$ 乘積越大，電漿生成所需崩潰電壓越大。由圖1.2可看出，無論使用何種反應氣體，皆遵循著相同的曲線趨勢，以氦氣(He)為例[4]，如圖1.3，若電極板間距為1 mm，在一大氣壓即760 Torr下， $p \cdot d$ 乘積為76，對應Paschen curves所需崩潰電壓約為100 V左右，由此可知一大氣壓下欲生成電漿，較窄的電極間距是比較適合的。

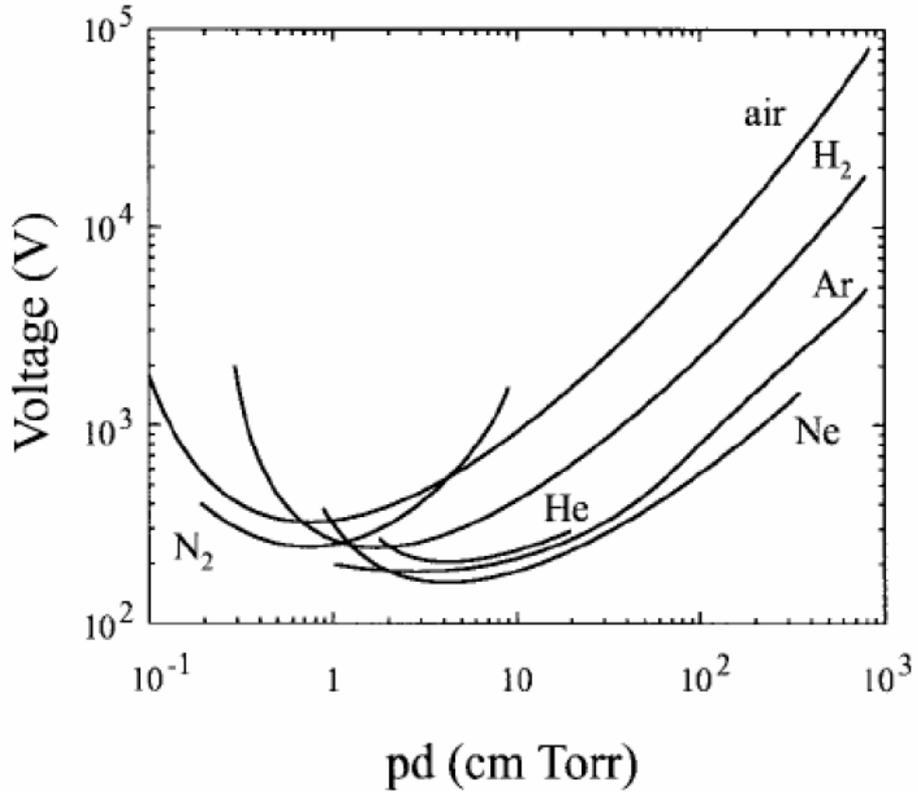


圖 1.2 各種氣體的 Paschen curves[3]

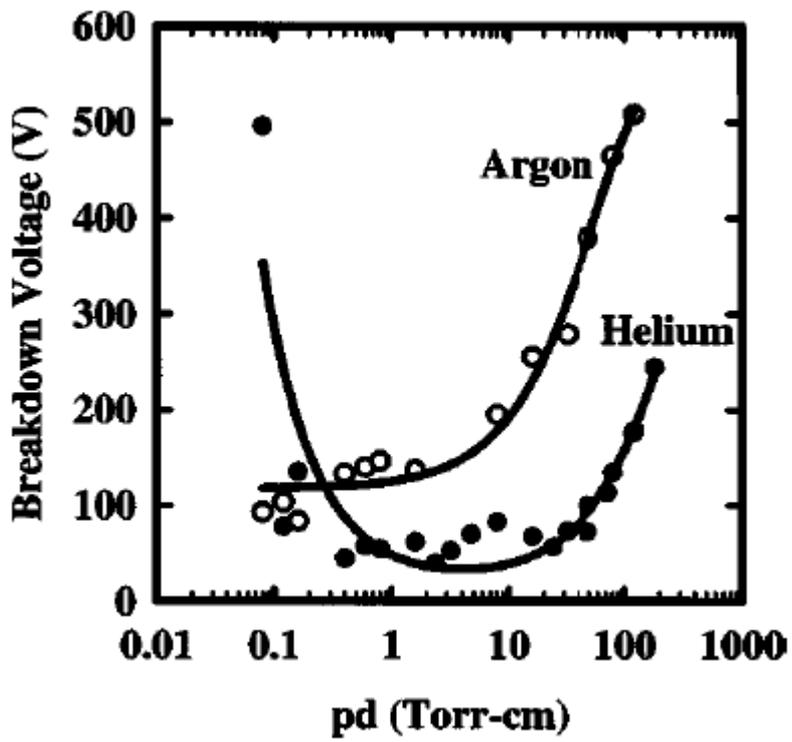


圖 1.3 氬氣與氦氣的 Paschen curves[4]

若依電壓與電流之間關係，探討氣體分子及電壓間生成之各種放電現象[3]，如圖 1.4 所示：

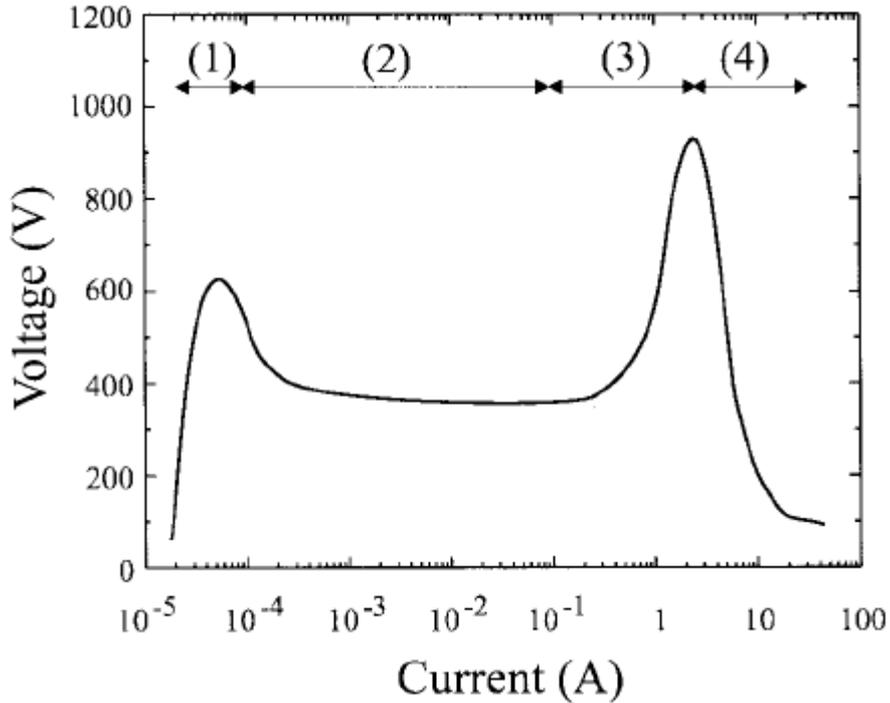


圖 1.4 電流與電壓與放電現象關係圖[3]

圖1.4為低壓1 Torr時，直流電壓下，電流強度與電壓的特徵關係圖。在此關係圖中可分為四個區域，當氣體分子因電場供應之電荷粒子數量達到一定數量時，原屬不良導體的中性氣體分子開始產生氣體崩潰現象(gas breakdown)，此現象是因部分氣體離子化導致低電流放電所致，如圖1.4所示之區域(1)，此區稱為暗區(dark)或湯森放電區(Townsend discharge)。持續增加電流強度，使得帶電粒子數量逐漸達成動態平衡而自續放電，進而到達區域(2)，稱為正常輝光區(normal glow)；此區為電漿穩定狀態區。隨著電流強度持續增加，電漿型態逐漸形成不正常輝光現象(abnormal glow)，如圖1.4之區域(3)。當電流

強度達到 $10^8$  A/cm<sup>2</sup> 時，電漿氣體轉變為具有高傳導性，兩極間的氣體可以持續地通過十幾安培的電流，並發出強烈的光輝，產生上萬度高溫，即圖1.4之區域(4)，稱為電弧放電(arc discharge)[3]。發生原因為電極因短路發熱使陰極表面溫度大增，產生熱電子發射，熱電子發射使碰撞陰極的二次電子發射急劇增加，因而兩極間的氣體具有良好的導電性。電弧放電的重要特性是：當電流增大時，兩極間的電壓反而下降，此種放電工業上多用於冶煉、熔化、焊接和切割高熔點金屬，對於對溫度敏感，具熱塑性質之高分子材料而言，極可能因電弧本身之高溫而破壞高分子聚合物內之分子結構等。

另外，學者 Shibata 等人亦研究在不同電極板間距下，各種電漿離子的濃度關係[5]，結果如圖 1.5 所示，此為利用高頻射頻電源供應器，以氧氣做為反應氣體之實驗。由各個曲線所示，兩種氧離子 O<sub>2</sub><sup>+</sup>、O 在電極板間距 8 到 12 mm 時有密度較高，而間距約 10 mm 為最高。氧離子本身具有高氧化反應之特性，故此離子密度關係圖對高分子材料之表面改質有相當影響之參考數據。

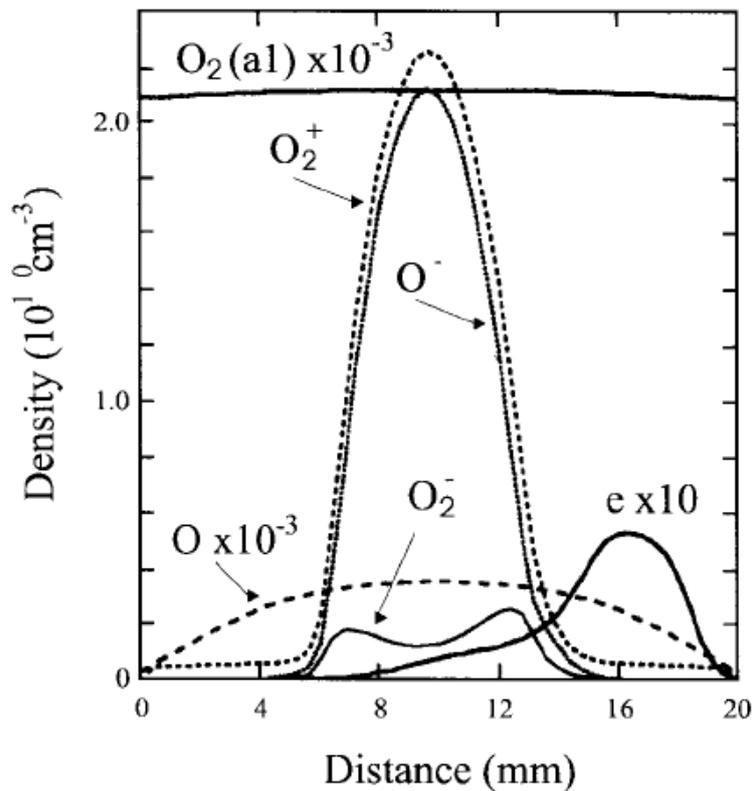


圖 1.5 電極板間距與電漿濃度關係圖[5]

## 1.2 傳統真空電漿

有鑑於電漿是利用電子撞擊的連鎖反應所產生，有效增加電子飛行距離且確實碰撞反應的中性氣體成為製造電漿的重要條件；傳統電漿產生方式是利用真空系統將反應腔體抽至高真空狀態，再通入微量反應氣體，以加大電子與反應氣體中性粒子之平均碰撞路徑，並確定電子能碰撞到反應氣體中性粒子，來獲得連鎖氣體解離反應以崩潰產生電漿。利用此方式所生之真空電漿，除昂貴的抽真空幫浦及相應設備外，也需數小時的時間進行抽真空步驟，若欲進行電漿處理帶有水汽或易揮發溶劑等物質的樣本，不但會破壞真空度影響真空幫浦抽真

空之效率、拉長抽真空時間，更甚者污染腔體，造成設備損壞，在講究時間與成本的工業製程上，皆不符合經濟效益，僅於大量製造之高科技半導體業，以及學術研究中心才有設置這類真空電漿處理設備。

### 1.3 大氣電漿

為擺脫真空電漿對欲處理樣品的種種限制，及降低時間和成本，提高經濟效益而能讓一般工業使用電漿，能不需要抽真空設備即能於常壓下產生電漿之技術，被稱為大氣常壓電漿(atmospheric pressure plasma)。這類電漿產生方法主要利用極短間距的兩電極，通過高電位差的直流電或高頻率的交流電來當作電漿產生區塊，由於電漿本身即是一種不穩定的粒子系統，在充滿中性氣體分子的常壓大氣中，很容易與氣體分子反應化合而脫離電漿態，為避免這類反應發生，電漿產生區塊通常裝置於一狹小空間中，如空心圓筒，一方面減少與常壓大氣的接觸面積，另一方面，對於使用單一氣體做為反應氣體來源的裝置，可確保大量的反應氣體進入電漿產生區塊。

現在的商業化大氣電漿設備有：熱平衡電漿形式的電漿炬、非熱平衡電漿形式的電暈放電電漿(corona discharge plasma)、介電質放電電漿(Dielectric Barrier Discharge Plasma, DBD)、輝光放電電漿(glow discharge Plasma)、微波電漿(Microwave Induced Plasmas, MIP)、電感耦合電漿(Inductively Couple Plasmas, ICP)等。

#### 1.4 研究動機與目的

現今大部分工業上主要應用仍屬傳統的真空電漿，龐大且昂貴的真空設備及抽真空所花費的時間使得成本難以降低，若在一般工業而言，不需真空設備的大氣電漿將是一個適合的選擇。各種大氣電漿設備中，電漿炬會產生極高溫度，專用於焊接處理等；原始架構的電暈放電有著放電點不均的缺點，由電暈放電改良的介電質屏蔽放電架構上會使所需直流電電壓升高，連帶提升電漿溫度；而微波電漿與電感耦合電漿在電漿放電區塊的架構設計上並不容易；其中輝光放電使用高頻射頻交流電做為電源，能夠在低功率狀態下產生穩定高濃度的大氣電漿，連帶使得電漿放電區塊的電極設計更具彈性；研發公司亦推出了商業化的輝光放電大氣電漿設備，但由於是新興技術，商業化設備索價依然不斐，故本研究動機首先便是研習歷年來各種大氣電漿產生技術，以輝光放電原理為基礎，輔以高頻射頻交流電，設計改良出一新式大氣電漿產生裝置。

其次，對於高分子聚合物材料或各種非金屬樣本而言，溫度將是一個重要的影響因素，過高的電漿溫度將會造成高分子材料的性質改變，更甚者直接對材料造成破壞，所以能夠設計出低溫的新式大氣電漿設備也是一個極為重要的條件。此外，電漿技術應用於材料表面的處理，可使表面分子結構產生交聯(crosslinking)與活化(activation)。透

過活化進行表面官能基的改變，可以直接改善原本材料與其他材料之間的黏著性而進行接合，與過去使用化學溶劑活化表面接合以及利用溫度熱壓接合相比，電漿處理接合技術較為簡單，亦不需使用有毒之化學溶劑或熱壓造成變形之疑慮，接合強度更勝於化學溶劑及熱壓接合。高分子材料表面官能基的改變更會影響材質親水性、疏水性的改變，以及表面能的變化。過去，本實驗室曾使用商業化大氣電漿設備進行、親水性、疏水性、表面能實驗，我們亦會將此自製大氣電漿產生設備進行相同實驗，並利用傅氏紅外線光譜儀分析，比較此自製設備與商業化設備兩者的實驗結果及效能。

在質譜儀分析架構中，游離源扮演著讓欲偵測樣本內含成分能帶單電荷的角色，各種不同樣本所需游離源方式皆不同，故新式游離源的開發與應用是質譜儀一個重要的課題。電漿本身即為一團電中性游離化氣體，但傳統真空電漿必需處於  $10^{-2}\sim 10^{-5}$  Torr 的低壓，在需要快速偵測的質譜儀分析中將是一大障礙，而大氣電漿設備的出現正好解決了這一問題。大氣電漿早在 1970 年代就被化學分析界所注意而被當作一種游離源與質譜儀做結合，其中電暈放電、電感耦合放電、微波放電是主要被應用於質譜儀的大氣電漿；本研究第三個目的便是將所開發之新式大氣電漿產生裝置應用於質譜儀的游離源，設計出一簡單且可靠的新分析方法，以期能夠快速的得到樣本分析結果。

## 1.5 研究方法

本研究首先進行各種大氣電漿之文獻回顧，以闡明瞭解從過往至現今主要的各種大氣電漿架構及其技術層面，同時評估比較電弧放電、電暈放電、介電質屏蔽放電、輝光放電、微波電漿與電感耦合電漿這些架構下所開發出之大氣電漿設備。其次，提出自製之大氣電漿設備，詳細介紹其架構與設計概念及電漿起點原理，進一步進行實際高分子基材的表面處理，並利用檢測設備觀察處理前後之親水疏水性，以及傅氏紅外線光譜儀配合，觀察經本自製大氣電漿設備處理後官能基之改變，證實本自製設備能達到與商業化設備相同功效。

在質譜儀應用方面，我們亦與本校化學系合作，將本研究所開發之自製大氣電漿設備與氣相質譜儀(Gas Chromatography Mass Spectrometer, GC/MS)結合，由於質譜儀要取得可靠的分析訊號需要足夠的離子濃度，故利用質譜儀先進行基本的離子濃度偵測，確定此自製大氣電漿產生器具有足夠濃度進行質譜分析，再依序應用於高敏感度之樣本做基礎測試，以證明此新分析方法的確能取得正確的訊號，最後進行藥劑或大分子化合物使欲分析樣本與離子結合進入質譜儀進行偵測，如單方或複方中藥材的質譜分析。

## 1.6 論文架構

本研究論文架構如下所列：第一章，介紹電漿基本性質。傳統真空電漿與大氣電漿之差異。提出實驗動機目的與研究方法。第二章，過去各種大氣電漿之介紹，以及表面改質、質譜分析等應用之文獻回顧。第三章，自製大氣電漿產生器之架構設計與開發詳述。第四章，電漿溫度、表面濕潤性、紅外線光譜儀、質譜分析的實驗原理與設計。第五章，前列各種實驗之結果與討論。第六章，結論。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 各式大氣電漿回顧

#### 2.1.1 電漿炬

電漿炬如圖 2.1 所示分為兩種類型：攜電流式電弧 (current-carrying arc) 與轉移式電弧 (transferred arc)。兩者皆有：1. 電子散射陰極。2. 氣體注入系統。3. 侷限電漿之噴嘴。此類電漿是利用高強度電流進行連續電弧放電，電弧在兩電極間起點，轟擊並離子化中間反應氣體，電漿溫度由外包覆電漿 8000 K 到電漿核心 15000 K 不等，屬熱平衡電漿一類，由於溫度的關係，此種大氣電漿多用於需要高溫的作業中，如焊接、切割等。電漿炬所生之電弧電漿為一極佳導體，電流強度約 50~600 A，工作電壓 10~50 kV，功率 200 kW，電子密度約  $3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ 。

#### 2.1.2 電暈放電電漿

電暈放電也是利用直流電產生電漿的方式之一，是一種非熱平衡電漿，整體裝置包含一陰極電線及一陽極處理平台，使用脈衝直流電做為電源供應器，如圖 2.2 所示。所產生電漿會形成一冠狀光芒，此即電暈 (corona) 放電之名由來。電暈放電是利用脈衝直流電每次脈衝

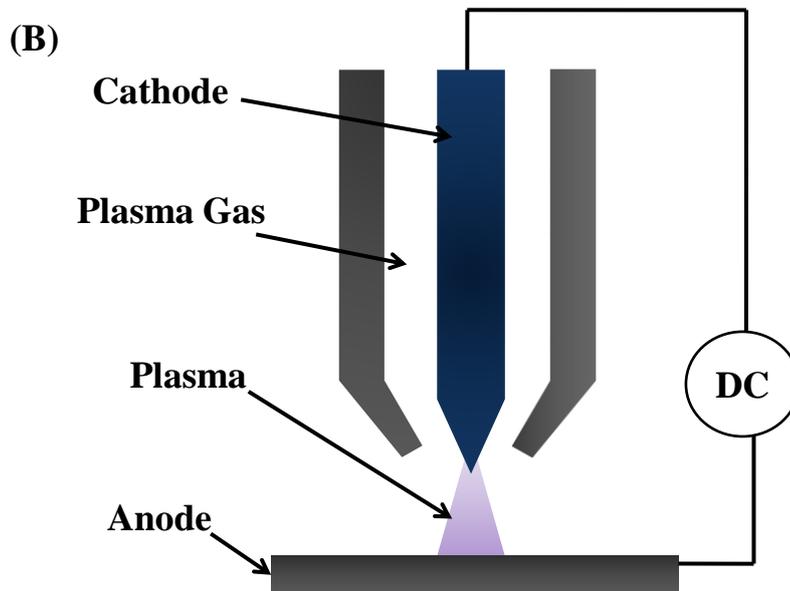
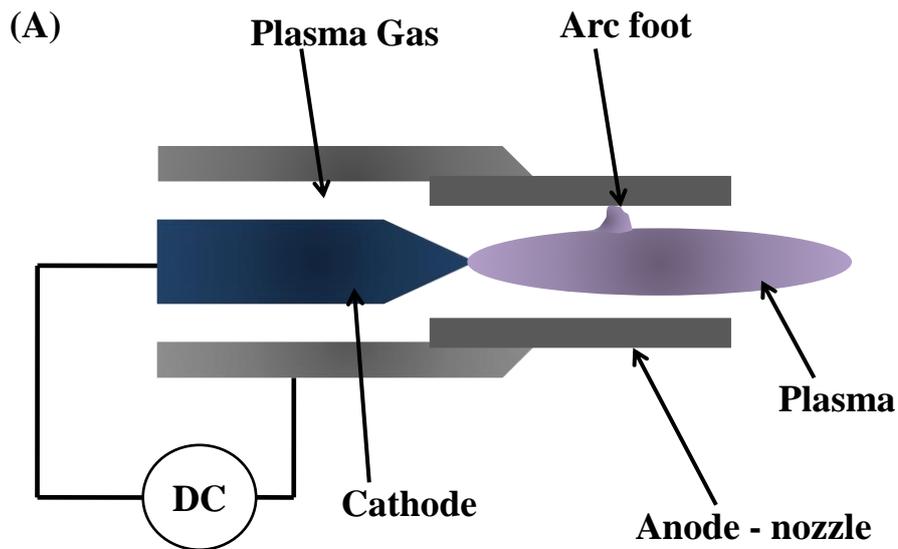


圖 2.1 兩種電漿炬：(A)接地電極即為噴嘴之攜電流式電弧 (B)接地電極為彼方平台之轉移式電弧

持續時間短於產生電弧所需時間，以避免產生電弧成為電弧放電；當每個脈衝結束，放電現象將會在氣體到達高導電性前消滅。此種放電的電流強度非常的弱，約  $10^{-10}$  到  $10^{-5}$  A，電漿溫度約  $100^{\circ}\text{C}$ 。

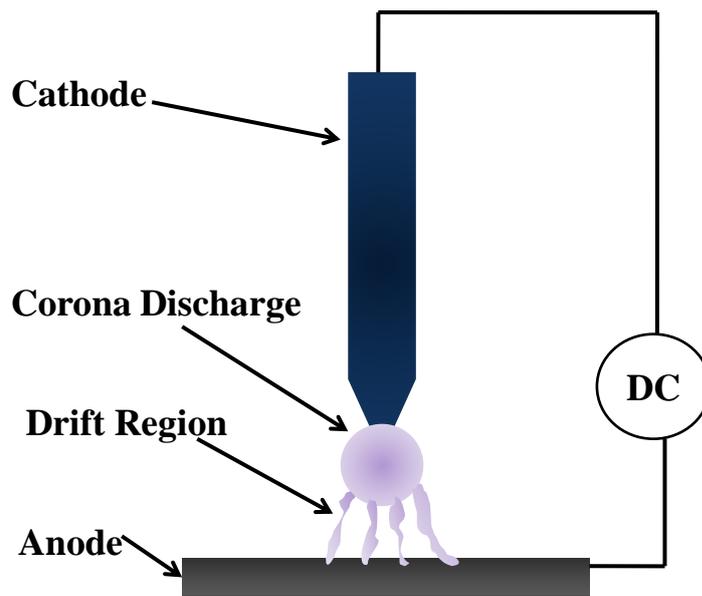


圖 2.2 電暈放電示意圖

這種架構下的電漿處理範圍很小，且必須為很薄的平面才能進行處理，處理點又只有一微小區域，為了增加表面處理面積，陰極端可被替換為一平行陽極之平面電極，以產生微小且短暫並垂直於電極的電弧，稱為流狀電(streamers)。但流狀電有著放電點皆位於相同位置的問題，造成放電不均勻，為避免這個問題，開發了一種利用介電質做為屏蔽的放電方式。

### 2.1.3 介電質屏蔽放電電漿

介電質屏蔽放電包含兩平行金屬電極，其中一電極用一介電質層覆蓋，為確保電漿能正常產生，電極間距保持只有幾公釐寬，如圖 2.3 所示，供應電源為脈衝或正弦波交流電。工作時，表面會產生絲狀放電，此絲狀放電是由許多流狀電所組成，均勻生成於介電質層表

面。介電質層主要用來 1. 限制放電電流並避免電弧放電產生。 2. 讓流狀電能均勻隨機分佈在電極表面。此種設備的工作條件，電位差約 5~25 kV，電漿溫度約 300°C，圖 2.3 為介電質屏蔽放電型大氣電漿工作之實際情形。

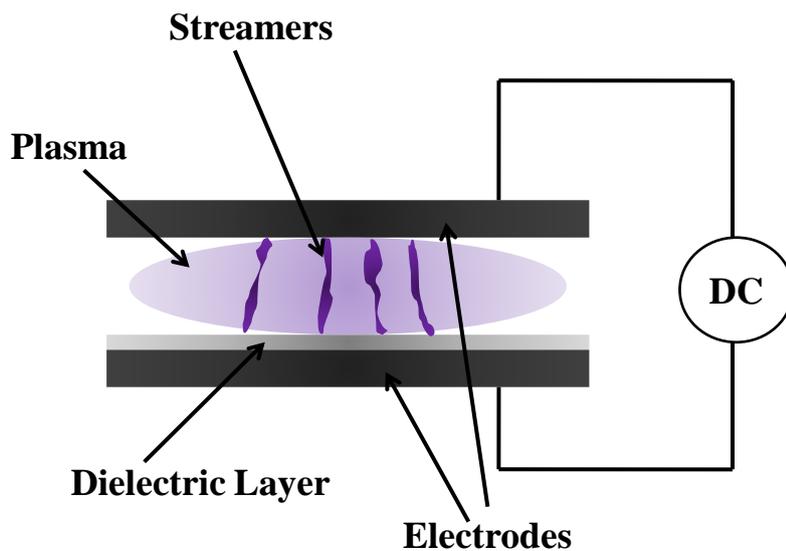


圖 2.3 介電質屏蔽放電示意圖

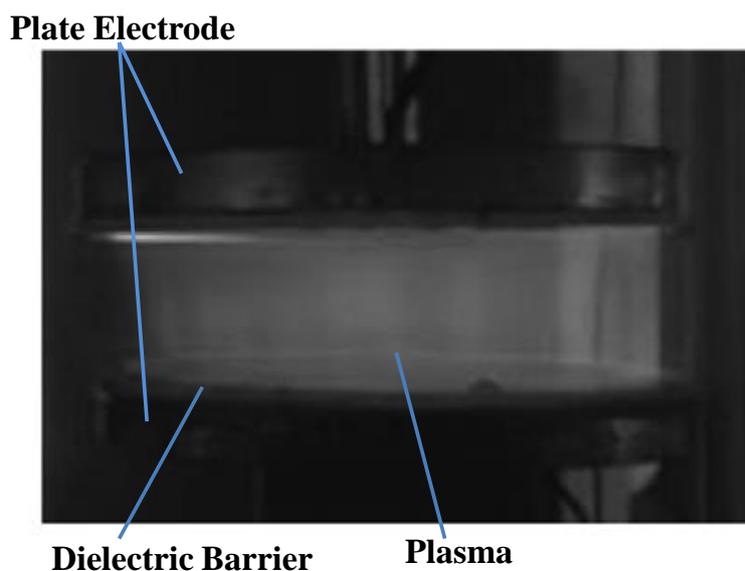


圖 2.4 介電質屏蔽放電型大氣電漿工作影像[2]

### 2.1.4 電感耦合電漿炬

電感耦合電漿屬於一種高功率電漿，是由高頻射頻(Radio frequency, RF)交流電源做為供應，利用電源高頻交流電變換的方式，讓電子來回震盪衝擊中性反應氣體分子。電感耦合電漿炬核心即是以射頻交流電為主，將反應氣體通入一管道，射頻交流電源則接續至外圍感應螺旋線圈，利用射頻交流電本身變換頻率特性，產生一隨時間變動之磁場，由於電磁場的法拉第定律，會形成一環狀電磁場進而拘束並加速電子，增大電子的碰撞能量，進行解離反應氣體以產生高密度電漿。

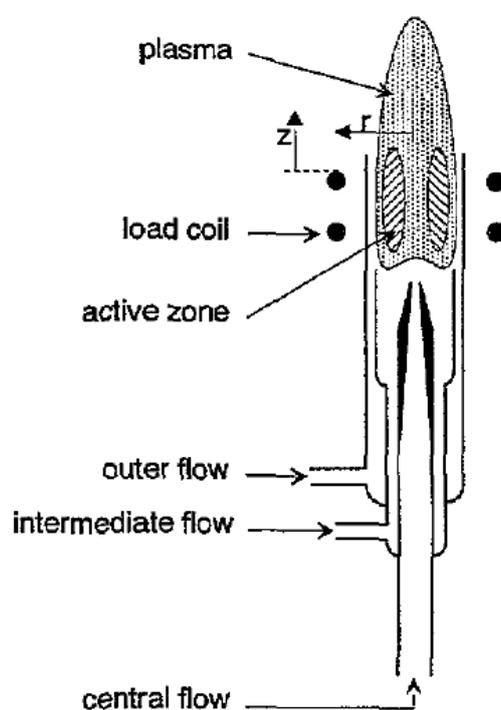


圖 2.5 電感耦合電漿示意圖與[6]

外管為一陶瓷或石英管，將電漿侷限在此管道內，周邊及感應線

圈則以空氣或水加以冷卻，如圖 2.5 所示；電感耦合電漿炬之工作功率介於 20 kW~1000 kW，反應氣體流量為 10~200 SLM，越高的工作功率其電漿炬直徑越小，相對的射頻交流電的頻率就越低。此種大氣電漿設備開發以臻至成熟，被廣泛應用於質譜分析以及有毒廢棄物的處理等。

### 2.1.5 大氣電漿噴嘴

大氣電漿噴嘴(Atmospheric Pressure Plasma Jet, APPJ)是由 Hicks 團隊在洛杉磯加州大學(UCLA)所開發，此種大氣電漿噴嘴為一種小型電漿炬，其設計為兩同心圓電極，中心為圓桿，外部為圓筒，電極間距為 1.6 mm 反應氣體流經兩電極之間，中心電極連接 13.56 MHz 的高頻射頻交流電，外部電極則接地，形成一迴路以產生變換電場使中性氣體分子解離[7]，如圖 2.6 所示。施於中心電極之高頻射頻交流電約 100~150 V，氣體流速約  $12 \text{ ms}^{-1}$ 。此種架構因為低輸入功率的關係，避免了電弧放電所產生的高溫，亦屬於非熱平衡電漿的一種。

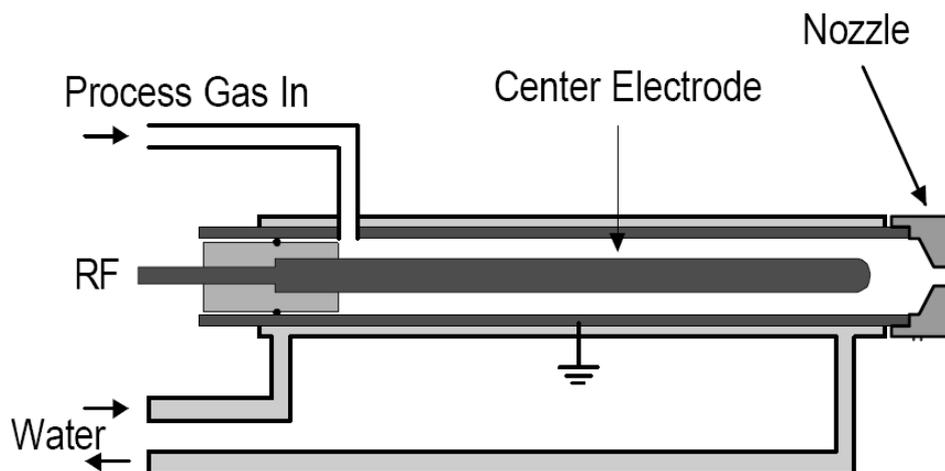


圖 2.6 大氣電漿噴嘴示意圖[7]

### 2.1.6 微波電漿

微波電漿與前述各種架構最大的差異在於並非使用電場來解離中性氣體分子，故不存在「電極」這個前述架構最重要的元件。各種類的微波電漿其相同的設計概念依下所列，如圖 2.7 所示：

- ※一微波提供源。
- ※微波導入系統。
- ※電漿起點系統與氣體注入裝置。

所有微波電漿設備，其產生電漿皆是使用相同的原理：將微波導入系統使微波震盪能量轉移至反應氣體中的電子，受到震盪能量的電子與氣體中質量較重的粒子發生彈性碰撞，由於兩者質量差距極大，電子碰撞後反彈加速，而重質量粒子依舊靜止而只提升些微的熱量；電子在多次的彈性碰撞後，獲得足夠的能量而成為激發態使部分中性

氣體分子解離，進一步促使更多以致反應氣體整體電漿化。

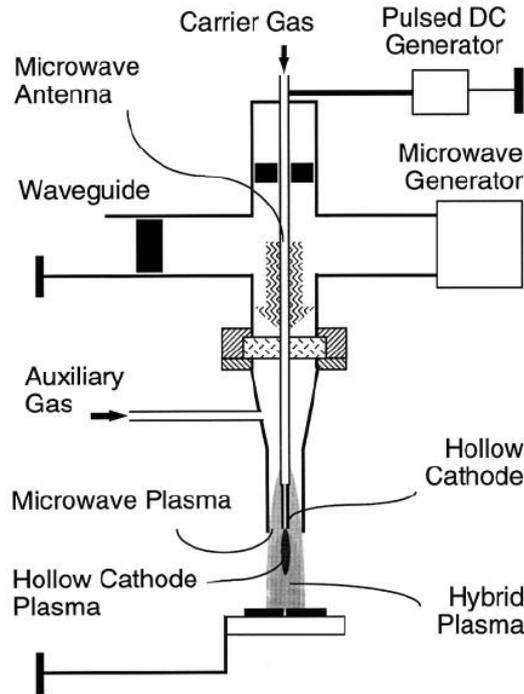


圖 2.7 微波電漿示意圖[8]

## 2.2 大氣電漿應用之文獻回顧

### 2.2.1 表面改質

在 2002 年時即有利用大氣電漿技術活化聚丙烯聚合物表面 (polypropylene, PP)，並利用 X 光光電子光譜儀(XPS)檢測其電漿處理聚丙烯表面之活化現象。利用 X 光光電子顯微鏡檢測觀察發現，其處理過後之聚丙烯表面之  $\text{CH}_3$  官能基有增加之趨勢[9]。亦有學者利用自組之大氣脈衝電漿處理鋁、銅、不鏽鋼等金屬元素及耐龍、鐵氟龍、壓克力等聚合物之表面，經電漿處理後之表面有明顯呈親水現象 [10]。利用氫氣與氧氣混合之大氣電漿處理聚氯乙烯表面，也發現處

理後之聚氯乙烯表面成親水表面[11]。Kim 等人利用氮氣與氧氣混合之大氣電漿處理不銹鋼筋屬表面，發現處理後之不銹鋼表面不僅成親水性表面，其利用 X 光光電子光譜儀(XPS)檢測，表面之含氧量有明顯增加之現象，此現象將易於不銹鋼表面成長氧化型態之薄膜[12]。而亦有利用氮氣與氧氣混合電漿處理聚乙烯對苯二甲酸酯(poly(ethylene) terephthalate, PET)表面，其表面經電漿處理後，液滴接觸角由 70°降至 28°之文獻紀錄[13]。

### 2.2.2 大氣電漿游離源質譜分析

因為電漿即為等離子氣體團，其極佳的游離源性質很適合運用於質譜分析，上述各種電漿產生裝置在 1970 年代就被質譜分析界注意到，進而與質譜儀整合，成為各種新式檢測方法的質譜儀。以常壓電漿作為游離源者被歸類為常壓游離質譜分析法(Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry, API-MS)，如以電暈放電為游離源配合液相層析(Liquid Chromatography, LC)的 LC-CD-MS 架構[14]，來分析氮、氫、異丁烷等物質[15]；另外，與氣相層析(Gas Chromatography, GC)組合的 GC-CD-MS 架構，亦被用來和常壓化學游離(Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)質譜分析法做烯類有機物的分析結果比較[16]。以電暈放電為游離源的這類質譜儀，其使用氣體為氮、氫、或空氣，依裝置架構不同電漿溫度 80~200°C 不等[14-16]。

微波電漿質譜分析法 (Microwave-induced Plasma Mass Spectrometry, MIP-MS) 及感應耦合電漿質譜分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)，這兩類電漿整合質譜儀皆具有速度快、高靈敏度、多元素分析的特性。氣相微波電漿質譜儀 (GC-MIP-MS) 被運用於地球化學，可測得鹵素、磷、硫、砷、硒及過渡元素等[17]，此外也有利用可調整的毛細管作為樣本輸入，以增加氣相微波電漿質譜儀效能的研究[18]；液相微波電漿質譜儀 (LC-MIP-MS) 則有與超音波霧化器組合，進行即時的硒類樣本檢測[19]，以及將糊狀(slurry)生物樣本氣化送入微波電漿質譜儀分析[20]。

感應耦合電漿質譜儀待測樣本以酸性水溶液霧化或固態剝蝕 (ablation)、氣化方式，配合氬氣電漿送入質量分析器，此類質譜儀也具有氣相及液相兩種層析模式，主要運用於微量無機元素分析。如分析地下水中的砷含量[21]，尿液中的鋇、鉍、銻、鎢元素等[22]，各種環境或流體中的微量元素[23-25]。

## 第三章 大氣電漿設備架構之開發

### 3.1 基本設計概念

#### 3.1.1 電極設計

自第一章所述各式大氣電漿設備評估，利用直流或交流電產生電位差以生成電漿的架構，由於只需簡單的兩電極與電源供應器，再搭配氣體輸入裝置即可進行電漿產生試驗，又因本實驗室具備高電壓直流電供應器、脈衝直流電供應器、以及高頻射頻交流電等各種電源供應器，故此類型將是最適合的選擇。

在這類大氣電漿中，最早期的電漿炬與電暈放電都是利用一細長狀電極搭配一平板電極，兩者取一間距，讓反應氣體在此間距中解離放電，而欲處理樣本則放置於平板電極之上，由 Paschen curve 可知，電極間距會影響到公式 1-1 中  $p \cdot d$  值乘積，進而影響到解離氣體所需要的崩潰電壓大小，故這種電極設計會對欲處理樣本有極大限制，樣本本身厚度不能過厚，才能置入間距間進行處理。而其餘大氣電漿設備的設計則是改良了上述電極設計的問題，採用兩電極互相平行並平行於氣體流向的設計，如此一來可以利用反應氣體本身的流速與氣壓，將產生的電漿推擠吹出，而垂直於氣流方向的電極亦可以當作反

應氣體的導流通道。

雖然將兩電極改變方向解決了樣本厚度受限的問題，但 Paschen curve 告訴我們電極間距依舊是個影響重大的參數，受此限制，兩電極間的距離被侷限於一定距離內，也等同規定了電漿噴出口的口徑大小；鑑於此缺點，為突破口徑的限制，我們採用裁切兩圓形不銹鋼金屬網的設計做為電極，如圖 3.1 所示。

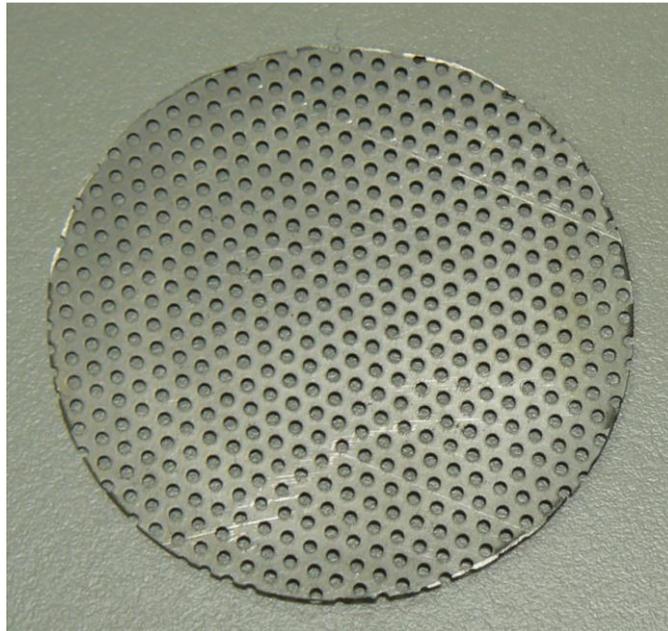


圖 3.1 圓形不銹鋼金屬網

電極方向與大多數設計相反，垂直於氣流方向，電極上的網狀穿孔正可容納反應氣體穿過，而進入兩電極間的放電區塊，待放電產生電漿後，氣體本身的靜壓會將已生成電漿推出放電區塊，如圖 3.2 所示。此種電極設計優點在於，電漿口徑可隨電極大小變化而不受侷限，卻不會改變兩電極間間距，避免 Paschen's Law 的影響。

### 3.1.2 電漿電源

對使用電場進行解離的大氣電漿設備總括來看，電漿炬是使用電弧放電，其電源不但帶有高電壓差，電流強度也極高，所產生的熱平衡電漿，其溫度高達 10000 K，此種電源供應方式在安全及應用上受到極大的限制，並不適合本實驗室使用。而上述提及本實驗設計所採用的兩平板網狀電極，由於電暈放電使用若使用平板電極，會出現放電不均的問題，故電暈放電所使用之脈衝直流電也不適合此設備。

大氣電漿噴嘴(APPJ)是使用高頻射頻交流電做為電源供應器，此種電源利用交流電變換電流方向的原理，輔以高頻率切換，電子受到電場的驅動而移動，卻又因為電場方向的高頻變換，使得電子的碰撞頻率增加取得足夠的動能，而能達成低輸出功率即能生成電漿的目的，低功率意味著此種架構產生的電漿溫度極低，適合本實驗的動機與目的，故本實驗架構設計採用 13.56 MHz 的高頻射頻電源供應器。

### 3.2 設計圖式與解說

電漿噴嘴如圖 3.2 所示，是由後部空腔及前端電漿產生區組成，外殼材質為不銹鋼；後部空腔為氣體緩流區，當反應氣體由後端軟管進入空腔後，因為流場面積增加使得流速驟減，能讓氣體能均勻分佈到達前端再進入電漿產生區。

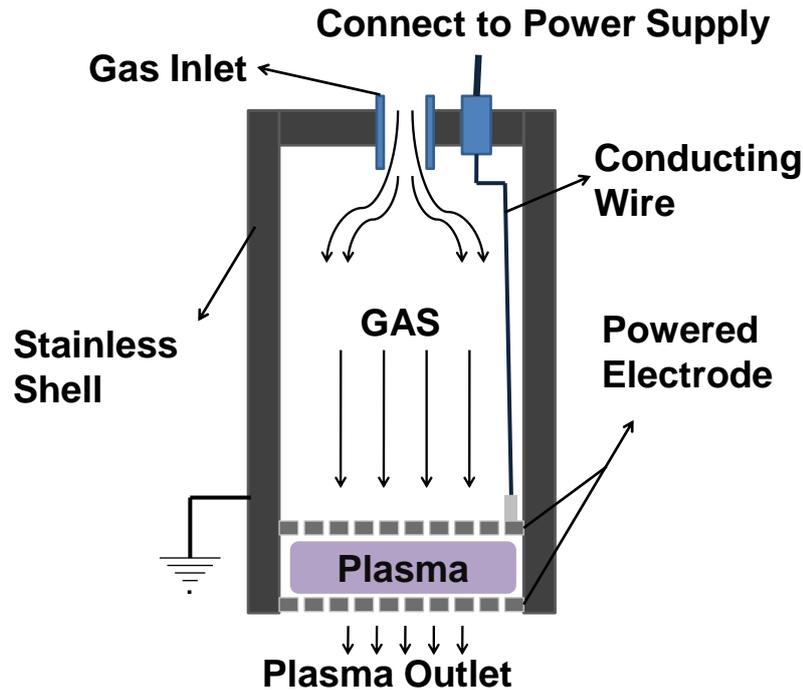


圖 3.2 電漿產生器噴嘴設計圖示

前端電漿產生區是由兩片直徑 44 mm 穿孔不銹鋼網片分別做為內外電極構成，兩電極之間距以一厚度 0.5 mm 鐵氟龍環隔開，環之內外徑大小不會阻礙電漿噴出口，為了易於實驗，各部位獨立分離設計，讓整個噴嘴可以輕易拆解，以便隨實驗要求增加鐵氟龍環數目，改變電極間距，進行不同電極間距下，電漿起點的功率與流量的變化之實驗。反應氣體從網片孔洞進入產生區生成電漿後直接吹出噴嘴，此設計能有效提高電漿利用率；腔體中則有一導線連接內電極及噴嘴後部的電源輸入頭，以導入射頻交流電，且為避免腔體中導線與不銹鋼外殼造成短路，在腔體內設置鐵氟龍層做為絕緣內襯，外電極則直接接觸外殼，由於外殼為導體不銹鋼，不銹鋼外殼則接觸電源供應座

外部金屬環而接地，構成一完整電路。本實驗室在相同的設計概念下分別製作了 54 mm 及 24 mm 兩種不同口徑的電漿噴嘴，證明此種設計在改變口徑大小及處理面積上確實有其優勢。

### 3.3 基本操作條件

電漿產生區塊中兩電極間距固定為 0.5 mm，將氬氣通入噴嘴，當氣體通過兩電極間區域時，由於高頻射頻電源供應器的作用，即可使氬氣氣體分子崩潰成為電漿。實驗參數上，直徑 24 mm 噴嘴以 5 SLM 氣體流量，5 W 輸出功率；直徑 54 mm 則以 6 SLM、15 W 輸出功率下即可均勻產生電漿，實際影像如圖 3.3。

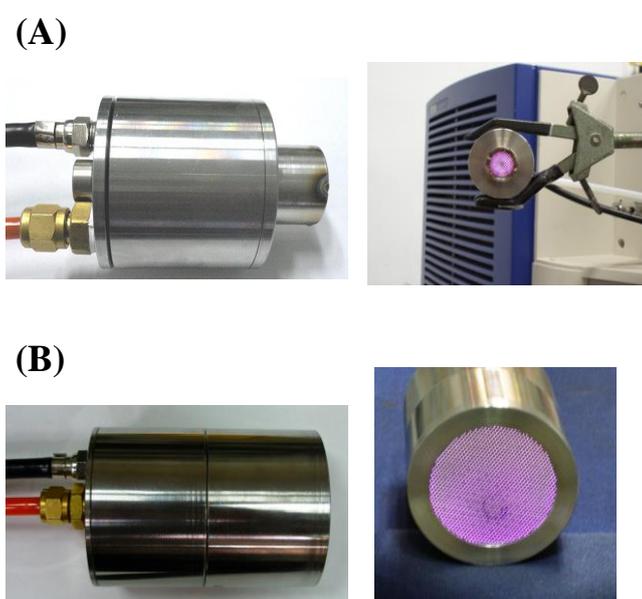


圖 3.3 電漿產生影像 (A)直徑 24 mm 產生器(B)直徑 54 mm 產生器

### 3.4 電漿產生器電性測試

此節我們針對此新式產生器起點功率、均勻產生電漿功率與氣體

流量、電極間距之間關係做測試，並量測固定間距與氣體流量，不同功率作用下的電場強度。圖 3.4 即為直徑 54 mm 大口徑產生器在三種不同間距、不同氣體流量下，均勻產生電漿所需之功率。要氦氣均勻充滿大口徑產生器至少要在 6 SLM 的流量，故以 6 SLM 為起始數據。

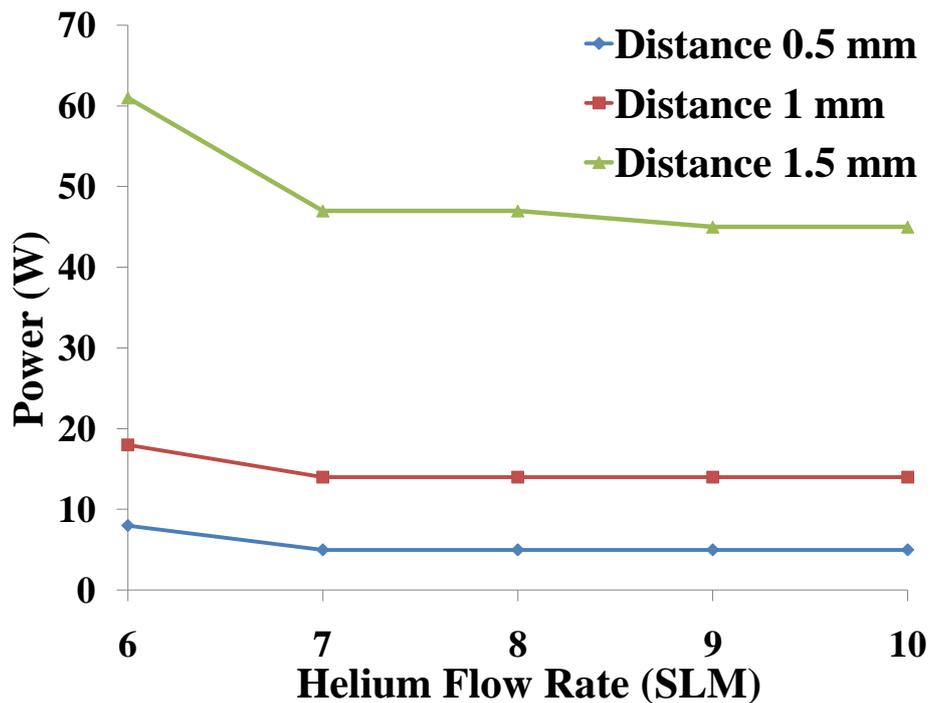


圖 3.4 均勻產生電漿功率與氣體流量、電極間距之間關係

由曲線可以明顯的看出在氣體流量達到 7 SLM 時，就算再增加氣體流量也無法降低均勻產生電漿所需之功率，顯示以現有三種間距下進行實驗，7 SLM 的氦氣是最穩定的流量，而這三種間距皆至少要 5 W 才能起點電漿。電壓、電場強度測量方法如圖 3.5 所示，我們使用 T 型接頭並聯一電路，並使用 100 倍衰減探棒連接至示波器，以避免電壓過高而破壞示波器，再將電壓換算為電場強度。

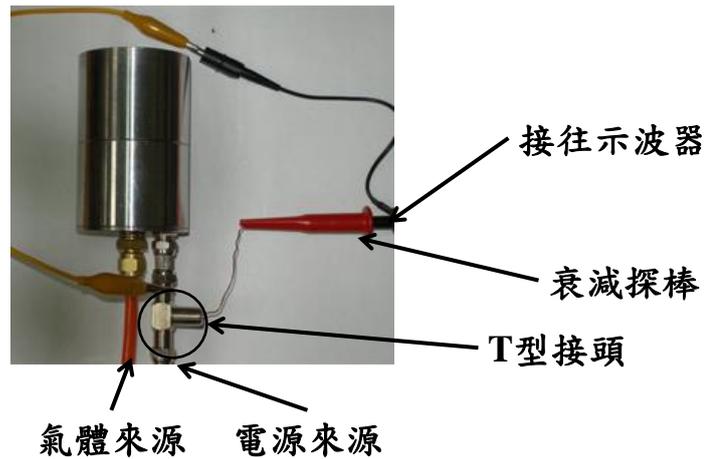


圖 3.5 電壓量測架設

圖 3.6 即為示波器測量所得之電壓與波形，量測條件功率為 10 W、氬氣流量 7 SLM、電極間距 0.5 cm。由此圖形所測得峰對峰電壓值為 312 V，與 Moravej 等人開發的 RF 大氣電漿產生器所進行的電壓基本測試結果相符[4]。

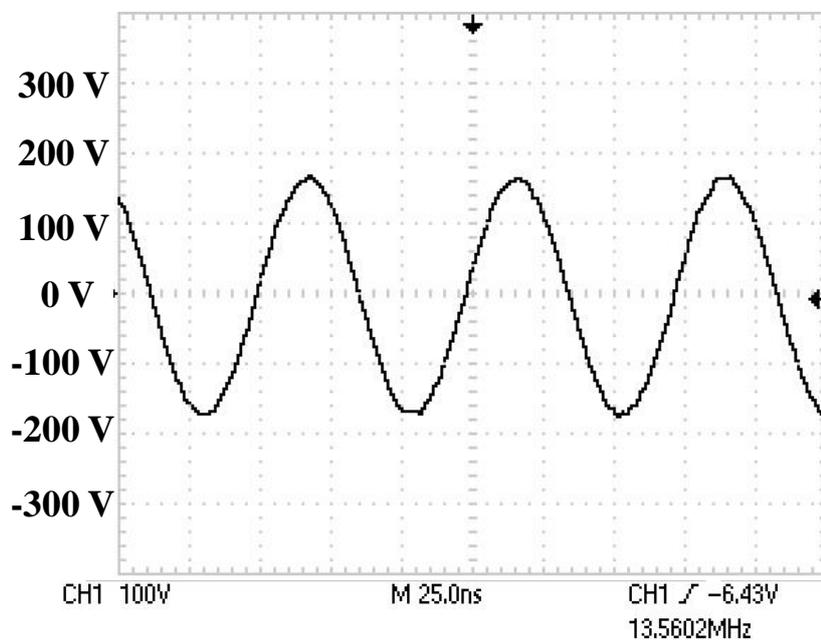


圖 3.6 電漿產生器並聯量測所得之波形圖

圖 3.7 則為相同條件下，由 5 W~40 W，每 5 W 為一階段並將測量所得電壓值，除以兩電極間距 0.5 mm 後換算成電場強度所得之曲線圖，曲線明顯的可以看出呈一線性穩定的上升。

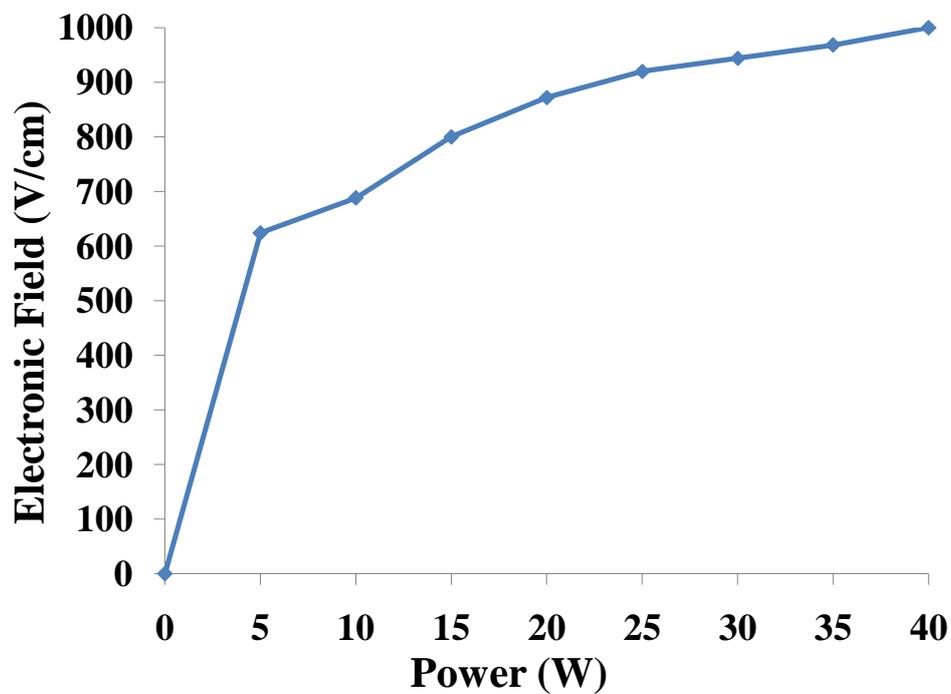


圖 3.7 電場強度曲線圖

## 第四章 表面改質與質譜分析原理與設計

### 4.1 表面改質原理

電漿本身是種高活性離子氣體，其中含有許多介穩態元素，過去研究中皆以氧氣為主要反應氣體產生氧電漿。氧的穩定狀態為雙原子分子(O<sub>2</sub>)，當解離為氧電漿後，離子氣體中包含氧原子(O)、氧離子(O<sup>-</sup>)及介穩態的氧，如 O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σg<sup>+</sup>)、O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)、O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)、O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σg<sup>-</sup>)等[26]，介穩態之氧原子或離子因為其化學性質不穩定，具有高化學活性，當這些離子與其他物質碰撞後，會進行快速的表面化學反應，故我們利用此特性，以氧電漿改變材料表面官能基進行表面改質。在生物晶片製程中，常用晶片基材裡之聚二甲基矽氧烷(Poly(dimethyl siloxane), PDMS)，若是利用氧氣電漿進行表面處理，此時由電漿所誘導產生之高活性氧離子會與聚二甲基矽氧烷分子結構之表面官能基進行反應，使聚二甲基矽氧烷表面形成許多的富氧自由官能基，如-OH 基等[27]，如圖 3.1 所示。此富氧自由官能基會將聚碳酸酯表面形成親水性質，而達到表面改質之效果。

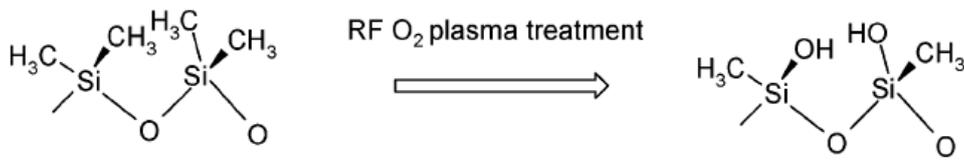


圖 4.1 聚二甲基矽氧烷經氧電漿處理後官能基改變圖[27]

## 4.2 濕潤性及表面能分析原理

根據過去文獻記載中[10]，利用電漿表面改質技術處理高分子聚合物其表面會產生親水之現象，為了驗證大氣電漿表面改質技術確有其效果，選擇了三種高分子聚合物，分別為聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚碳酸酯 (Poly(carbonate), PC) 及聚二甲基矽氧烷，首先採用表面濕潤儀進行表面改質之實驗與分析，分析項目分別為表面潤濕性、表面能之改變。表面能與吸附 (adsorption)、濕潤性 (wetting)、黏滯性 (adhesion) 等各種特性有極密切的關係，以固體材料中分子的低流動性並無法直接量測出表面能，故以材料表面之濕潤性，即各種液體滴在材料表面的接觸角差異，間接求得表面能。由於影響表面能的因素很多，於是學者們將其簡化，被當作分散力 (dispersive)、偶極力-偶極力 (dipole-dipole)、偶極-誘發偶極力 (dipole-induced dipole)、氫鍵力 (hydrogen bonding)、靜電力、 $\pi$ 鍵力的交互作用結果。

### 4.2.1 濕潤性及表面能分析實驗設計

接觸角量測儀(contact angle measurement)主要用來量測樣品表面固體與液體間兩界面的接觸角，接觸角量測的主要目的為觀察物質表面的表面能。接觸角產生的主要原理為兩物質的極性是否為相似或是相異，若是兩物質的極性相似，所量測出來的接觸角較小，反之相異則較大。測接觸角的儀器儀器大致可分為幾個部分，分別為影像擷取部份 CCD(1/3", Panasonic)及影像擷取卡(UPG301B Plus, Upmost)、光源，樣品承座部份有可調適精密移動式平台及液滴進樣部分的針頭(1 mL, Terumo)及液滴進樣機構等，須注意待測樣品、光源及 CCD 三者須在同一直線上，高度誤差必須小於 5°範圍內，兩兩物體(CCD 與樣品座、樣品座與光源)的最佳量測間距為 5 cm 左右，整體如圖 4.2 所示。

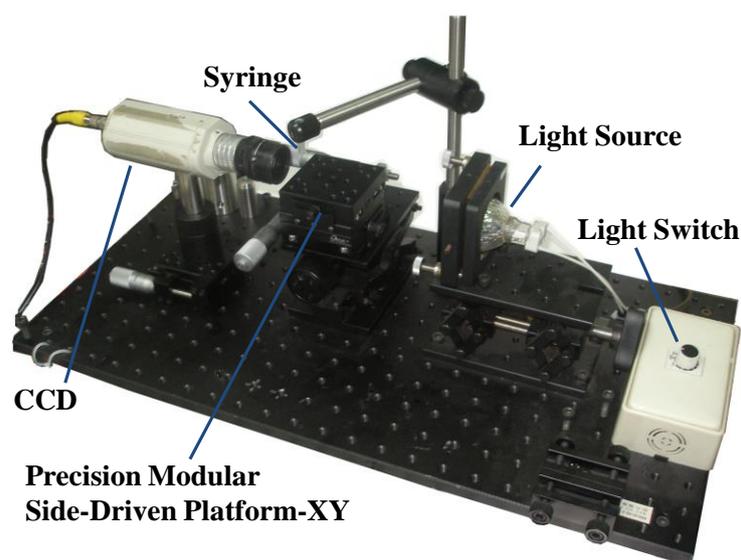


圖 4.2 表面接觸角量測儀

將三種高分子聚合物製作成  $3 \times 8 \text{ cm}^2$  的長條片，再浸泡於稀釋過

的介面活性劑以超音波洗潔機振動清洗表面，以去除可能沾黏的油脂與髒污，避免影響表面濕潤性接觸角之結果。使用液滴裝置滴落去離子水與甘油(丙三醇, Glycerol)兩種實驗液體，液滴影像擷取後再以程式求出接觸角，並以 Busscher 的公式測得表面能，實驗條件如表 4.1 所示。

表 4.1 接觸角實驗之大氣電漿操作條件

功率	20 W (1.592 x 10 <sup>-2</sup> W/m <sup>2</sup> )
氮氣流量	7 SLM (1.167 x 10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> /s)
氧氣流量	150 sccm (2.5 x 10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup> /s)
氮氧比	46.7 : 1
電極間距	0.5 mm
處理時間	2 min
處理距離	1 mm

### 4.3 電子儀器分析

#### 4.3.1 傅氏紅外線光譜儀原理

傅氏紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared spectrometer, FTIR)之檢測原理：輻射電磁波涵蓋的範圍非常的廣，光子所具有的能量也不同，對於不同能量光子在與物質反應時則會有不同的躍遷情形。所謂紅外光，一般定義是指波長在可見光(0.78 μm)微波(1000 μm)的電磁波。從微觀的角度來看，分子是隨時保持著振動或轉動，若吸收適當頻率的紅外光，會使躍升為激發態的分子，所以我們可以透過紅外光譜來瞭解分子的結構，作為鑑定分子結構的工具。紅外光檢測對於

樣品來說，是屬於一種非破壞性的分析，樣品在進行紅外光譜量測之後，並不會造成原本結構的破壞或改變。當高分子聚合物經紅外線照射時，若分子間震動能與入射之紅外線能量匹配時，將會吸收入射之紅外光，而由於每種分子間之鍵結不同，利用紅外線光譜儀檢測經大氣電漿處理聚合物之表面，即可判斷是否有新的官能基出現。傅氏紅外線光譜儀細分為三種：

※漫反射(Diffuse Reflection)：

當一束光打到表面不平整的樣本時，部份的光入射到樣品中，會因折射現象而偏折、或在樣品內產生多次反射，產生各種角度的散射光，收集偵測各角度的光來獲得樣品的光譜。

※全反射(Attenuate Total Reflection – ATR)

在測量吸收性強的材料光譜時，ATR 光譜是一個選擇方式。這個現象首先在 1959 年的紅外光譜學研究中提到，當紅外光進入一高折射率材料的稜柱時，在內部產生多次反射，利用每次的反射時在稜柱的表面產生微小的滲透波(evanescent wave)進入樣品，如果滲透波(evanescent wave)輻射被樣品吸收，則在吸收譜帶的波長處調減。

※鏡面反射(Specular Reflectance)

一束光打到表面平整光滑的樣品形成鏡面反射，遵守反射定律，入射光的角度選擇可由  $15^\circ$  至掠角  $75^\circ$ 。反射附件校準完畢後的最

低要求標準是以  $35^\circ$  的角度入射時，在  $1000\text{ cm}^{-1}$  的位置至少可讓 50% 的光通過，確保高通光量以降低實驗中的雜訊。

#### 4.3.2 傅氏紅外線光譜偵測實驗設計

從 Hui 等人的研究可知[28]，氬氧混合電漿處理前後的聚二甲基矽氧烷，可以發現(-OH)官能基的出現，我們將聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚二甲基矽氧烷進行相同的實驗。其中以 10:1 的比例調配聚二甲基矽氧烷基底劑與凝固劑，再將調配後之聚二甲基矽氧烷，利用旋轉塗佈機塗佈於裁切成  $3\times 8\text{ cm}^2$  並以介面活性劑清洗過的聚甲基丙烯酸甲酯片上，將試片放置於加熱盤上加熱至  $110^\circ\text{C}$  後維持 10 min 使其凝固，再進行氬氧電漿表面的改質處理，操作條件如表 4.1。而氬氧電漿所進行的表面改質，僅是分子等級的官能基改變，與整體聚二甲基矽氧烷的塗佈厚度相比，變化的程度極微觀，若使用漫反射或鏡面反射之紅外線光譜儀，難以偵測得到如此細微的變化，故在此實驗中，我們選擇了全反射傅氏紅外線光譜儀進行分析，全反射式光譜儀在設計及偵測方式上的差異，能收集到所有紅外線變化訊號，適用於微小變化的此實驗。

#### 4.3.3 X 光光電子光譜儀

表面分析科學亦使用 X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)中的化學分析電子能譜儀(Electron Spectroscopy for

Chemical Analysis, ESCA)檢測物體表面元素種類。由於電子間皆有束縛能，利用穿透力強的 X 光打入電子軌域，脫離束縛能的電子將被擊出，稱為光電子，而每種元素之電子束縛能大小皆不相同，由此特性來辨別元素種類與濃度。進行與上述 ATR-FTIR 相同的 PDMS 塗佈製程，氬氣電漿處理後針對 C、O、Si 三種元素做分析掃描。

#### **4.4 與質譜儀結合應用之實驗原理**

##### **4.4.1 質譜儀原理**

質譜儀分為前端游離源及後端分析儀；後端分析儀是利用電磁偏轉效應來分離樣本，如圖 4.3 所示。當一離子進入質譜儀時，會經過磁場區而因電磁效應產生偏轉，而偏轉之電磁力僅取決帶電量與磁場強度，故離子本身重量會影響到飛行方向偏轉的程度，較重的離子偏轉角度較少，反之較輕離子偏轉角度則較大；質譜儀即是使用此原理，先讓欲偵測樣本游離化並攜帶電荷，當樣本中各種成分攜帶電荷進入質譜儀後，由於各種成分其分子量均不同，因飛行偏轉角度的差異造成各種成分抵達感測器的位置不同，後方的感測器便憑藉這些差異而偵測出樣本中各種成分其各自含有的分子量。

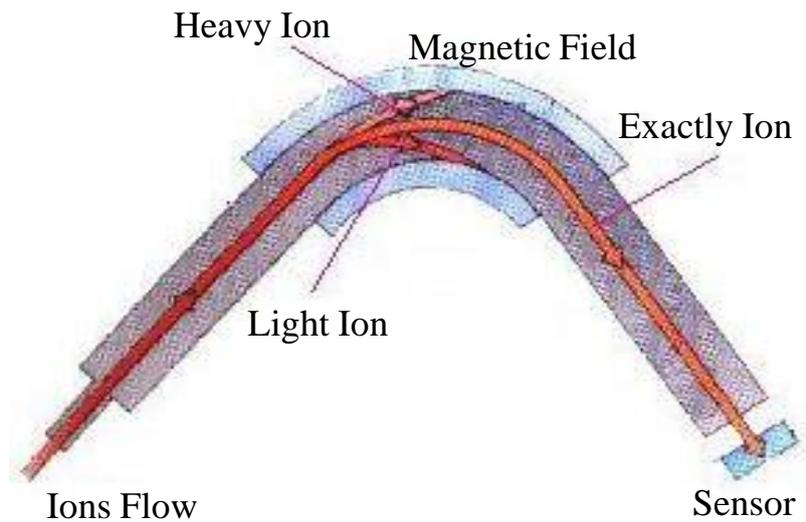


圖 4.3 質譜儀原理示意圖

前端游離源主要目的便是使欲偵測樣本游離並帶電，游離方式主要分為兩種方式：1. 釋放電荷：使待測樣本內含成分游離出電子，成為帶正電離子。2. 附加電荷：製造帶正電荷離子，並將其附加在待測樣本內含成分上。以下大略介紹幾種游離源。

※ 電子游離法(Electron Ionization)：

此法適用於氣體樣本，利用兩端導線放電轟擊待測氣體樣本 M。導線放電的電子在撞擊氣體樣本時，當撞擊能量到一定程度，即能使樣本放出電子而成為帶單一正電荷，再進入質譜儀[29]。

※ 化學游離法(Chemical Ionization)：

化學游離法一樣適用於氣體樣本，如下例；首先利用電子游離法將中介質  $\text{CH}_4$  轟擊成  $\text{CH}_4^+$ ，再進行化合反應產生附加中介質  $\text{CH}_5^+$ ，與樣本 M 化合轉移  $\text{H}^+$  使樣本帶電[29]。

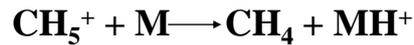
(A) 電子游離化法產生正電荷媒介:



(B) 再反應以形成附加電荷媒介:



(C) 轉移質子電荷至待測樣本:



※ 基質雷射輔助吸附游離法 (Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization, MALDI) :

如圖 4.4 所示，MALDI 主要用於大分子樣本，需與基質混合附著後才能進行偵測，再用脈衝雷射轟擊基質，利用基質吸收雷射波長能量，使帶有樣本的基質脫附並游離化進入質譜儀[29]。

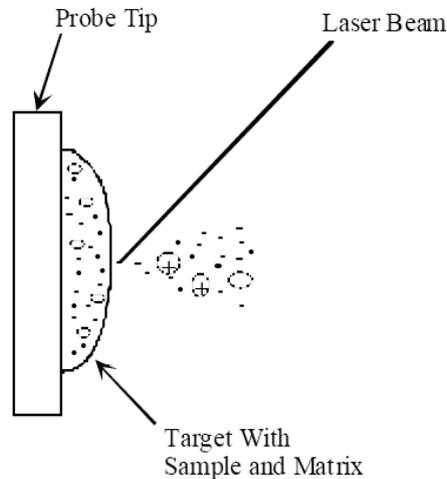


圖 4.4 基質雷射輔助吸附游離法示意圖[29]

※ 電噴灑游離法 (Electrospray ionization, ESI) :

電噴灑是將樣本溶液輸入之毛細管後，將高電壓之正極連結毛細管開口，負極則連結質譜儀進入口，如圖 4.5 所示。開啟高電壓供應

器使毛細管與質譜儀入口間形成一電場，由於正負相吸相斥效應，樣本溶液中正電荷會被排擠而形成一尖端，尖端正電荷相斥力最後會大於溶液表面張力而將帶正電之樣本溶液噴灑而出。在飛向質譜儀入口過程中，每個正電液包又會因相斥而繼續分裂，最後成為帶單電荷之樣本溶液進入質譜儀。

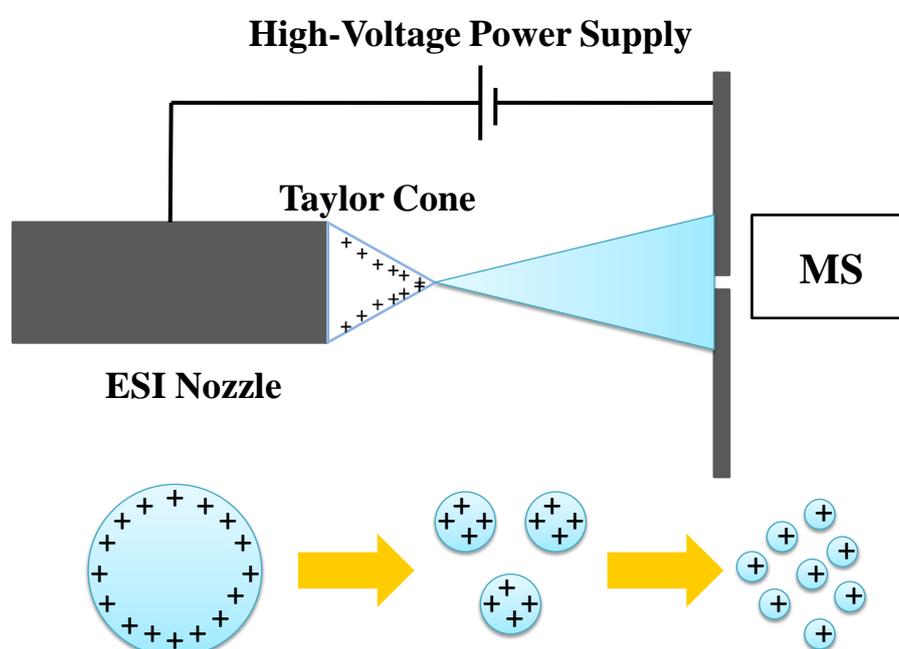


圖 4.5 電噴灑游離法示意圖

#### 4.4.2 DART 架構

根據上述質譜儀原理，讓待測樣本能攜帶正電荷是很重要的一個部分，各種不同樣本所需游離源方式皆不同，故新式游離源的開發與應用會是質譜儀一個重要的課題。電漿本身即為一團電中性游離化氣體，但傳統真空電漿由於需要極低壓的條件，並不適合需要快速偵測

的質譜儀分析，故前述所提到之各種能在常壓下操作的各種大氣電漿產生架構，早在1970年代便被質譜界注意到，進而與質譜儀整合，成為各種新式檢測方法的質譜儀。其中，Cody等人在2005年所做之實驗，他們使用一直流高壓放電裝置，以氬氣為反應氣體產生氬氣電漿，做為游離源通入待測樣本，如圖4.6所示。產生的離子進行帶單一正電荷的質子轉移至待測樣本上，而進入質譜儀進行分析，他們將此法稱之為DART(Direct Analysis in Real Time)[30]。

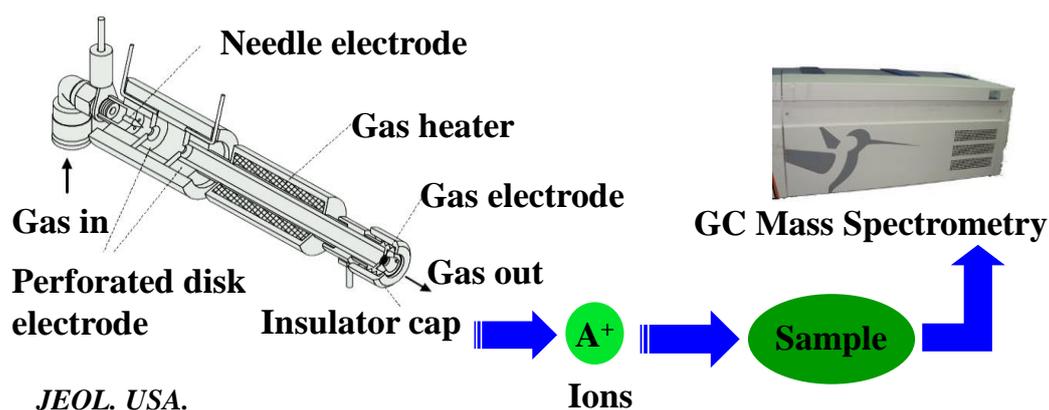


圖 4.6 DART 實驗架構進行示意圖[30]

商業化 DART 裝置如圖 4.7 所示。游離源出口與質譜儀入口的距離約為 5~25 mm，將分析物放在兩者之間，利用游離源所產生的電漿氣流與分析物表面或所含揮發性成分作用，形成分析物離子，最後再以時間飛行質譜儀(TOF/MS)取得離子訊號。

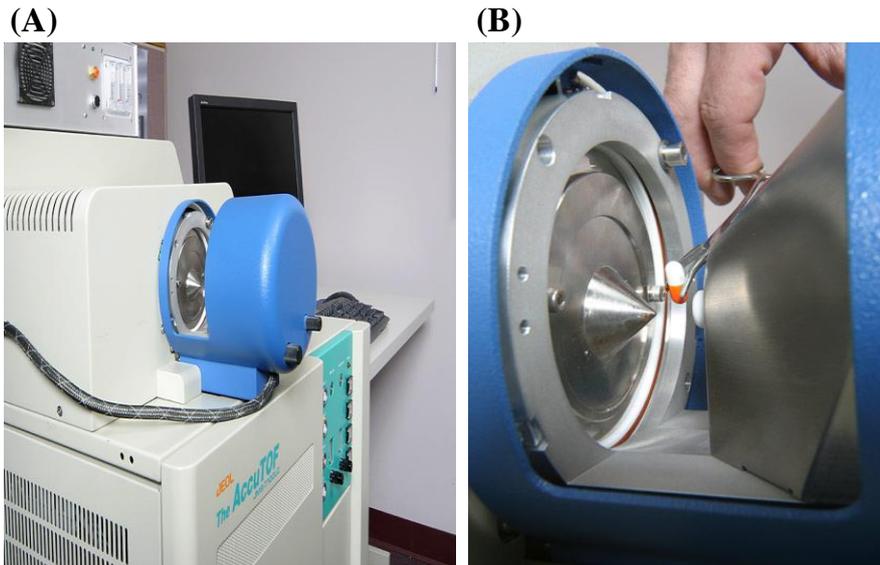
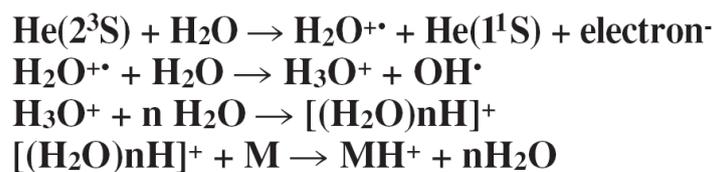


圖 4.7 (A)商業化 DART (B)進行分析之影像[31]

#### 4.4.3 DART 游離機制

正離子形成機制：

利用高壓放電方式對氦氣進行放電而產生電漿，在電漿中形成的介穩態氦氣分子和大氣中的水分子進行碰撞，而產生水的自由基陽離子( $\text{H}_2\text{O}^+$ )，此離子會再和另一水分子反應而產生水合離子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )，水合離子再與多個水分子連鎖合成水簇離子 $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}]^+$ 。當氣相分析物存在的時候，則會與水合離子進行離子-分子反應(Ion-Molecular Reaction)轉移正離子於分析物以產生帶正電的分析物，整個反應步驟如下所列[30]。



負離子形成機制：

負離子形成機制是利用介穩態之物種撞擊中性分子，介穩態的氣體分子(M\*)和介面(surface)的碰撞產生高能電子，電子再和大氣中氣體分子碰撞，而形成低能量的電子，低能量電子則被大氣中的氧氣分子捕捉而形成氧負離子。揮發性氣體與氧負離子進行離子-分子反應以產生分析物負離子，反應如下所列[30]。



本實驗與本校化學系謝建台老師實驗室合作，參考 DART 分析法，將大氣電漿產生器做為一游離源與質譜儀結合，進而開發新式 RF-DART 質譜儀偵測方法。

#### 4.5 RF-DART 實驗架設

在此 RF-DART 架構中，分析端所使用的是三段式四極柱氣相質譜分析儀(Quattro Ultima, Micromass, Manchester, U. K.)，如圖 4.8。由於此氣相質譜分析儀的開口位在一直徑 14 mm 的金屬圓錐的頂端，我們製作了一長 57 mm 的玻璃空腔，玻璃空腔一端開口內徑與大氣電漿產生器相同，用於套住產生器開口，另一端則碗狀收縮於一 14 mm 內徑開口，以便套住質譜接收器且固定電漿產生器與質譜儀的距離。此外，為配合不同型態的樣本，亦製作了各式特徵之玻璃空腔。



圖 4.8 三段式四極柱氣相質譜分析儀

#### 4.5.1 氣體樣本偵測架設與進行

圖 4.9 是以 RF-DART 來偵測氣體樣本的架設示意圖，包含大氣電漿游離源、側向小開口玻璃空腔、三段式四極柱氣相質譜分析儀、玻璃吹氣管。分析氣體樣本時，先將吹氣管透過直徑玻璃空腔上方 0.5 cm 的孔洞插入玻璃空腔內，再將樣本如大蒜、口香糖等，先經過嘴巴咀嚼，香煙點燃後呼吸至肺部，以嘴巴含著吹氣管入口，並將體內的氣體呼出，游離源所產生的電漿會與呼出的氣體作用，而形成帶電荷分析物離子，最後進入三段式四極柱質譜儀而得到分析物離子訊號。圖 4.10 為實際影像。

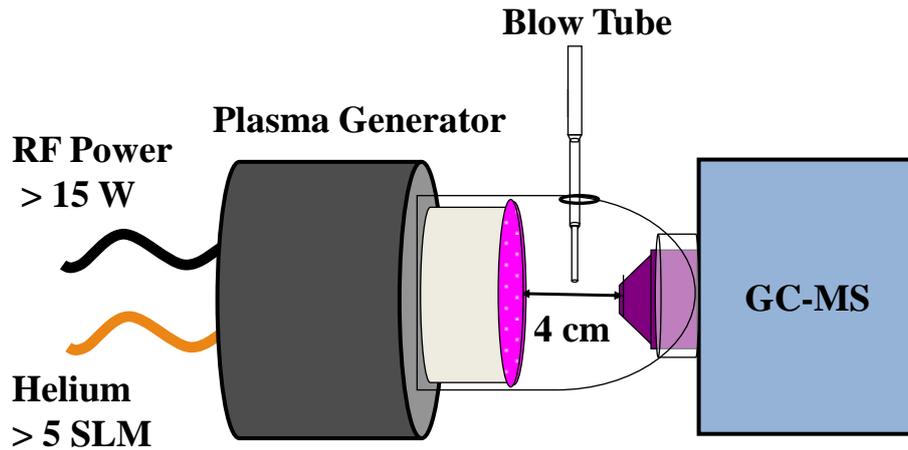


圖 4.9 氣體樣本偵測架構示意圖

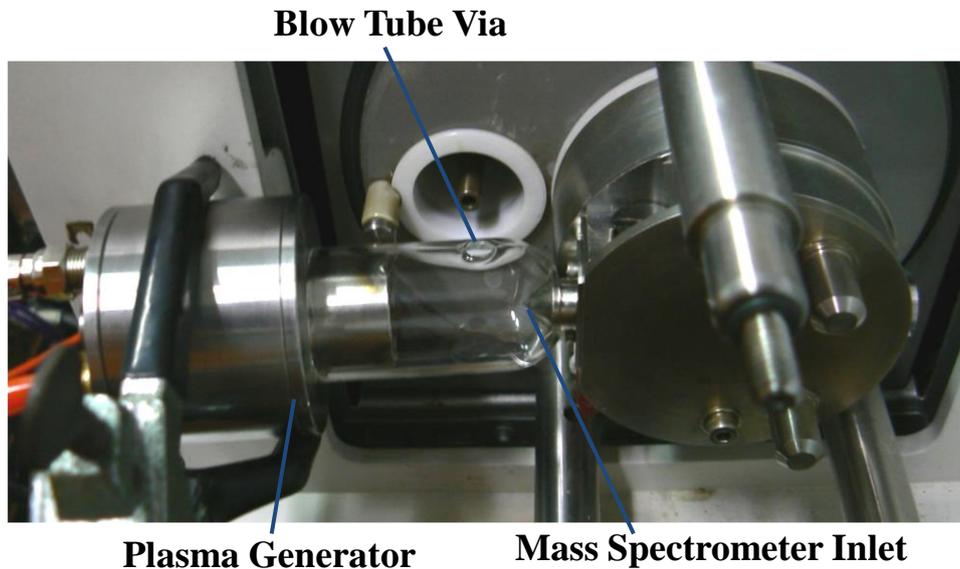


圖 4.10 氣體樣本偵測架構影像

#### 4.5.2 揮發性固體樣本偵測架設與進行

圖 4.11 是以 RF-DART 來偵測揮發性固體樣本的架設示意圖，與氣體樣本架設的差異性有二，首先，由於是放置固體樣本，故玻璃空腔側邊並無開口，以減少離子的散失。其次，玻璃空腔下方可視情形設置一加熱片，因某些固體樣本在不同的溫度下可能會揮發出不同成

分，故加熱片主要目的在於增加空腔內溫度，也可藉此比較不同溫度下質譜儀所偵測到的成分差異性。樣本方面，口香糖、大蒜、中藥材本身具有高揮發性，在空氣中即可聞到其香味，適合氣相質譜儀之分析，故選擇此三者做為固體樣本。

傳統對於中藥材的分析，是以不同組成的溶劑萃取分析物內部所含的化學成分，濃縮後再以氣相或液相分析質譜儀來鑑定內部化學組成，前處理過程繁瑣且費時，而本實驗利用 RF-DART 鑑定中藥材的化學組成，並不需要將藥材做任何的前處理。偵測單方藥材時，取基準量 0.5 g，若是複方藥材，也就是混合二種或二種以上的中藥材，因為各種不同的藥材揮發度上的差異，導致高揮發度的藥材會抑制低揮發度藥材的訊號，故藥材的用量會有所調整，並非以等量進行偵測。

單方藥材：當歸、川芎、桃仁、乾薑。

複方藥材組合：

- (a) 0.5 g 乾薑和 0.5 g 桃仁混合。
- (b) 0.2 g 乾薑、0.5 g 桃仁和 0.1 g 當歸混合。

無論是單方還是複方藥材，只需直接將藥材樣本置於玻璃空腔中，並啟動電漿與質譜儀即可進行偵測，固體樣本放置如圖 4.12。

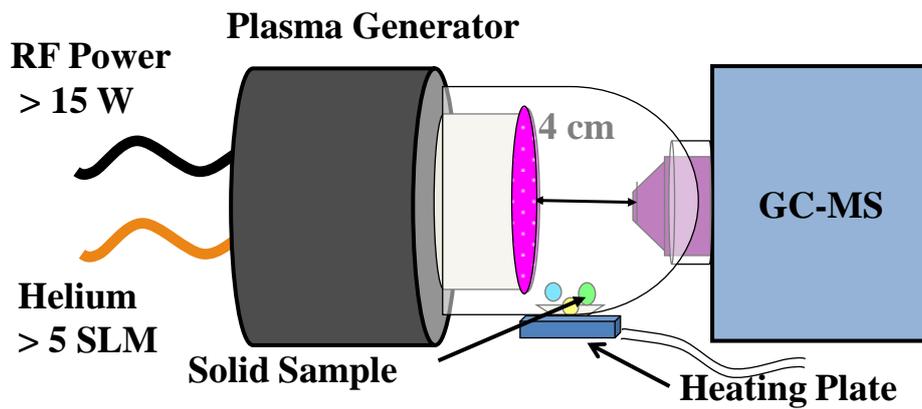


圖 4.11 偵測固體揮發樣本架構示意圖

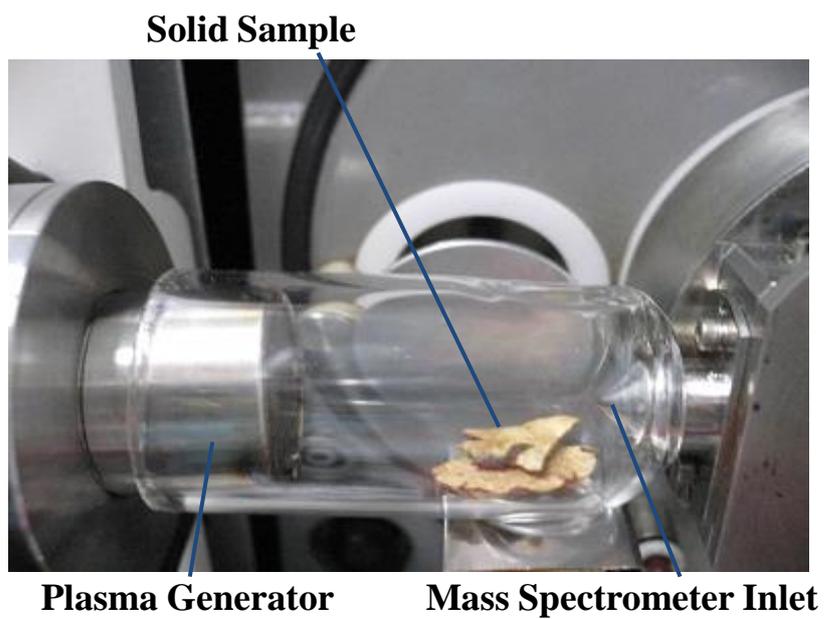


圖 4.12 固體揮發樣本實驗影像

## 第五章 結果與討論

### 5.1 不同口徑之電漿產生器溫度測試

本研究主要的動機與目的之一即為開發一低溫大氣電漿設備，故我們利用電子熱溫計(thermometer)對上述本實驗室自製大氣電漿設備進行溫度測量。首先我們對兩種口徑的自製大氣電漿產生器，在相同條件下做溫度上升測試，測試條件如表 5.1 所示。

表 5.1 溫度測試條件之自製大氣電漿操作條件

功率	15 W ( $1.194 \times 10^{-2}$ W/m <sup>2</sup> )
氮氣流量	6 SLM ( $10^{-7}$ m <sup>3</sup> /s)
電極距離	0.5 mm
測量距離	0.15 mm
測試時間	25 min (1500 sec)

實驗曲線圖如圖 5.1 所示。由曲線可以得知，直徑 24 mm 的產生器約在 17 分鐘時到達 70°C，而直徑 54 mm 的產生器則在 5 分鐘時達到 70°C，兩者皆在 70°C 便處於溫度平衡狀態，證明在此功率及流量作用下，此種設計架構下的大氣電漿產生器終點溫度約為 70 °C，唯一差別在於兩者溫度上升速度的快慢。

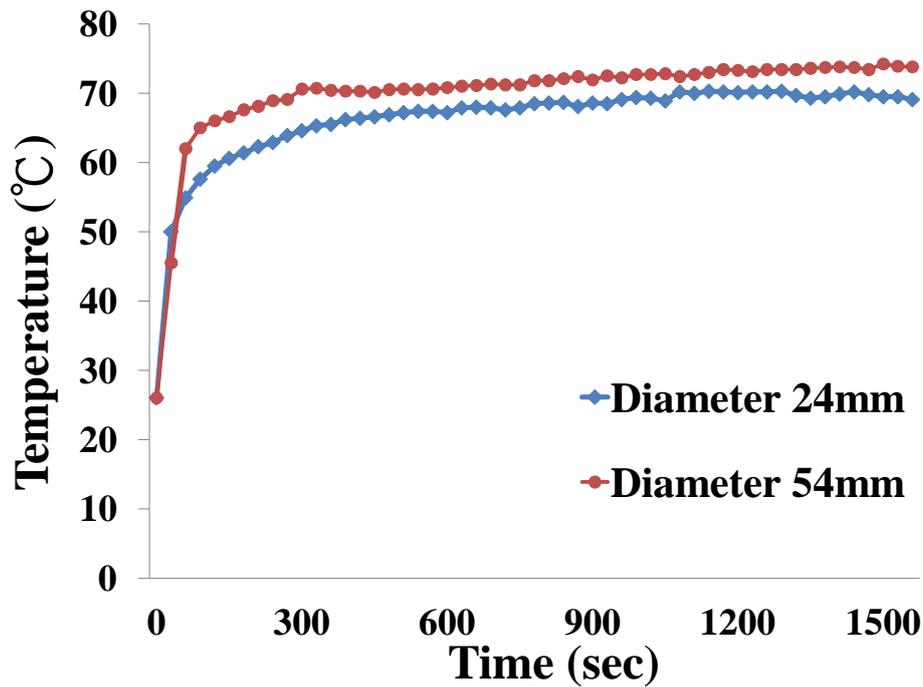


圖 5.1 兩種口徑電漿產生器之溫度上升曲線

很明顯，由於口徑差別，24 mm 產生器產生的電漿量比較少，故生成熱量也比 54 mm 產生器還小，加上氬氣本身為一高攜熱性氣體，而產生器外殼亦是以易導熱之不銹鋼製成，故溫度上升速度比 54 mm 產生器慢。相反的，54 mm 產生器的電漿產生區塊面積是 24 mm 產生器的數倍，較多的熱量造成溫度上升較快，但由於口徑變大亦代表外殼表面積增加，散熱效率上升，故 54 mm 產生器之溫度亦能在 70 °C 維持平衡。

## 5.2 表面濕潤性實驗結果

圖 5.2、5.3、5.4 則分別為聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚二甲基矽氧烷利用大氣電漿處理前後之表面濕潤性對照圖。

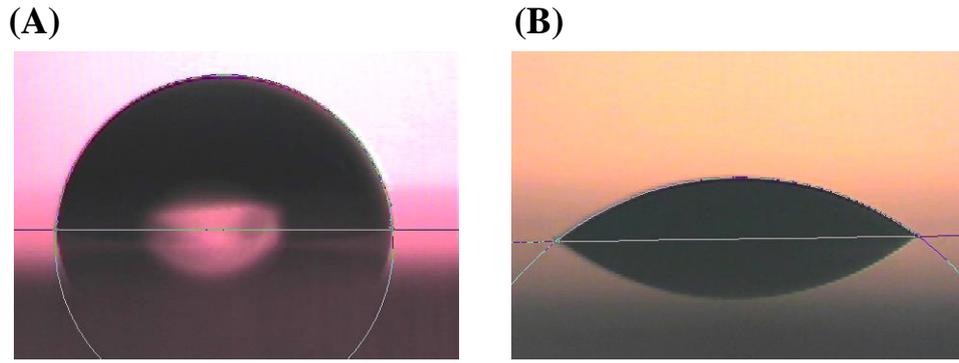


圖 5.2 聚甲基丙烯酸甲酯(A)氮氣電漿處理前 (B)氮氣電漿處理後

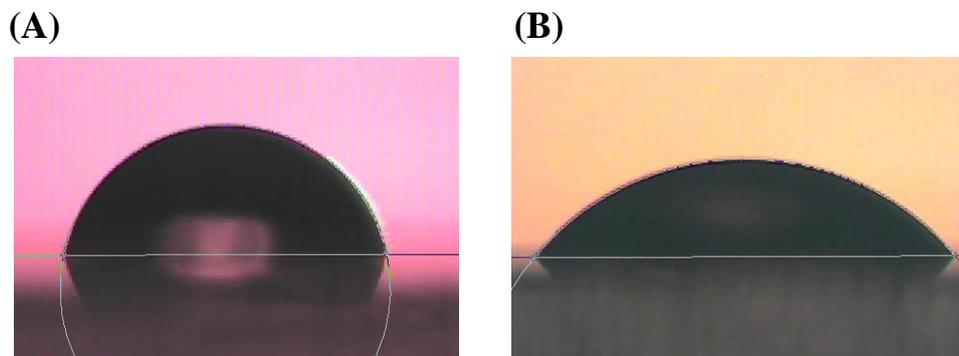


圖 5.3 聚碳酸酯(A)氮氣電漿處理前 (B)氮氣電漿處理後

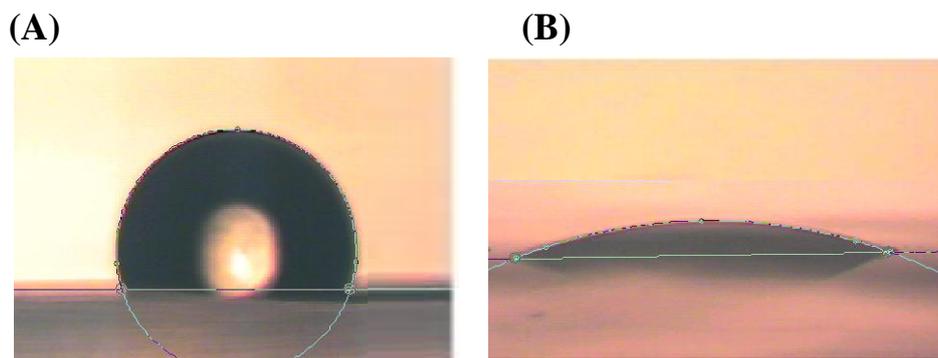


圖 5.4 聚二甲基矽氧烷(A)氮氣電漿處理前 (B)氮氣電漿處理後

觀察實驗結果，圖 5.2 中聚甲基丙烯酸甲酯未處理之表面液滴接觸角為  $85.2^\circ$  左右，電漿處理後之液滴接觸角為  $37.4^\circ$ ，改變了  $47.8^\circ$ 。

圖 5.3 聚碳酸酯為變化最少者，未處理前表面液滴接觸角為  $77.9^\circ$  左

右，處理後之液滴接觸角為  $50.1^\circ$ ，僅改變了  $27.8^\circ$ 。圖 5.4 聚二甲基矽氧烷聚合物未經電漿處理前之表面液滴接觸角約為  $107.8^\circ$  左右，為親水性極低之材料，利用大氣電漿處理後，液滴在表面所產生之接觸角  $19.8^\circ$ ，變化了  $88^\circ$ ，此表面改質狀態為以上材料中，變化最大者。由此三種實驗結果，證明了以氬氧大氣電漿表面改質確實能改善表面之親水性。而利用接觸角量測值，計算經電漿處理後之固體表面能，結果如圖 5.5 所示。可以從圖中看出表面能之變化與上列接觸角變化結果吻合，角度變化最大之聚二甲基矽氧烷表面能提升最多，變化最小之聚碳酸酯表面能提升最少。

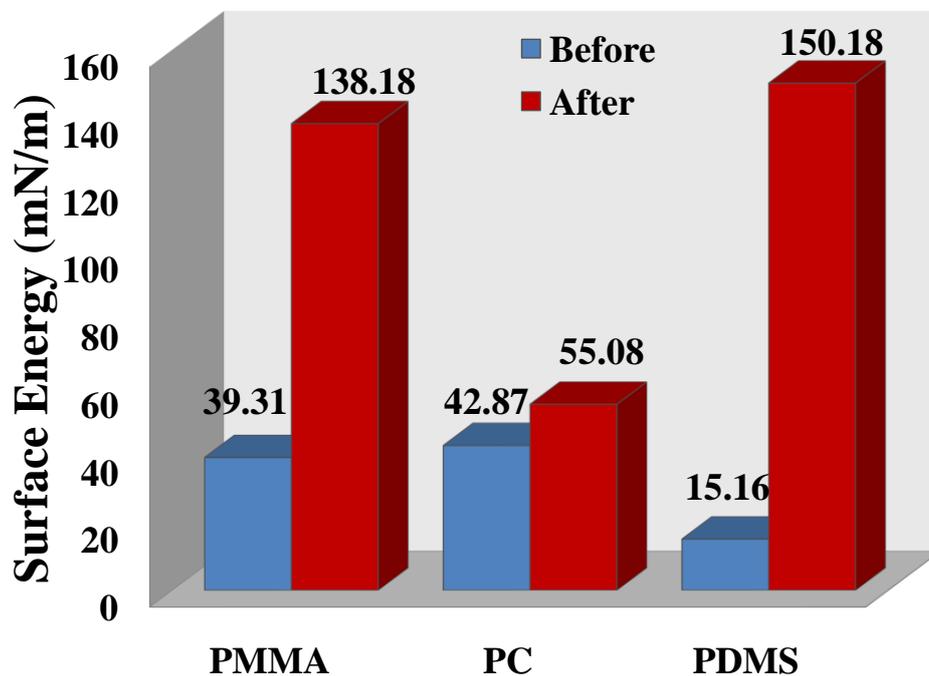


圖 5.5 三種材質處理前後表面能之變化

與過去以商業化大氣電漿產生設備進行相同實驗所得之結果相

比[32]，可明顯看出聚甲基丙烯酸甲酯與聚二甲基矽氧烷兩者之表面能變化率提升更多，證明此自製大氣電漿產生器效率不但不亞於且更有超越商業化設備之潛力。

### 5.3 傅氏紅外線光譜儀測量

圖 5.6 為全反射式傅氏紅外線光譜儀測量以氬氧電漿處理聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚二甲基矽氧烷表面之光譜圖，藍色虛線是處理前、紅色實線為處理後之圖譜。觀察聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯光譜圖(A)、(B)，兩者光譜圖極為相似，波數  $1190\text{ cm}^{-1}$ 、 $1143\text{ cm}^{-1}$  為 C-O 吸收峰， $1723\text{ cm}^{-1}$  是 C=O 吸收峰，在  $2950\text{ cm}^{-1}$  周圍則是  $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{O-CH}_3$  等的吸收峰，在處理前後有明顯不同者為  $3200\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  區有一傾斜的吸收峰變化，即為(-OH)官能基[33, 34]。圖(C)為聚二甲基矽氧烷的掃描光譜圖，波數在  $2962\text{ cm}^{-1}$  為  $-\text{CH}_3$  吸收峰， $1258\text{ cm}^{-1}$  為  $\text{CH}_3$  symmetric deform， $788\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{Si-(CH}_3)_2$ [35]，相同的可看出氬氧電漿處理後在  $3400\text{ cm}^{-1}$  的地方多了一段寬大的吸收峰，對照參照表可以發現  $3400\text{ cm}^{-1}$  即是(-OH)官能基的吸收峰，符合第四章所述，以氬氧電漿處理聚二甲基矽氧烷，改變其表面官能基之原理，與未處理前相比，增加了(-OH)官能基。此光譜圖結果與 Alex 等人之研究完全相符[28]。

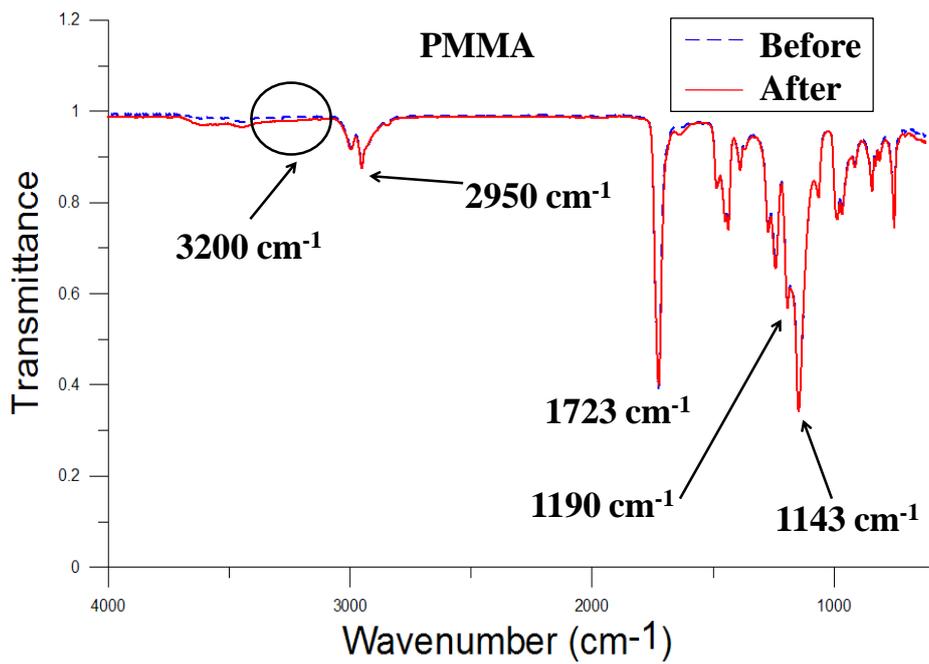


圖 5.6 (A) 聚甲基丙烯酸甲酯之全反射傅氏紅外線光譜圖

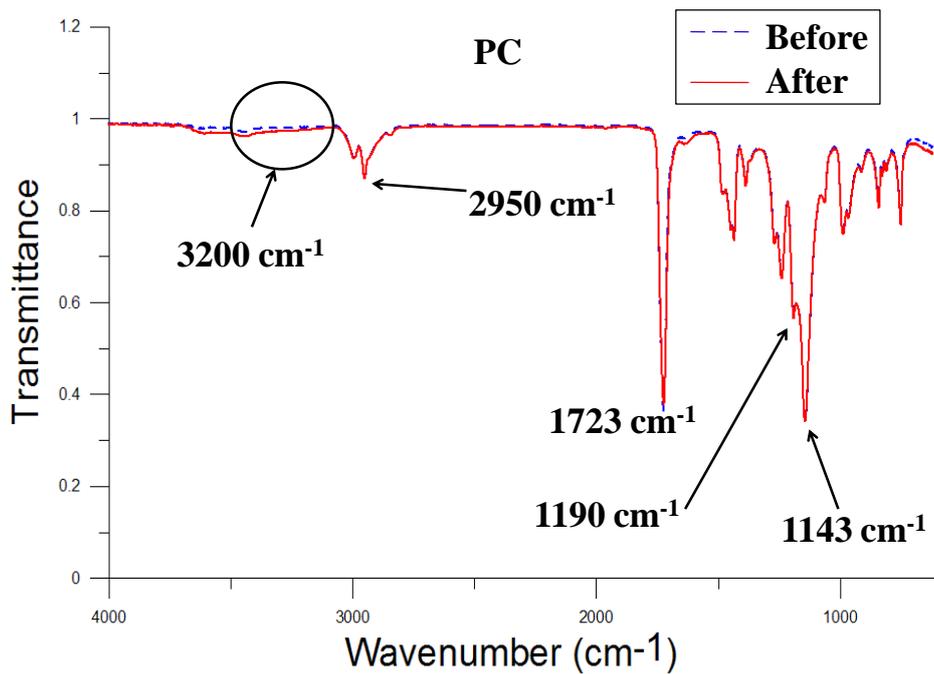


圖 5.6 (B) 聚碳酸酯之全反射傅氏紅外線光譜圖

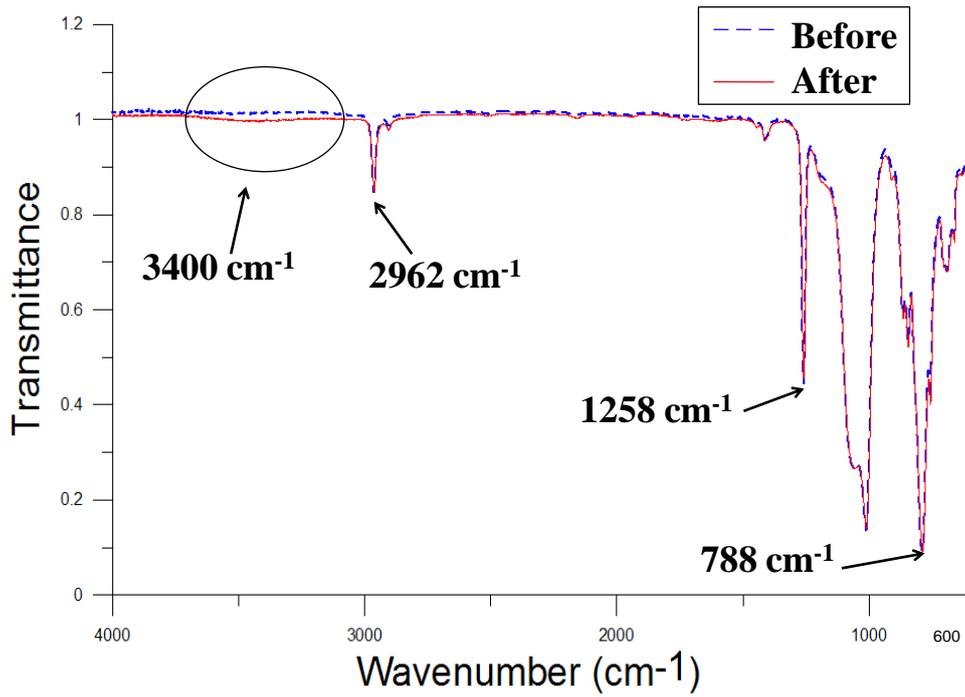


圖 5.6 (C) 聚二甲基矽氧烷之全反射傅氏紅外線光譜圖

#### 5.4 XPS 光電子光譜儀量測

聚二甲基矽氧烷的 XPS 偵測結果如圖 5.7 所示。從圖中可以看出 O 1s 處理後有明顯的上升，而 C 1s 處理後下降，對照 ATR-FTIR 的光譜圖以及第四章所提及的表面改質原理，正好呼應-CH<sub>3</sub> 官能基被打斷而改接上-OH 的結果，再度提供並驗證了氬氧電漿處理後之聚二甲基矽氧烷親水性上升的成效。

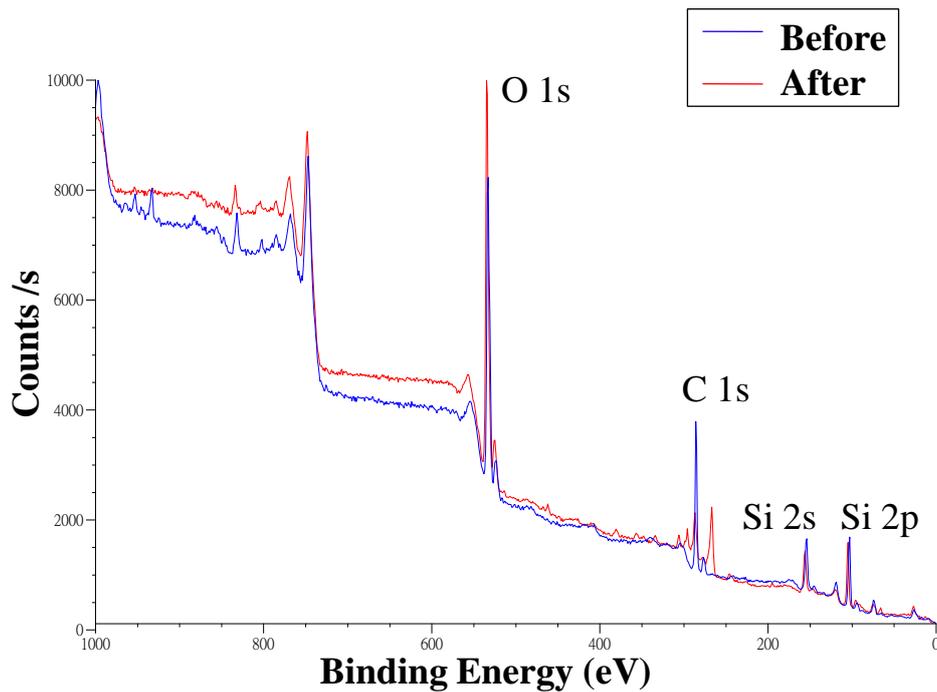


圖 5.7 聚二甲基矽氧烷之 XPS 光電子光譜儀量測結果

## 5.5 RF-DART 基本性質偵測

### 5.5.1 電漿出口與溫度之關係

在 RF-DART 的實驗中，根據前述的電漿氣體溫度實驗中，24 mm 的電漿產生器溫度上升速度較為緩慢，為避免過快的上升溫度過程中可能破壞待測樣本，故我們選用 24 mm 產生器作為游離源。RF-DART 分析時是用一玻璃空腔將整個電漿產生器噴出口罩住，且樣本置於空腔中時是距離噴出口約 20 mm 的位置，為確認在 20 mm 處的氣體溫度，我們將玻璃空腔套於產生器噴出口，熱溫計之感溫線由另一端開口伸入，分別測量噴出口 0.15 mm 與樣本放置處 20 mm 兩點之溫度曲線，測試條件如表 4.1，所得結果如圖 5.7 表示。

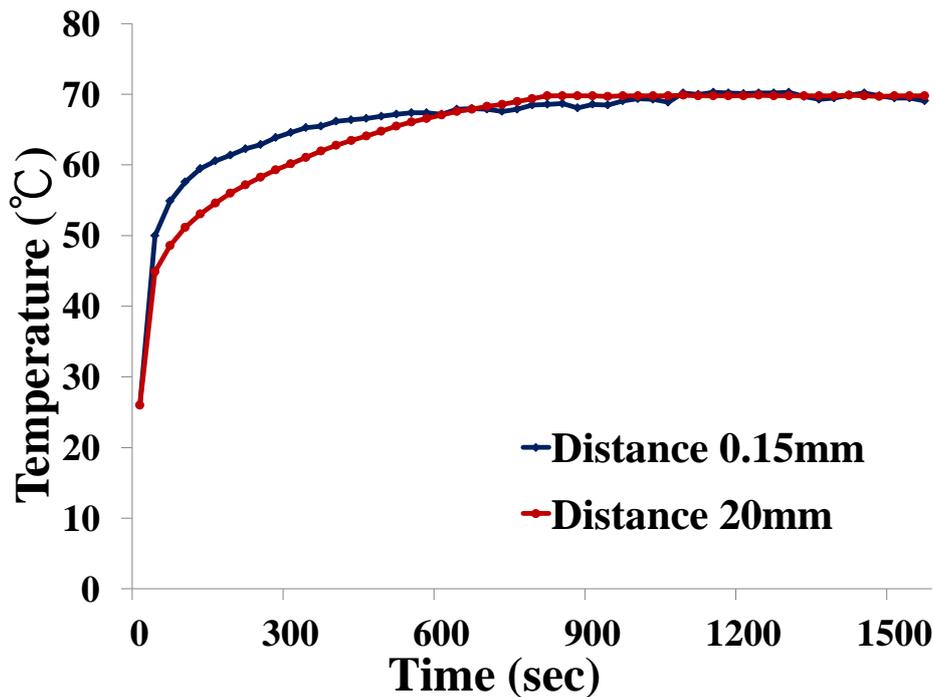


圖 5.8 與產生器噴出口之距離與氣體溫度關係曲線

由這兩條溫度曲線可以看出無論是距離 0.15 mm 的產生器噴出口，亦或是距離 20 mm 的樣本放置點，其最終溫度皆為 70°C，唯一差異僅在於到達 70°C 所花的時間，噴出口的位置約 10 min，樣本放置點約 15 min。這個實驗證明了放置於玻璃空腔中的樣本確實是在 70°C 的環境下進行偵測。

### 5.5.2 離子濃度

在 RF-DART 架構下，質譜儀取得訊號的優劣與離子濃度有極大的關係，取得訊號所需基本濃度要求為  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ ，而質譜儀本身即具有偵測離子濃度機制，故我們固定氬氣流量於 15 SLM，針對高頻射頻電源供應器輸出功率這操縱變因做離子濃度測試，圖 5.8 為電漿噴

嘴的離子濃度曲線圖，起始紀錄功率為 6 W，此後以每提升 2 W 為一階段，每階段均有著明顯的上升層階，說明此電漿產生器的確能使離子濃度穩定的隨功率提升，而整體濃度計量介於  $10^8 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  之間，符合所需濃度的要求。

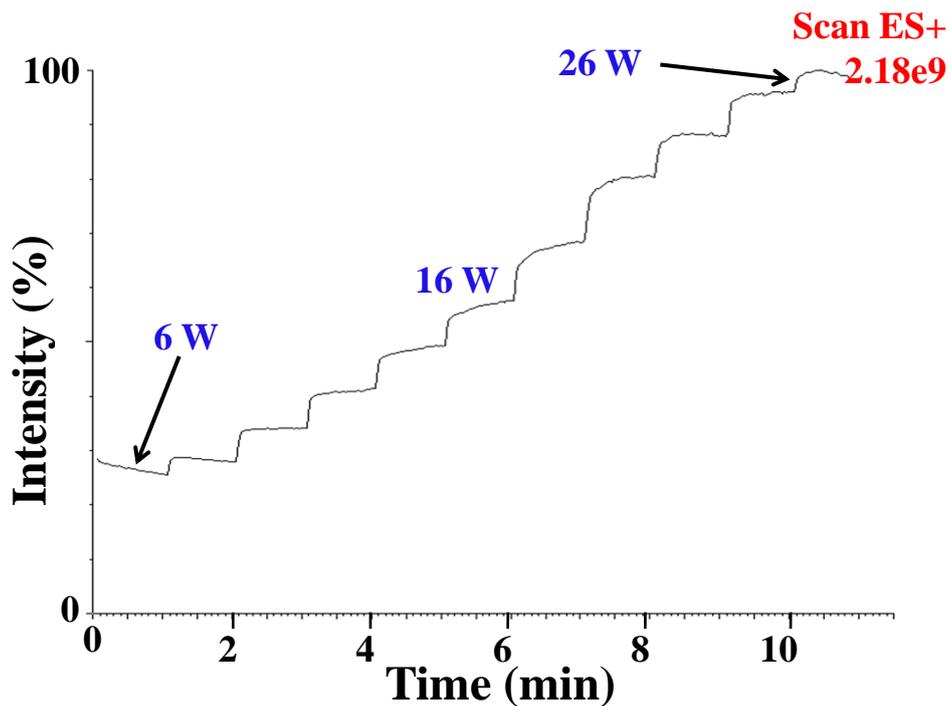


圖 5.9 離子濃度隨功率上升之曲線圖

另外，我們固定氬氣流量 15 SLM 與輸出功率 22 W，進行一次長時間實驗，總實驗時間幾近 30 min，如圖 5.9 所示。由圖中可見離子濃度長時間下幾無變動，濃度曲線趨近水平，顯示以此大氣電漿產生器做為游離源，能夠長時間提供穩定的離子濃度。

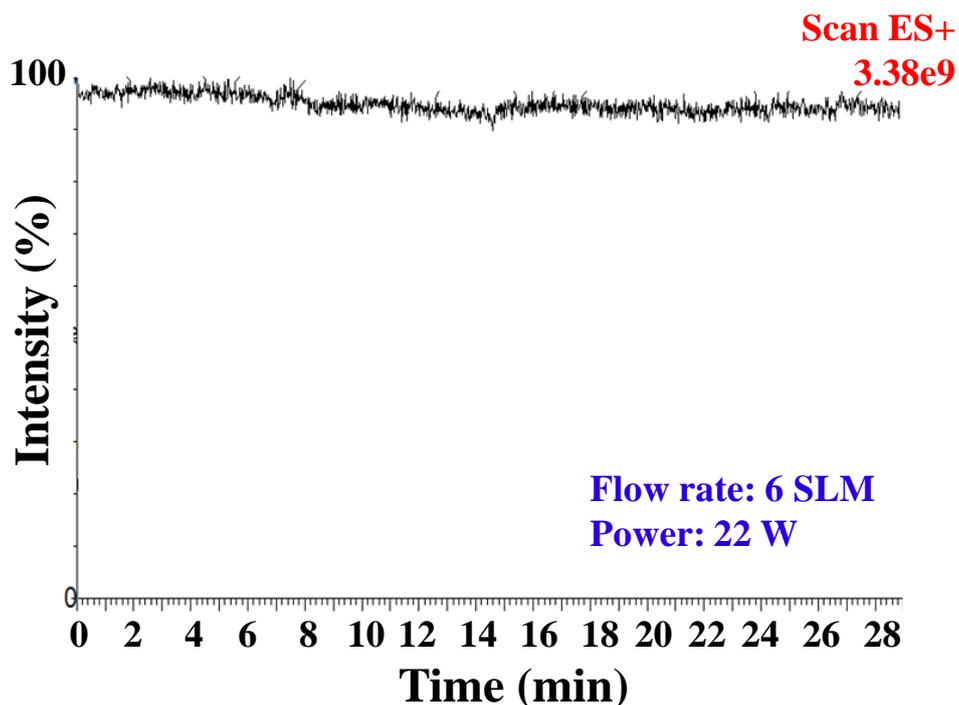


圖 5.10 固定功率與流量長時間測試之離子濃度曲線圖

## 5.6 RF-DART 結果與討論

### 5.6.1 大蒜、口香糖、香菸

首先以 RF-DART 對大蒜進行偵測。圖 5.10(A)是將 0.5 g 大蒜切片後偵測的質譜訊號圖，可以得到  $m/z$  163 (Allicin)、 $m/z$  180、 $m/z$  325 (Allicin dimer) 以及  $m/z$  342 的離子訊號。圖 5.10(B)則是將大蒜放入口中咀嚼，之後再進行呼氣測試，亦可以得到  $m/z$  121、 $m/z$  163(Allicin)、 $m/z$  180 的離子訊號。兩種方式皆可以得到大蒜內主要化學成分蒜素 Allicin 的訊號，唯一差異在於大蒜切片可以得到 Allicin dimer 的訊號，大蒜吹氣的方式則無此訊號。

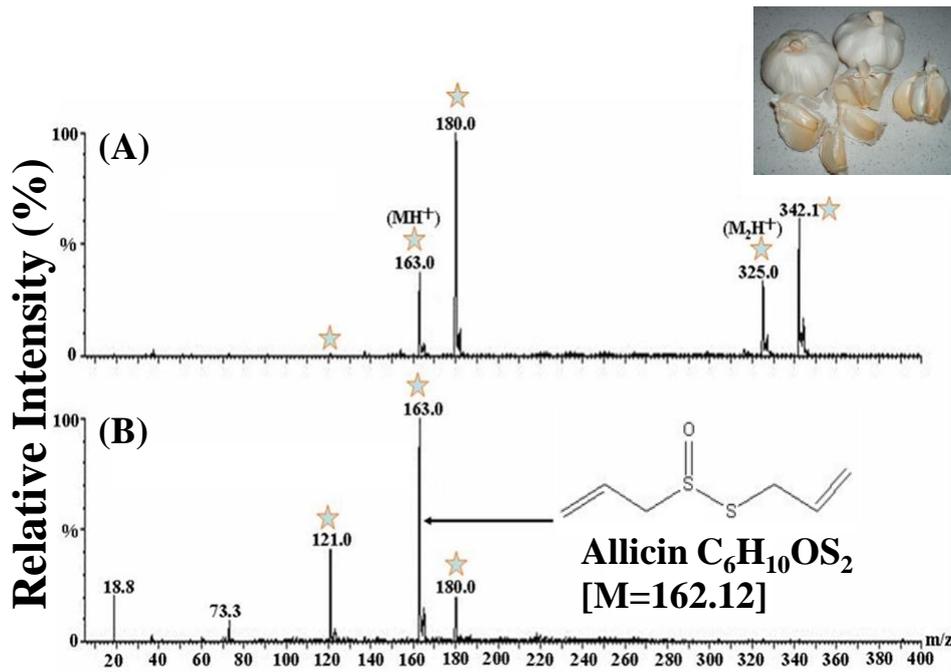


圖 5.11 (A)大蒜切片質譜訊號圖 (B)大蒜咀嚼後呼氣質譜訊號圖

接著則是以 RF-DART 分析口香糖。圖 5.11(A)是口香糖切成 0.5 g 大小後所得之質譜偵測結果，有 m/z 137、m/z 146、m/z 155、m/z 172、m/z 188、m/z 236、m/z 250 以及 m/z 311 離子的訊號。其次，將口香糖經口中咀嚼後再進行呼氣測試，由圖 5.11(B)顯示其訊號比口香糖切片少了 m/z 137、m/z 155、m/z 250 以及 m/z 311 等離子訊號，可能是因為這些成分被溶入唾液，以致進行呼氣實驗時，喪失了部分成分，只餘下約半數的離子訊號。

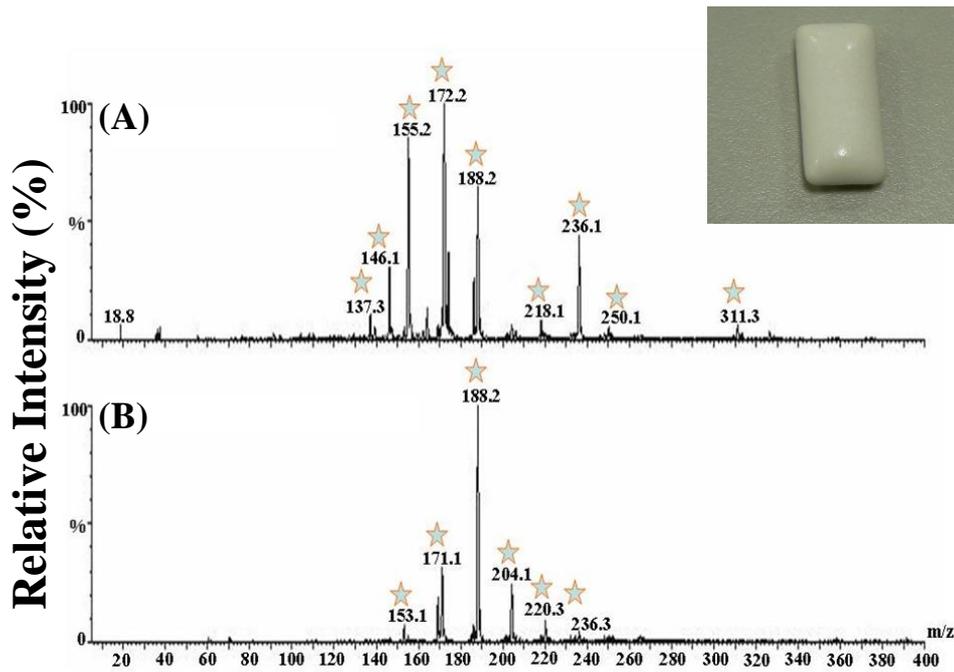


圖 5.12 (A)口香糖切片質譜訊號圖 (B)口香糖咀嚼呼氣質譜訊號圖

最後則是以 RF-DART 分析香菸，訊號如圖 5.12 所示。圖 5.12(A) 是吸一口菸進入肺部再呼氣所偵測之結果，可得到尼古丁(nicotine, m/z 163)及尼古丁二聚物(nicotine dimer, m/z 325)兩者的訊號。再來直接點燃香菸進行偵測，結果如圖 5.12(B)顯示，除了可以得到尼古丁的訊號之外，亦可得到其它離子的訊號 m/z 97、m/z 111、m/z 248、m/z 260、m/z 274 以及 m/z 388。可能是香菸內某些成分被溶在唾液或進入了肺臟中，導致呼氣的訊號與直接點燃的訊號相比有所差距。從香菸兩種偵測結果可以發現，在二手菸中仍然含有大量尼古丁。

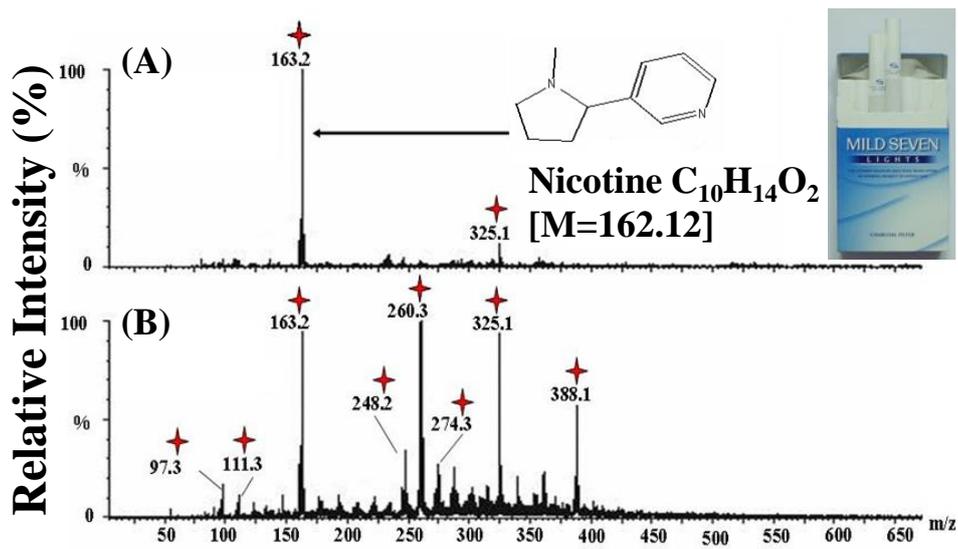


圖 5.13 (A)吸菸進入肺部後呼氣訊號圖 (B)直接點菸偵測之訊號圖

### 5.6.2 單方與複方中藥材

當歸訊號如圖 5.13 所示。圖 5.13(A)(B)分別為電漿氣體溫度  $70^{\circ}C$  和加熱至  $150^{\circ}C$ ，再以 RF-DART 進行偵測，從質譜圖中可以看到當歸所含之揮發性物質的離子訊號，包括有藁本內酯(liqustilide, m/z 190.8)、丁烯基酞內酯(butylidene phthalide, m/z 189.2)，加熱至  $150^{\circ}C$  時則多了傘形花內酯(umbelliferone, m/z 163.1)及其他未知揮發性成分的離子訊號[36-39]。

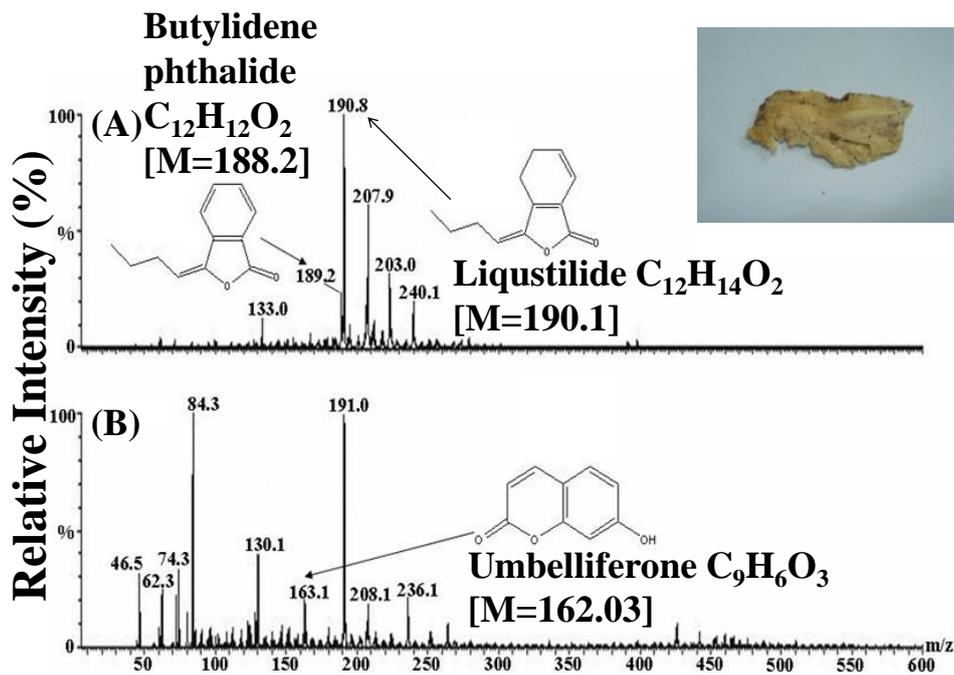


圖 5.14 (A)當歸在 70°C 之偵測訊號圖 (B)當歸在 150°C 之偵測訊號

圖

川芎的 RF-DART 偵測結果如圖 5.14 所示。可以得到川芎中主要揮發性物質：4,5-二氫-3-丁基苯酐(4,5-dihydro-3-butylphthalide, m/z 193.3)、阿魏酸(ferulic acid, m/z 195)、藁本內酯(liquistilide, m/z 190.8)的離子訊號，及其他一些未知揮發性成分的訊號[40-43]。以 RF-DART 偵測桃仁的結果，如圖 5.15 所示，可得到樟腦(camphor, m/z 153.4)、苯甲醇(benzyl alcohol, m/z 109.4)以及 9-十六烯酸(9-hexadecenoic acid, m/z 254.06)的離子訊號[44, 45]。同樣，圖中(A)與(B)分別為 70°C 與 150°C 的狀態下進行。

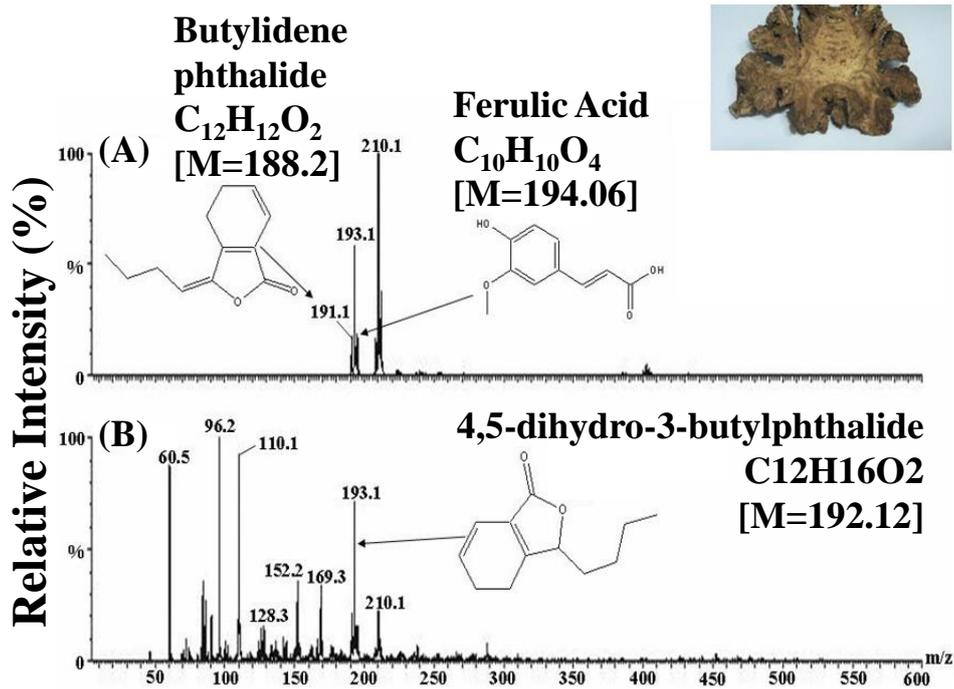


圖 5.15 (A)川芎在 70°C 之偵測訊號圖 (B)川芎在 150°C 之偵測訊號

圖

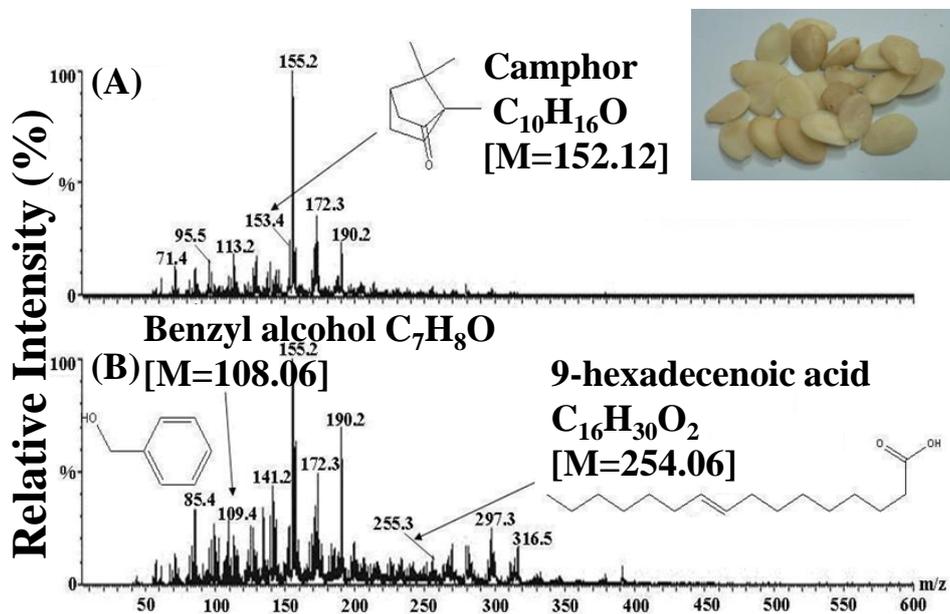


圖 5.16 (A)桃仁在 70°C 之偵測訊號圖 (B)桃仁在 150°C 之偵測訊號

圖

以 RF-DART 偵測乾薑可以得到來自乾薑中揮發性物質的離子訊號。由文獻查詢， $m/z$  137 可能是  $\alpha$  2 蒎烯( $\alpha$  2 Pinene)、莪烯(camphene)、月桂烯(B2 myrcene)、12 水芹(12 phellandrene)、 $\alpha$  2 松油( $\alpha$  2 terpinene)或檜烯(Sabinene)。 $m/z$  155 可能是小茴香醇(d2 fenchyl alcohol)、芳樟醇(linalool)、12 龍腦(12 borneol)、1242 松油(1242 terpineol)或 12  $\alpha$  2 松油(12  $\alpha$  2 terpineol)。 $m/z$  203 則是 1,52 二甲基 242 己烯基 242 苯(benzene, 12[1,52 dimethyl 242 hexenyl ] 242methyl2)，如圖 5.16 所示[46]。

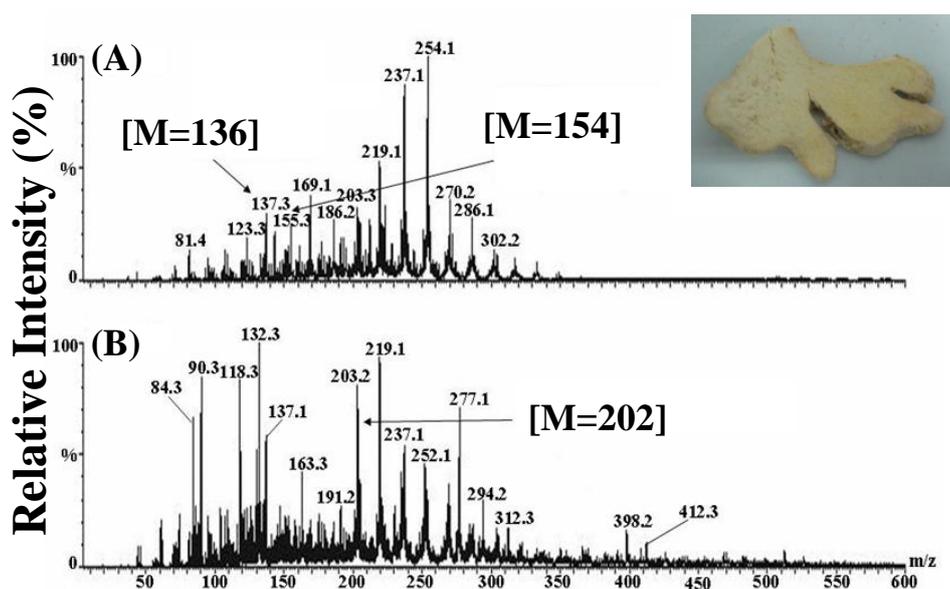


圖 5.17 (A)乾薑在 70°C 之偵測訊號圖 (B)乾薑在 150°C 之偵測訊號

圖

接著取數種單方藥材混合後進行複方藥材 RF-DART 偵測，圖 5.17 所示是偵測乾薑和桃仁混合物所得質譜圖。以(○)符號表示來自

於乾薑的訊號，桃仁以(◇)符號表示，桃仁和乾薑共同都有的訊號則是以(△)符號表示。圖 5.18 則是以 RF-DART 偵測乾薑、桃仁和當歸混合物的結果。圖中來自於乾薑的訊號是以(○)符號表示，桃仁以(◇)符號表示，當歸以(☆)符號表示，當歸和乾薑共有的訊號是以(△)符號表示，桃仁和乾薑共有的訊號則是以(□)符號表示。

從兩圖中可以得到分別來自於乾薑、桃仁和當歸個別的離子訊號，將兩張複方質譜圖與前列乾薑、桃仁兩種單方藥材質譜圖相比較，可發現就算是混合了三種藥材，RF-DART 依然能進行不需要任何前處理的直接偵測，並同時取得所有混合藥材的質譜訊號。此外，不但不需繁瑣前處理步驟，分析迅速，在進行樣本變換時，只需要將玻璃空腔清潔後再烘乾，即可進行下一次偵測，不會殘留前次樣本的訊號，因此 RF-DART 將不具有傳統游離源的記憶效應缺點，可以對各種樣品進行連續操作。

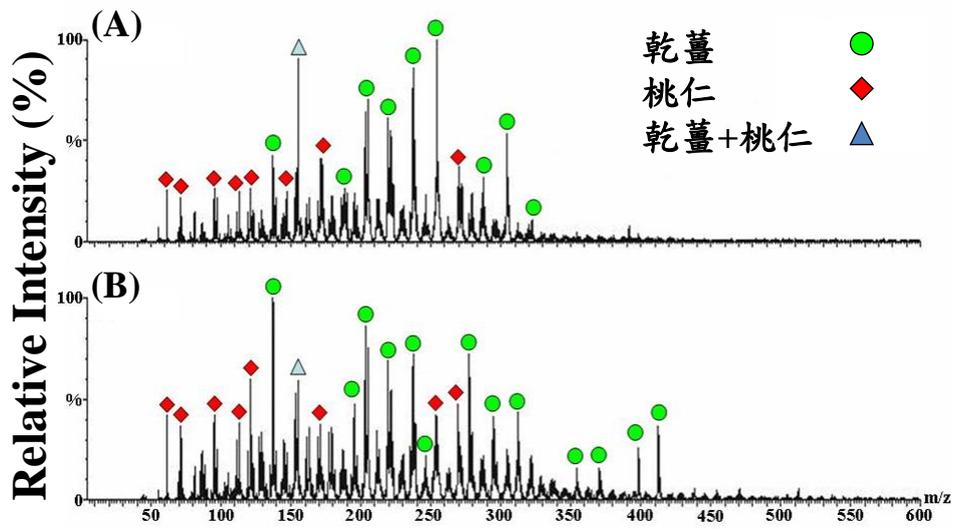


圖 5.18 (A)乾薑混合桃仁在 70°C 之偵測訊號圖 (B)乾薑混合桃仁在 150°C 之偵測訊號圖

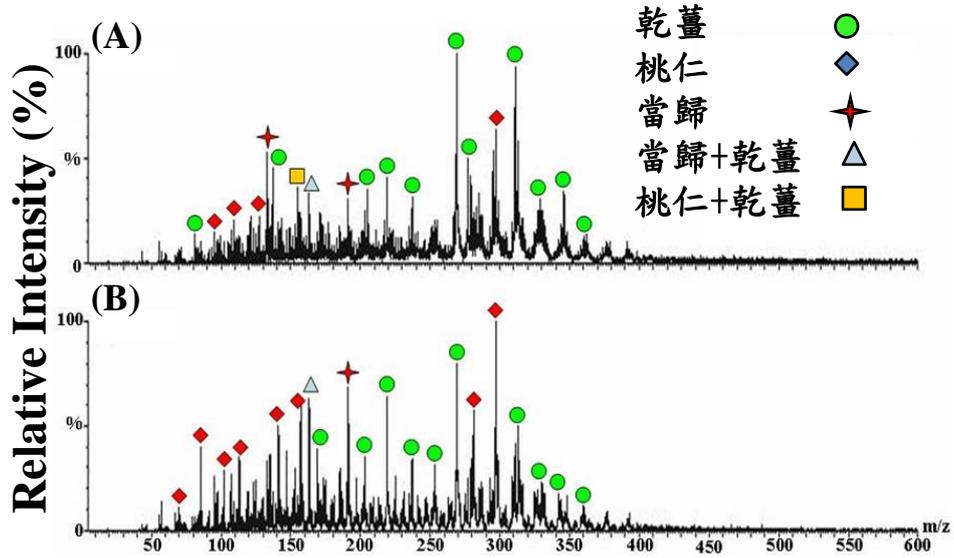


圖 5.19 (A)乾薑、桃仁、當歸混合 70°C 偵測訊號圖 (B)乾薑、桃仁、當歸混合 150°C 偵測訊號圖

## 第六章 結論

### 6.1 結論與未來展望

由第五章結果討論中證明此研究之自製之大氣電漿產生器確實能穩定的生成電漿，經過測試，其溫度只達 70°C，與過去電漿炬或電暈放電電漿等各種大氣電漿產生器相比皆為相對低溫，對於溫度敏感的大部分生物樣本或高分子聚合物而言，此相對低溫較不易破壞其化學結構。在材料表面改質方面所展現出之實驗成果，以此產生器所生成之氬氣電漿處理過後，接觸角縮小、表面能提升，證明了改質後確實提高了親水性，全反射式傅氏紅外線光譜儀所掃描出之官能基改變，其中增加了(-OH)官能基的結果闡明了親水性上升的原因。

與質譜儀結合的 RF-DART 部分，本自製大氣電漿產生器能隨功率上升的穩定提升離子濃度，而長時間的工作下，離子濃度也能保持穩態，在扮演游離源此一角色上有著極佳優勢。質譜分析部分，RF-DART 已成功地應用在氣體以及固體樣品中揮發性組成的偵測，口香糖、大蒜、香菸食用後所呼出的氣體，在進入 RF-DART 系統後，確實能取得訊號。而揮發性物質含量高的固體樣本，其發散在空氣中的各種成分也能即時偵測得到離子訊號，並在變換樣本時，不會帶有

記憶效應。未來希望藉由 RF-DART 直接偵測呼氣的方式，就能得到人類體內呼出小分子的訊號，並藉由這些小分子訊號就能反應出身體健康狀況。因此對於醫學檢測上，將會有很大的幫助。此外，RF-DART 以目前的技術只能應用在揮發性小分子的偵測上，未來希望能與雷射作結合，使其也能應用在不易揮發性大分子的偵測上。

## 参考文献

- [1] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, and K. H. Schoenbach, "Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications," *Wiley-Vch*, 2001.
- [2] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas: A review," *Spectrochimica acta. Part B : Atomic spectroscopy*, vol. 61, pp. 2-30, 2006.
- [3] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, pp. 1685-1694, 1998.
- [4] M. Moravej, X. Yang, G. R. Nowling, J. P. Chang, R. F. Hicks, and S. E. Babayan, "Physics of high-pressure helium and argon radio-frequency plasmas," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 7011-7017, 2004.
- [5] M. Shibata, N. Nakano, and T. Makabe, "Effect of O-2(a(1)Delta(g)) on plasma structures in oxygen radio frequency discharges," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 6142-6147, 1996.
- [6] J. M. Regt, J. Dijik, J. A. M. Mullen, and D. C. Schram, "Components of continuum radiation in an inductively coupled plasma," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, pp. 40-46, 1994.
- [7] J. Y. Jeong and R. F. Hicks, "Plasma Cleaning of Semiconductor Materials," *Chemical Engineering Department University of California, Los Angeles, CA*, 1996.
- [8] H. Barankova and L. Bardos, "New hybrid source of cold atmospheric plasma," *Surface & Coatings Technology*, vol. 177, pp. 688-692, 2004.
- [9] N. Y. Cui and N. M. D. Brown, "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma," *Applied Surface Science*, vol. 189, pp. 31-38, 2002.
- [10] J. Toshifuji, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, and I. Shimizu, "Cold arc-plasma jet under atmospheric pressure for surface modification," *Surface & Coatings Technology*, vol. 171,

- pp. 302-306, 2003.
- [11] Y. M. Chung, M. J. Jung, M. W. Lee, and J. G. Han, "Surface modification effects on film growth with atmospheric Ar/Ar+O<sub>2</sub> plasma," *Surface & Coatings Technology*, vol. 174, pp. 1038-1042, 2003.
- [12] M. C. Kim, D. K. Song, H. S. Shin, S. H. Baeg, G. S. Kim, J. H. Boo, J. G. Han, and S. H. Yang, "Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet," *Surface & Coatings Technology*, vol. 171, pp. 312-316, 2003.
- [13] S. Yang and M. C. Gupta, "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric-pressure plasma source," *Surface & Coatings Technology*, vol. 187, pp. 172-176, 2004.
- [14] D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, K. D. Haegele, and E. C. Horning, "Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry: Corona Discharge Ion Source for Use in Liquid Chromatography-Mass Spectrometer-Computer Analytical System," *Analytical Chemistry*, vol. 47, pp. 2369-2373, 1975.
- [15] I. Dzidic, D. I. Carroll, R. N. Stillwell, and E. C. Horning, "Comparison of Positive Ions Formed in Nickel-63 and Corona Discharge Ion Sources Using Nitrogen, Argon, Isobutane, Ammonia and Nitric Oxide as Reagents in Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 48, pp. 1763-1768, 1976.
- [16] H. Borsdorf, J. A. Stone, and G. A. Eiceman, "Gas phase studies on terpenes by ion mobility spectrometry using different atmospheric pressure chemical ionization techniques," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 246, pp. 19-28, 2005.
- [17] P. Read, H. Beere, L. Ebdon, M. Leizers, M. Hetheridge, and S. Rowland, "Gas chromatography microwave-induced plasma mass spectrometry (GC-MIP-MS): A multi-element analytical tool for organic geochemistry," *Organic Geochemistry*, vol. 26, pp. 11-17, 1997.
- [18] A. M. Zapata and A. Robbat, "Performance enhanced "tunable" capillary microwave-induced plasma mass spectrometer for gas chromatography detection," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 3102-3108, 2000.

- [19] A. Chatterjee, Y. Shibata, H. Tao, A. Tanaka, and M. Morita, "High-performance liquid chromatography-ultrasonic nebulizer high-power nitrogen microwave-induced plasma mass spectrometry, real-time on-line coupling for selenium speciation analysis," *Journal of Chromatography A*, vol. 1042, pp. 99-106, 2004.
- [20] T. Kawano, A. Nishide, K. Okutsu, H. Minami, Z. Qianbin, S. Inoue, and I. Atsuya, "Determination of selenium in biological samples by slurry sampling-electrothermal vaporization-in situ fusion-isotope dilution-microwave-induced nitrogen plasma mass spectrometry," *Spectrochimica acta. Part B : Atomic spectroscopy*, pp. 327-331, 2005.
- [21] K. F. Akter, Z. Chen, L. Smith, D. Davey, and R. Naidu, "Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV HG-AAS and LC-ICP-MS," *Talanta*, vol. 68, pp. 406-415, 2005.
- [22] A. Alimonti, G. Forte, S. Spezia, A. Gatti, G. Mincione, A. Ronchi, P. Bavazzano, B. Bocca, and C. Minoia, "Uncertainty of inductively coupled plasma mass spectrometry based measurements: an application to the analysis of urinary barium, cesium, antimony and tungsten," *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 19, pp. 3131-3138, 2005.
- [23] O. Akba, A. Baysal, M. Merdivan, C. Hamamci, and B. Gumgum, "Matrix effects of concomitant species on the determination of nickel by inductively coupled atomic emission spectrometry," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 17, pp. 1518-1526, 2005.
- [24] N. K. Agnihotri, S. Ratnani, and V. K. Singh, "Nonextractive trace level simultaneous determination of mercury(II) and zinc(II) in environmental samples with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol and cetylpyridinium chloride," *Analytical Letters*, vol. 38, pp. 1999-2013, 2005.
- [25] M. M. Allan, B. W. D. Yardley, L. J. Forbes, K. I. Shmulovich, D. A. Banks, and T. J. Shepherd, "Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions," *American Mineralogist*, vol. 90, pp. 1767-1775, 2005.
- [26] J. Y. Jeong, J. Park, I. Henins, S. E. Babayan, V. J. Tu, G. S. Selwyn, G. Ding, and R. F. Hicks, "Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen-helium, atmospheric-pressure plasma,"

- Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, pp. 8027-8032, 2000.
- [27] I. J. Chen and E. Lindner, "The stability of radio-frequency plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3118-3122, 2007.
- [28] A. Y. N. Hui, G. Wang, B. C. Lin, and W. T. Chan, "Microwave plasma treatment of polymer surface for irreversible sealing of microfluidic devices," *Lab on a Chip*, vol. 5, pp. 1173-1177, 2005.
- [29] S. E. V. Bramer, "An Introduction to Mass Spectrometry," Widener University Department of Chemistry, 1997.
- [30] R. B. Cody, J. A. Laramée, J. M. Nilles, and H. D. Durst, "Direct Analysis in Real Time (DART) Mass Spectrometry," *JEOL News*, vol. 40, pp. 8-12, 2005.
- [31] [http://en.wikipedia.org/wiki/DART\\_ion\\_source](http://en.wikipedia.org/wiki/DART_ion_source).
- [32] 林岳峰, "大氣電漿系統表面改質及其於微流體生物晶片製程之應用," in *機械與機電工程所*, vol. 碩士. 高雄: 國立中山大學, 2005, pp. 77.
- [33] U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, "Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion," *Surface & Coatings Technology*, vol. 142, pp. 507-511, 2001.
- [34] Y. Ikezawa and T. Ariga, "In situ FTIR spectra at the Cu electrode/propylene carbonate solution interface," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2710-2715, 2007.
- [35] D. Bodas and C. Khan-Malek, "Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, pp. 1277-1279, 2006.
- [36] L. Xin-hua, Z. Jin-juan, L. Hong, and Z. Yu-ying, "Chemical Constituents of *Angelica sinensis*," *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences.*, vol. 14, pp. 1-3, 2004.
- [37] 林茂, 朱朝德, 孫慶民, and 方起程, "當歸化學成分的研究," *藥學學報*, vol. 14, pp. 529-533, 1979.
- [38] 李用珍., 劉彩虹., and 董紅軍., "當歸化學成分的研究," *實用中*

- 醫藥雜誌, vol. 20, pp. 105-106, 2004.
- [39] 陳飛 and 姚成., "當歸化學成分研究進展," *中醫藥研究*, vol. 18, pp. 51-54, 2002.
- [40] 王文祥, 顧明, 蔣小崗, 顧正綸, and 范盤生, "川芎化學成分研究," *中草藥*, vol. 33, pp. 4-5, 2002.
- [41] 肖永慶, 李麗, 游小琳, and 谷口雅顏., "川芎化學成分研究," *中國中醫藥雜誌*, vol. 27, pp. 519-522, 2002.
- [42] 劉紀云, 王文彤, and 朱迺金., "川芎的研究發展," *天津藥學*, vol. 3, pp. 29-33, 1991.
- [43] 鍾傳祥 and 梁頌培., "中成藥當中當歸、川芎的氣相質譜鑑別的研究," *中成藥*, vol. 19, pp. 32-35, 1997.
- [44] 謝曼丹, 劉倩, 朱育芬, and 黃文蘇, "桃仁中脂肪酸成分分析," *廣州化學*, vol. 4, pp. 41-44, 1998.
- [45] 芮和愷, 季傳良, 蔣小崗, and 沈祥龍, "桃仁精油的化學成分研究," *中成藥*, vol. 14, pp. 33-34, 1992.
- [46] 陳耕夫, 郭曉玲, and 孟青, "乾薑化學成分分析," *氨基酸和生物資源*, vol. 24, pp. 5-7, 2002.