



國立中山大學機械與機電工程研究所

碩士論文

大氣電漿系統表面改質技術及其於微流體生物晶片製程之應用

The Applications of Atmospheric Plasma Systems on Microfluidic

Chip Fabrication and Surface Modification

研究生：林岳鋒 撰

指導教授：林哲信 博士

中華民國 九十四 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 機械與機電工程研究所
系所 微奈米系統組 九十三 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱：大氣電漿系統表面改質技術及其於微流體生物晶片製程之應用

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。

(務必填寫)

研究生簽名：林岳鋒 (親筆正楷) 學號：M923020081

指導教授姓名：林哲信 博士

日期：民國 94 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(106-36)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。（本授權書諮詢電話：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 林岳鋒 (學號：M923020081) 所提論文

大氣電漿系統表面改質技術及其於微流體生物晶片製程之應用

The Applications Of Atmospheric Plasma Systems On Microfluidic

Chip Fabrication And Surface Modification

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：

(召集人)

楊啟榮

李佳言

林灼信

馮志明

指導教授：

林灼信

系主任：

黃永茂

謝 誌

碩士班兩年豐富的生活，帶給我相當多的感觸與體會。首先是體會研究生與大學生兩者之差異。以往自己在大學作專題時，就像是打籃球一樣，必須要有好的控球後衛來掌握及支配全場、好的大小前鋒來衝鋒陷陣，強勢得分。以及好的中鋒來增加攻守間的籃板優勢。每個人都各自有自己的長處來相互合作、各取所長。但研究生在作研究時的方式則與專題生大不相同。必須開始學會如何獨自解決一件事情。在這裡我要感謝我的指導教授林哲信博士兩年來不辭辛苦的教導，無論在學術研究上的教導，或是人際關係、處事態度的教化，都帶給我無窮的知識與教育，讓我在教育或是人生哲學受用無窮。

兩年前生醫機電系統研究室初創，原本一間空蕩蕩僅有四張辦公桌的實驗室，如今，兩年過了變成黃光設備、製程設備及檢測設備樣樣俱全的一間實驗室，甚至還常外借使用。有這種成績，我想林哲信老師帶領的很好，跟在他身邊確實可學到不少東西，而且相當紮實！所以再一次對我的指導教授作一次深深的感謝！

同時，亦感謝口試委員楊啟榮教授、傅龍明教授以及李佳言教授在口試期間提出寶貴的建議與改善，使本論文內容更加完整。及實驗室鈞貿學長、世偉學長不時協助與支援我在研究上檢測設備的需求，及不時提供我更好的研究方法。敬修學長、志鵬在我研究遇到瓶頸時總是可適時提出解決的方法。文韻、友杰、詠勝、哲緯、育生、筱萍、承諺、婉君、彥良則讓我學會在做人處事間如何應退的態度，以及更重要的是陪伴我渡過研究時最枯燥的低潮期，我想這兩年，只要少了其中一位，我的生活將會變的不再如此豐富！

最後，我也將這一切歸功於我的家人，由於我爸媽不斷的在求學路上給予支持與鼓勵，姊姊、妹妹無時無刻的電話關心，今日才有如此成果。僅以此論文獻給關心我的家人。

林岳鋒 於 西子灣中山大學

中文摘要

本篇研究回顧大氣電漿技術之相關文獻，瞭解目前大氣電漿所達之技術層面。同時對市面上三類大氣電漿設備餘暉放電電漿、介電質放電電漿以及火焰電漿進行應用性之實驗評估，結果顯示介電質放電電漿設備最適合處理高分子聚合物。本論文並以此類大氣電漿設備進行 PMMA、PDMS 及 PC 等塑膠基材表面改質研究，並以多項表面檢測技術分析經大氣電漿改質後之高分子材料表面性質。

以表面潤濕儀量測電漿處理後之高分子材料表面皆呈現明顯親水現象。傅氏紅外線光譜分析經電漿處理後之 PDMS 表面，其表面確實於 1040 cm^{-1} 之波數位置產生 -C-O-H 親水官能基。以 X 光光電子能譜儀檢測經電漿處理後之表面元素組成，結果顯示 PDMS 表面氧/碳原子比值增加至未處理的 3.5 倍。以及利用掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 與原子力顯微鏡 (AFM) 觀察樣本表面形貌，觀察結果發現經電漿處理後樣本之表面粗糙度僅呈現數奈米之變化。研究中發展電漿接合高分子基材之技術，該接合技術可在低溫下進行接合，因此不致於接合過程中發生熱變形，且其接合程序可於 6 分鐘內完成。接合強度之拉伸試驗結果顯示，電漿無膠接合 PMMA 基板之強度為熱壓接合之 7.7 倍，若以酒精輔助電漿接合，則其強度可高達 3.81 MPa

以上，為目前文獻報導最高者，該技術並可成功接合 PMMA/PC 兩種不同之材料。

最後則以三種微流體晶片之實施例，驗證大氣電漿接合技術於微流體生醫晶片製程應用，研究設計兩組具有三層基板結構之微流體迴旋式混合器及一組毛細管電泳晶片進行測試。實驗結果顯示，該迴旋式混合器於低雷諾數之操作條件下 ($Re = 4$)，便可達 90% 之混合效率。毛細管電泳晶片之測試顯示，電漿接合之十字形電泳晶片可穩定將染劑注射與分離達 30 分鐘以上，且可成功分離 100 bp 至 3000 bp 之 DNA 標準樣本。本研究所發展之大氣電漿接合技術不僅可應用於生醫晶片之製程，且其接合效率高、接合品質好，為一具有高商業潛力之技術。

關鍵字：大氣電漿、表面改質、接合強度、混合效率

Abstract

This paper presents new bonding and surface modification methods for plastic substrates utilizing atmospheric pressure plasma (AP plasma) treatment. Three kinds of AP plasma equipments including after-glow discharge, dielectric barrier discharge and flame type are tested and evaluated for their feasibility of microfluidic device fabrication. The experimental results show that the DBD plasma equipment is the most suitable one for microfluidic applications due to its low temperature and high treating level. Three kinds of polymers including PMMA, PC and PDMS are used as the sample substrates for evaluating the performance of AP plasma in this study. Experimental results show that the polymer surface turns into hydrophilic after AP plasma treatment. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) inspection indicates that a new peak corresponding to -C-OH functional group is generated at the wavenumber of 1040 cm^{-1} after AP plasma treatment. X-ray photoelectron spectrum investigation also shows that the O/C (atom ratio) is 3.5-fold increment in compare with the bare sample. SEM and AFM observations are utilized to evaluate the surface morphology change after plasma treatment. The measured surface roughness is at the level of several nanometers which is acceptable for most microfluidic applications. We develop two simple and high strength bonding methods for sealing microfluidic devices in this study. The bonding process can be achieved in 6 minutes and bonding strength of 1.69 MPa and 3.81 MPa can be obtained using direct plasma bonding and ethyl alcohol assisted bonding, respectively. The bonding strength obtained using ethyl alcohol assisted

bonding technique reported in this study is the highest one that ever been reported.

The feasibility of AP plasma treatment for sealing microfluidic chips are confirmed by three examples including two novel passive microfluidic mixers and one cross-type micro CE chip. Experimental result shows that the mixing performance of the micromixer can reach up to 90% at an operation condition of a low Reynolds number of 4. In addition, micro CE chip sealed with the proposed method can successfully inject and separate dye sample with a long-term stability upto 30 minutes. Separation of 100 bp standard DNA sample of 100 bp to 3000 is also successfully demonstrated with high separation efficiency. It is the author's firm believes that the proposed bonding method will give substaintial impact on the fabrication of microfluidic device in the future.

Keyword : Atmospheric pressure plasma, surface modification, bonded strength, mixing performance

目 錄

謝誌.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	IV
目錄.....	VI
表目錄.....	XI
圖目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 電漿簡介.....	2
1.3 大氣電漿之生成.....	6
1.4 大氣電漿與傳統電漿.....	9
1.5 研究動機與目的.....	10
1.6 研究方法.....	12
第二章 文獻回顧.....	14
2.1 大氣電漿之基本特性.....	14
2.2 三類大氣電漿種類.....	18
2.2.1 餘暉放電 (After Glow).....	19

2.2.2	介電質放電(Dielectric Barrier Discharge, DBD).....	21
2.2.3	火焰電漿(Flame).....	22
2.3	大氣電漿之應用回顧.....	22
2.3.1	沈積.....	22
2.3.2	蝕刻.....	26
2.3.3	表面改質.....	27
2.3.4	表面清潔.....	31
2.3.5	無電鍍.....	32
2.4	電漿接合技術.....	33
 第三章 三類大氣電漿之應用與評估.....		35
3.1	三類大氣電漿於塑膠基材接合及於表面形貌影響之評估實驗..	35
3.1.1	餘暉放電電漿.....	35
3.1.1.1	餘暉放電塑膠基材接合實驗.....	37
3.1.1.2	餘暉放電處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響....	40
3.1.2	介電質放電.....	43
3.1.2.1	介電質放電塑膠基材接合實驗.....	43
3.1.2.2	介電質放電處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響..	45
3.1.3	火焰電漿.....	47
3.1.3.1	火焰電漿塑膠基材接合實驗.....	47

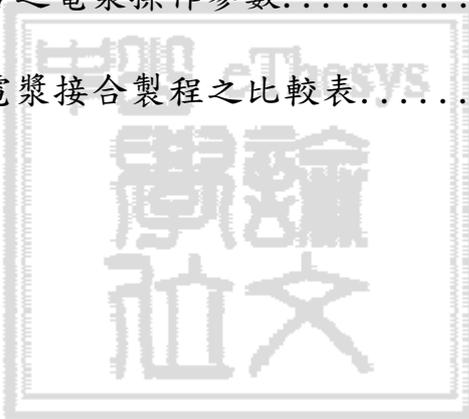
3.1.3.2	火焰電漿處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響.....	48
3.2	紡織產業之纖維布料表面處理應用評估實驗.....	50
3.2.1	紡織纖維布料表面處理.....	50
3.2.2	水滴擴散實驗.....	52
3.2.3	撥水劑披覆接枝實驗.....	56
3.2.4	電子掃瞄顯微鏡觀測 PET 聚酯纖維.....	58
3.2.5	大氣電漿應用於 PET 聚酯纖維表面處理之結果.....	60
3.3	半導體產業之 ITO 玻璃清潔及光阻去除效率應用評估實驗...	61
3.3.1	ITO 玻璃表面清潔.....	61
3.3.2	AZ4620 光阻去除.....	62
3.4	應用評估實驗之結果.....	65
 第四章 塑膠基材表面改質之表面分析與探討.....		67
4.1	大氣電漿表面改質原理.....	67
4.2	大氣電漿表面改質分析之設備系統架設.....	69
4.2.1	大氣電漿設備及實驗參數設計.....	69
4.2.2	表面潤濕性儀器之建構與測試.....	70
4.3	大氣電漿表面改質之表面分析實驗.....	73
4.3.1	表面潤濕性及表面能之量測.....	73
4.3.2	傅氏紅外線光譜儀量測.....	79

4.3.3 X 光光電子光譜儀量測.....	82
4.3.4 表面粗糙度量測.....	86
4.4 大氣電漿接合技術.....	88
4.4.1 直接接合.....	88
4.4.2 添加酒精輔助接合.....	90
第五章 微流體微型混合器及 CE 電泳晶片之應用.....	98
5.1 自旋式微流體微型混合器晶片.....	101
5.1.1 自旋式微行混合器設計原理.....	101
5.1.2 晶片製作與材料.....	103
5.1.3 自旋微型混合器晶片之實驗系統架設.....	107
5.1.4 自旋微型混合器之實驗結果與討論.....	108
5.2 非平衡式微流體混合器晶片製作之應用.....	112
5.2.1 晶片設計、原理與製作.....	112
5.2.2 非平衡式微流體晶片之實驗結果與討論.....	113
5.3 CE 毛細管電泳十字型晶片之應用.....	115
5.3.1 毛細管電泳晶片.....	115
5.3.2 電漿輔助接合應用於十字形晶片之電泳實驗.....	116
第六章 結論與未來展望.....	121

6.1 結論.....	121
6.2 未來展望.....	123
參考文獻.....	125

表 目 錄

表 2.1	餘暉放電之各種氣體光放射顏色表.....	20
表 3.1	餘暉放電之大氣電漿實驗設備規格.....	37
表 3.2	介電質放電之大氣電漿規格.....	43
表 3.3	火焰電漿之基本操作參數與基本特性表.....	48
表 3.4	ITO 表面清潔之電漿操作參數.....	61
表 4.1	高分子聚合物表面改質實驗參數設計表.....	70
表 4.2	添加酒精接合之電漿操作參數.....	91
表 4.3	傳統接合與電漿接合製程之比較表.....	97



圖目錄

圖1.1	5
電漿與電暈性質關係圖	
圖1.2	7
大氣電漿設備示意圖（一）	
圖1.3	8
大氣電漿設備示意圖（二）	
圖 1.4	8
傳統真空電漿產生示意圖	
圖 2.1	15
氣體壓力與電極板間距之乘積關係	
圖 2.2	16
生成直流電漿電壓與電流之關係圖	
圖 2.3	17
電漿內反應氣體與電子本身之溫度關係圖	
圖 2.4	19
不同電極板間距下各種電漿離子濃度關係圖	

圖 2.5.....	34
真空電漿進行兩片矽基材接合之設備架設圖	
圖 3.1.....	36
電漿設備應用評估之研究實驗基本架構圖	
圖 3.2.....	39
A 加熱平板 120°C，氮氣電漿處理 2 分鐘。B 加熱平板 100°C，氮氣電漿處理 2 分鐘。C 無加熱平板，電漿處理 30 秒。D 120°C 熱壓接合。E 加熱平板 100°C，氮氣與氧氣混和之電漿處理 2 分鐘	
圖 3.3 A&B.....	41
A 氮氣電漿處理功率 100 W 處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C。B 氮氣與氧氣混合電漿，處理功率 100 W，處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C	
圖 3.3 C&D.....	42
C 氮氣與氧氣混合電漿，處理功率 100 W，處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C。D 氮氣與氧氣混合電漿、電漿功率 70 W、處理時間 1 分鐘、無加熱平板	
圖 3.4.....	44
電漿反應功率 0.8 kw、工作溫度 90°C 下聚合物接合之結果	

圖 3.5 A&B	46
A 電漿功率為 0.8 kw。B 電漿功率為 1.0 kw	
圖 3.5 C&D	46
C 電漿功率為 1.2 kw。D 電漿功率為 1.6 kw	
圖 3.6	49
A 火焰電漿處理以線速為 5 m/min 處理後其塑膠晶片表面。B 火焰電漿處理以線速為 10 m/min 處理後其晶片表面上微結構之顯微鏡照片	
圖 3.7	53
氮氣電漿之水滴擴散實驗關係圖	
圖 3.8	54
氮氣與氧氣混和之電漿功率與水滴擴散時間關係圖	
圖 3.9	55
氮氣電漿以不同線速與水滴擴散之實驗關係圖	
圖 3.10	55
氮氣與氧氣混合電漿不同處理線速結果曲線圖	
圖 3.11	56
純氮氣電漿處理後之多次數水洗實驗曲線圖	

圖 3.12	57
氮氣與氧氣混和處理之多次水洗實驗曲線圖	
圖 3.13	59
(左) 未處理；(右) 利用電漿處理之單纖實體照片	
圖 3.14	64
不同電漿處理功率進行 ITO 表面清潔之電阻量測值，其中標明 30 s+ 之部分為於電漿處理 30 秒中，增加 150°C 之溫度	
圖 3.15	64
不同電漿反應氣體進行 ITO 表面清潔之電阻量值	
圖 3.16	65
A 加熱平板 100°C、電漿功率 100 W；左蝕刻 2 分鐘；右蝕刻 1 分鐘。 B 左加熱平板 100°C、電漿功率 100 W、蝕刻 3 分鐘；右加熱平板 100°C、電漿功率 65 W 蝕刻 2 分鐘。C 加熱平板 100°C、電漿功率 58 W、電漿處理 2 分鐘。D 左無加熱平板、電漿功率 100 W 蝕刻 2 分鐘；右加熱平板 200°C、電漿功率 100 W 蝕刻 2 分鐘	
圖 4.1	67
大氣電漿與樣本反應物進行活化反應之原理示意圖	
圖 4.2	71

接觸角量測儀三維設計示意圖	
圖 4.3.....	72
接觸角量測儀實體照片示意圖	
圖 4.4.....	73
聚二甲基矽氧烷經電漿處理前（左）後（右）之液滴照片	
圖 4.5.....	74
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）接觸角量測長時間觀察曲線圖	
圖 4.6.....	74
聚碳酸酯（PC）接觸角量測長時間觀察曲線圖	
圖 4.7.....	75
聚二甲基矽氧烷（PDMS）接觸角量測長時間觀察曲線圖	
圖 4.8.....	76
電漿處理各材料之表面能（左）未處理、（右）電漿處理	
圖 4.9.....	77
聚甲基丙烯酸甲酯經電經處理後於不同儲存環境下，之接觸角恢復曲線圖	
圖 4.10.....	78

聚碳酸酯經電漿處理後於不同環境之接觸角恢復曲線

圖 4.11..... 78

聚二甲基矽氧烷經電漿處理於不同環境之接觸角

圖 4.12..... 80

聚二甲基矽氧烷之紅外線光譜圖

圖 4.13..... 81

聚甲基丙烯酸甲酯之紅外線光譜圖

圖 4.14..... 81

聚碳酸酯之紅外線光譜圖

圖 4.15..... 83

聚二甲基矽氧烷光電子全能譜圖

圖 4.16..... 83

聚碳酸酯光電子全能譜圖

圖 4.17..... 84

聚甲基丙烯酸甲酯於 C1s 區域所掃描之能譜圖

圖 4.18..... 85

聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯及聚二甲基矽氧烷經大氣電漿處理與未

處理之表面碳氧比之關係

圖 4.19..... 87

A 聚二甲基矽氧烷之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理。B 聚甲基丙烯酸甲酯之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理。C 聚碳酸酯之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理

圖 4.20..... 89

各種接合方法之接合強度比較。其中，PB 為電漿接合。PBA 為酒精輔助電漿接合

圖 4.21..... 93

電漿處理後添加酒精改質之電子掃瞄能譜圖

圖 4.22..... 95

聚甲基丙烯酸甲酯經電漿處理後儲存於不同環境之接觸角恢復關係

圖 4.23..... 95

聚碳酸酯經電漿處理後儲存於不同環境之接觸角恢復曲線

圖 4.24..... 96

聚二甲基矽氧烷經電漿處理於不同環境之接觸角恢復曲線

圖 4.25..... 96

電漿接合之晶片斷面圖

圖 5.1.....	102
立體三維微型混合器之形狀幾何圖	
圖 5.2.....	104
利用微影蝕刻技術製作之微管道晶片母模製程圖	
圖 5.3.....	106
利用微管道晶片母模壓製塑膠晶片製程圖	
圖 5.4.....	107
利用電漿輔助接合之製程圖	
圖 5.5.....	110
(A) 立體三維微型混合器之實體晶片圖、(B) 實驗系統架設圖	
圖 5.6.....	111
實際流體混合實驗之片段圖 ($Re = 4$)	
圖 5.7.....	111
不同雷諾數與混合效率關係圖	
圖 5.8.....	112
非平衡微流體微型混合器之原理設計圖	
圖 5.9.....	114

非平衡式三維渦旋維流體混合器及實驗架設圖

圖 5.10..... 114

非平衡式微型混合器之混合片段 ($Re = 3$)

圖 5.11..... 116

聚甲基丙烯酸甲酯之十字形電泳晶片

圖 5.12..... 117

十字形電泳晶片實驗設備架設圖

圖 5.13..... 118

利用電漿輔助接合晶片進行電泳實驗之電泳波形圖譜，其中 Inject 800 V、8 sec；Separation 800 V、80 sec、2 cm 處擷取

圖 5.14..... 118

利用熱壓晶片進行電泳實驗之電泳波形圖譜，其中 Inject 800 V、8 sec；Separation 800 V、80 sec；2 cm 處擷取

圖 5.15..... 120

利用電漿接合晶片進行 DNA 電泳實驗之電泳訊號圖

第一章 緒論

1.1 前言

電漿(Plasma)是在二十世紀初被一位美國化學家艾汶·蘭格默爾(Irving Langmuir)意外的在一次低溫氣體震盪實驗中所發現。他注意到氣體於電子管中振盪與活細胞之激烈翻動有相似之處。又電漿振盪與搖動碗中的膠質振動情形相似。而活細胞裡有一種類似包含許多質點的膠質，蘭格默爾利用這種細胞膠質之原始名稱原生質(Prote Plasma)，簡易地借用其一部份作為他所觀察此物質的標記，此稱之為電漿[1]。電漿被廣泛地定義為完全或部份離子化之氣體。就其組成物種之能量而言，它有別於固態、液態與氣態，又被稱為物質的第四態。因氣態原子或分子吸收特定能量以上，便會使其外層電子產生游離而使氣體形成不同程度的離子化狀態；當然，利用固定波長的雷射光或紫外光也可以將固、液、氣體直接激發成電漿態。

電漿一被發現後，開始有許多的學者著手研究電漿的化學及物理特性，以及尋找其確切之應用。一般電漿之產生乃利用真空環境的方式，使氣體分子在真空環境下，增加平均碰撞路徑，此時再通入直流電壓，使反應室裡之氣體互相碰撞，形成連鎖反應後達崩潰狀態而生成電漿，此稱之為真空電漿。真空電漿之缺點為必須保持

真空狀態下方能維持電漿之穩定狀態，而抽真空之製程較為冗長費時，真空設備也較昂貴，許多樣品因面積龐大，或含有水氣及溶劑等易揮發物質，均不適合於真空設備中操作。因此，至目前為止，真空電漿產生系統並無完全適用於許多工業製程上，僅少部分高科技產業在製程上得以應用。因此，本研究將利用常壓之電漿產生裝置，首先於三類常用之大氣電漿進行各項應用評估，初步選擇較適合於本研究實驗目的之設備機台，以發展新興接合技術應用生物晶片製程上。同時於生物晶片常使用之三種高分子聚合物進行表面改質，如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚二甲基矽氧烷（PDMS）及聚碳酸酯（PC）等材料，以評估高分子聚合物經大氣電漿處理後之表面物理及化學性質，及其無膠接合測試結果之評估，以發展大氣電漿於生醫晶片材料上之應用。

1.2 電漿簡介

於宇宙空間中，許多的物質皆以粒子狀態存在，這些密集粒子狀態的物質若不施加外力，則以穩定狀態存在；但若對這些密集粒子態施加極高之高溫或是加速電子能量時，這些粒子態物質會被解離成電子、離子或是許多富氧自由基（oxygen-rich free radical）；此種將物質透過高溫或高電荷解離成離子狀態之物質稱之為電漿（Plasma）。最早的人工生成電漿是在1920年一位美國諾貝爾化學家

艾文·蘭格默爾發現而命名的。當時他是在進行氣體低溫振盪實驗時，意外的發現氣體在此狀態時有呈現不穩定的振動，此不穩定之振動是利用施加高電能將氣體分子中之電子或離子游離或解離，被游離或解離出來的電子、離子會大幅加速氣相化學反應，其中特別是生成具有高反應性的自由基，如OH·、O·等來進行氣態氧化反應，所以生成此狀態之活性高於一般氣體化學氣相反應之活性，因此稱之為固態、液態、氣態的更高一種狀態，離子態（Plasma）。換句話說，電漿之生成原理主要是依靠所謂的電子與氣體分子間之碰撞，於碰撞過程中，電子因高電位效應而使電子的移動速度增加，此具有高速移動之電子稱之為高能電子（energetic electron）。高能電子與氣體分子發生碰撞時會同時發生能量轉移，其氣體粒子碰撞方式與機械力學之碰撞相似，分別也可分為彈性碰撞（elastic collision）與非彈性碰撞（inelastic collision）兩種。高能電子與氣體分子進行彈性碰撞時，能量轉移量與氣體分子質量成反比[2]，如公式(1-1)所示。

$$\frac{E_{molecule}}{E_e} \cong 4 \frac{m_e}{m_{molecule}} \cong \frac{2.17 \times 10^{-3}}{M_w} \quad (1-1)$$

由公式(1-1)可知，高能電子進行彈性碰撞所帶來之動能非常小，以致於無法使氣體分子裡的電子或離子形成完全解離或游離。高能電子與氣體分子進行非彈性碰撞時，若碰撞能量可完全轉移至

氣體分子內能，此時便會使氣體分子解離或游離出電子、離子、介穩態物質（metastable）或自由基等。所以此離子態之物質由於生成之能量高於固、液態及氣態三態，因此亦有學者將它歸納為物質的第四態。

目前電漿被廣泛的定義為由氣體原子、分子、離子或介穩定物質（metastable）所組成，因為在電漿態中，帶正電粒子與帶負電粒子的粒子數目相同，所以電漿以電中性狀態存在；因電漿有電中性之特性，大陸學者亦將電漿譯成等離子氣體。所以簡單的說明電漿產生的方式是利用高電壓先將單一氣體分子解離成帶電電子、中子及離子，其中的帶電電子繼續撞擊另一氣體分子在形成電子、中子及離子，這樣連續的作連鎖反應，因而產生電漿。

利用高溫環境將氣體解離或游離成離子化狀態，由於在此過程氣體內部帶電荷之離子、粒子均有相同的高溫，解離過程中系統內部與系統外部達到熱平衡狀態，所以此種電漿稱之為熱電漿或平衡電漿（equilibrium plasma）。若以高電位差所產生的高電荷、高電壓促使氣體解離或游離之電漿，因帶電荷之物質溫度甚高，高過於本身氣體內部之溫度，使氣體內部與外部兩者間並無達到熱平衡，因此，利用此方式產生之電漿稱為冷電漿或非平衡電漿（non-equilibrium plasma）[3]。所以在非平衡電漿產生過程中，大

部分被解離之離子是由電子直接撞擊產生而成的。因此，此種碰撞過程又稱為氣體放電 (gas discharge)。由於在放電過程中經常會在離子團周圍產生輝光 (glow) 現象，所以氣體放電又稱之為輝光放電 (glow discharge)。

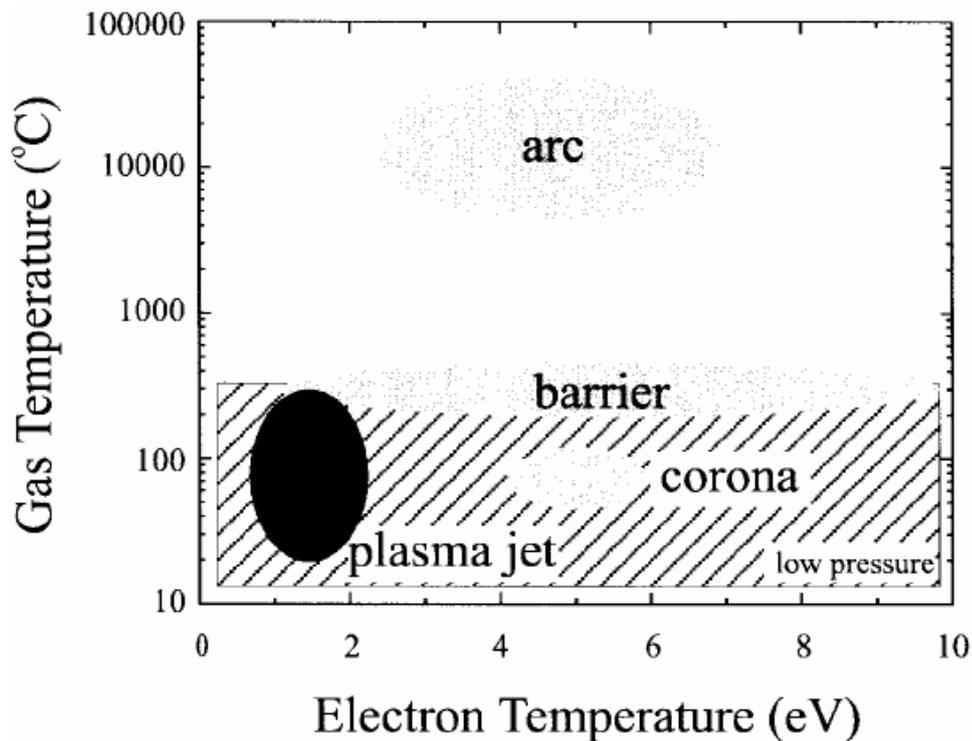


圖 1.1 電漿與電暈性質關係圖[4]

電漿之種類依離子活性高低廣義之區分可分為兩類，分別為電漿狀態、電暈狀態 (corona)。圖 1.1 為顯示電漿與電暈兩者間在電子溫度上之差別[4]。電暈放電 (corona discharge) 為在常壓下產生之電漿態，電暈放電可因氣體分配之壓力不同，電暈放電裡便會產生許多不同狀態之物質或些許的放電現象。因此電暈放電所生成之物質並沒有比電漿狀態生成的物質之化學活性高。所以若處理之樣

本為高分子聚合物，則生成反應之物態以電漿態為主，以避免電暈放電對高分子材料進行結構破壞或變形之現象產生。

1.3 大氣電漿之生成

大氣電漿之產生，最早利用學校資源及技術，於實驗室內組裝完成並銷售於市面上之大氣電漿生產設備是於1998年美國加州大學化學系Robert Hick教授所組裝出來，當時發展大氣電漿生成之方式是利用射頻交流電極互相切換方式，迫使電子於一同心電極板間產生來回振動之現象，得以於一大氣壓力之環境下產生電漿。在產生電漿之過程中，免去了一般傳統真空電漿之真空周邊元件，大大降低設備成本及製程所花費之時間。大氣電漿產生之方式大致可分為兩類，第一種大氣電漿產生之方式為將電漿產生器製作成噴嘴之幾何形狀，如圖1.2所示。電漿產生器內部為多個同心圓電極板，於同心圓電極板內通電漿生成之反應氣體，同心圓電極板則與RF射頻進行連接，當電源供應器提供一高電場時，電子因外加之高能電場會於同心圓電極板間產生振動之現象，迫使與反應氣體進行碰撞，進而可在常壓下生成電漿。

第二種大氣電漿生成之方式如圖1.3所示。其中電漿產生器之電極板製作成上、下兩對稱，此電極板之中心含數個通孔，通孔之上方通有反應氣體，當反應氣體進入電極板之間時，因為射頻共振之

現象，使電子快速與中性粒子碰撞而生成電漿。同時，此種電漿產生之方式可藉由兩電極板間之距離控制，可改變反應後之放電種類，如產生電漿態或是生成電暈放電。上述兩種電漿生成之皆在常壓下，生成電漿之溫度範圍於50至100°C間，與傳統電漿比較，大氣電漿則屬於低溫電漿或冷電漿。由於大氣電漿具有低溫之特點，因此應用層面廣泛，如薄膜生成、高分子之表面活化、表面改質等。應用層面可擴及致傳統熱電漿所無法應用之高分子領域上。

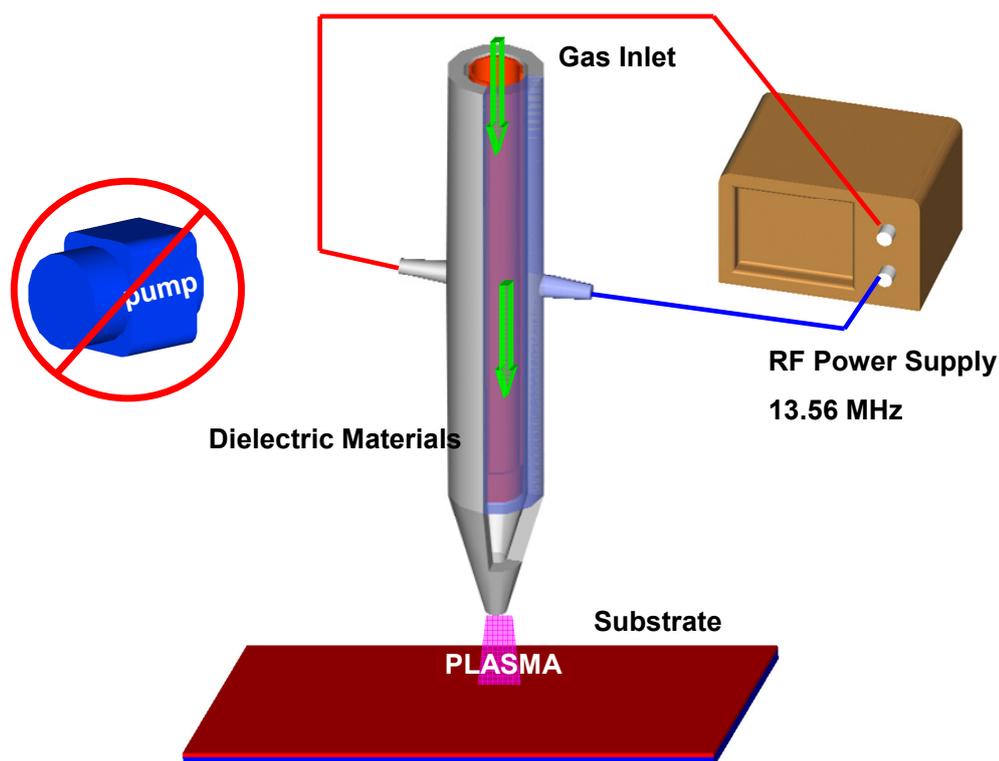


圖1.2 大氣電漿設備示意圖（一）

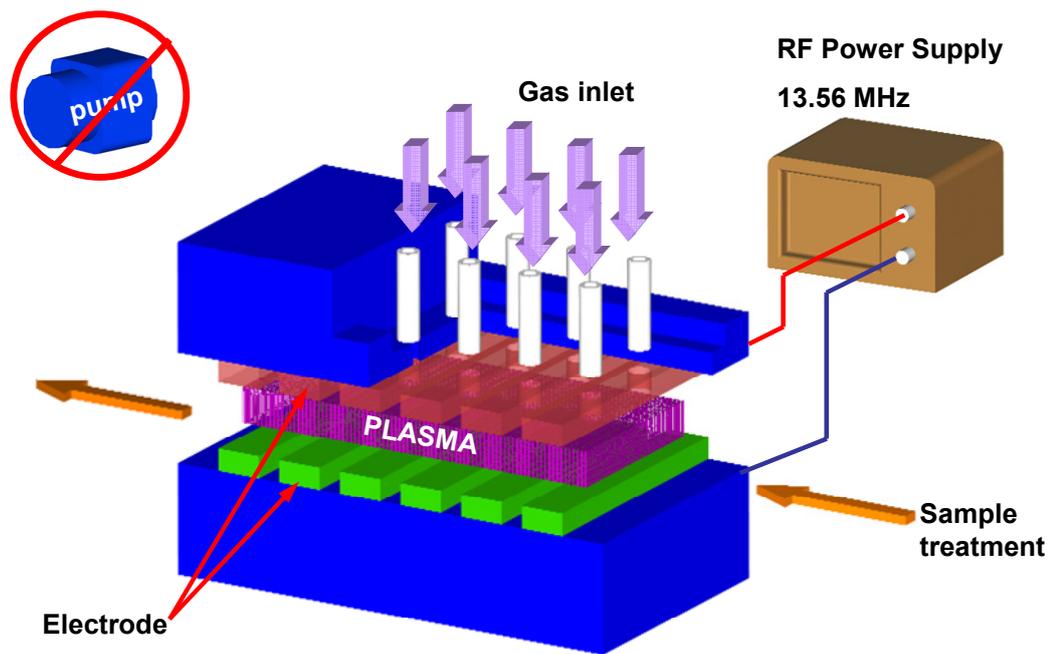


圖1.3 大氣電漿設備示意圖（二）

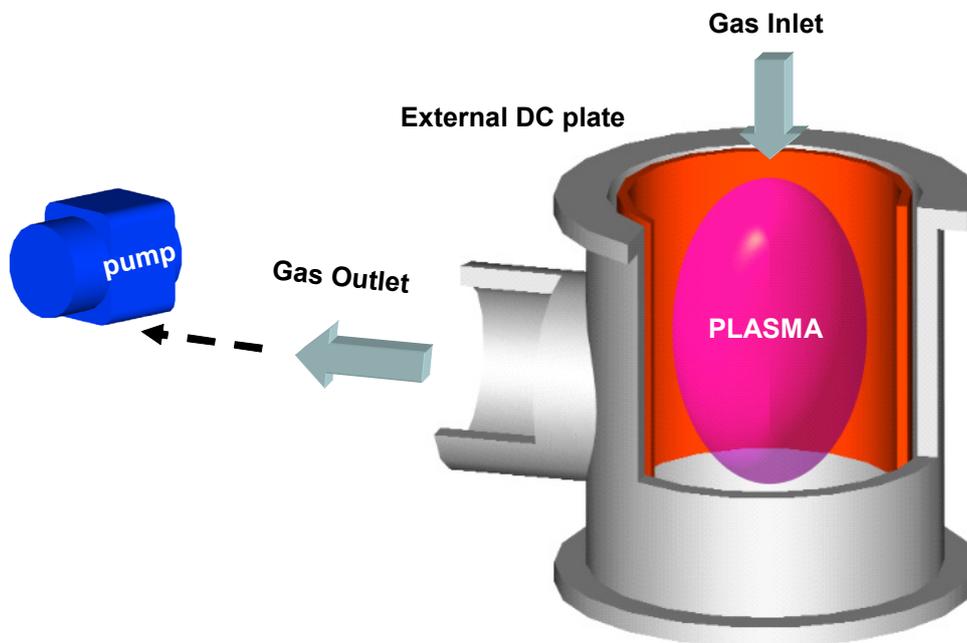


圖 1.4 傳統真空電漿產生示意圖

1.4 大氣電漿與傳統電漿

一般傳統電漿系統設備大致可包括真空元件、真空幫浦、真空材料、電源供應器、電漿產生反應器及氣體供應源等，如圖 1.4 所示。其產生之原理是利用真空系統將電漿產生反應器抽至高真空狀態，當反應器裡之壓力達到高真空狀態時，電源供應器則會通入 DC 直流電或 AC 交流電以提供電子，此電子會與反應氣體之中性粒子碰撞而產生游離化之氣體粒子，此氣體粒子稱之為電漿。

由於傳統電漿產生方式是利用真空系統將反應室之環境達至高真空狀態，以加大其電子與反應氣體之中性粒子碰撞之平均路徑，來獲得氣體碰撞後之崩潰效應而產生電漿。所以傳統電漿產生方式必須依賴真空系統，以達產生電漿之目的，利用此方式所產生之電漿稱之為真空電漿。真空電漿之設備必須包含真空周邊元件及其所需材料，所以整體設備之費用昂貴。且在製程前，必須啟動真空幫浦來將反應室抽至真空狀態，所以在運行抽真空之步驟時，耗時較久，若樣品本身帶有水氣或是易揮發之溶劑，則會影響真空幫浦抽真空之效率，以致於抽真空之時間將會遠遠拉長，甚至可長達數小時。若應用於一般講求效率之工業製程上，在設備費用與工作效率兩大因素考量下，皆不符合經濟效益。更不用提及應用於一般教學研究單位之環境下。所以真空電漿發展至今，若欲應用於商業化連

續式生產，仍有其困難。

與一般傳統真空電漿比較，大氣電漿之工作溫度遠低於一般傳統之真空電漿，為低溫電漿之一種。所以大氣電漿有許多特點，不需真空周邊元件，真空設備之成本及製程中運行抽真空所耗費之時間皆可省去。同時工作溫度低，對於有熱塑性特性之高分子材料或對溫度有影響之材料，則無影響之慮。此具有商業價值之電漿技術，無論應用於講求效率、經濟成本之工業製程上或是講求低設備成本之一般教學研究單位環境下，皆可獲得最大之效益。

1.5 研究動機與目的

1962 年開始有學者進行電漿對不同種類的物質進行實驗，當時學者 Chester[5]將氣體游離之後，發現氣體解離之氧離子若與碳或有機物接觸時，會不用透過發熱而直接產生氧化反應，並分解產生 CO_2 與 H_2O 。這一項利用非傳統而分解 CO_2 與 H_2O 之實驗引起許多分析化學家之高度興趣。此後電漿技術便開始在各種領域中萌芽，其中比較有影響的是在工業上的應用，在工業上應用電漿技術多半應用在半導體積體電路的製造上。初期電漿技術的應用是將氧電漿作矽基板上光阻的移除，不久開發利用電漿的特性在反應氣體中添加氟群反應氣體，由於氟群氣體對矽基板有蝕刻的效果，所以奠定積體電路的乾蝕刻製程基礎。電漿之應用主要可分為電漿聚合及電漿表

面處理兩大類。電漿聚合是利用電漿離子或所產生之自由基來聚合各類的單體物質，特別是高分子材料薄膜的聚合。利用電漿技術聚合高分子薄膜，可獲得無定形態（amorphous）、高度交聯性（high cross-linked）、無孔（pore-free）及均勻等特性之薄膜。這些利用電漿技術聚合之高分子膜可應用於微流體元件之隔膜（membrane）、微電子之絕緣層（insulating layer）等一些工業上重要之半產物。除了這些工業半產物以外，用電漿聚合之高分子膜亦可作為逆滲透膜（reverse osmosis membrane）或選擇性薄膜（permselective membrane）以及修改材料的表面性質等，其應用相當廣泛。電漿應用於表面處理方面由於所使用之氣體具有非聚合性特性，處理之溫度屬於相對低溫，因此並不會對處理之材料表面造成重大傷害。

以高分子材料而言，電漿技術應用於高分子表面處理可使表面分子結構產生交聯（crosslinking）與活化（activation）。透過表面活化，可直接改善原本材料與其他材料間之黏著或接合。與其他傳統利用化學反應活化表面之方法，其電漿表面活化之技術較為簡單，處理過程亦不需大量或有毒之化學物質溶劑。此特點為對環境不造成任何污染傷害，對於操作人員亦較無工業災害之發生。

上述說明了電漿技術之優點與未來應用於產業上之優勢，其應用之電漿技術則仍屬習用之真空電漿。真空電漿之真空設備龐大，

設備價格高，目前應用層面仍停留於高科技產業應用上，無法普及於應用民生工業上。近年來，一種新興之電漿生成技術之產生，於大氣開放環境下便可生成電漿，此稱之為大氣電漿。大氣電漿技術之誕生，於學術研究界上便會燃起另一波大氣電漿技術應用之研究風潮。本研究便透過外國研發公司開發之大氣電漿設備，利用新興之大氣電漿設備擴大探究傳統電漿之應用領域，並於研究探究中發展新興之晶片接合技術。利用相關研究實驗之結果，佐證大氣電漿技術於各項應用之成效。進而證明大氣電漿為具高商業潛力之電漿技術。

1.6 研究方法

本文研究方法首要步驟為大氣電漿之基本特性進行相關文獻回顧，以瞭解目前大氣電漿所達之技術層面。同時對市面上三類大氣電漿設備進行應用實驗評估，初步尋求最適合於塑膠基材表面處理之大氣電漿設備。並進一步利用所評估之大氣電漿設備，進行實際塑膠基材表面處理，同時利用多項表面檢測技術分析，如表面潤濕性量測其處理前後之表面親疏水狀況、傅氏紅外線光譜及X光光電子能譜儀相互配合以檢測表面經大氣電漿處理後之官能基與元素組成之改變。以及掃瞄式電子顯微鏡 (SEM) 及原子力顯微鏡 (AFM) 於表面輪廓經電漿處理前後之觀察。同時再進行實際電漿接合後之

拉伸強度測試，並驗證大氣電漿可應用於具有微結構之基板接合。

最後則應用大氣電漿接合於以塑膠為基材之微流體晶片，進行實際

流體混合實驗測試，以及進行DNA之毛細管電泳實驗應用。

第二章 文獻回顧

2.1 大氣電漿之基本特性

大氣電漿生成之原理主要利用相互對應之電極板（或同心圓電極板）接上射頻交流電、直流電或可產生磁場之設備而產生電漿。其交流電與直流電產生方式不同，交流電因為具正負兩極之電壓現象，迫使電子於電極板間來回振動進而撞擊反應氣體之氣體分子，氣體分子內之電子、中子等便會被解離或游離，電漿因而得以於常壓下產生。

而直流電或具有產生磁場之電極板是利用提高電位差之原理，電子由高電位往低電位衝擊，因而衝擊流通電極板間之氣體分子，以此方式來產生電漿。1998 年學者 Robert 為研究大氣電漿之專家，他對於影響大氣電漿之產生相關因素以及各類大氣電漿產生源皆有相當之研究。由前所述，大氣電漿生成之原理需利用互相對應之電極板間所產生之電壓差，其電位差可迫使電子撞擊氣體分子進而產生電漿離子。所以電極板之面積以及兩者間之間距為影響大氣電漿產生之首要討論因素。電極板之間距及施予之壓力可以用公式表示，如公式 (2-1) 所示。其中 V_b 為崩潰電壓之大小、A 及 B 為常數為 γ_{se} 二次電子放射之濃度。

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln[\ln(1 + 1/\gamma_{se})]} \quad (2-1)$$

利用公式 (2-1) 電極板及氣體壓力之乘積與崩潰電壓之關係繪製成圖表，如圖 2.1 所示。由圖 2.1 可觀察出，無論何種反應氣體，電極板與氣體壓力之乘積越大，電漿生成之崩潰電壓亦需越大。例如電極板之間距設計為 5 mm，氣體壓力設定在一大氣壓 760 Torr 下，欲在此種條件下生成電漿之崩潰電壓需高達 2500 V 左右[4]。若依電壓與電流間之關係，探討氣體分子於各種電流及電壓間生成各種放電現象，如圖 2.2 所示[4]。

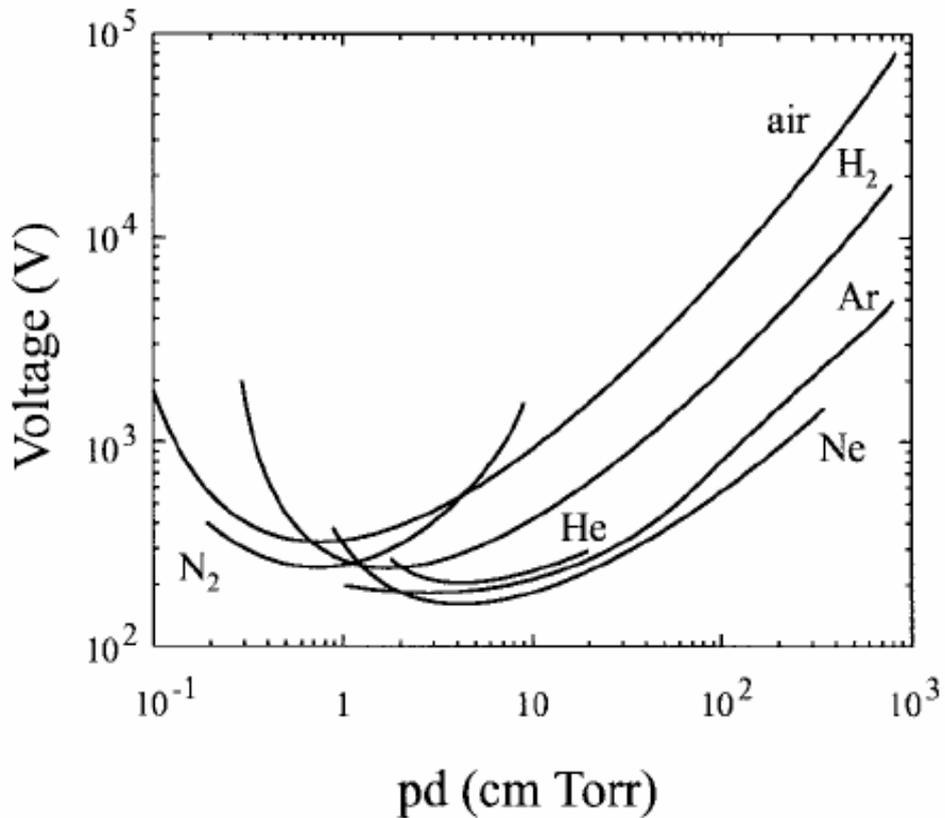


圖 2.1 氣體壓力與電極板間距之乘積關係[4]

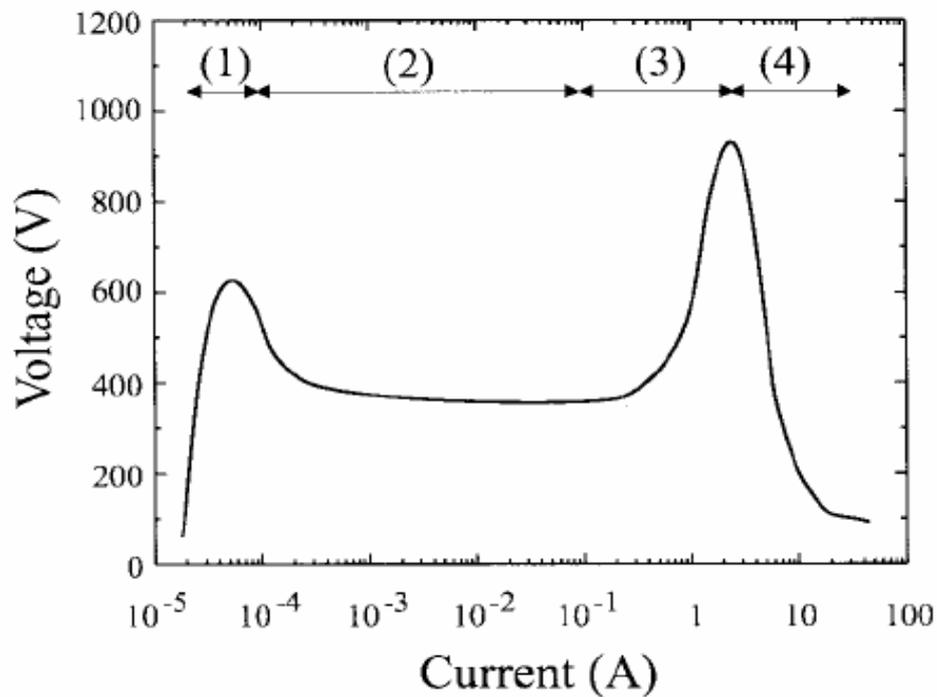


圖 2.2 生成直流電漿電壓與電流之關係圖[4]

圖 2.2 為於直流電壓下，電流密度與電漿生成狀態之關係圖。在此關係圖中可分為四區域，當氣體分子因電場供應之電荷粒子數量達到一定額定數量時，原屬於不良導體之氣體分子開始產生氣體崩潰之現象（Gas Breakdown），此崩潰之現象是因部分氣體離子化導致低電流放電所致，如圖 2.2 所示之(1)區域電流範圍，此區域稱為暗流區域（dark）亦稱為湯森放電區（Townsend discharge）。若持續增加電流密度，因帶電粒子數量逐漸達成動態平衡而自續放電，進而生成至如圖 2.2 之(2)區域，此區域稱為正常放電區（Normal Glow）。此區域為電漿之穩定狀態區，工業上許多以電漿為製程工具之一所用之操作電壓電流參數皆於此區域內。隨著電流密度持續

增加，電漿生成之型態因電流密度增加而逐漸形成不正常放電之現象 (Abnormal Glow)，如圖 2.2 之 (3) 區域所示。當電流密度達到 10^8 A/cm^3 時，電漿逐漸形成一種高能量狀態，此高能量狀態亦可將電漿轉變為良導體氣體，如圖 2.2 之 (4) 區域所示，此區域稱為電弧 (Arc Glow)，由於電弧可將電漿轉變為導體氣體，溫度甚高，所以其應用多半於金屬工業之材料或半成品之加工上，對於具有熱塑性質之高分子材料而言，屬於不期望遇及之電漿狀態。因此狀態有可能因電弧本身之高能量、高溫度而破壞高分子聚合物內之分子結構，或形成不可預期之化學反應等。

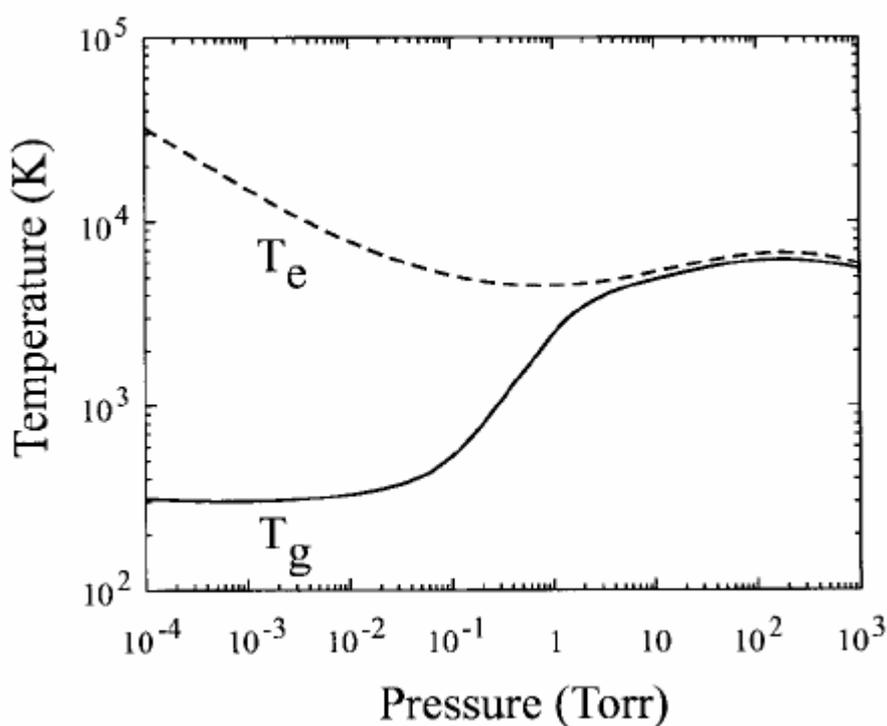


圖 2.3 電漿內反應氣體與電子本身之溫度關係圖[4]

若以正常放電區內觀察電漿之電子與氣體溫度，其兩者之關係圖如圖 2.3 所示。圖 2.3 為電漿內反應氣體與電子本身之溫度關係圖 [4]。實驗操作條件在正常放電下電流密度為 10^8 A/cm³ 內之實驗結果。觀察此圖由於壓力增加，電子與氣體分子之中性粒子逐漸達到熱平衡，當壓力至 5 Torr 時，電子溫度與氣體溫度已經相近等值。所以在一大氣壓力下，電子溫度與氣體溫度可以說是相等的，相當於 5000 K 左右。在一般真空電漿中，屬於相對之低溫，此有利於高分子聚合物材料加工上之應用。除了探討大氣電漿生成之條件、特性外，學者 Shibata[6] 等人亦研究在不同電極板間距下，電漿離子之濃度關係，實驗結果如圖 2.4 所示。

圖 2.4 為不同電極板間距下，各種電漿離子濃度關係圖。由圖 2.4 觀察，氧離子多分佈於電極板距離 8 至 12 mm 內，接近 8 mm 內之氧離子濃度最高，由於氧離子本身具有高氧化反應之特性，所以此離子濃度關係圖對於往後實驗高分子之表面改質有相當影響之參考數據。當然，在各種不同電漿種類下，電漿離子之濃度分佈不亦相同，需進行實際實驗量測，才可獲得其相關數據。

2.2 三類大氣電漿種類

大氣電漿之生成主要是利用電極板間電位差之關係，以產生電漿。所以電極板結構為電漿產生器之主要構造。依電極板之結構及

產生方式可將大氣電漿分為幾種型態之產生器，下一章節則介紹三類常用之大氣電漿產生器。以及回顧目前大氣電漿系統之於各領域之應用。

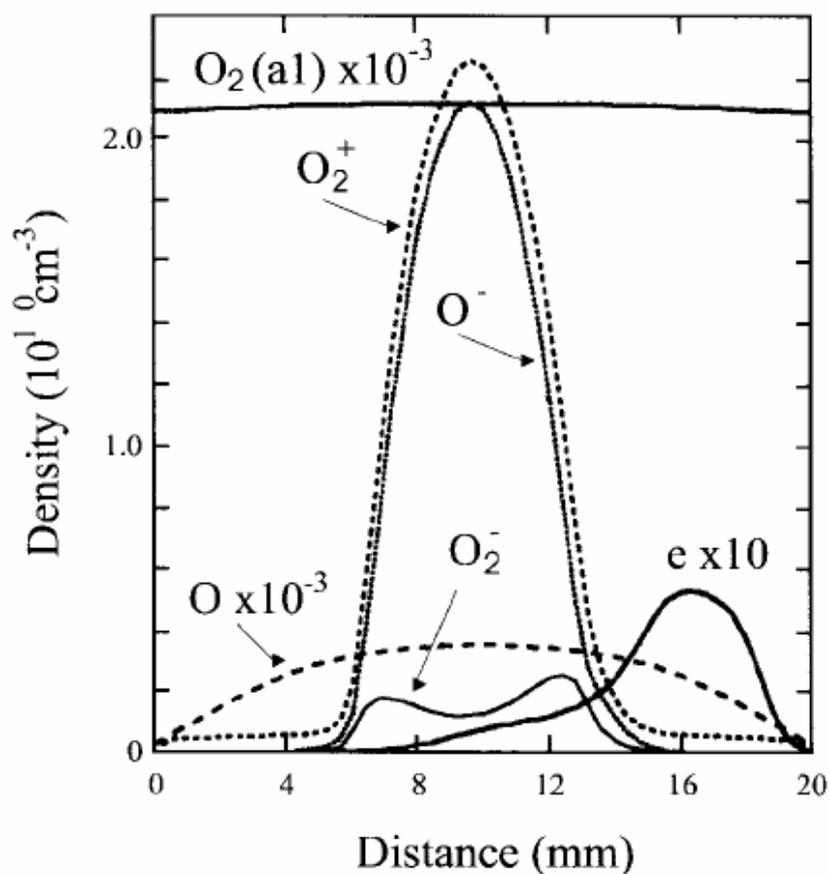


圖 2.4 不同電極板間距下各種電漿離子濃度關係圖[6]

2.2.1 餘暉放電 (After Glow)

如前所述之大氣電漿生成方式，其電漿產生器之結構為同心圓，此為餘暉放電電漿產生方式Bogaerts等學者說明餘暉放電氣體分子解離方式是利用輻射電子之非彈性碰撞造成，在碰撞過後氣體分子亦會由激態 (excited state) 降至原本之基態 (ground state) [2]，

當氣體分子由激態降至基態時會以光之型態釋放出能量，而每種氣體之所釋放之光能量顏色皆不相同，所以亦可利用放射光顏色之不同，辨別實驗餘暉放電時是否有錯誤狀態之現象產生，此顏色錯誤產生之主要因素為氣體純度之不良。其典型各種氣體之光放射能量顏色如表2.1所示。

表 2.1 餘暉放電之各種氣體光放射顏色表[2]

Gas	Cathode Layer	Negative Glow	Positive Column
He	red	pink	Red-pink
Ne	yellow	orange	red-brown
Ar	pink	dark-blue	dark-red
Kr	-	green	blue-purple
Xe	-	orange-green	white-green
H ₂	red-brown	thin-blue	pink
N ₂	pink	blue	red-yellow
O ₂	red	yellow-white	red-yellow
Air	pink	blue	red-yellow

表2.1為餘暉放電之各種氣體光放射顏色表。表中常用之反應鈍氣為氬氣。而氬氣所產生之餘暉放電則偏於粉紅色之現象。Annemie等學者研究餘暉放電之特性，發現最小可游離（ionization）氬原子之電子能量為15.76 eV，而當氬原子之離子被游離出來時，只需4 eV以上之電子能量，即可進行另一次非彈性碰撞之發生[7]。Carman等學者則發現於餘暉放電電漿中，於 $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 中80 eV及 $8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 中10 eV之電子能量下，氬原子之游離時間將會被縮至最短[8]。Rober

等學者即根據Raizer學者所提氣體壓力與電極板間距之理論，製作空心陰極管之幾何形狀，可於開放空間中產生電漿[9-12]。Massines等學者則研究電極板之材料，發現以氧化鋁（alumina）製作電極板所產生之放電電漿效果較佳[13]。

2.2.2 介電質放電（Dielectric Barrier Discharge, DBD）

介電質放電之電漿產生器結構為將電漿電極板設計成方形或圓形亦可，其電源電場之設計與餘暉放電大同小異，不同之處在於電極板之材料以高介電係數之介電物質為主，選用介電質為電極板之好處有放電穩定、空間放電較均勻，較無電暈放電之現象產生，以及電極板之形狀不受影響，在設計上較為彈性。常用之介電質材料有玻璃、陶瓷或石英等。Grill等學者則研究介電質放電之放電條件與介電質材料之關係，使用設備屬熱平衡電漿，由於熱平衡電漿解離方式是將熱能完全轉化為離子能量，所以所需溫度極高。解離之溫度有低溫度4000 K的鈉分子至高達20,000 K的氬分子[14]。Bogaerts等學者提及電漿產生之首要條件為粒子碰撞路徑，習用真空或低壓下粒子碰撞路徑長，但壓力增加會減少粒子之平均碰撞路徑。為增加平均碰撞路徑之長度，可利用提高電場或磁場來加速粒子間之碰撞，方可於常壓下產生電漿[15]。Raizer等學者則提出若提高壓力，甚至達大氣壓力下，其相互對應之電極板間距需隨壓力增

加而逐漸減少[16]。Kogelschatz等學者則研究介電質放電之電極板材料，其介電質材料以玻璃、石英、陶瓷或高分子聚合物最好[17]。Gibalov等學者則說明介電質放電之特性，其由於反應氣體可均勻通過戶相對應之電極板，所以所產生之電漿均勻性較好[18]。

2.2.3 火焰電漿 (Flame)

火焰電漿之電漿產生器結構與前述兩者結構設計大不相同，其主要是利用易燃氣體與空氣混合而產生之電漿離子團；當易燃氣體被點燃時，因高溫能量與空氣接觸而將空氣中之氣體分子游離成離子化，此種火焰電漿產生器為一種較早期之大氣電漿產生器。Goodings等學者研究火焰電漿之特性，提出影響火焰電漿之離子產生參數，其參數為金屬噴頭之電壓大小，而燃燒器燃燒熱量影響因素較小[19]。Laframboise等學者提出火焰電漿之產生原理為電化學之一種，其主要是利用燃燒器之燃燒提供反應環境之熱量，再配合小電位差來產生電漿[20]。

2.3 大氣電漿應用之文獻回顧

2.3.1 沈積

大氣電漿最早之應用於材料沈積上，1996年Salge等學者研究大氣電漿之沈積行為，初步研究利用乙炔 (acetylene) 於玻璃基材上可沈積聚合物薄膜，沈積率可達40 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。由於此篇研究為早期大

氣電漿應用之研究，其大氣電漿設備亦是利用原電漿設備於常壓下點燃，並不完全屬於大氣電漿設備。同時亦提出如何處理樣本之表面活化、如何增加沈積率及增加沈積面積等未來待研究之項目[21]。1996年Houichi學者則利用開放式電漿產生器沈積二氧化鈦薄膜，實驗結果發現工作溫度與沈積率成正比，於500°C下沈積率可達0.9 $\mu\text{m}/\text{min}$ [22]。1997年Petasch學者利用六甲基矽氧烷（hexamethyldisiloxane, HMDSO）與氧電漿沈積類石英薄膜（quartz-like film）[23]。同年Baldwin學者利用氫氣與氧氣混和電漿並添加2.44%甲烷為催化劑沈積鑽石薄膜，於5.0 A/cm²之電流密度下可達40 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 之成長率[24]。2000年Prat學者於聚氯乙炔管內利用大氣電漿輔助沈積螢石聚合物薄膜（fluoro-polymer film）。實驗結果可於聚氯乙炔管內均勻沈積1 μm 之螢石聚合物薄膜[25]。2001年Goossens等學者混和氫氣、氧氣與乙炔於矽基材、玻璃或不銹鋼上沈積聚乙炔薄膜，同時發現氫氣添加量與沈積後之聚乙炔薄膜透光率成正比之關係[26]。同年Babayanl等人利用大氣電漿技術應用於沈積二氧化矽薄膜，電漿反應氣體仍利用氫、氧氣混合，沈積實驗過程中添加tetraethoxysilane（TEOS）為化學沈積催化劑，實驗結果發現氧氣與TEOS氣體之分壓與沈積率成正比關係，氧氣分壓調至10 Torr時，二氧化矽沈積率可達80 nm/min左右，沈積所得之結果與傳

統真空電漿沈積之結果相同，但在製程時間上由於無須真空設備抽真空所等待之時間，所以整體製程時間卻可大幅減少[27]。

2002年Nowling等人亦利用大氣電漿技術沈積氮化矽薄膜，反應氣體則利用 N_2 與 SiH_4 之混合，實驗結果發現薄膜厚度由原本90 Å成長至1300 Å左右，其沈積速率可達600 Å/min [28]。2003年Vinogradov等學者混和氫氣與丁烯（ C_4H_8 ）氣體沈積氟碳化合物（fluorocarbons），且沈積結果發現 CF_2 官能基之含量與沈積後之聚合物極性成反比關係，且氫分子之含量有助於氟碳化合物之沈積結果[29]。同年Churpita等學者於聚合物上沈積200至300 nm厚之氧化銦（ In_xO_y ）與氧化錫（ SnO_x ）金屬薄膜，此篇文獻之貢獻在於聚合物容許之溫度下沈積薄膜[30]。同年Soukup等學者利用氫氣與鈰氣分子（Ce）於光滑之鋁板上沈積氧化鈰薄膜（ CeO_x ），且發現碳元素會污染沈積後之氧化鈰薄膜表面[31]。同年Sichler等學者利用自製微陣列型電極板之大氣電漿產生設備，混和5%甲烷（methane）或2%之乙炔（acetylene）於氫氣中並可沈積類鑽石薄膜（diamond-like carbon, DLC）[32]。同年Foest等學者混和六甲基矽氧烷（hexamethyldisiloxane, HMDSO）與氫氣於鋁基材上沈積有機矽薄膜，且沈積有機矽薄膜約800 nm時可將原鋁板接觸角由 63° 增加至 100° 左右[33]。同年Mori等學者利用電漿輔助化學氣相沈積之設

備，於大氣壓力下沈積氧化矽之薄膜，於610°C下沈積率可達1.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ [34]。2004年Pfuch等學者混和氧氣、氫氣與六甲基矽氧烷（hexamethyldisiloxane, HMDSO）於不同基材上沈積氧化矽薄膜（ SiO_x ），此不同基材包括矽基材、塑膠基材與箔金屬膜[35]。同年Terajima等學者利用自製之大氣電漿設備混和二氧化碳與乙烯沈積聚合物薄膜，且發現於相同條件下，沈積物厚度與沈積距離成反比關係[36]。同年Denes等學者更利用大氣電漿沈積生物催化劑、熱解劑及金屬導電層薄膜[37]。同年Gustavsson等學者於矽基材上沈積2至3 μm 厚之氮化鈦（TiN）薄膜[38]。同年Huang等大陸學者利用自製之大氣電漿設備沈積三氧化釧鎳 LaNiO_3 薄膜[39]。同年Huang等大陸學者亦利用自製之大氣電漿設備沈積二氧化錫（ TiO_2 ）薄膜，但此文獻僅初步展示其自製之設備可沈積之二氧化錫薄膜[40]。直至2005年，Huang等相同研發團隊更進一步將二氧化錫薄膜於966°K之相對低溫下沈積190 nm [41]。

大氣電漿應用於薄膜沈積上之文獻發表大約有20篇以上，由於傳統之薄膜沈積是利用電漿輔助化學氣相沈積（PECVD）技術完成沈積之製程，此習用電漿輔助化學氣相沈積之設備屬需於高真空設備，若於高真空腔體將真空度調降至常壓狀態下，並利用電位差維持電子之平均碰撞路徑，此電漿輔助沈積之方式亦可稱之為常壓電

漿沈積。所以大氣電漿技術應用於薄膜沈積之研究上，曾是薄膜沈積領域內，熱門研究主題之一。

2.3.2 蝕刻

1999年Jeong等人利用大氣電漿技術應用於蝕刻聚亞醯胺 (Polyimide) 聚合物，當時所利用電漿之型式為餘暉放電型之大氣電漿，電漿反應氣體以氬氣與氧氣混合之氣體。整體實驗以射頻功率及實驗環境溫度為實驗變數，實驗參數之範圍為射頻功率150 W至550 W間，溫度實驗範圍由50°C至225°C以內，同時電漿處理速度固定在26 m/s。在電漿餘暉放電之後端處架設光學放射光譜儀，此用以檢測生成電漿時，各狀態氧離子、分子以及電子之濃度，以供實驗結果評估用。實驗結果發現利用此大氣電漿蝕刻聚亞醯胺之蝕刻速率最大可達8 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，且影響蝕刻率之最大因素為氧分壓，氧氣供給分壓越大，蝕刻率隨之增大[42]。

此電漿蝕刻技術之研究不僅於此。2003年Chaudhary等學者混合氬氣、氬氣與烷類氣體 (CH_4) 蝕刻矽基材，實驗結果發現於射頻功率60 W，工作溫度500°C下，蝕刻率可達1500 $\text{\AA}/\text{min}$ [43]。同年Yi學者混合氬氣與氧氣蝕刻光阻 (photoresist)，實驗於不同氣體種類與氣體壓力下，與蝕刻率之差異性。實驗結果以氧氣流率影響蝕刻率較大，於40 sccm之氧流率下蝕刻率可達150 nm/min[44]。Lee等學

者研究於不同輸入功率、不同放電電壓下之有機材料蝕刻實驗，此有機材料亦為光阻，實驗結果可獲得深寬比為10之蝕刻結果[45]。Denes等學者對於電漿化學進行物性及化性相關研究，文中提及電漿蝕刻技術，其中電漿技術可進行蝕刻之材料擴大至高分子聚合物，如polyolefines、polyamides、polyimides、 polysaccharides等配合不通之工作氣體、不同工作功率及電壓皆可達到蝕刻之效果[37]。2004年Yang等學者利用CF₄、O₂與He混合電漿於200°C下蝕刻氧化鈾(uranium oxide)，其蝕刻率可達4.0 μm/min左右[46]。

2.3.3 表面改質

2000年Bardos等學者利用射頻大氣電漿處理聚乙烯聚合物纖維表面，經電漿處理一秒後之聚合物纖維表面其表面張力明顯由34 mN/m增加至約56 mN/m左右[47]。2001年Barankova等學者利用自組之大氣電漿設備用來活化聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚對苯二甲酸乙二醇酯 (polyethyleneterephthalate, PET) 等高分子聚合物表面，以改善其表面吸附性；經大氣電漿處理後之聚合物表面吸附性有明顯增加之現象，聚乙烯表面吸附力由原本34 mN/m增加至56 mN/m；而鐵氟龍由原本之36 mN/m則增加至56 mN/m左右[48]。同年Shenton等學者利用大氣電漿可活化材料表面之特性，改善低密度聚乙烯 (LD-PE) 聚合物及聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 之表面吸附能力。

並利用氮氣與氫氣電漿先行活化低密度聚乙烯之表面，經電漿處理活化後，再利用環氧樹脂進行兩低密度聚乙烯之接合。同時將接合後之聚合物進行剝離強度測試實驗，實驗結果發現經大氣電漿處理後之低密度聚乙烯（LD-PE）表面吸附強度明顯增加至12.9 N/m[49]。同年Goossens等學者利用氮氣與氫氣混合之大氣電漿處理聚胺基甲酸酯（polyurethane, PU）聚合物表面，同時利用表面破壞實驗測試其處理後之表面吸附力差異，經電漿處理後之聚胺基甲酸酯其表面吸附力由原本500 J/m²增加至約1000 J/m²左右[26]。

2002年Cui等學者利用大氣電漿技術活化聚丙烯聚合物表面（polypropylene, PP），並利用原子力顯微鏡（AFM）及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CH₃官能基有增加之趨勢；而利用原子力顯微鏡觀察其表面輪廓，其表面粗糙度改變量皆小於奈米尺度下[50]。2003年Toshifuji等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[51]。同年Yun等學者利用氫氣與氧氣混合之大氣電漿處理聚氯乙烯表面，並發現處理後之聚氯乙烯表面成親水表面，且易於表面上長鈦薄膜[52]。同年Kim等學者利用氮氣與氧氣混合之大氣電漿處理不

繡鋼筋屬表面，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[53]。

同年Kim等學者亦利用氮氣與氧氣之混合電漿處理鋁、銅及不銹鋼等金屬表面，實驗氮氣與氧氣於不同比例下處理金屬表面之結果，實驗發現氮氣與氧氣於不同比例下處理金屬表面，其處理後表面親水性質之結果並無太大差異[54]。同年Rehn等學者更利用大氣電漿處理雲杉木(spruce)、山毛櫸木材(beech)、刺槐木材(robinia)、橡木(oak)及柚木(teak)等木材表面，經電漿處理後之木材表面再利用接合膠接合，並實驗接合強度，實驗結果發現利用大氣電漿處理後之木材表面其吸附能力有明顯之增加[55]。

2004年Chung等人探討利用大氣電漿處理薄膜表面，對其薄膜吸附能力之影響，發現處理後之薄膜再利用破壞試驗所得之破壞面較短，表示薄膜之吸附能力增加[56]。同年Noeske等學者利用大氣電漿對高密度聚乙烯(HD-PE)、聚丙烯(PP)、聚二氟乙烯(PVDF)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)及聚醯胺(PA6)等五種聚合物進行表面改質，並驗證經電漿處理後之聚合物表面吸附力有明顯增加。實驗所用之反應氣體以氧氣為主，利用X光光電子光譜儀檢測處理前後樣品表面元素之改變狀況、利用動態液滴於固體表面接觸角量

測電漿處理前後樣品表面能改變之差異，及利用原子力顯微鏡觀察其處理前後表面形貌差異性，最後在利用剝離強度測試試驗 (Lap shear strength)，試驗其經電漿處理後，聚合物表面吸附力有所改善。實驗結果五種樣品經電漿處理後表面吸附性皆有所增加，且效果明顯[57]。

同年Gebner等學者利用氫氣與氮氣混合之大氣電漿處理聚丙烯表面，其聚丙烯表面經氮氣電漿處理後表面除了可在疏水表面產生親水性質之外，亦會產生氨基群、環氧化物或氧化矽之官能基，此官能基可固定蛋白質等生物樣本，而應用於生物晶片之領域上[58]。同年Yang等學者利用氮氣與氧氣混合電漿處理聚乙烯對苯二甲酸酯 (polyethyleneterephthalate, PET) 表面，其表面經電漿處理一秒後，液滴表面接觸角由 70° 降至 28° 左右[59]。2005年Choi等學者利用交流氮氣之大氣電漿活化聚丙烯表面，利用被活化之聚丙烯表面進行剝離強度測試，實驗結果發現其強度可達10.5 MPa左右[60]。同年Cui等學者利用大氣電漿系統活化耐龍 (Nylon-6,6) 之高分子聚合物，經大氣電漿處理後之耐龍聚合物呈親水性之表面，經大氣電漿處理後之耐龍聚合物呈親水性之表面，此表面有助於擴大耐龍之應用[61]。

至2000年開始有學者注意到可利用電漿本身高活化之特性，進

行電漿表面改質技術之研究。目前利用大氣電漿進行表面改質技術之研究樣本多以高分子聚合物為主，分別有高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚二氟乙烯(PVDF)、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醯胺(PA6)、耐龍(Nylon-6,6)、聚酯纖維等，其研究之內容多探討電漿改質後之樣品表面現象，並分析產生此現象之因素。但仍無再深入利用分析後之結果進行相關實際應用實驗之評估與研究。

2.3.4 表面清潔

2001年Goossens等學者利用氦氣與氬氣混合之大氣電漿於銀與銅之金屬元素進行表面清潔之應用，經大氣電漿表面清潔之結果後其金屬表面有增加氧或氬原子之現象產生，此現象以利金屬元素之表面製程[26]。2003年Lee等人利用大氣電漿技術進行銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)玻璃之表面清潔，實驗反應氣體以氦、氧氣為主，設計三種實驗條件，分別為單純氦、氧氣以及另兩參數為添加氬氣與六氟化硫(SF₆)之蝕刻性氣體，以實驗氣體種類與表面清潔之結果關係。利用表面液滴接觸角及表面能之改變評估實驗結果。電漿重複處理次數最多為10次，實驗結果發現，當處理次數增加時，表面之液滴接觸角便隨之增加。整體實驗驗證，利用大氣電漿處理銦錫氧化物(ITO)玻璃，由於電漿生成之氧離子會填補氧

化物薄膜上之空洞，使薄膜之漏電現象減少，因此導電性較好[62]。同年Park等學者則比較真空電漿與大氣電漿之表面清潔效果，測試之材料為印刷電路板（printed circuit boards, PCBs），實驗結果經電漿處理之印刷電路板表面氧分子含量增加，且大氣電漿與真空電漿之結果相同，優點在於可省抽真空之等待時間[63]。

2.3.5 無電鍍

利用大氣電漿進行無電鍍之實驗此應用之發展較沈積與蝕刻晚，由於其電鍍應用範圍有限，所以其相關研究主題較少。1999年Wisdisch等學者於聚丁烯對苯二甲酸酯（Polybutylene-Terephthalate, PBT）聚合物表面利用大氣電漿技術電鍍鎳金屬及銅金屬層，並發現實驗結果較傳統無電鍍技術之聚合物表面吸附性較好，且亦可免於有機溶劑之污染[64]。2003年Simor等人利用大氣電漿技術應用於無電鍍之實驗，利用氮氣為反應氣體，實驗材料為鐵氟隆聚織物。傳統於鐵氟隆聚織物鍍上薄膜時須利用化學電鍍法，利用傳統方法之缺點在於會產生化學廢液。利用大氣電漿技術則可在無化學溶劑下增加鐵氟隆聚織物表面吸附力，以利吸附其他薄膜層，且電漿處理時間僅一秒。此實驗結果驗證大氣電漿之無電鍍實驗不僅可代替傳統之化學電鍍，並可免於使用高危險之化學藥劑[65]。

綜合上述之文獻回顧，大氣電漿應用之領域包括薄膜沈積製程上之應用、表面改質或表面吸附性之增加、表面清潔之應用或可取代傳統化學反應之製程。其大氣電漿之應用層面相當廣闊，若擴大應用層面，甚至可擴大至紡織產業、半導體產業或染整產業上之應用。整合大氣電漿目前所發表之文獻，以說明此大氣電漿技術，確實為具有高商業潛力之電漿技術。

2.4 電漿接合技術

早期電漿之應用於塑膠晶片上則用於接合之製程步驟上，所利用之電漿為傳統之真空電漿，且其應用之接合材料有限，主要以聚二甲基矽氧烷（PDMS）基材為主，由於聚二甲基矽氧烷之分子鏈結中的氧基被電漿離子打斷，使聚二甲基矽氧烷之表面產生許多自由官能基以及富氧之親水鍵，此富氧之官能基會將疏水性質之聚二甲基矽氧烷表面改質為親水表面，同時亦增加其表面吸附力，因此可將兩聚二甲基矽氧烷進行接合。此種接合技術之缺點為材料僅限於少部分材料適用，且易受限於設備限制上，例如真空設備不允許表面含揮發性氣體之物質進行處理。因此早期電漿接合技術較無學者進行深入研究。Pasquarielo學者亦有利用電漿進行兩片矽基材之接合實驗，實驗架設如圖2.5所示。圖中電漿反應氣體以氧氣為主，電源供應則利用射頻交流電產生高電場進而產生電漿。整體電漿設

備亦屬真空電漿之一種[66]。2001年Weinert等學者利用電漿活化氧化矽，並利用電漿活化後之氧化矽進行接合，其接合溫度皆在室溫底下，其接合溫度大幅低於傳統陽極接合時約450°之溫度[67]。同年Niklaus等學者亦利用電漿活化多晶矽之表面，於低溫下進行接合之實驗，且一次接合之面積可達90%以上[68]。2002年Pan等學者則是於矽晶圓上塗佈一層SU-8系之光阻，利用電漿活化SU-8之光阻以進行矽晶圓之接合，其實驗結果發現利用此方法之接合溫度可達到更低溫，約80°C之溫度便可進行矽晶圓之接合[69]。2005年Krump等學者利用氮氣電漿處理苯乙烯聚丁橡膠（styrene-butadiene rubber, SBR）及聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）表面並於大氣壓力下進行接合，接合結果利用破壞撞擊測試其接合處，其破壞撞擊強度實驗分別以靜態加壓與動態撞擊測試其接合強度，實驗結果發現於靜態加壓強度可達133 N，而動態撞擊其強度可達125 N左右[70]。

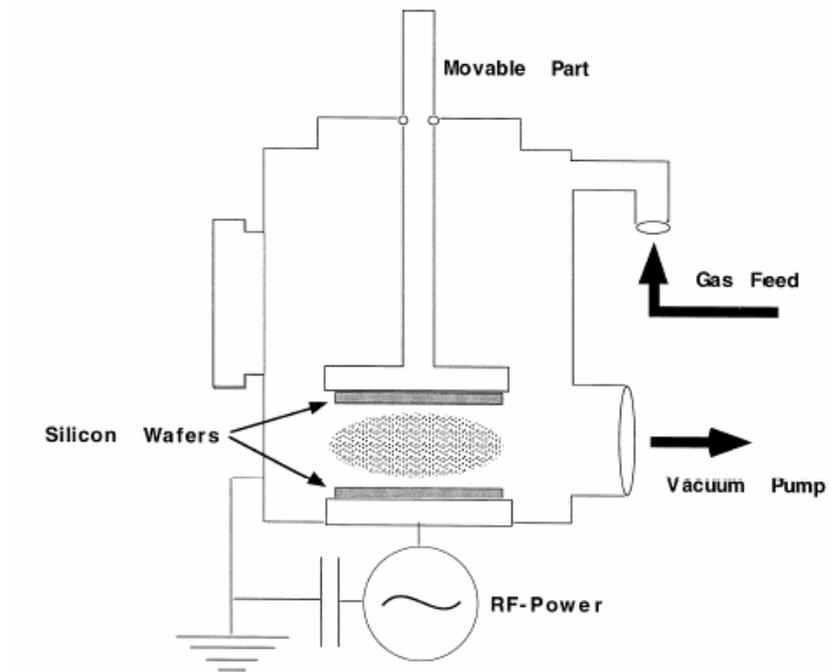


圖 2.5 真空電漿進行兩片矽基材接合之設備架設圖[66]

第三章 三類大氣電漿之應用與評估

3.1 三類大氣電漿於塑膠基材接合及於表面形貌影響之評估實驗

電漿設備種類繁多，由於每種電漿設備之主體結構及其電漿產生方式不盡相同，應用層面亦不相同。本章節之目地為尋找適合應用於高分子聚合物之電漿設備，於市面上常用之三類大氣電漿進行應用評估，評估應用電漿處理塑膠基材後其表面結構之影響。同時，將大氣電漿處理後之塑膠基材進行接合實驗。利用初步實驗之結果，選擇較適合應用於生物晶片製程上之大氣電漿設備。本研究以聚甲基丙烯酸甲酯（Poly-methylmethacrylate, PMMA）俗稱壓克力之基材進行評估測試，利用三類常用之大氣電漿處理聚甲基丙烯酸甲酯表面，於電漿處理前後進行電子顯微鏡觀察表面形貌觀察，並進行接合試驗。進而處理生物晶片常用之高分子基材。

其研究方法如圖 3.1 所示。圖 3.1 為電漿設備應用評估之實驗整體架構圖。本章節並於紡織、半導體產業上尋求大氣電漿應用之實驗，並進行相關應用實驗測試，以佐證大氣電漿技術於工業上或學術上之應用價值及應用方向。本研究並將於下一章節探討電漿表面處理之成效，利用表面檢測技術以檢測其大氣電漿處理之效果。

3.1.1 餘暉放電電漿（After Glow Plasma）

本實驗之目的在於評估餘暉放電電漿產生設備之應用及其處理

效果。本實驗利用美國 Surfx™ 公司所產之大氣電漿設備，此電漿設備為餘暉放電之電漿類型。電漿產生器製作成圓柱型噴嘴狀，內有設計同心圓之電極板以及反應氣體之氣體管路。當電極板提供高電場激發氣體離子時，電漿離子最後會由噴頭端釋放，欲處理之樣品則放置於氣體噴出處。此類型電漿產生裝置由於受限於噴頭之直徑，所以此類型之電漿適合進行小範圍區域處理之應用。本實驗處理具有微管道之 PMMA 基板，以評估其接合之應用及電漿處理對微結構損害之影響等。

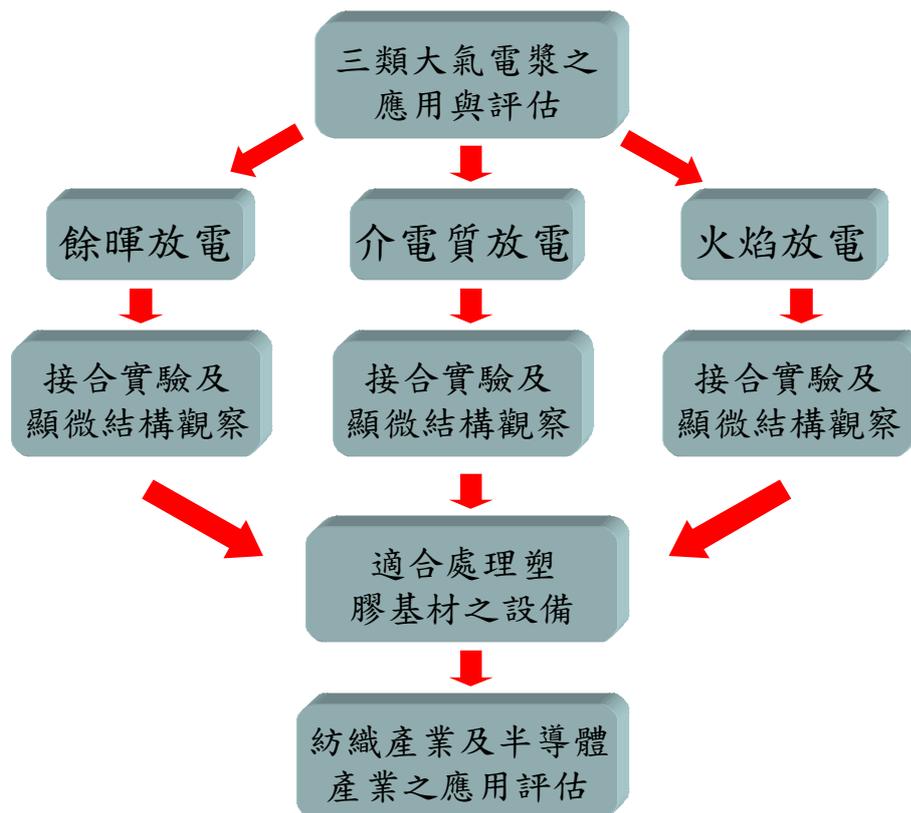


圖 3.1 電漿設備應用評估之研究實驗基本架構圖

本實驗所用之設備為其規格如表 3.1 所示。表 3.1 為 Surfx™

(California, USA) 所產之大氣電漿設備，其氣體流量、氣體種類與功率大小皆可自行控制調量。同時，在電漿產生器之下方架設一台平板加熱器，此平板加熱器為提供電漿離子與聚合物表面產生化學反應之熱能量，以加速電漿離子與待測物表面化學反應之反應速率。

表 3.1 餘暉放電之大氣電漿實驗設備規格

型號	Atomflo 250, Surfx™, U.S.A
氣體種類及流量	Gas1: Helium 25 L/min
	Gas2 : Oxygen 400 cm ³ /min or H ₂ 、CF ₄
處理間距	1 mm
處理線速	n/a
電壓	120 V
功率	100 W
氣體溫度	Max. 250°C
其他	n/a

3.1.1.1 餘暉放電塑膠基材接合實驗

一般習用塑膠材料之接合需於其兩介面間塗佈一層接著劑，此接著劑為環氧樹脂或可於塑膠表面產生腐蝕性之化學黏著劑。這些化學黏著劑適用於一般性之塑膠接合。若塑膠基材上建構有微米等級之微結構時，此化學黏著劑會有腐蝕微結構之顧慮，嚴重甚至可溶蝕塑膠基材上之微米結構。所以本章節則在於希望能藉由電漿離子具高化學活性之特性，活化或改質塑膠基材之表面，使塑膠基材上產生若干自由官能基，以利於在無腐蝕性之化學溶劑條件下進行兩聚合物之接合。

本實驗分為兩個部分，首先單純利用氮氣電漿處理聚合物再進行接合之實驗，第二部分於氮氣中再添加氧氣，以觀察於不同反應氣體下，聚合物接合之效果；電漿反應功率為 100 W 至 130 W 左右；其反應氣體之流量分別為氮氣 25 L/min、氧氣 0.4 L/min；電漿噴頭出口端與實驗樣本之距離約一公分左右；加熱板之加熱溫度範圍於 90°C 至 120°C 範圍內；此溫度由於由加熱板之溫度提供，加熱板至待測樣品間由於有樣品厚度之距離，且加熱板之溫度誤差值於正負三度以內，於此範圍之溫度下，雖然對大部分高分子聚合物有熔融現象之產生，但此溫度範圍並不會完全造成 PMMA 塑膠基材之熔融；同時進行接合時，於無熱壓機或相同功能之設備下，單純利用手之壓力進行兩聚合物之接合。

初步實驗結果如圖 3.2 所示。圖 3.2A 為加熱平板 120°C，於電漿溫度下並利用氮氣電漿處理 2 分鐘進行兩聚合物接合之結果。實驗結果由於電漿離子本身之高活性，可藉由電漿離子之物理轟擊衝擊分子間之鍵結，再由本身之高活性進行反應，使得可於電漿處理後之聚合物確實能在無化學黏著劑輔助之狀態下產生接合之現象。圖 3.2B 為於加熱平板 100°C，利用電漿本身之溫度下，以氮氣電漿處理 2 分鐘進行接合之結果。實驗結果發現降低實驗環境之溫度，有可能無法提供電漿離子產生完全之化學反應，以致於無法讓兩聚

合物產生接合之結果。圖 3.2C 為實驗驗證反應溫度亦是利用電漿進行聚合物接合之重要參數之一。一旦加熱平板之溫度低於 120°C 之溫度時，由於此低溫度環境下無法提供足夠之反應熱能量，以致於電漿處理後進行接合時，雖於部分面積有接合之現象，但仍無法達到百分之百接合效果，甚至更有時產生無接合之現象。

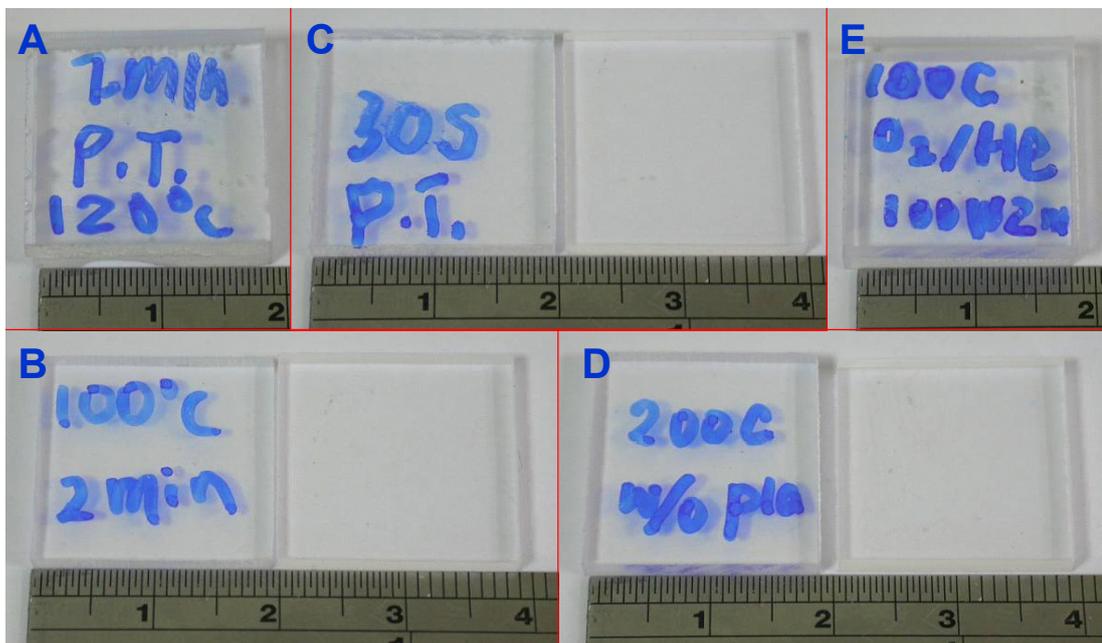


圖 3.2A 加熱平板 120°C，氬氣電漿處理 2 分鐘。B 加熱平板 100°C，氬氣電漿處理 2 分鐘。C 無加熱平板，電漿處理 30 秒。D 120°C 熱壓接合。E 加熱平板 100°C，氬氣與氧氣混和之電漿處理 2 分鐘。

此章節之實驗初步確定反應溫度為電漿輔助接合之重要參數之一，為明確於此溫度下確實是由電漿離子活化之聚合物表面，以致於產生聚合物接合之效果。本章節並實驗一組無電漿處理，單純利用環境溫度進行接合之實驗。圖 3.2D 為加熱平板 120°C，於無電漿

處理之條件下進行兩聚合物之接合。結果發現加熱平板之溫度雖於塑膠基材之玻璃轉換溫度之上，但在進行接合時單純只利用手之壓力進行壓合，並無法使無電漿處理之聚合物產生接合之效果。若有部分面積之接合，一旦釋放手之壓力，接合面積會因空氣之進入導致接合面開始剝裂而使兩基板分開。所以於此條件下，無電漿處理之聚合物確實無法達到聚合物接合之效果。

第二部分則是於氬氣電漿下再添加氧氣，以觀察聚合物接合之效果與不同氣體影響接合之差異性。圖 3.2E 為加熱平板 100°C，於電漿溫度下利用氬氣與氧氣混和之電漿處理 2 分鐘之接合結果。實驗結果發現加入氧氣為電漿離子時，氧離子有幫助聚合物接合之效果，此現象可使接合溫度降低至 100°C 左右，且接合效果亦與氬氣電漿之接合結果相同。所以由初步實驗結果發現，餘暉電漿類型之大氣電漿對於塑膠基材之接合應用確實有達到實質上之接合效果，此方式之接合，亦可免於習用化學藥劑對於環境污染或操作者安危之影響。

3.1.1.2 餘暉放電處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響

本章節之目的為觀察餘暉放電處理具有微結構之塑膠晶片之表面形貌，利用場發式電子掃描顯微鏡 (JSM 6770, JEOL, Japan) 觀察晶片表面之微結構，以檢測餘暉放電電漿對於微結構是否有所影

響。進行拍攝之試片上製作有寬約 $100\ \mu\text{m}$ 、深約 $25\ \mu\text{m}$ 之微管道，其拍攝角度皆傾斜約 30° 至 45° 左右，此傾斜角度之動作用於明顯觀測其管道側壁之頂部與管道之底部之差異。其拍攝放大倍率由 200 倍至 2,000 倍，由低倍率初步表面形貌觀察至高倍率細部顯微觀察。

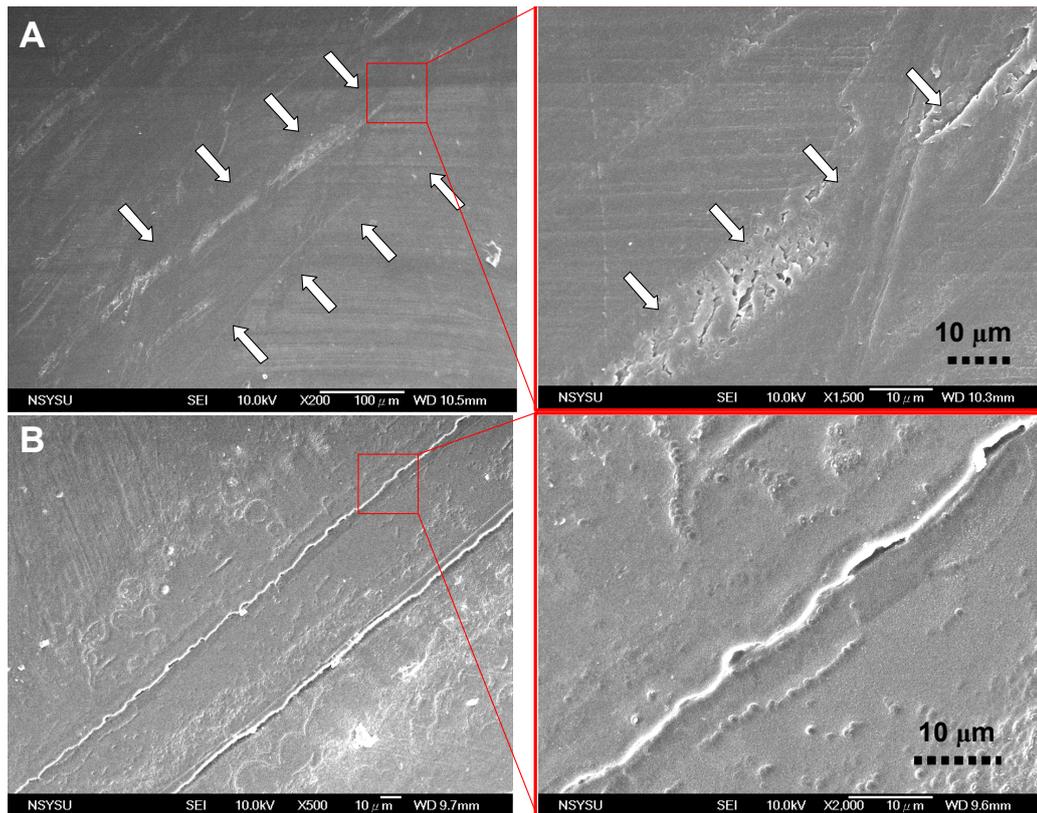


圖 3.3A 氮氣電漿處理功率 100 W 處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C 。B 氮氣與氧氣混合電漿，處理功率 100 W，處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C 。

拍攝結果如圖 3.3 所示。圖 3.3A 至圖 3.3D 分別為不同條件下電漿處理具有微結構晶片之 SEM 圖。圖 3.3A 反應氣體為氮氣、加熱平板溫度為 100°C 、電漿反應功率為 100 W 之條件下聚合物表面

電子顯微鏡照片圖。觀察圖 3.3A 至圖 3.3D 之表面輪廓，由於利用餘暉放電進行表面改質之方法，須於處理樣本下方另架設一加熱平板，雖此加熱平板可提供化學反應之熱量，但卻會對於熱塑性材料造成結構變形之影響。因此，餘暉放電電漿雖可有效改質並接合 PMMA 基板，但卻會因為電漿本身保有之溫度，而使晶片上微結構產生變形之現象。

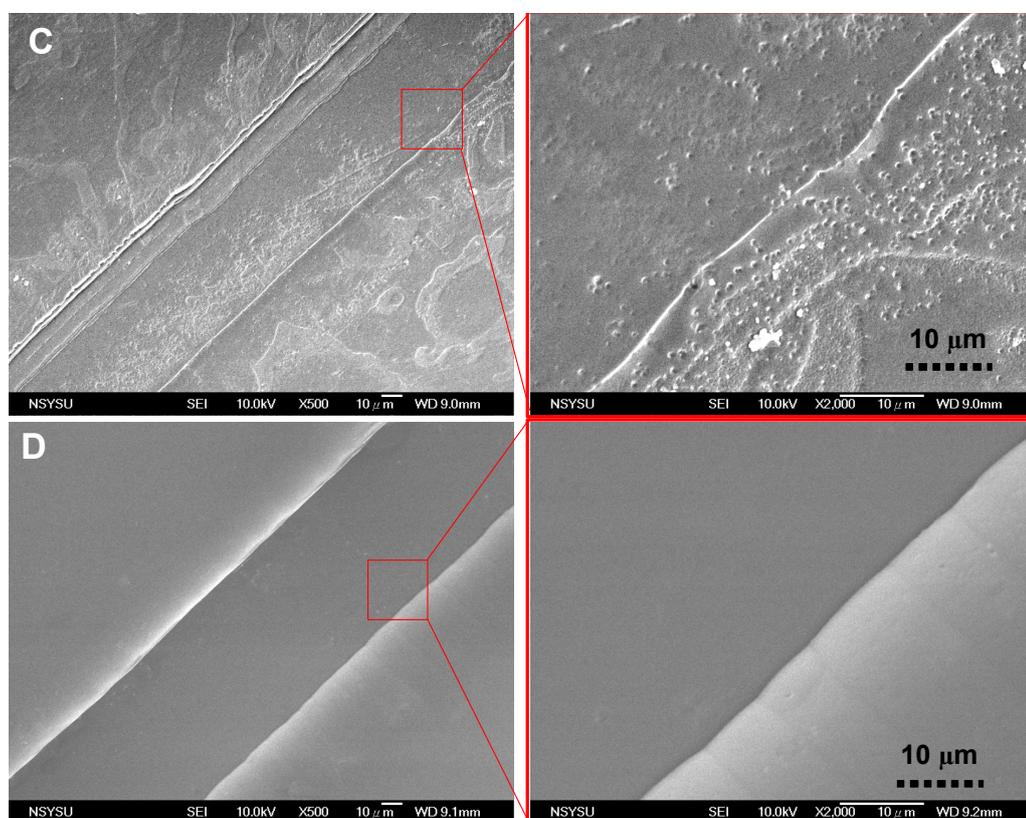


圖 3.3C 氮氣與氧氣混合電漿，處理功率 100 W，處理時間 2 分鐘，加熱平板 100°C。D 氮氣與氧氣混合電漿、電漿功率 70 W、處理時間 1 分鐘、無加熱平板。

3.1.2 介電質放電 (Dielectric Barrier Discharge)

本實驗所用之介電質放電之電漿設備乃採用美國 EnerconTM (Chicago, USA) 公司所產之大氣電漿設備。此電漿設備由四組上下電極板構成，電漿產生器部分由四個上下對稱之陶瓷電極板組成，電極板上連接一高壓電源供應器，此高壓電源供應器可提供高達 15,000 V 之高壓及 1,600 W 之高功率，以提供產生解離氣體之高電場環境，此類型之電漿非常適合於連續式大量樣品處理，亦屬工業用之類型電漿，其詳細設備規格如表 3.2 所示。

表 3.2 介電質放電之大氣電漿規格

型號	Plasma3-400, Enercon TM , U.S.A
氣體種類及流量	Gas1: Helium 64 SLM
	Gas2 : Oxygen 12.6 SLM
處理間距	1 mm
處理線速	5 m/min
電壓	16,000 V
功率	1,600 W
氣體溫度	below 100°C
其他	n/a

3.1.2.1 介電質放電塑膠基材接合實驗

由上述之實驗，本章節則利用介電質放電類型之大氣電漿進行聚合物於無化學接著劑輔助下，進行兩聚合物之接合。實驗條件為反應氣體以氦氣與氧氣混合氣體為主；反應氣體種類之流量以穩定產生電漿放電之最小流量，分別為氦氣 64 SLM (standard litter per

minute)、氧氣 3.52 SLM；電漿反應功率分別為 0.8 kw、1.0 kw、1.2 kw 及 1.6 kw；上下電極板之間距為 1.5 mm 左右；實驗之材料亦是選用 PMMA 壓克力為主；壓合設備則是利用熱壓機壓合；實驗溫度則是參考餘暉放電電漿之溫度，在可產生接合效果下，慢慢降低其接合溫度；此降低溫度之考慮在於由於壓合條件以利用熱壓機壓合設備壓合，壓合壓力皆大於手壓之壓力，對於具有微結構之塑膠晶片會有產生結構變形之慮，所以降低反應溫度為實驗主要目的之一。實驗變數則為電漿反應功率及反應溫度，利用不同之電漿反應功率及接合溫度，以觀察 PMMA 接合之最小反應功率及工作溫度。

於多組實驗下，利用此類型之電漿在 0.8 kw 以上之電漿反應功率便可產生接合之效果。而接合工作溫度亦可降低至 90°C 左右，此溫度已低於 PMMA 壓克力之玻璃轉換溫度，確實並不會使具有微結構之 PMMA 塑膠晶片有結構熱變形之慮。

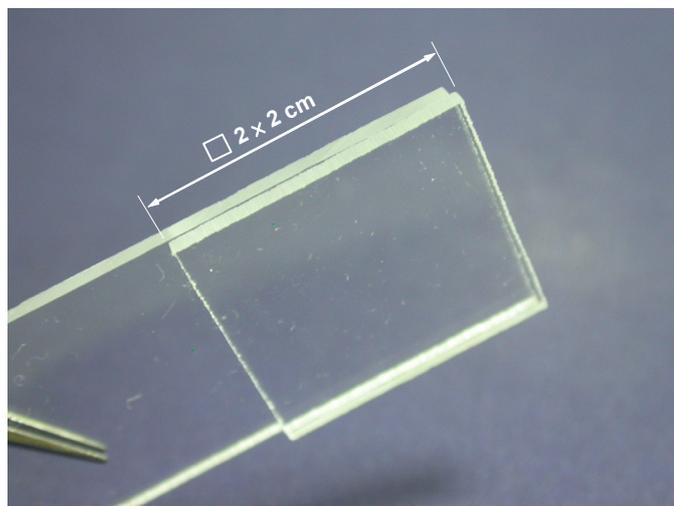


圖 3.4 電漿反應功率 0.8 kw、工作溫度 90°C 下聚合物接合結果

實驗結果如圖所示。圖 3.4 為電漿反應功率為 0.8 kw、工作溫度 90°C 下 PMMA 聚合物接合之結果。觀察此塑膠接合情況，相較於餘暉放電之電漿類型其塑膠表面透光性較好，此原因在於工作溫度已低於 PMMA 塑膠之玻璃轉換溫度，所以進行接合後之結果透光性較餘暉放電接合之結果好。

3.1.2.2 介電質放電處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響

利用場發式電子掃描顯微鏡觀察介電質放電電漿處理具有微結構之 PMMA 塑膠晶片，其晶片表面結構之影響。場發式電子顯微鏡之拍攝倍率由 200 倍至 2,000 倍，觀測晶片上亦製作寬約 100 μm 、深約 25 μm 之微管道，拍攝角度傾斜 30° 至 45° 左右，以助於分辨管壁頂部與管道底部之差異。電漿處理條件為反應氣體以氬氣與氧氣混合氣體為主，各氣體種類之流量為氬氣 64 SLM、氧氣 3.52 SLM、上下電極板之間距為 1.5 mm 左右、電漿反應功率分別設定 0.8 kw、1.0 kw、1.2 kw 及 1.6 kw 四組，拍攝結果如圖 3.5A 至圖 3.5D 所示。觀察此四圖，發現其利用介電質放電之大氣電漿，由於介電質放電電漿本身溫度較低，約 100°C 以內，於處理具有微結構之塑膠晶片後，其晶片上之微結構並不會因為介電質電漿之處理，而產生結構變形之發生。

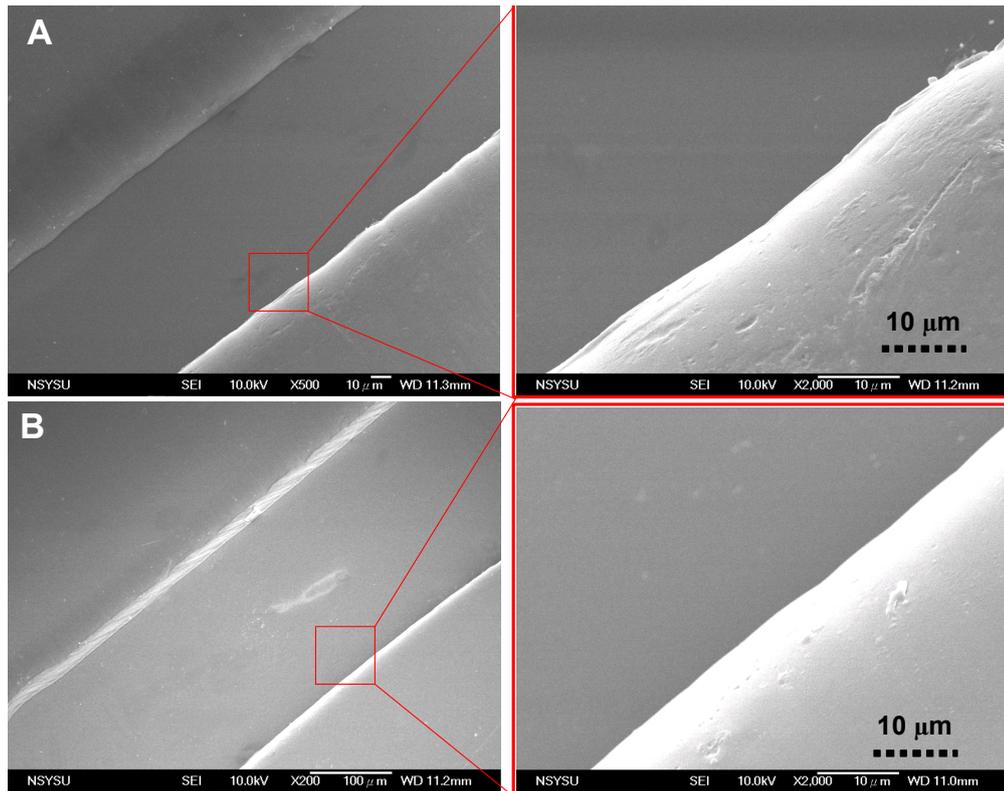


圖 3.5A 電漿功率為 0.8 kw。B 電漿功率為 1.0 kw。

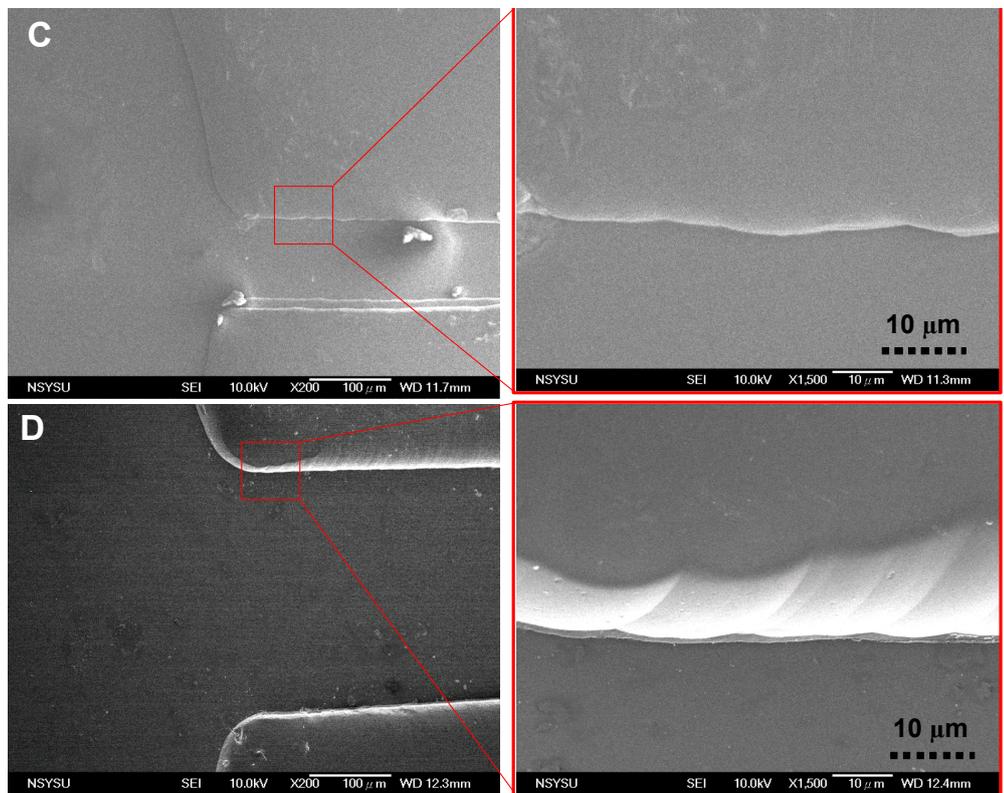


圖 3.5C 電漿功率為 1.2 kw。D 電漿功率為 1.6 kw。以上 A、B、C、D 四圖皆為電漿處理後之微結構。

3.1.3 火焰電漿 (Flame)

本章節之實驗設備亦是採用美國 Enercon™ (Chicago, USA) 公司所產之另一大氣電漿設備，其電漿設備之型號為 Dyne-A-Flame。由於火焰電漿相較於其他兩類型之電漿產生方法不同。一般多應用於鋼材工業之處理，於塑膠基材之表面處理應用範圍大不。其火焰電漿設備之特點可進行三維結構之電漿表面處理而不侷限於平板式樣本。利用此電漿設備於下放另需配合一連續生產線設備，方可大量快速下處理樣本。其 Dyne-A-Flame 火焰電漿之基本特性如表 3.3 所示。表 3.3 為 Dyne-A-Flame 火焰電漿基本操作與基本特性表。其中值得注意的為 Dyne-A-Flame 火焰電漿本身溫度所產生之溫度，其溫度可高達約 1000°C (約 2000°F) 左右，於此範圍溫度下並不適用於熱塑性塑膠材料，應用範圍立即縮小，為因應火焰電漿之特性，本章節實驗則設計縮小電漿處理之時間，來評估 Dyne-A-Flame 火焰電漿對於聚合物之應用。

3.1.3.1 火焰電漿塑膠基材接合實驗

本章節則利用 Dyne-A-Flame 火焰電漿進行處理聚合物表面，同樣於無化學接著劑之輔助下進行聚合物之接合。其實驗條件為反應氣體以甲烷與空氣混合，混合比例為 10:1，空氣為 10、甲烷為 1；壓合壓力以手之壓力壓合。其線速為實驗之變數，分別為 5 m/min、

10 m/min、15 m/min 及 20 m/min。實驗之材料亦選用 PMMA 壓克力為主。實驗結果發現，無論處理之線速多快，其用火焰電漿處理 PMMA 壓克力表面時，由於火焰電漿本身之溫度過高，高達 1000°C 左右，此溫度以遠高於 PMMA 壓克力之玻璃轉換溫度，使經過火焰電漿處理後之 PMMA 壓克力有產生嚴重變形之現象，且亦不容易於火焰電漿處理後有聚合物接合之結果。所以初步佐證火焰電漿確實並不適用於塑膠基材之接合應用。

表 3.3 火焰電漿之基本操作參數與基本特性表

型號	Dyne-A-Flame, Enercon TM , U.S.A
氣體種類及流量	Gas1: Air
	Gas2 : methane or propane
處理間距	2 mm
處理線速	n/a
電壓	n/a
功率	n/a
氣體溫度	1000°C
其他	Air : methane(10 : 1) ; Air : propane(25 : 1)

3.1.3.2 火焰電漿處理前後於塑膠晶片表面形貌之影響

利用火焰電漿處理後之 PMMA 聚合物表面，進行電子顯微鏡觀測實驗，以觀察利用火焰電漿處理具有微結構之塑膠基材，其塑膠表面上微結構之影響。同時進行拍攝之試片上製作寬約 100 μm、深 25 μm 之微管道，電子顯微鏡拍攝之倍率由 200 倍至 10,000 倍，拍攝之角度亦與上述實驗拍攝相同。火焰電漿操作之實驗條件為反應

氣體為空氣與甲烷以 10：1 之混合比例混合，火焰電漿下方之生產線處理線速分別為 5 m/min、10 m/min、15 m/min 及 20 m/min。其拍攝結果如圖 3.6A 及圖 3.6B 所示。圖 3.6A 為經火焰電漿處理，以線速為 5 m/min 處理後其塑膠晶片表面上微結構之顯微鏡照片圖。由圖上可明顯觀察經過火焰電漿處理 PMMA 壓克力之表面，其由於火焰電漿溫度過高，已經造成 PMMA 壓克力表面上之微結構有熔融之現象產生。而圖 3.6B 雖已調高其處理線速，但其結果亦相同。此現象為塑膠基材材料最不希望產生之現象。所以此電子顯微鏡照片可佐證，其火焰電漿確實並不適用於以塑膠基材為應用之領域上。

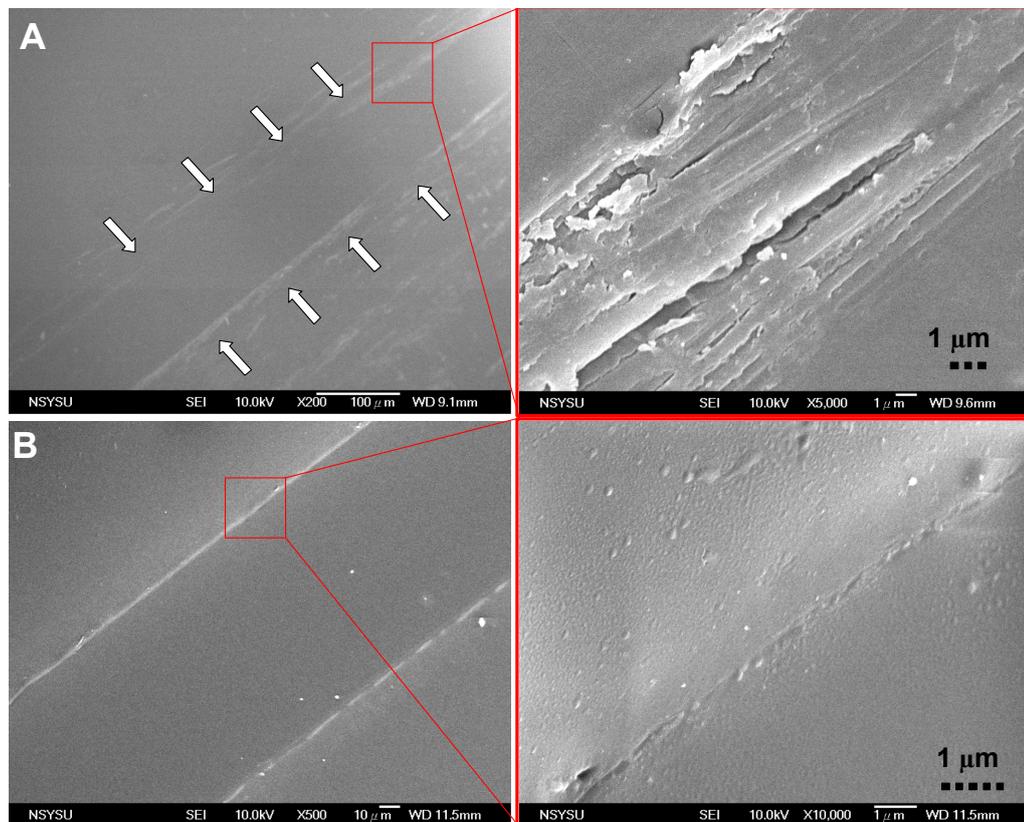


圖 3.6A 線速為 5 m/min 處理後其塑膠晶片表面。B 線速為 10 m/min 處理後其塑膠晶片表面上微結構之顯微鏡照片圖

3.2 紡織產業之纖維布料表面處理應用評估實驗

3.2.1 紡織纖維布料表面處理

紡織產業為台灣重要產業之一，其每年之產值皆可讓台灣帶來相當可觀之貿易順差。2004年紡織產業綜合研究所調查台灣紡織產業之出口貿易總額約為152.3億美元，為全球紡織品出口排名第六，然而台灣自然紡織品因環境生態因素，而無法進行相當產值之量產。所以在紡織產業上皆以人工紡織纖維為主供產品。而人工紡織纖維可因製作之成分、配方、製作過程有所不同，製作之成品則可隨人工調變其纖維特性及功能。本部分之實驗則是選用多功能人工半成品紡織布料，於製程中進行布料表面改質，測試利用大氣電漿表面改質之技術，實驗是否可免除傳統化學反應之布料改質方式。同時亦尋求大氣電漿技術之應用領域。

本部分實驗於常壓環境中連續進行PET纖維布料表面改質之研究。利用表面潤濕性之量測，以初步評估大電漿改質之效果。由於習用之電漿設備均需於真空環境操作，因此無法滿足工業上連續式大量處理之所需。因此，本研究將利用常壓之電漿產生裝置，以氮氣及氧氣為反應氣體來產生具有高能量及高化學活性之游離氣體，來進行布料之表面改質處理。利用游離氣體離子於布料表面之撞擊以及產生化學反應，試圖於化學結構穩定之布料表面產生活化之官

能基，以提供更進一步之化學接枝。如具有高度生物親合性之撥水劑，或具有撥水功能之化學分子，並創造高附加價值之特定功能性布料。本部分研究分別以表面潤濕性量測、水滴擴散實驗、撥水劑被覆接枝實驗，以觀察處理前後效果評估，並利用電子掃描鏡觀測其電漿處理後紡織纖維表面形貌之差異等。

本研究所選用之大氣電漿設備介電質放電電漿類型，由於此大氣電漿設備可進行連續性大量處理，且電漿本身產生之溫度不高，相較於上述其他兩類型電漿，此種電漿較適合應用於本部分實驗，所以選擇為主要實驗設備。本實驗所處理之材料選用 PET 聚酯纖維，利用該大氣電漿設備處理 PET 聚酯纖維布表面，以水滴擴散實驗來評估電漿表面改質處理後之效果。其實驗反應氣體為氮氣與氧氣之混合氣體，氣體分別流速為氮氣 64 SLM、氧氣 12.8 SLM（SLM：Standard Litter per Minute）。電漿處理功率分別設計四種處理功率，分別為 0.4 kw、0.8 kw、1.2 kw 及 1.6 kw。樣品進樣速度固定為線度 5 m/min。樣本織物條件之纖維成分為 100% 聚酯纖維，織物規格為梭織平紋組織。其程序為利用電漿依四組不同功率處理聚酯纖維布表面後，再分別依經過不同之時間來觀察水滴潤濕擴散時間，實驗觀察時間分別為 1 min、2 min、3 min、5 min 及 10 min，水滴擴散實驗之水液滴量為 10 μ L，水滴擴散終止時間為以目視觀

察纖維布上液滴完全被纖維布吸乾為止，而水滴實驗次數以 3 次取平均為實驗觀察值，以減少其實驗誤差。本章節之第二部分實驗為撥水劑被覆接枝實驗，其反應氣體種類、流量、處理功率及處理線速皆與水滴擴散實驗相同，撥水劑接枝實驗程序為將經電漿處理過後之布料均勻浸泡於 1% 之撥水劑溶液中，待完全濕潤後取出以玻璃棒滾壓，將多餘之溶液排出後，於 100°C 烘箱內烘乾 5 分鐘完成撥水劑被覆程序。

3.2.2 水滴擴散實驗

大氣電漿處理 PET 聚酯纖維布可依反應氣體種類之不同，實驗處理 PET 表面之結果亦不相同。當電漿反應氣體為氮氣時，經處理後之 PET 聚酯纖維布表面會產生相當明顯之疏水特性。而電漿反應氣體為氮氣與氧氣混和時，經處理後之 PET 聚酯纖維布表面則有親水特性之產生。且表面親、疏水現象效果明顯。利用相同實驗設計之條件連續實驗三次，再取其平均值，並計算其標準差，並實驗未經電漿處理為實驗對照組，實驗結果如圖所示。如圖 3.7 所示。圖 3.7 為反應氣體為氮氣之實驗關係圖。觀察圖 3.7，經電漿處理之 PET 聚酯纖維其表面型態確實已經產生改變。且亦發現 PET 聚酯纖維布表面疏水時間之長短，與電漿處理之功率有線性之關係。電漿處理功率越高，PET 聚酯纖維布表面水滴擴散時間則越久。圖 3.8 為電

漿功率與水滴擴散時間關係圖，其電漿反應氣體為氬氣與氧氣混合。圖上亦顯示其電漿功率與水滴擴散時間呈現性關係。但由於加入氧氣之關係，此有助於 PET 聚酯纖維表面產生親水之官能基，以致於水滴擴散時間與圖 3.7 實驗結果相反，其水滴擴散隨功率增加而擴散越快。

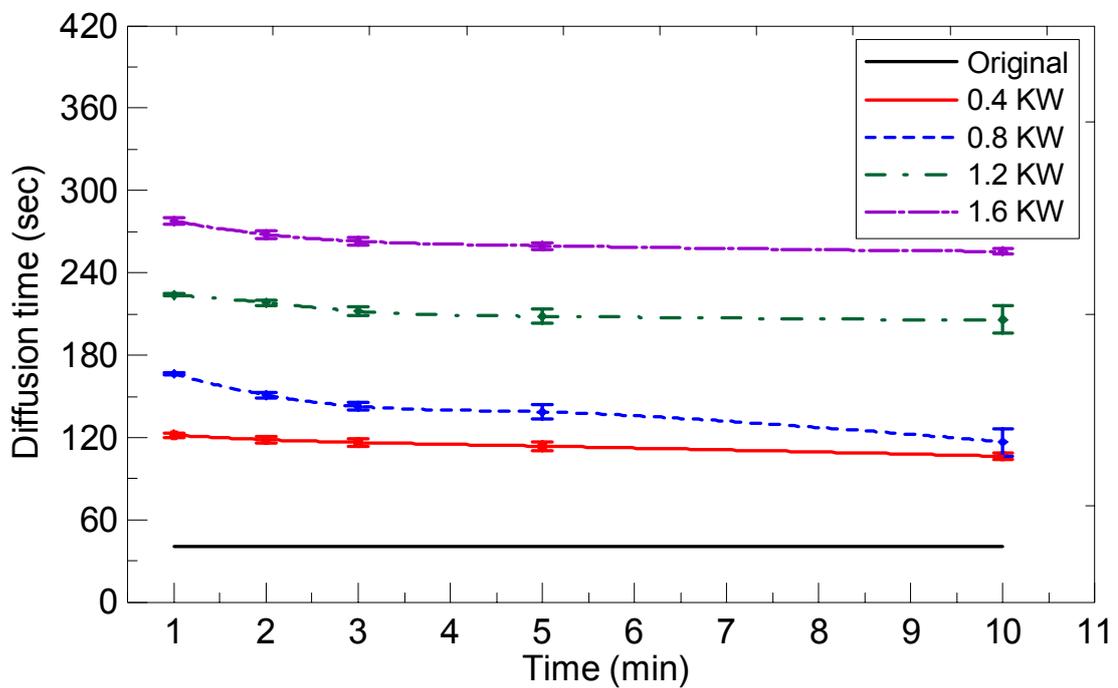


圖 3.7 氬氣電漿之水滴擴散實驗關係圖

由上述實驗之結果顯示，PET 聚酯纖維布經不同處理速度之大氣電漿處理後，表面會產生疏水或親水之狀態。探究其原因，會影響此實驗結果之參數分別有處理時間、電漿功率及反應氣體等。因此便設計以處理線速為變數來觀察處理後之結果，實驗結果如圖 3.9 及圖 3.10 所示。圖 3.9 為氬氣電漿以時間為變數與水滴擴散之實驗

關係圖。觀察圖 3.9 與圖 3.10，發現除了電漿處理功率會與表面親、疏水現象有所影響外，電漿處理時間亦是影響表面親、疏水結果之重要參數。同時由此實驗觀察，發現疏水維持時間比前次實驗之水滴擴散時間長，推測其原因，因為本次實驗所用之樣品布為新樣品，而前次實驗之樣品布則是存放於本實驗室約有一個月，因為存放時間長久，在大氣環境下長時間與空氣中之水分子或不純物接觸，而影響聚脂纖維布表面。因此，本次實驗所獲得之水滴擴散疏水時間較長。由此可推測，若由剛編製完成之聚脂纖維布立即經電漿處理後，所得之親水或疏水的效果最好。

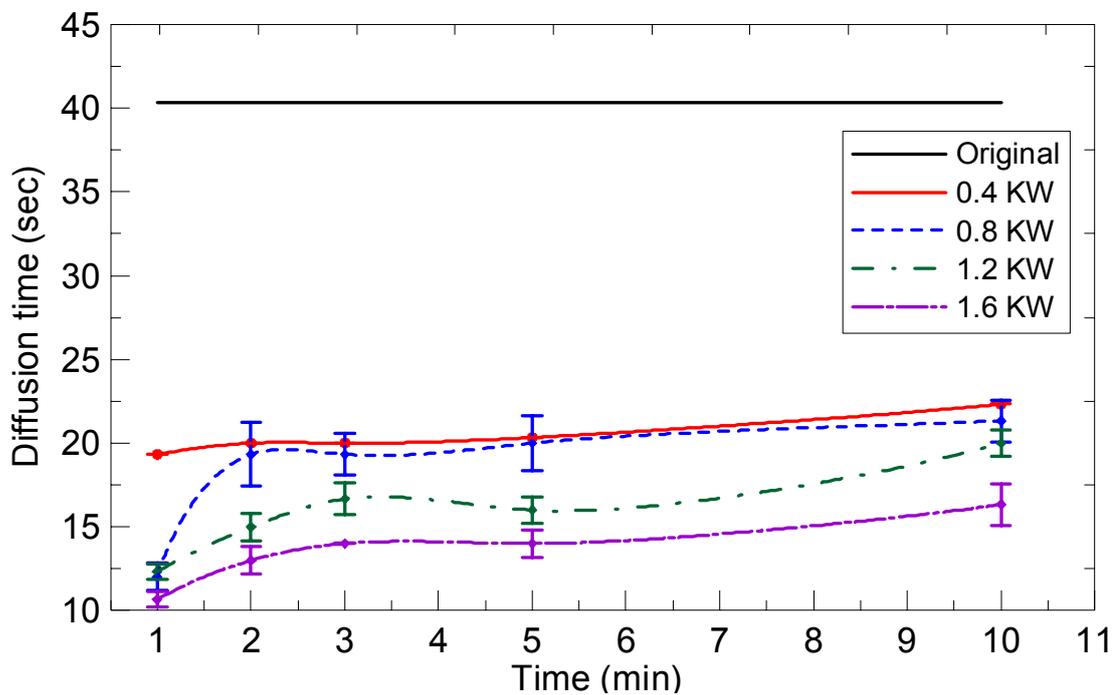


圖 3.8 氬氣與氧氣混和之電漿功率與水滴擴散時間關係圖

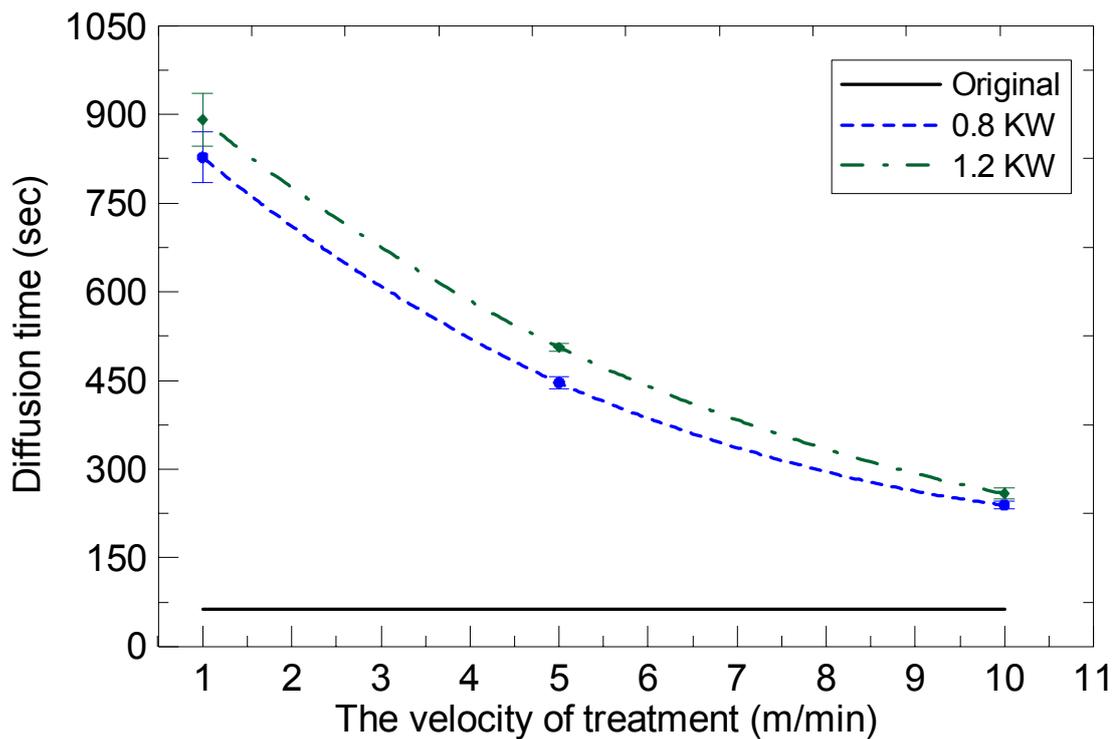


圖 3.9 氦氣電漿以不同線速與水滴擴散之實驗關係圖

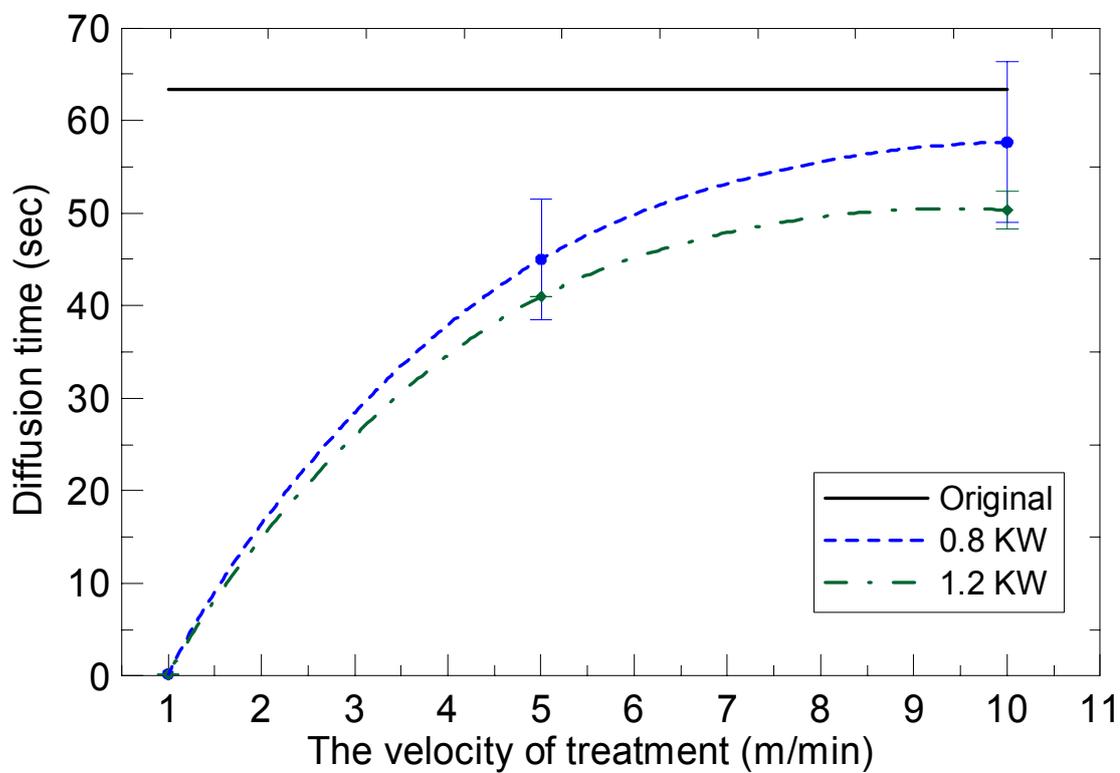


圖 3.10 氦氣與氧氣混合電漿不同處理線速結果曲線圖

3.2.3 撥水劑被覆接枝實驗

將大氣電漿處理後之 PET 聚酯纖維進行撥水劑被覆接枝並烘乾，再進行多次水洗測試，本章節協同財團法人紡織產業綜合研究所進行實驗。布料之水洗實驗結果如圖 3.11 至圖 3.12 所示。其中圖 3.11 為純氬氣電漿處理後之多次數水洗實驗曲線圖，觀察此圖，同時並與標準試品進行比較實驗效果之對照。實驗結果發現經氬氣電漿處理後進行水洗試驗，四組實驗條件之電源功率皆在水洗次數 10 以上時，含撥水效果皆降低至 80%至 90%左右。但若以長次數觀察時，其撥水效果仍可維持在 80%左右者，且以 1.6 kw 電漿處理功率之效果最好，水洗次數可長達 42 次以上，表面撥水效果仍與標準樣品之效果一樣。

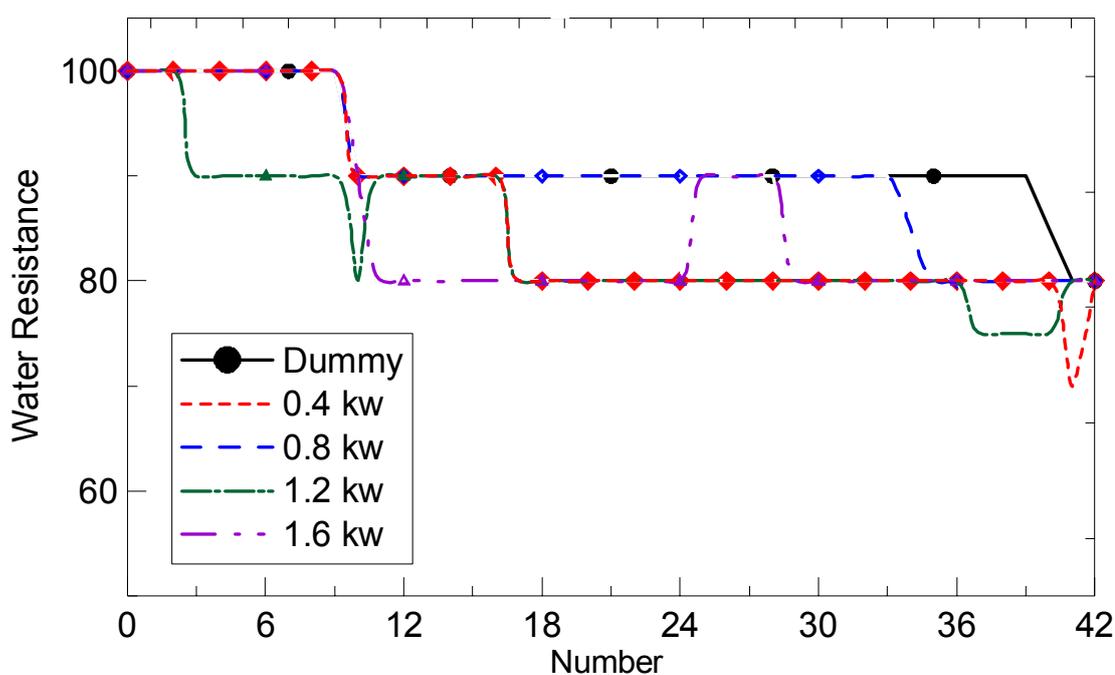


圖 3.11 純氬氣電漿處理後之多次數水洗實驗曲線圖

由圖之曲線可以判知，其水洗測試似乎並非是一個完全量化之測試方式，因其撥水之效果仍會高低震盪。但可稍微判定，利用氬電漿處理聚脂纖維布，並無法有效提高其被覆之固著力。

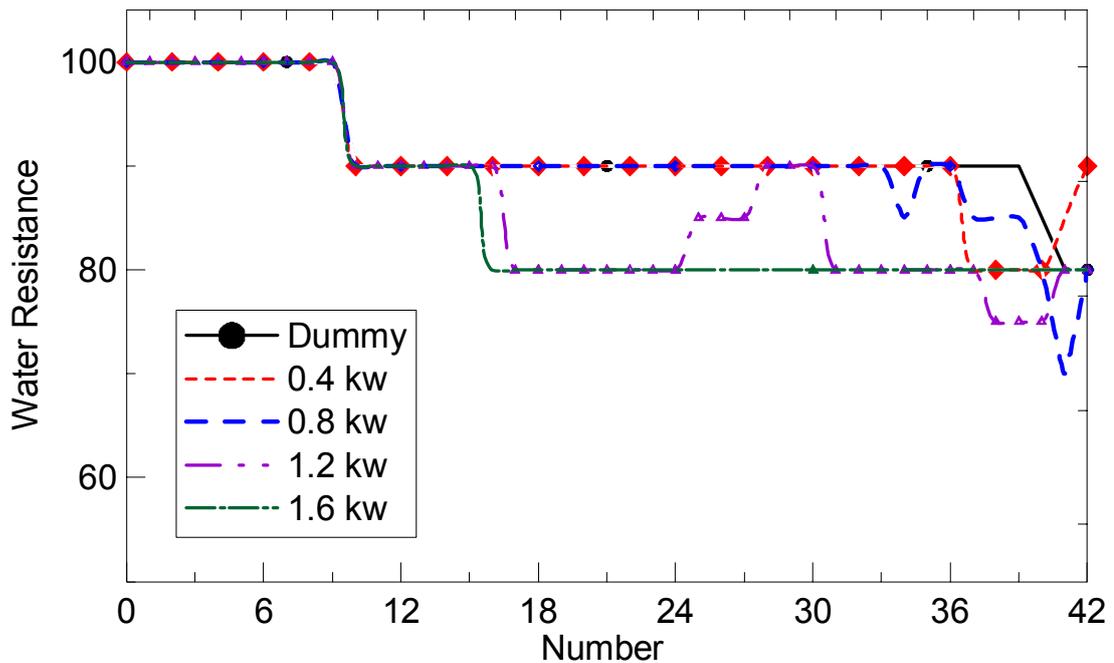


圖 3.12 氬氣與氧氣混和處理之多次水洗實驗曲線圖

圖 3.12 則為氬氣與氧氣混合電漿處理之布料被覆後之多次數水洗實驗曲線圖。觀察此圖，在水洗 15 次以內時，四組不同電源功率條件之撥水結果皆相同，含撥水效果可達 80%至 90%左右，與單純氬氣電漿處理之結果比較，此混合電漿處理水洗實驗之撥水效果可維持較久。原因在於電漿反應氣體為氧氣時，可將處理樣本之表面改質成親水之官能基，此親水之官能基為增加物體表面吸附力之表現，所以當電漿反應氣體為氧氣時，經電漿處理後之樣本表面多呈

現親水性之現象。此表面親水現象可由上述撥水實驗之實驗結果可知。但若增加水洗次數達 36 次以上時，每組條件所顯現之結果開始呈現不規則之現象。此不規則之現象可能來自於實驗之誤差，而非具有顯著之意義。

3.2.4 電子掃描顯微鏡觀測 PET 聚酯纖維

綜合上列實驗結果可推測，PET 聚酯纖維布料經電漿處理後，確實有新官能基之產生。但撥水劑之接著並非與布料表面形成共價鍵結，而只有物理性吸附力。因此可能電漿處理將布料表面之粗糙度降低，造成撥水劑進行物理性被覆時之接著面積減小。為求證此推測，因此須進一步評估經電漿處理後之布料表面之型態。

本部分之實驗則利用場發式電子掃描顯微鏡進行 PET 聚酯纖維之表面形貌觀察，觀察經大氣電漿處理 PET 聚酯纖維表面再經撥水劑之接枝反應後，其 PET 聚酯纖維表面確實會因經電漿處理而使其表面吸附力增加，且能與撥水劑有接枝之反應。同時並拍攝未經大氣電漿處理之 PET 聚酯纖維表面，來觀察大氣電漿處理與未處理之布料表面型態。實驗所拍攝之照片如圖 3.13 所示。圖 3.13 左為纖維在高倍率 8,000 倍下之單纖維斷面型態。其主要觀察被覆層與纖維介面之型態。圖 3.13 右為大氣電漿處理後之聚酯纖維布，再利用撥水劑處理後之截面型態，其取像倍率為 8,500 倍。在高倍率之拍攝

下，由於樣品本身不導電，所以在拍攝時容易產生放電現象，且倍率越高，放電現象越明顯，導致所拍攝之相片因放電及電子轟擊之現象所產生部分失真之結果。雖有此現象，但不影響觀察判斷之結果。仔細觀察此兩張圖片可發現其中之差異性。

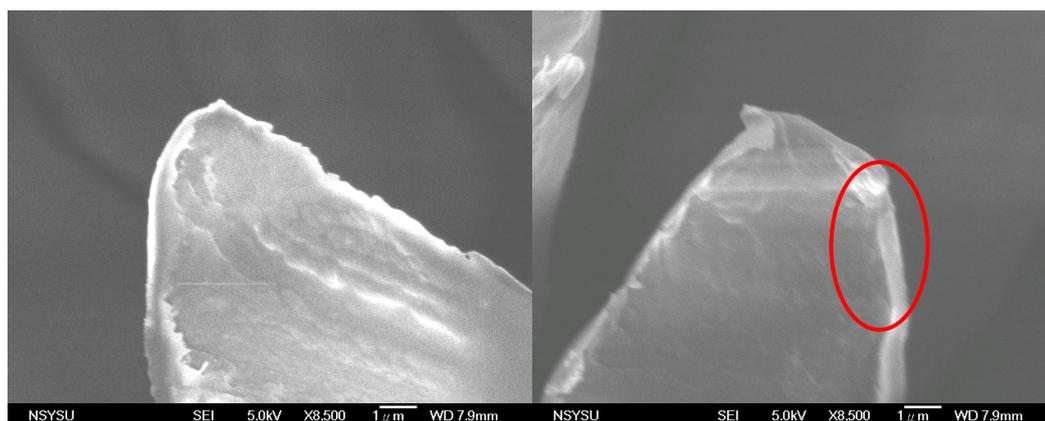


圖 3.13 (左) 未處理；(右) 利用電漿處理之單纖實體照片

由圖 3.13 之纖維斷面影像可以明顯看出，纖維之表面確有一層撥水劑分子之吸附層，如圖中之紅色圓圈所示。此表示撥水劑處理確實可以完整被覆於纖維表面，但是其被覆厚度則有差異，由圖可知，未經大氣電漿處理之纖維，其表面撥水劑層之厚度較薄，而有經大氣電漿處理在經撥水劑被覆之纖維，則其撥水劑層之厚度較厚，其被覆厚度約為 300 奈米，約未經電漿處理之厚度約多一倍。但由於樣品導電度不佳之關係，SEM 之放大倍率無法繼續提高，因此無法真正觀察到撥水劑被覆層與纖維接著介面之情況，甚為可惜。綜合上列觀察結果，可以推測，撥水劑與聚脂纖維間之結合力

為一物理性吸附力量，藉由場效應掃描式電子顯微鏡之觀察，可為撥水劑處理實驗之數據作一合理之解釋。

3.2.5 大氣電漿應用於 PET 聚酯纖維表面處理之結果

本部分實驗為利用大氣電漿對 PET 聚脂纖維布之表面改質實驗評估，利用大氣電漿處理後之聚酯纖維布料表面有疏水性或親水性之現象產生。控制此現象之主要實驗參數為反應氣體之種類。當反應氣體為氮氣時，聚酯纖維布表面會形成極為疏水性表面；而反應氣體為氮氣與氧氣混合時，聚酯纖維布表面則形成親水性之表面，且效果顯著。同時，本篇研究亦實驗親、疏水之極值現象測試，實驗結果聚酯纖維布表面疏水狀態最長可長達 13 分鐘左右。而親水狀態，時間可小於 1 秒左右。同時並利用大電漿處理聚酯纖維表面後進行撥水劑接枝反應，並實驗多次數之水洗測試。實驗結果發現，利用氮氣與氧氣混和之大氣電漿配合進行水洗實驗之撥水效果可維持最久，水洗次數在 36 次以內，仍可維持 80%至 90%之撥水效果。同時，為驗證經電漿處理與未經電漿處理之差異性，利用掃描式電子顯微鏡以高倍率觀察聚酯纖維之表面形貌，拍攝結果發現，利用大氣電漿處理聚酯纖維之表面確實已經披附上一層約 300 奈米之撥水劑分子層，因此可佐證大氣電漿處理聚酯纖維表面確實有其效果。綜合上述實驗結果，驗證大氣電漿於聚酯纖維部表面確實有不

錯之改質效果。

3.3 半導體產業之 ITO 玻璃清潔及光阻去除效率應用評估實驗

3.3.1 ITO 玻璃表面清潔

ITO 玻璃 (Indium Tin Oxide, ITO) 是玻璃上鍍一層銦錫氧化物，為具有高透光率、低電阻值之特性，是製作 LCD 液晶面板材料之一，所以其導電性越高越好。本實驗則利用大氣電漿進行 ITO 玻璃之表面清潔，並觀察清潔後之 ITO 玻璃表面之相對電阻值，觀察是否對於導電性之改善有所幫助。其操作參數如表 3.4 所示。

表 3.4 ITO 表面清潔之電漿操作參數

型號	Atomflo 500, Surfx™, U.S.A
氣體種類及流量	Gas1 : Helium 30 L/min
	Gas2 : Oxygen 0.4 L/min or H ₂ 、N ₂ 、CF ₄
處理間距	3 mm
處理線速	n/a
電壓	120 V
功率	100 W
氣體溫度	Max. 250°C
其他	Time of treated is 30 sec

實驗結果如圖 3.14 所示。圖 3.14 為不同電漿處理功率下，ITO 玻璃電阻值之差異性。觀察其實驗結果，經大氣電漿處理後之 ITO 玻璃其表面之電阻值確實有降低之現象，但電阻降低卻與電漿處理功率無線性之關係。於此實驗中，電漿功率為 100 W 時，此時 ITO 玻璃經電漿處理之電阻值減少最多。不過此時之電漿反應氣體固定

為氫氣與氧氣之混合氣體。圖 3.15 為利用不同電漿反應氣體處理 ITO 玻璃，並觀察經電漿處理與未處理之差異。圖 3.15 中藍色部分為電漿第二反應氣體改為氫氣之 ITO 玻璃表面處理結果。圖 3.15 綠色部分為電漿第二反應氣體為氫氣之 ITO 玻璃表面處理結果。圖 3.15 紫色為電漿第二反應氣體為 CF_4 之 ITO 玻璃表面處理結果。前述二種氣體處理之時間相同，為 CF_4 處理之時間縮短實驗設定值之一半，原因在於 CF_4 氣體屬於有毒氣體，於開放環境下處理樣本亦對於操作人員產生危害安全之顧慮，所以將電漿處理時間縮短為原先設計值之一半。觀察此三種不同反應氣體處理 ITO 玻璃之結果，其 ITO 表面電阻值減少最多之電漿反應氣體為氫氣，其 ITO 玻璃之表面清潔效果最好，亦即經電漿處理後之導電性提高最多。

3.3.2 AZ4620 光阻去除

學者 Chun 等人曾發表利用大氣電漿蝕刻光阻之文獻，本實驗為佐證此現象，利用 SurfxTM 公司所產之大氣電漿進行 AZ4620 光阻之蝕刻實驗。其實驗電漿操作參數如同表 3.4 所示。此部分整體設計之實驗變數為實驗環境之溫度，實驗結果如圖 3.15A 至圖 3.15D 所示。圖 3.16A 為加熱平板與電漿功率分別固定於 $100^\circ C$ 與 $100 W$ ，改變其電漿蝕刻時間，觀察電漿處理時間與光阻移除之差異性。實驗結果發現，在同一溫度及電漿功率下，電漿處理時間越久，光阻

移除效果越好。圖 3.16A (左) 為增加電漿處理時間，實驗結果如預期，及電漿處理越久，光阻移除率越好，由圖中可明確看出經電漿處理 3 分鐘後光阻有明顯反白之區域產生，此反白之區域為經電漿移除後所露之載玻片原貌。圖 3.16A (右) 則降地電漿功率，由於電漿輸出功率於 100 W 時，此時之電漿溫度相當於 130°C，欲驗證溫度確實與光阻移除有關，因而降低電漿之輸出功率至電漿輸出功率為 65 W，條件處理 2 分鐘，並觀察其電漿處理後光阻之移除效果。結果發現由於溫度降低，AZ 光阻之移除率則下降，由圖 3.16A (左) 及圖 3.16A (右) 可作明顯之對照。圖 3.16B 為繼續降低電漿之輸出功率至電漿溫度為 100°C 左右，此時之電漿輸出功率為 58 W，同時處理時間為 2 分鐘，觀察其 AZ 光阻之移除效果。結果明顯發現溫度降低，AZ 光阻之移除率確實會隨之下降。圖 3.16C (左) 為無加熱平板之協助，單純只利用電漿溫度進行 AZ 光阻之移除實驗，處理時間為 2 分鐘。實驗結果甚至無 AZ 光阻之移除現象產生。圖 3.16D (右) 則增加加熱平板之溫度至 200°C，同時電漿輸出功率為 100 W，處理時間維持 2 分鐘，實驗結果 AZ 光阻之移除效果最好，此現象可與圖 3.16D (左) 進行一明顯之對照，說明溫度為影響 AZ 光阻移除之重要參數。

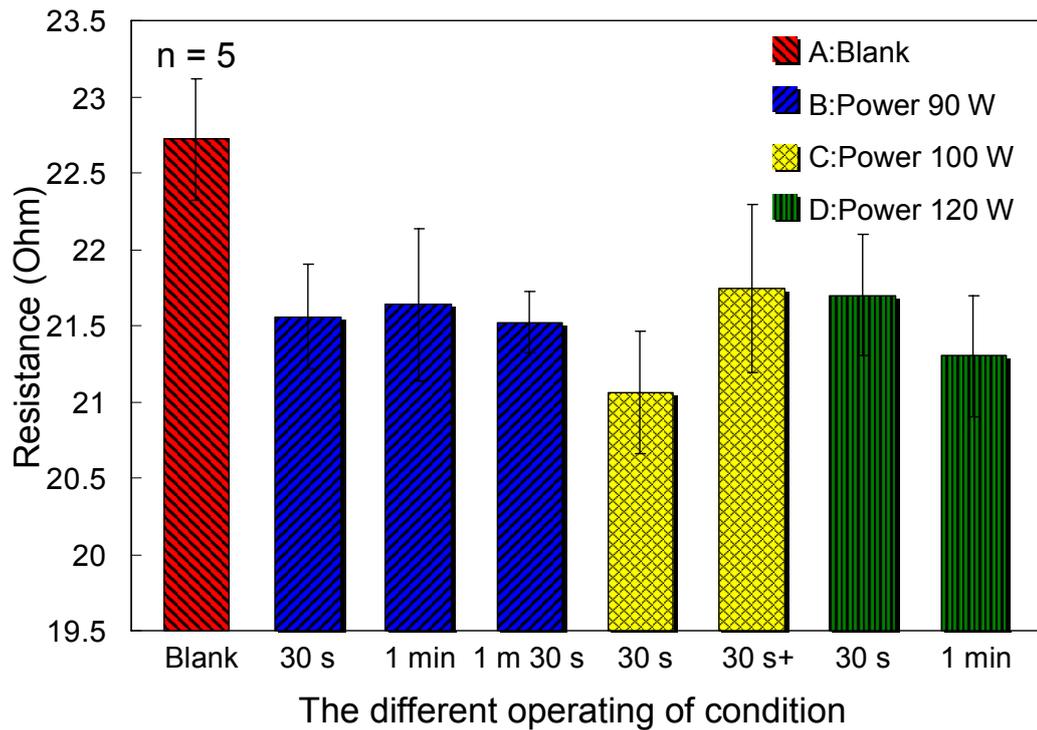


圖 3.14 不同電漿處理功率進行 ITO 表面清潔之電阻量測值，其中標明 30 s+之部分為於電漿處理 30 秒中，增加 150°C 之溫度

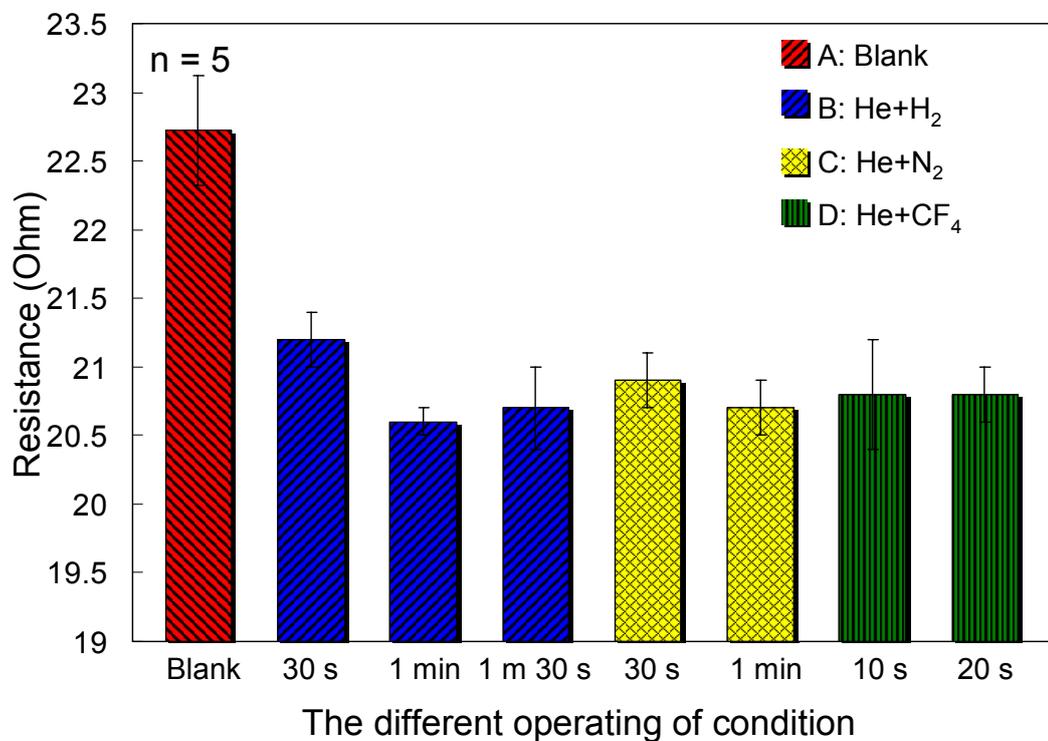


圖 3.15 不同電漿反應氣體進行 ITO 表面清潔之電阻量值

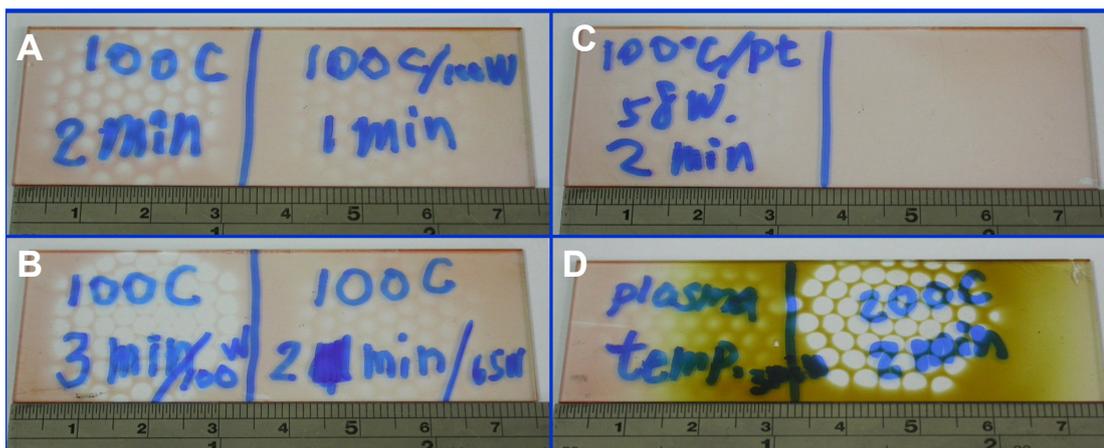


圖 3.16A 加熱平板 100°C、電漿功率 100 W；左：蝕刻 2 分鐘；右：蝕刻 1 分鐘。B 左：加熱平板 100°C、電漿功率 100 W、蝕刻 3 分鐘；右：加熱平板 100°C、電漿功率 65 W 蝕刻 2 分鐘。C 加熱平板 100°C、電漿功率 58 W、電漿處理 2 分鐘。D 左：無加熱平板、電漿功率 100 W 蝕刻 2 分鐘；右：加熱平板 200°C、電漿功率 100 W 蝕刻 2 分鐘

3.4 應用評估實驗之結果

綜合上述之實驗，本篇論文之主要目的除了介紹常用大氣電漿之種類外，亦進行三類常用電漿之初步評估實驗。其實驗包括塑膠基材電漿處理輔助接合實驗、觀測聚合物表面經電漿處理後其表面形貌及對微結構之影響。觀察初步實驗之結果，適合於高分子聚合物表面改質之電將設備僅限於餘暉放電及介電質放電兩類型之電漿，而火焰電漿則較不適用於此應用範圍。原因在於餘暉放電與介電質放電電漿其本身溫度皆在 100°C 左右，甚至可低於此溫度。對

於電漿本身溫度可高達 1000°C 以上之火焰電漿而言，確實不適合於高分子應用之領域範圍。同時，亦利用餘暉放電與介電質放電之大氣電漿進行進一步之實驗評估，其相關應用實驗包括紡織產業之紡織纖維布料表面改質、半導體產業應用之 AZ 系列光阻之去除及 ITO 導電玻璃之表面清潔等。綜合上述實驗之結果，再次佐證此兩類型之大氣電漿系統，無論於紡織產業或半導體產業上，確實有實際應用之效果。

第四章 塑膠基材表面改質之表面分析與探討

4.1 大氣電漿表面改質原理

大氣電漿屬於高能量、高活性之游離化氣體，利用其基本特性，可活化高分子聚合物表面之官能基，利用不同活性之表面官能基，可進行不同之應用，例如表面親、疏水現象之改變、增加聚合物表面之吸附能力等。

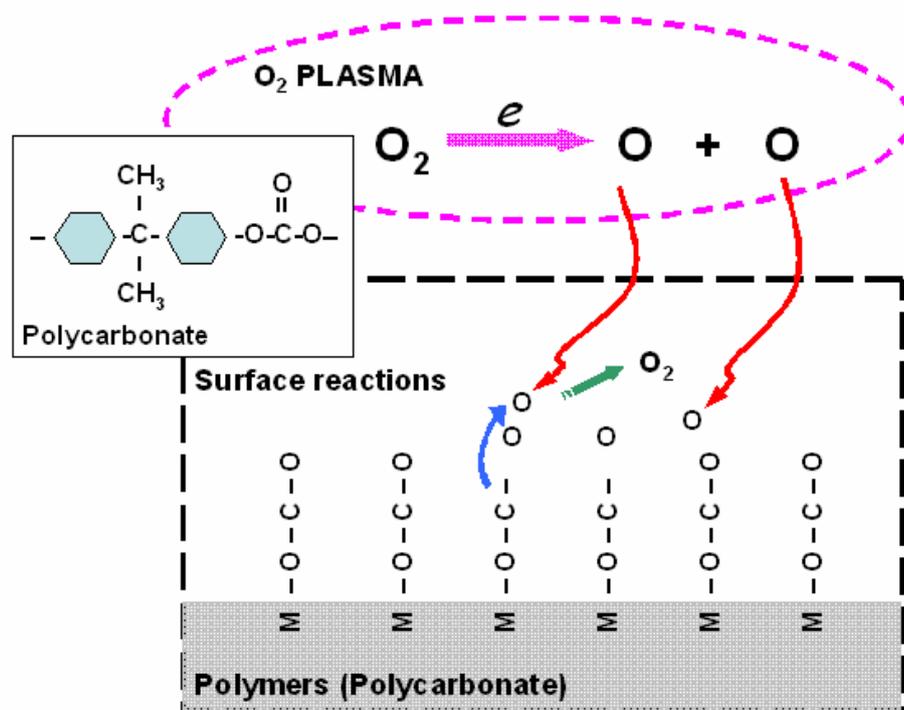


圖 4.1 大氣電漿與樣本反應物進行活化反應之原理示意圖

如圖 4.1 所示。圖 4.1 為大氣電漿與樣本反應物進行活化反應之原理示意圖。由圖中可看出，電漿產生之氧離子會與聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 表面之官能基產生反應，使聚碳酸酯表面活性

增加，可利用處理後表面活性增加之現象，進行相關之應用，例如吸附力、接合應用等。利用大氣電漿技術應用於高分子聚合物之表面改質，其基本原理為假設電漿之主要反應氣體為氧氣，氧在穩定狀態為雙原子分子 (O_2)，當被電子或游離化單原子氣體分子衝撞後，將解離成各種狀態的氧，包含氧原子 (O)、氧離子 (O^-) 及介穩定狀態的氧如 O_2^+ (Σg^+)、 O_2 (Δg) [71]，由於各種狀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，所以當這些離子與其他物質碰撞後，會快速進行表面之化學反應。因此，利用此特性，可進行表面改質應用。而高分子聚合物之構成要素，是由許多的碳、氧群基所組成。如在生物晶片製程中，常用晶片基材裡之聚碳酸酯的分子結構為含有氧之官能基。若是利用大氣電漿進行表面處理，產生電漿之主要反應氣體選擇氧氣，此時由大氣電漿所誘導產生之高活性氧離子會與聚碳酸酯分子結構之表面官能基進行反應，使聚碳酸酯表面形成許多的富氧自由官能基，如-OH 基等。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。所以大氣電漿適合與高分子聚合物進行表面改質之處理。本文根據此理論，選擇了三種高分子聚合物，分別為聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethylmethacrylate, PMMA)、聚碳酸酯及聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS)，配合利用前一章節所評估之大氣

電漿設備，選擇其中最適合處理塑膠基材之大氣電漿設備進行表面改質之實驗與分析。其中表面分析之項目分別為表面潤濕性、表面能之改變、表面官能基變化之探討、表面形貌經大氣電漿處理前後之差異性，以及更進一步進行塑膠接合測試，並測試其接合強度，以探討利用大氣電漿表面改質技術應用於塑膠製程上之效益。

4.2 大氣電漿表面改質分析之設備系統架設

4.2.1 大氣電漿設備及實驗參數設計

本研究之實驗設備利用前一章節所評估適合於塑膠基材處理之電漿設備，為美國 Enercon™ 公司所生產之大氣電漿產生裝置，其機具規格及型號如表 3.2 所示。本研究首先用此設備進行電漿表面改質處理，將改質處理後之材料進行表面分析檢測，以探討其表面官能基或元素種類之變化。利用各檢測分析之結果，來佐證大氣電漿表面改質應用於塑膠基材上確實有其效果產生。同時，將表面改質之材料進行接合測試，以發展新興之接合技術。依本實驗選擇之聚合物之各個特性，設計各聚合物之最佳電漿處理參數，其處理條件如表 4.1 所示。表 4.1 為高分子聚合物表面改質實驗參數設計表。其中，表 4.2 實驗條件之個別含意為：(A)處理前材料預熱溫度；(B)預熱時間；(C)大氣電漿處理時間；(D)壓合溫度；(E)壓合時間；(F)壓合壓力。在表 4.1 之實驗處理參數中，除聚二甲基矽氧烷

(PDMS) 外，進行電漿處理前，每個實驗所選擇之高分子聚合物皆要進行預熱步驟。目的在於提供化學反應之熱能量，使聚合物表面易於與電漿離子進行化學反應。由於聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及聚碳酸酯 (PC) 之玻璃轉換溫度分別為 106°C 及 150°C，本實驗所使用之預熱溫度及大氣電漿處理後之接合實驗，其兩實驗之操作溫度皆遠低於該材料之玻璃轉換溫度，因此可證明此接合實驗並不是因為溫度熔融接合而成，而是利用大氣電漿設備改變材料表面性質之後，藉由材料之高表面能以進行接合。

表 4.1 高分子聚合物表面改質實驗參數設計表

材質	PMMA	PC	PDMS
A 預熱溫度	90°C	95°C	n/a
B 預熱時間	5 min	5 min	n/a
C 電漿處理時間	1 min 30 sec	1 min 30 sec	30 sec
D 壓合溫度	90°C	95°C	n/a
E 壓合時間	10 min	10 min	5 min
F 壓合壓力	0.45 kg/cm ²	0.45 kg/cm ²	0.01 kg/cm ²

4.2.2 表面潤濕性儀器之建構與測試

此接觸角量測儀(Contact angle measurement)機台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。

設計一台可量測接觸角的儀器，可選擇幾個光學元件做為儀器之零件，大致可將它分為幾個部分，分別為影像擷取部份有 CCD (1/3", Panasonic, Taiwan)及影像擷取卡(UPG301B PLUS, UPMOST, Taiwan)、光源 (50 W, 禾樺科技, 台灣)，樣品承座部份有可調適精密移動式平台 (銓州光電, 台灣) 及液滴進樣部分的針頭 (1 mL, TERUMO) 及液滴進樣機構等，設計要點須注意待測樣品、光源及 CCD 三者須在同一直線上，高度誤差必須小於 5 度範圍內，兩兩物體(CCD 與樣品座、樣品座與光源)的最佳量測間距為 5 公分左右，整體的設計圖如圖 4.2 所示。圖 4.2 為接觸角量測儀設計整體三維示意圖。

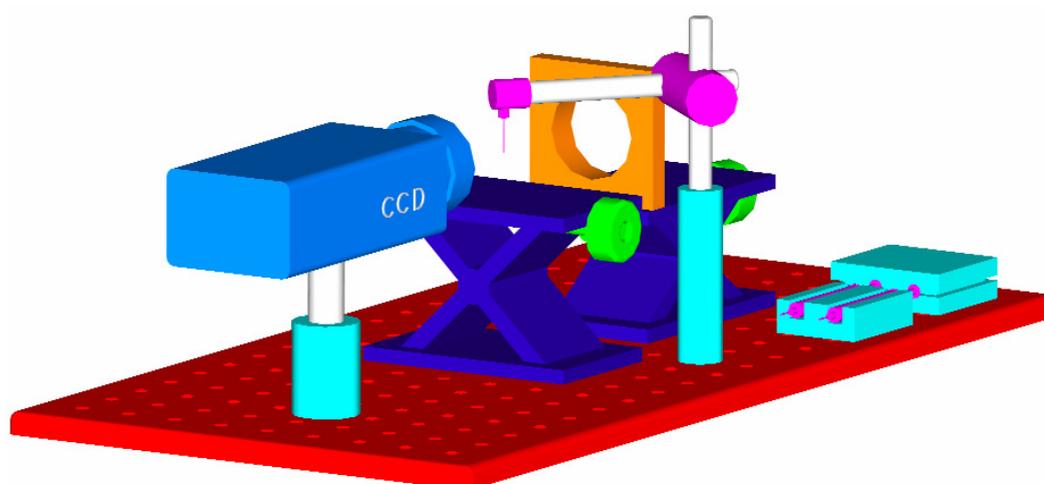


圖 4.2 接觸角量測儀三維設計示意圖

其中除了須注意設計之要點外，液滴的定量進給也屬設計重點之一。文獻每次所用液滴量測量為約為 $3\ \mu\text{L}$ [72, 73]，所以選擇本研究選擇大小為 1 mL 的針筒，配合 micrometer 等級之進給機構，恰可達成 $3\ \mu\text{L}$ 之液滴進樣。整體設計三維示意圖如圖 4.2 所示。其中該系統所採用之 CCD 其水平掃描解析度須在 450 條以上，否則會影響影像擷取之效果。燈源部份，除了採可調功率之鹵素燈外，另外可選擇小日光燈做為燈源。組裝完成之表面濕潤性量測儀實體示意圖如圖 4.3 所示。以組裝完成之表面濕潤量測儀量測 PMMA 試片樣本，測試結果接觸角為 70.2° 。其測量結果與市售商用之接觸角量測儀測量結果相符。



圖 4.3 接觸角量測儀實體照片示意圖

4.3 大氣電漿表面改質之表面分析實驗

4.3.1 表面潤濕性及表面能之量測

根據 Chung 等人所發表文獻記載中，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[74]。所以，為了驗證大氣電漿表面改質技術確有其效果，大氣電漿表面分析實驗初步採用表面濕潤儀，量測利用電漿處理後之試片樣品表面接觸角，以評估材料表面濕潤性之變化。圖 4.4 為聚二甲基矽氧烷利用電漿處理前後之表面濕潤性對照圖。該影像經軟體計算分析其液滴接觸角，未處理之接觸角約為 104° 左右，電漿處理之接觸角約小於 3° 左右，兩者差異顯著，此項實驗已證明大氣電漿表面改質技術之效果。

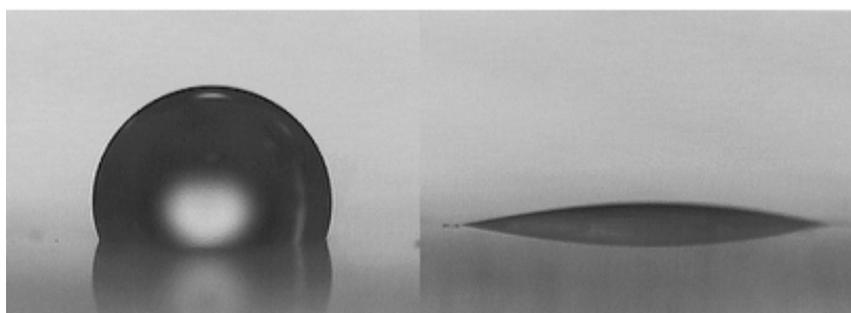


圖 4.4 聚二甲基矽氧烷經電漿處理前（左）後（右）之液滴照片

但於 Chung 文獻中亦記載，電漿處理後樣品表面上之狀態，會隨時間而有所變化。所以本章節之實驗並深入觀察利用大氣電漿進行表面改質後，其表面濕潤性長時間之變化。實驗結果如圖 4.5 至圖 4.7 所示。

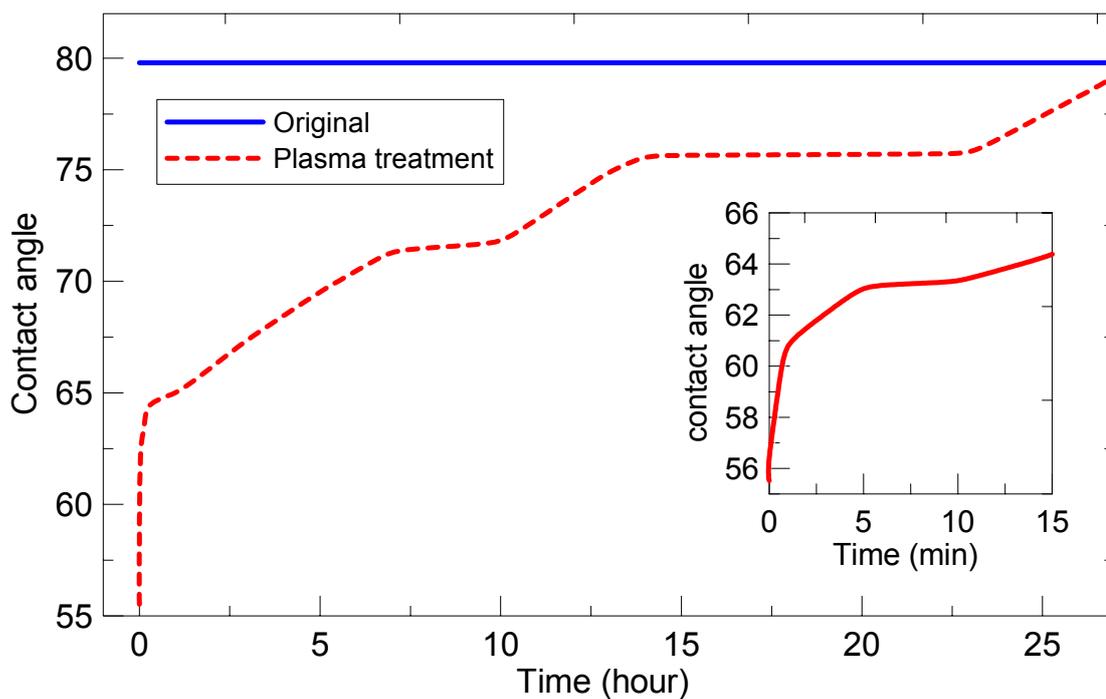


圖 4.5 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接觸角量測長時間觀察曲線圖

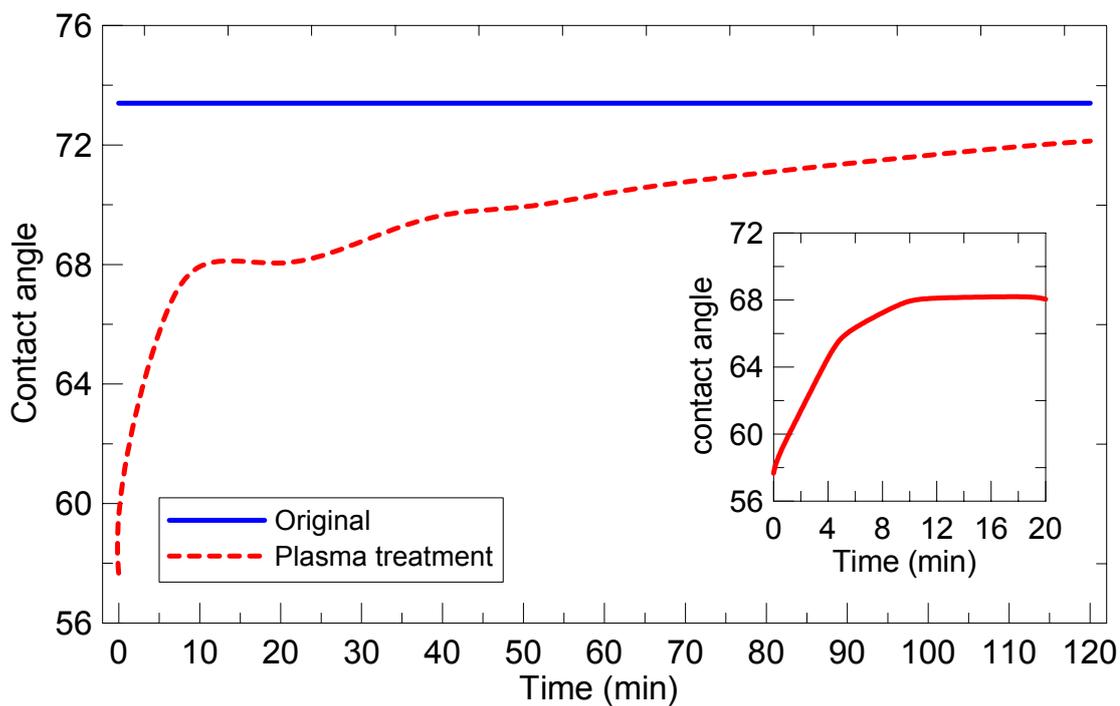


圖 4.6 聚碳酸酯 (PC) 接觸角量測長時間觀察曲線圖

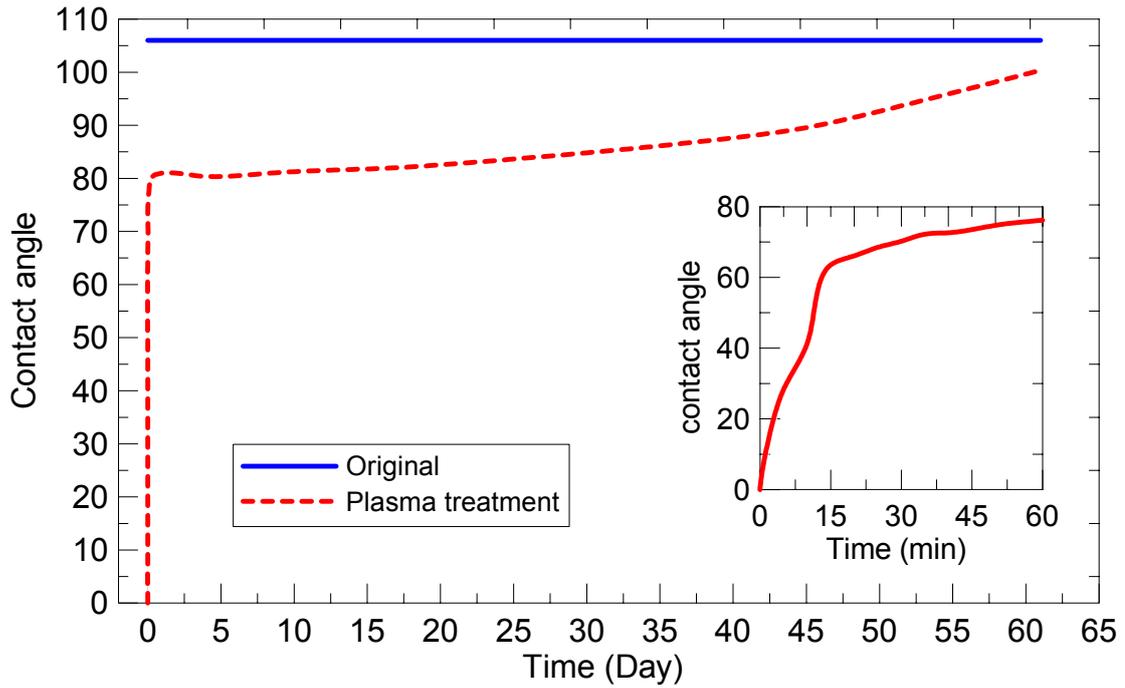


圖 4.7 聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 接觸角量測長時間觀察曲線圖

圖 4.5 為處理樣本聚甲基丙烯酸甲酯、圖 4.6 為聚碳酸酯及圖 4.7 聚二甲基矽氧烷。其中圖 4.5 至圖 4.7 右下角為小範圍之接觸角恢復曲線圖。觀察實驗結果，聚甲基丙烯酸甲酯未處理之表面液滴接觸角為 70.8° 左右，電漿處理後之液滴接觸角為 55.2° 。聚碳酸酯 (PC) 未處理前表面液滴接觸角為 73.4° 左右，處理後之液滴接觸角為 57.7° 。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 104° 左右，利用大氣電漿處理後，液滴在表面所產生之接觸角接近於零度，此表面改質狀態為以上材料中，改質效果最佳者。同時，長時間觀察液滴接觸角恢復情形，聚二甲基矽氧烷表面親水現象可維持最久，親水狀態長達 2 個月。此外，所有長時間接觸角實

驗結果均顯示，其液滴表面接觸角之恢復結果均較未處理之前小，此項訊息顯示材料表面已形成部分永久性親水官能基。同時，再利用接觸角之量測值，計算經電漿處理後之固體表面能，結果如圖 4.8 所示。圖 4.8 為大氣電漿處理聚合物表面後之表面能改變情形，由圖中可明確觀察出聚合物之表面能皆有明顯增加。其中，亦是以聚二甲基矽氧烷增加率最大，達 3.3 倍左右。

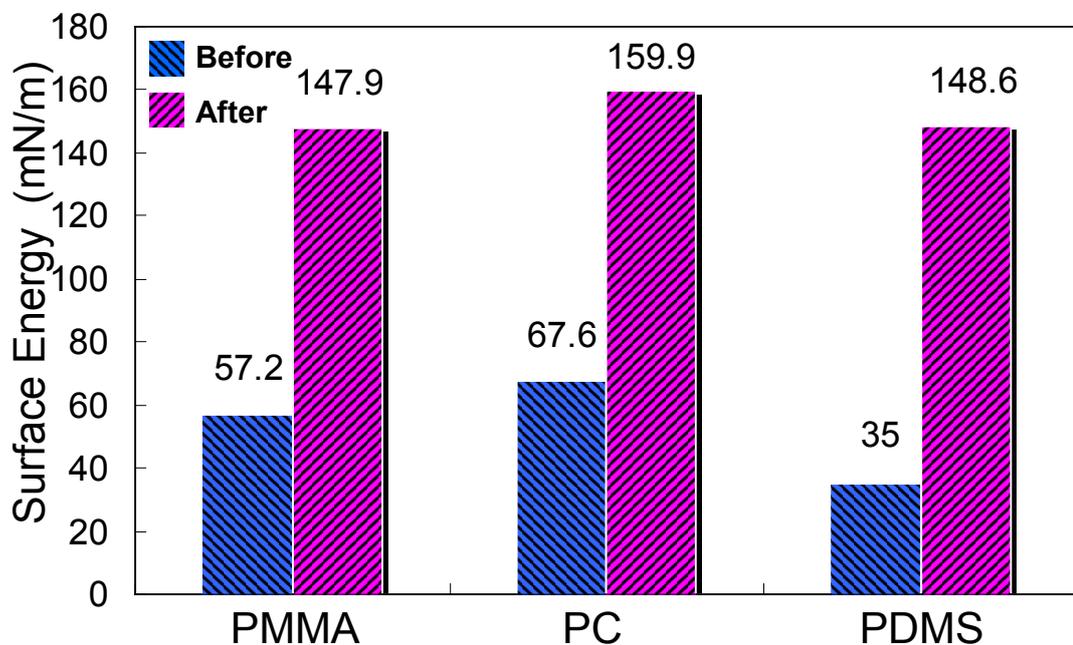


圖 4.8 電漿處理各材料之表面能比較圖(左)未處理、(右)電漿處理

本部分並探討利用電漿表面改質處理後，儲存環境與表面濕潤性之關係。儲存環境選擇乾淨去離子水與一般乾燥之空氣。實驗結果如圖 4.9 至 4.11 所示。圖 4.9 為聚甲基丙烯酸甲酯於大氣電漿處理後分別儲存於水和空氣中之接觸角恢復曲線圖。觀察圖 4.9，發現利用大氣電漿處理後儲存於水時可延長表面濕潤性之現象，此種儲

存方式可維持電漿處理後之親水現象，來滿足後續樣本處理動作或製程。圖 4.10 及圖 4.11 分別為聚碳酸酯及聚二甲基矽氧烷於不同儲存環境接觸角恢復曲線圖。兩者經電漿處理後儲存於水時同樣可延長表面濕潤性之現象。

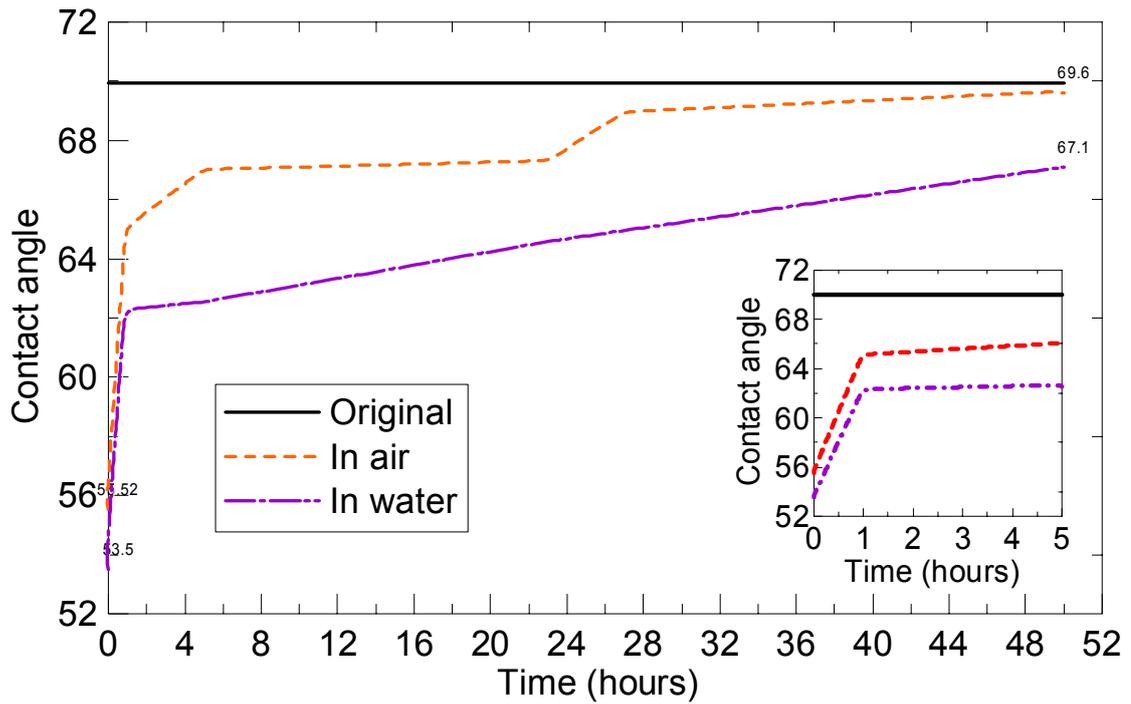


圖 4.9 聚甲基丙烯酸甲酯經電經處理後於不同儲存環境下，之接觸角恢復曲線圖

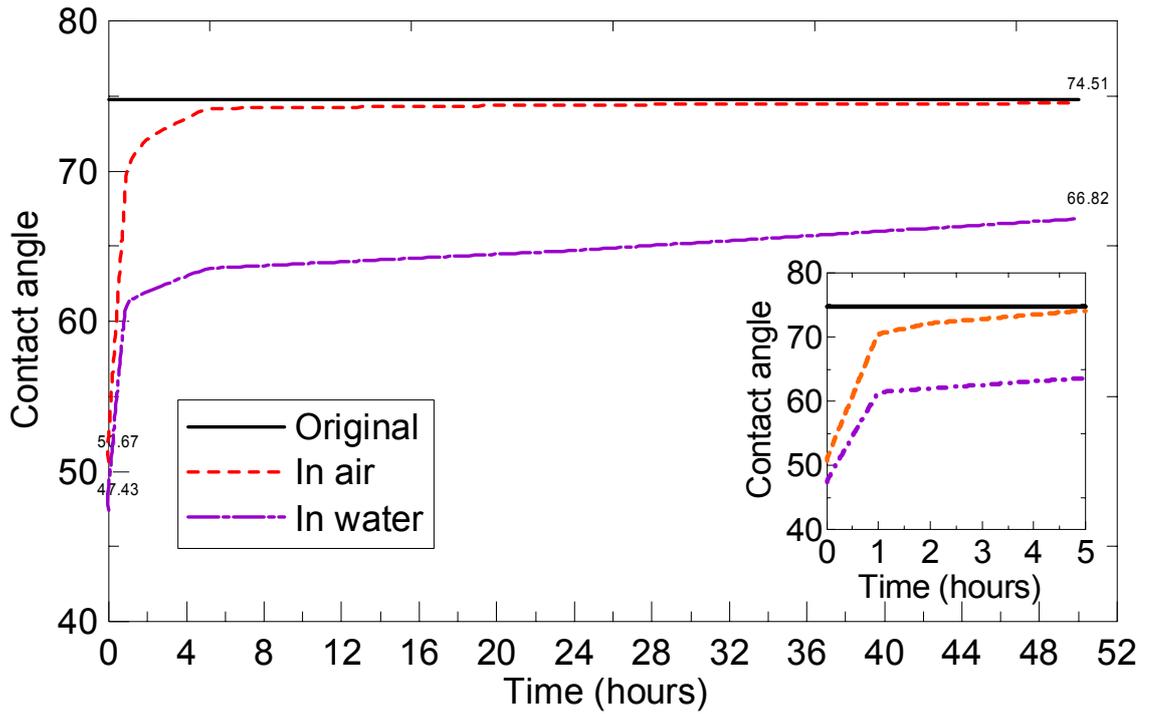


圖 4.10 聚碳酸酯經電漿處理後於不同環境之接觸角恢復曲線圖

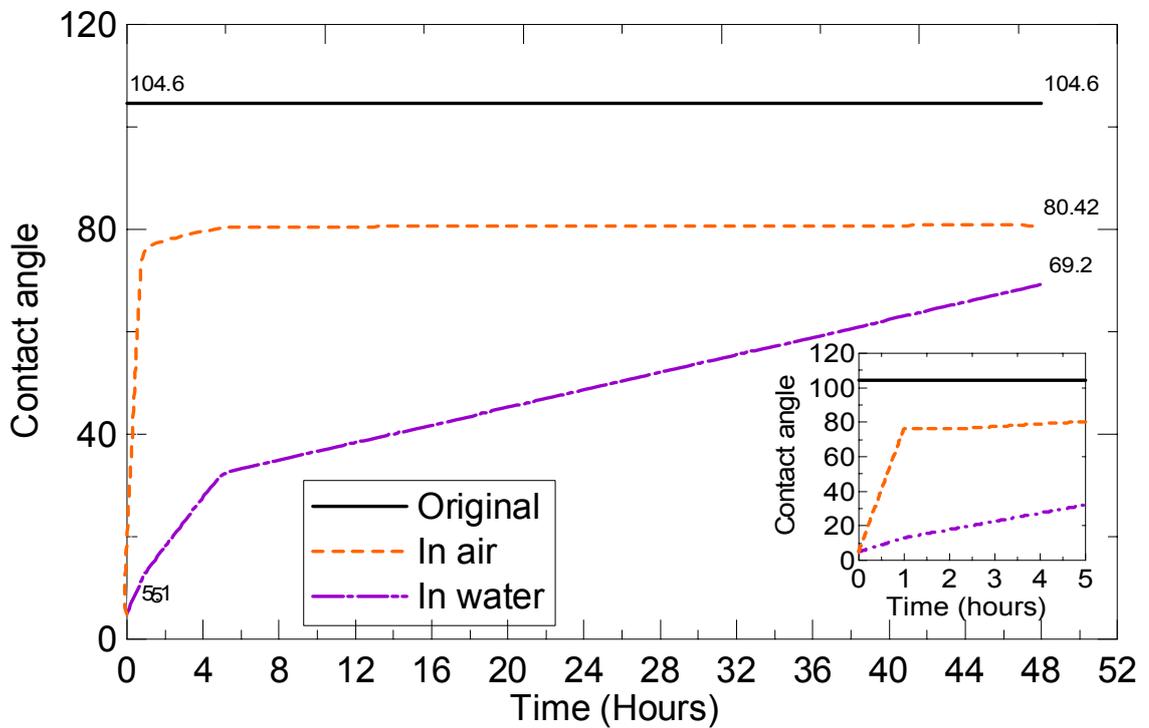


圖 4.11 聚二甲基矽氧烷經電漿處理於不同環境之接觸角

4.3.2 傅氏紅外線光譜儀量測

在表面科學檢測技術上，欲檢測表面之官能基種類，以傅氏紅外線光譜儀及 X 光光電子能譜儀兩種儀器檢測最為普遍，且公信力高。本研究則以傅氏紅外線光譜儀來進行經大氣電漿處理後，檢測其表面官能基改變之情形。傅氏紅外線光譜儀檢測之原理為高分子聚合物中分子與分子間會產生某一程度之振動，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，利用紅外光譜檢測可辨別元素官能基之種類。本研究利用傅氏紅外線光譜儀檢測經大氣電漿處理聚合物之表面，判斷是否有新的官能基出現。其檢測結果如圖 4.12 至圖 4.14 所示，分別為聚二甲基矽氧烷、聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯。

以聚二甲基矽氧烷之紅外線光譜圖為例，觀察本實驗所測之光譜圖，波數在 2963 cm^{-1} 及 2905 cm^{-1} 左右為 $-\text{CH}_3$ 紅外線吸收峰，此乃造成聚二甲基矽氧烷材料為疏水性材料之一大因素。而波數在 1040 cm^{-1} 處左右原無明顯之紅外線吸收峰，經電漿處理後，則出現一明顯之紅外線吸收峰，經查該處吸收峰為 $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 親水性官能基。

此可說明聚二甲基矽氧烷經電漿處理後，利用接觸角量測之實驗時，量測結果之表面皆有出現親水狀態之現象。而波數在 780 cm^{-1}

左右於電漿處理前並無明顯之紅外線吸收峰，經電漿處理後，則產生一明顯之紅外線吸收峰，該吸收峰為 $-\text{Si-CH}_3$ -官能基之特徵吸收峰，此雖為聚二甲基矽氧烷本身所具有之官能基，但其量的改變可以推測大氣電漿對聚二甲基矽氧烷進行表面處理時，有化學反應之發生而造成分子的再重組，以致於 $-\text{Si-CH}_3$ -之紅外線吸收會增加。

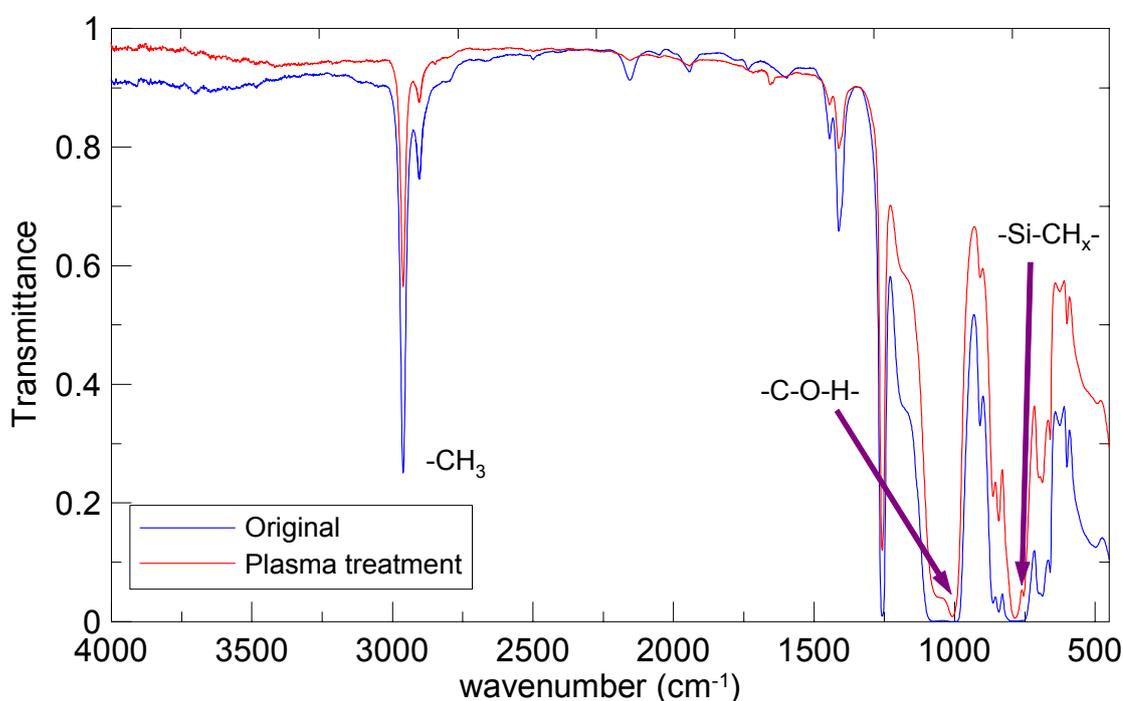


圖 4.12 聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 之紅外線光譜圖

由圖 4.13 聚甲基丙烯酸甲酯及圖 4.14 聚碳酸酯之紅外線光譜圖觀察，發現電漿處理前後之光譜圖並無明顯之紅外線吸收峰產生。此可能因為大氣電漿在其表面所生成的新化學官能基較少，因此無法利用傅氏紅外線光譜儀 (FTIR) 順利偵測到。此結果可解釋聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯經電漿處理後所進行之接觸角量測實驗，

實驗結果雖有親水現象產生，但親水狀態及其維持時間不如聚二甲
基矽氧烷之親水狀態維持時間久。

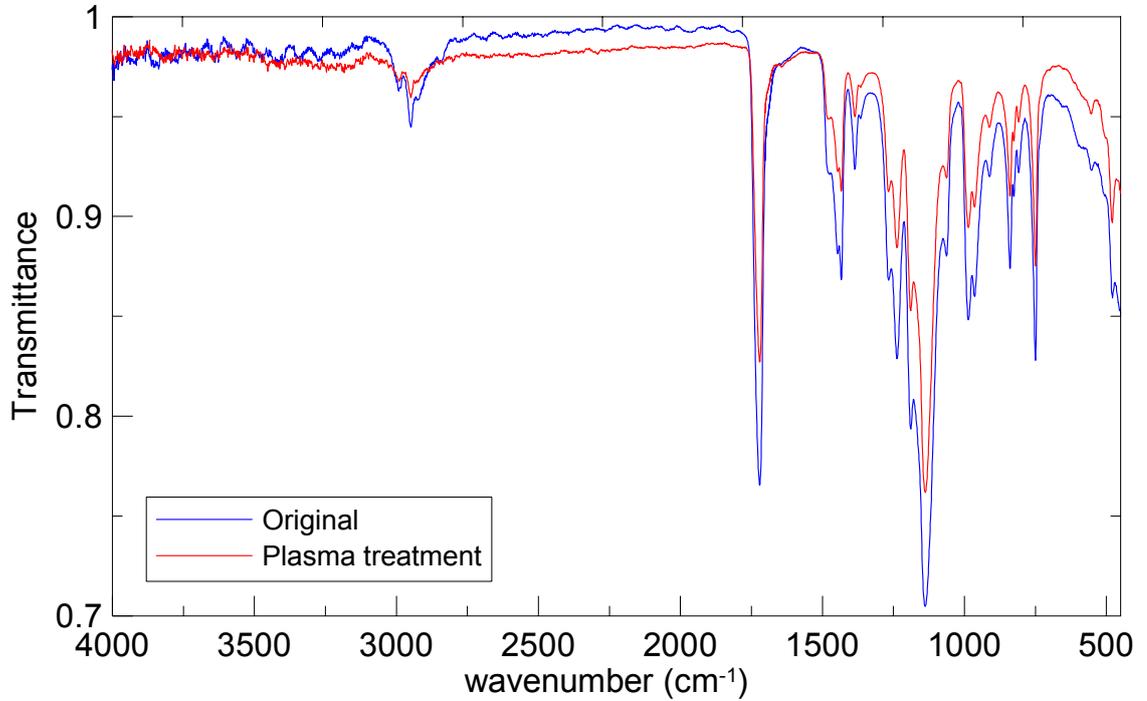


圖 4.13 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 之紅外線光譜圖

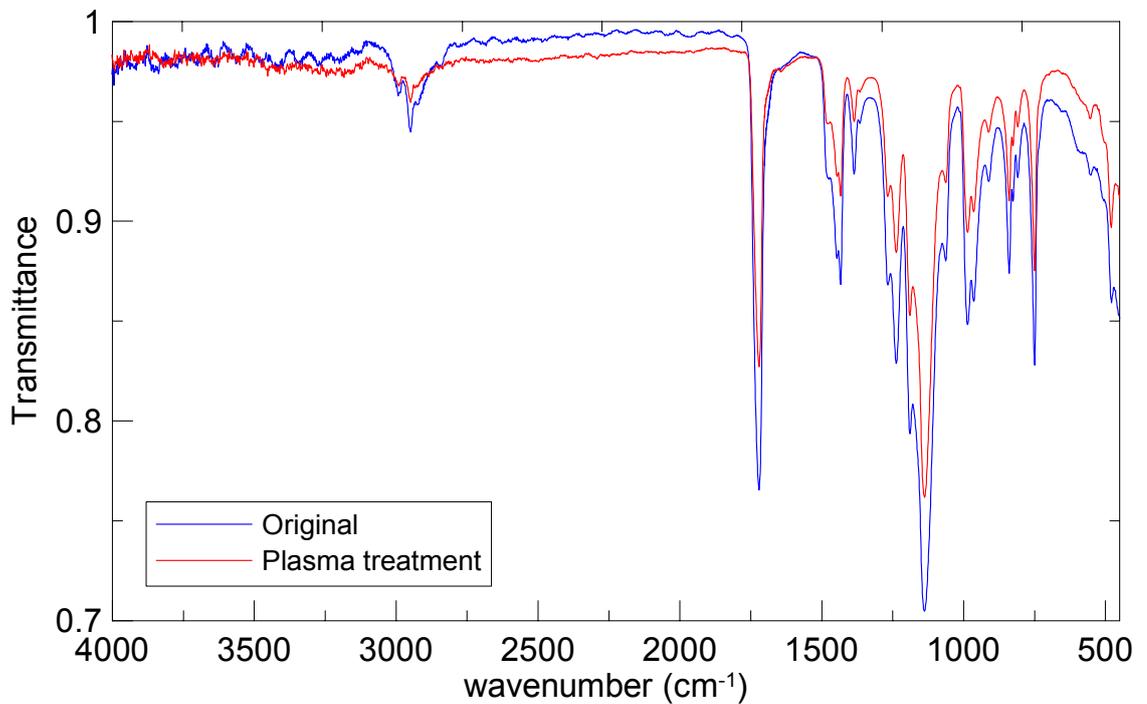


圖 4.14 聚碳酸酯 (PC) 之紅外線光譜圖

4.3.3 X 光光電子光譜儀量測

在表面分析科學中，除了可以利用傅氏紅外線光譜儀檢測物體表面之官能基種類外，亦可利用 X 光光電子能譜儀來檢測物體表面之元素種類。X 光光電子能譜儀利用 X 光照射至物體表面，因為 X 光穿透性強，所以 X 光將直接穿透至電子軌域內，由於電子與電子間皆有束縛能，此時 X 光若打穿電子間之束縛能，脫離束縛之電子將會被擊出，被擊出之電子稱之為光電子。每種元素電子與電子間之束縛能大小皆不相同，可利用此特性來辨別元素之種類及濃度多寡。本部分實驗之目的在於檢測樣品表面之元素種類，以配合傅氏紅外線光譜儀之檢測結果，來共同分析其表面官能基之變化。進行 X 光光電子能譜儀表面檢測之時，利用 Survey mode 掃瞄模式，觀察材料表面之全能光譜，以檢測其表面元素組成之變化情形。當發現有新生成之訊號峰時，則進一步對個別元素區域範圍掃瞄，來確定材料表面元素之變化情況。圖 4.15 為聚二甲基矽氧烷之全能光譜圖。觀察聚二甲基矽氧烷之全能譜圖，根據 Oran 等學者所發表之文獻得知[75]，電子束縛能約 540 eV 至 550 eV 間為 O 之元素束縛能，由全能譜檢測知結果，因電漿表面改質中氧元素與電漿離子之氧離子反應之影響，以致於聚二甲基矽氧烷材料表面之氧元素數量減少。

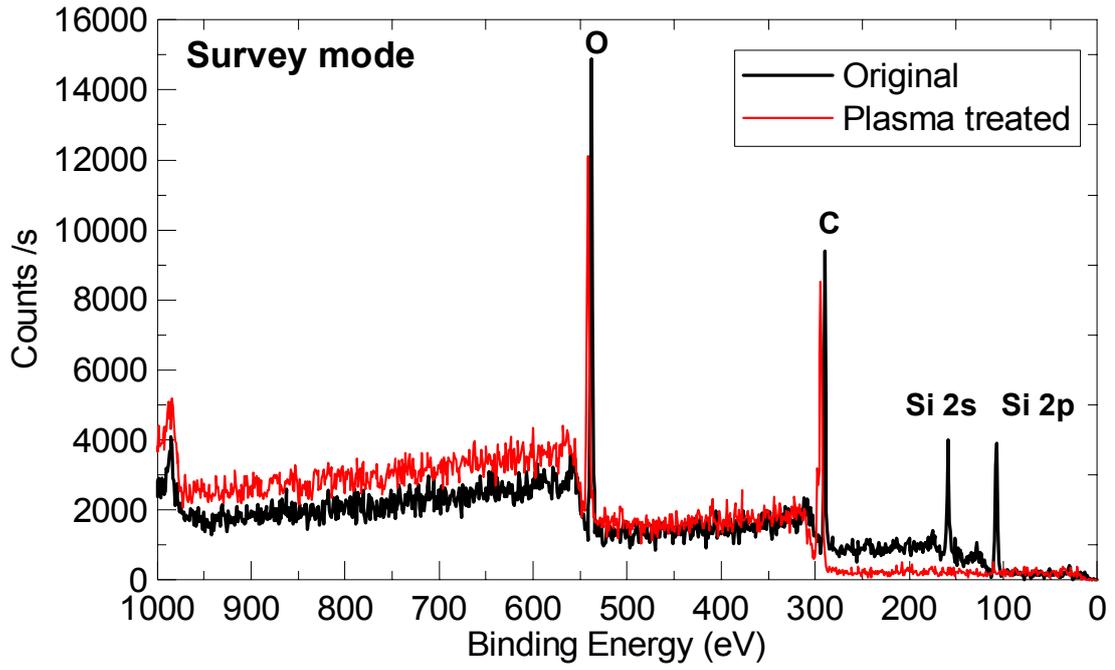


圖 4.15 聚二甲基矽氧烷光電子全能譜圖

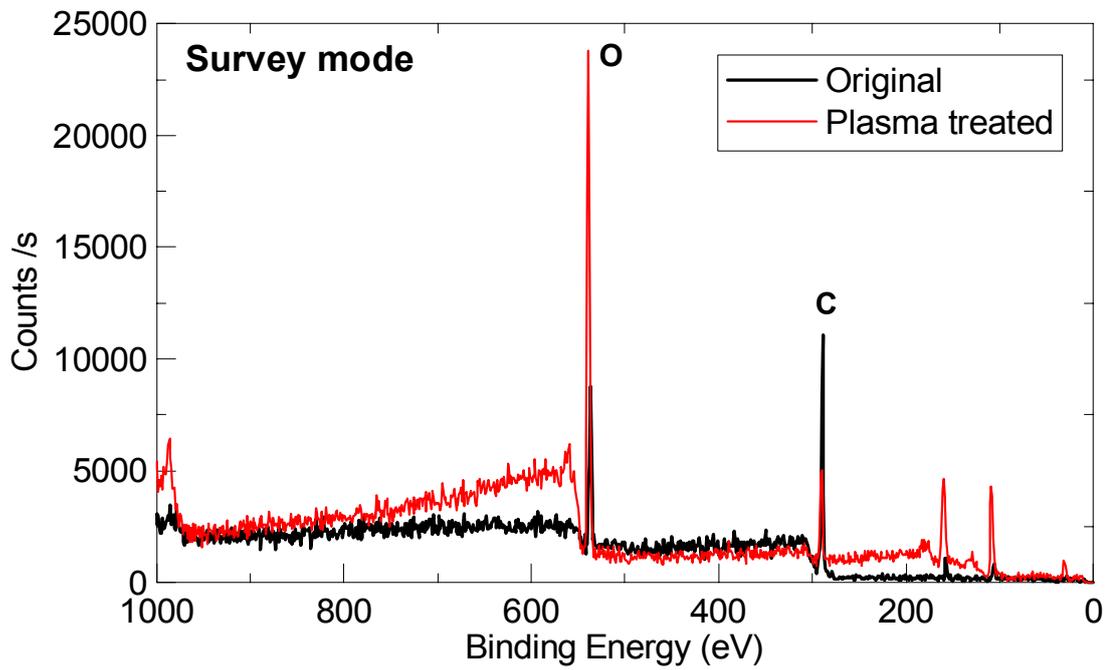


圖 4.16 聚碳酸酯光電子全能譜圖

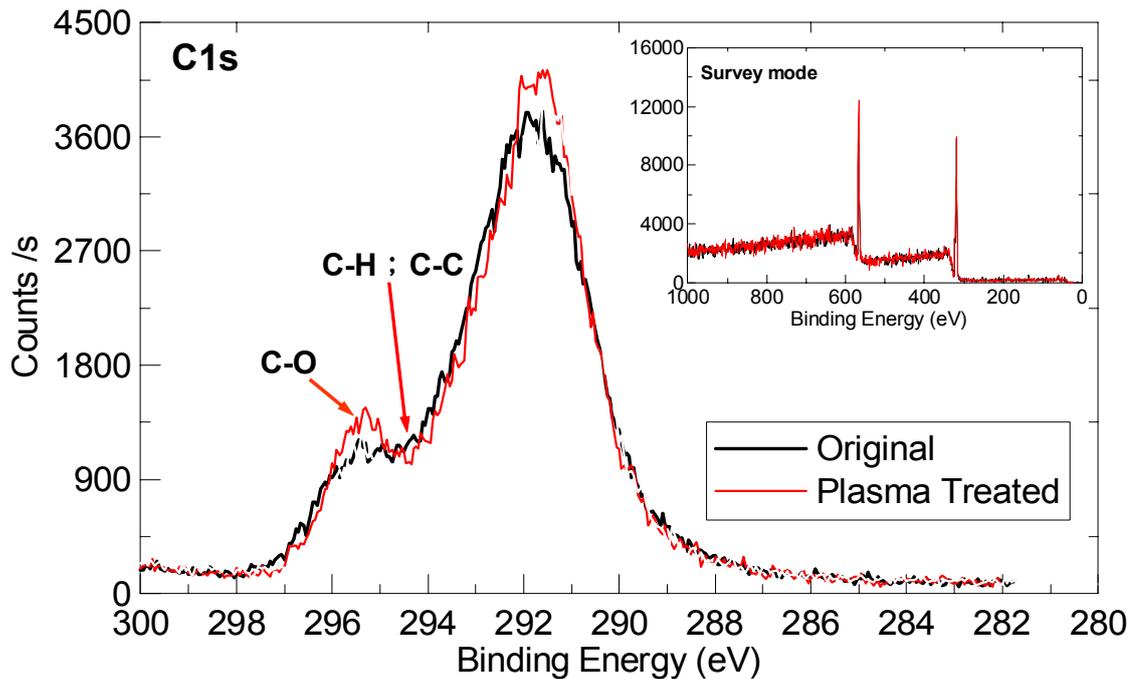


圖 4.17 聚甲基丙烯酸甲酯於 C1s 區域所掃瞄之能譜圖

圖 4.16 為聚碳酸酯電子束縛全能掃瞄圖。結果發現，經電漿處理後之聚碳酸酯表面於 537 eV 有一明顯增大之訊號峰，驗證聚碳酸酯經大氣電漿處理後養之含量有明顯增家之情況。由於聚甲基丙烯酸甲酯之全能譜圖變化不大，不易由全能譜圖觀測電漿處理前後之差異性，所以進行個別元素之區域掃瞄，所選擇掃瞄之元素為 C1s。

圖 4.17 為聚甲基丙烯酸甲酯於 C1s 區域電子所掃瞄之能譜圖。觀察圖 4.17 右上方之全能普掃瞄，其電漿處理前後仍無法辨別，所以需進一步進行個別元素區域掃瞄。根據 Sefton 等學者所發表之文獻得知[76]，284.6 eV、286.5 eV 及 289.0 eV 之電子束縛能為氧與碳所形成之官能基，其官能基分別為 C-C、C-O 及 C=O。材料由圖可

以發現經電漿處理後之材料表面，其 C-C 鍵略為減少，而 C-O 及 C=O 鍵則有增加之現象。此增加現象為氧電漿離子與聚甲基丙烯酸甲酯表面反應，而增加含氧官能基之數量。同時，本研究另計算其電漿處理前後之碳氧比例關係，檢測結果如圖 4.18 所示。

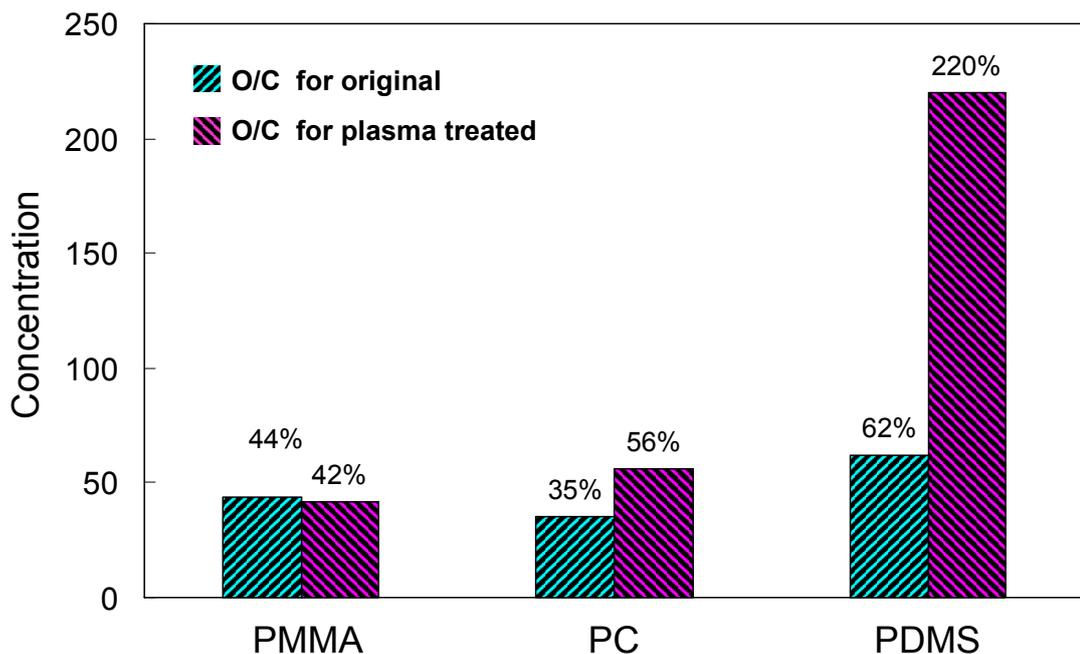


圖 4.18 PMMA、PC 及 PDMS 利用大氣電漿表面處理與未處理之表面碳氧比之關係

圖 4.18 為聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯及聚二甲基矽氧烷經大氣電漿處理與未經處理之表面氧碳比之關係。由圖 4.18 觀察，聚二甲基矽氧烷（PDMS）經大氣電漿處理後之氧碳比增加最多，原本未經電漿處理之氧碳比為 0.62，經大氣電漿處理後之表面氧碳比增加至 2.20，增加率為 255%左右，此現象亦可解釋聚二甲基矽氧烷（PDMS）在未經大氣電漿處理前為疏水性表面，原因在於表面含

有-CH₃之疏水官能基。經大氣電漿處理後，表面氧碳比明顯增加，可解釋表面親水官能基-C-O-H-之增加，使聚二甲基矽氧烷經大氣電漿處理後，被改質成極親水性狀態之表面。其餘聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯兩聚合物亦可利用圖 4.18 之氧碳比解釋經大氣電漿處理後，雖氧碳比有增加之趨勢，但增加率並無聚二甲基矽氧烷明顯，此亦可說明傅氏紅外線光譜儀檢測後並無明顯改變之情況。

4.3.4 表面粗糙度量測

由於利用電漿設備對高分子材料進行表面改質屬於化學變化，此一化學變化將可能對材料表面形貌進行改變，而增加其材料表面粗糙度。在 2004 年 Noeske 等人則提出經電漿處理過後之材料表面，會有形貌之改變[77]。此外，本文利用經大氣電漿處理後之聚合物進行接合，實驗結果皆可使同種之聚合物在常溫常壓下達到接合之效果。而高分子聚合物之接合一般可分為化學接合、氫鍵接合及機械性互鎖三種。利用原子力顯微鏡對材料表面之微觀形廓進行量測，將有助於釐清上述問題。本文實驗則利用原子力顯微鏡之設備 (P47E10 P7LS, NT-MDT, U.S.A)，進行材料於大氣電漿處理前後之表面型廓觀察，其掃瞄結果如圖 4.19A 至圖 4.19C 所示。分別為聚二甲基矽氧烷、聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯利用原子力顯微鏡所檢測出表面輪廓圖。

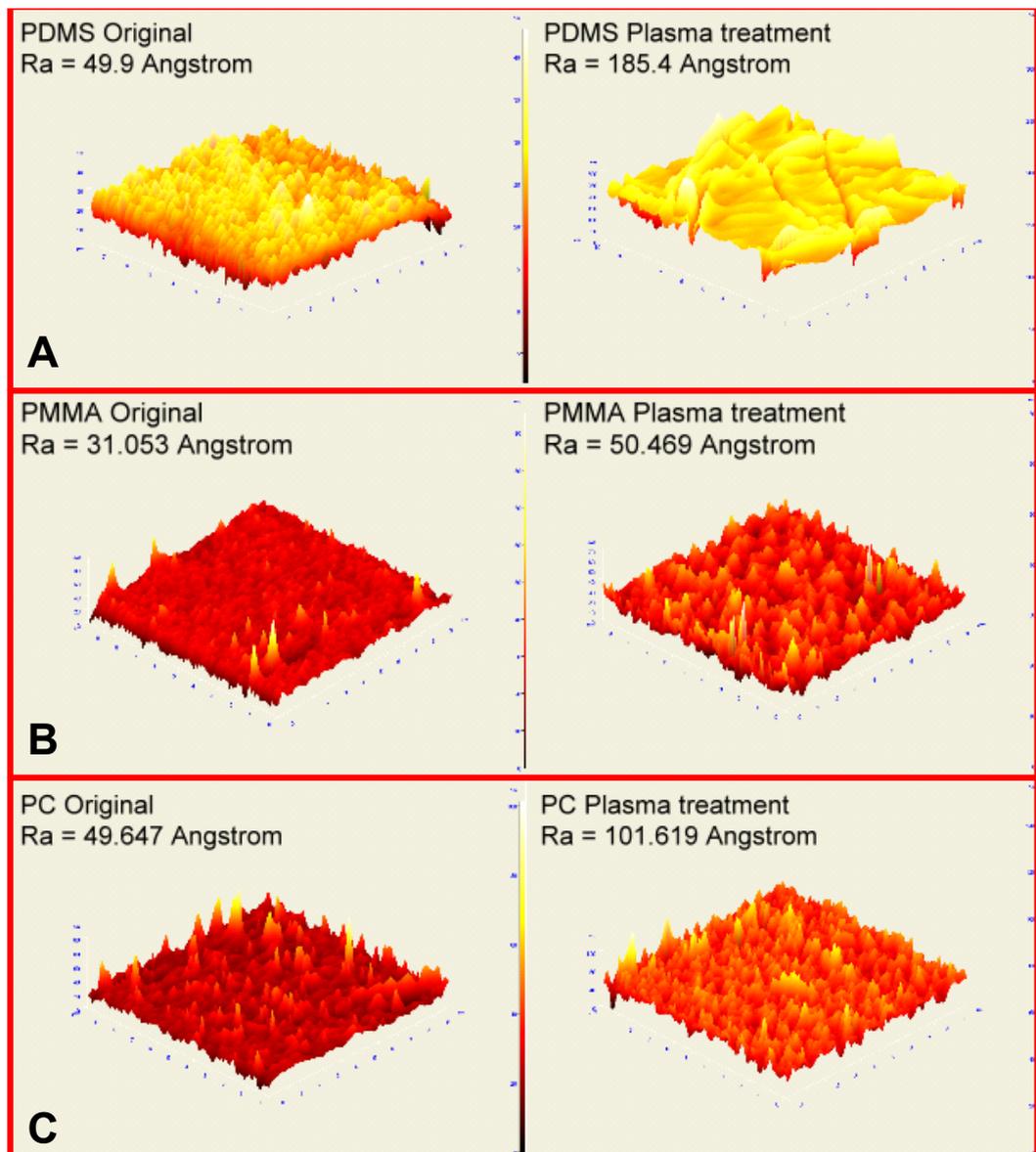


圖 4.19A 聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理。B 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理。C 聚碳酸酯 (PC) 之表面輪廓圖(左)未處理、(右)電漿處理

檢測結果亦是以聚二甲基矽氧烷之表面形貌改變最明顯，其電漿處理前之表面粗糙度 (Ra) 為 49.9 Å。經電漿處理後，表面粗糙

度增加為 185.4 Å。其餘聚甲基丙烯酸甲酯及聚碳酸酯經大氣電漿處理表面後，皆有產生表面形貌改變之現象。此驗證利用電漿處理聚合物表面後，會產生粗化之現象。由此可證明，利用大氣電漿處理聚合物之表面後，進行接合實驗，由於表面產生粗糙化，使接觸面積增加。再者，處理過後之高表面能亦提供化學性之永久接合機制，因此利用大氣電漿處理過後之高分子材料之接合強度明顯增加。原本無法接合之材料，也可因電漿之表面處理而提供接合之機制。

4.4 大氣電漿接合技術

4.4.1 直接接合

傳統利用塑膠當基材所製作之晶片，其接合方式多採用熱壓熔融接合。此接合方式之缺點為在長時間之存放後，此空氣會滲入晶片中，以致於接合失效。若要以達百分之百接合面積之目的而加高溫或加大接合時之壓力，則會因為高溫或高壓之影響，使晶片上之微管道變形，甚至阻塞微管道。利用大氣電漿技術應用晶片接合之製程上，此接合方式屬於低溫接合，對晶片上之微管道則無管道結構影響之慮。

本篇研究則是利用大氣電漿技術，對高分子聚合物進行表面改質處理，並直接進行接合，其接合程序為：第一步驟將欲處理之塑膠基材利用壓縮空氣進行表面清潔，目的在於防止灰塵進入而影響

接合時之面積接觸。之後將表面清潔後之塑膠基材進大氣電漿產生器中，以便進行塑膠基材之表面改質。進行處理之時間如表 4.1 之實驗參數所示。將處理後之塑膠基材取出，再放入熱壓機進行接合步驟。放入熱壓機之目的在於確保壓合壓力均勻。其整體接合製程所花費之時間，遠小於傳統熱壓接合所費之時間，相當具有高商業價值之接合技術。研究中並以萬能試驗機 (MTS 858) 測試其接合強度，並與傳統聚甲基丙烯酸甲酯熱壓熔融接合之強度進行比較。其量測之接合強度測試如圖 4.20 所示。

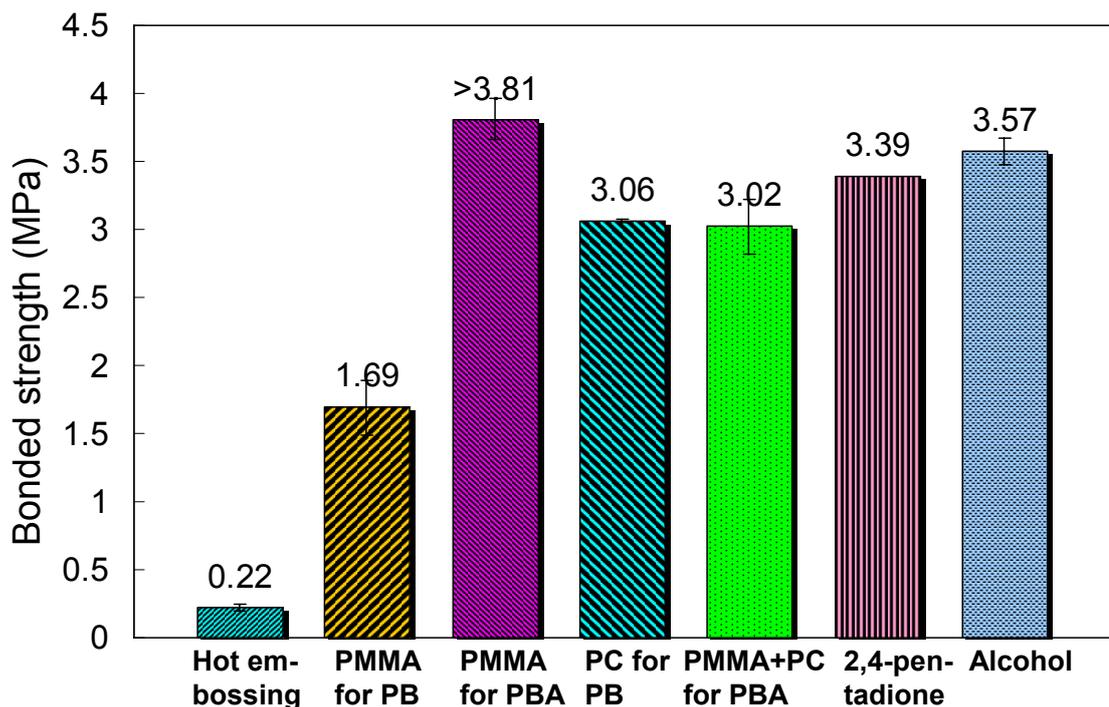


圖 4.20 各種接合方法之接合強度比較。其中，PB 為電漿接合；PBA 為酒精輔助電漿接合

由圖 4.20 觀察，傳統聚甲基丙烯酸甲酯之熱壓接合強度約為 0.22 MPa，而利用大氣電漿處理之接合強度約為 1.69 MPa，其強度為傳統聚甲基丙烯酸甲酯熱壓熔融接合的 7.7 倍。在聚二甲基矽氧烷基材接合方面，本篇研究實驗發現利用大氣電漿處理聚二甲基矽氧烷接合之效果與真空電漿之效果相同。其於拉伸試驗時，均是材料本身之撕裂，而非接合面之分離。因此，基材接合強度已大於聚二甲基矽氧烷材料之破壞強度，且截至目前為止，亦無文獻記載聚二甲基矽氧烷經真空電漿處理後之接合強度。所以，聚二甲基矽氧烷經大氣電漿處理後之接合強度在此一部份未進行量測。

4.4.2 添加酒精輔助接合

延續前一章節之實驗，本章節則是利用添加化學輔助溶劑，來增加電漿接合之接合效率與接合強度。傳統習用之化學輔助接合種類繁多，應用於一般塑膠之接合，其接合強度與接合效率皆可符合經濟效益。若應用於塑膠基材之生物晶片製程上時，就必須面臨化學輔助溶劑是否會對晶片上之微結構造成影響。所以，塑膠基材晶片之化學接著劑之首要條件，必須符合不會對微結構有所影響，並且亦可達到高接合強度之需求。Wang 等人則利用 2,4-pentadione 化學溶劑接著塑膠基材之生物晶片，其接著強度與接合效率皆可達到商業化之需求[78]。但經實際實驗結果，其 2,4-pentadione 化學溶劑則會

對流體體晶片之微管道造成管道堵住之影響[79]。本研究已成功發展一種新興之接合方式，此大氣電漿輔助接合之方式並不會對微結構之形貌造成影響。同時為增加其接合強度，利用添加酒精來輔助電漿接合。使用酒精之好處在於酒精為生化實驗中常用之化學溶劑，且相較於文獻上所發表之化學溶劑其酒精化學毒性不高，更不會對人體造成致癌之影響。其實驗之操作參數如表4.2所示。

表 4.2 添加酒精接合之電漿操作參數

電漿型號	Plasma3-400, Enercon™, U.S.A
反應氣體種類	氮氣與氧氣
反應氣體流量	氮氣 64 SLM；氧氣 6.78 SLM
電漿功率	1.0 kw
電擊板間距	1.7 mm
電漿處理時間	30 sec
壓合時間	5 min

表4.2為添加酒精接合之電漿操作參數。實驗之材料亦為聚甲基丙烯酸甲酯，操作時將清洗後之聚甲基丙烯酸甲酯放入電漿產生器中，進行電漿表面改質，處理時間為30秒。經電漿處理後之聚甲基丙烯酸甲酯浸泡於酒精中，其浸泡過程於5秒內，之後再將兩片聚甲基丙烯酸甲酯利用壓合機進行壓合。壓合之溫度為50°，壓合時間則為5分鐘。聚甲基丙烯酸甲酯晶片接合便完成。利用酒精輔助電漿接合之優勢在於可大幅縮短接合時間，回顧傳統習用熱壓接合之製程，因製程中必須讓晶片表面呈現均勻之熔融狀態，所以溫度之控

管必須嚴格，花費之製程時間則需長久。整體熱壓接合之製程需花費約40分鐘之久。利用本研究所發展之接合製程，其接合時間僅僅於6分鐘內完成，製程效率約傳統6倍以上，是非常符合經濟效益之接合技術。

本研究並進行測試酒精輔助電漿接合之接合強度。實驗研究中意外發現單純利用酒精亦可進行接合。探究酒精接合之原因其酒精本身之沸點約78.2°C左右，於接合過程中，若提供其接合之環境溫度，必會使接合物之表面產生物理性接合之現象。接合強度實驗之方法則藉由萬能拉伸試驗機來進行測試，實驗結果如圖4.20所示。圖4.20為各接合強度比較。於拉伸實驗過程中，發現利用酒精輔助電漿接合其接合強度已大於作者所設計之模具本身強度，以致於造成模具本身斷裂，所以其接合強度之數據採用模具斷劣點之實驗數據為依據。經實驗結果發現，利用酒精進行晶片接合之方式，其接合強度已高於傳統熱壓接合之接合強度。若同時利用電漿表面改質配合酒精進行晶片之接合，其接合強度更是目前文獻發表中之接合強度最強者。所以佐證電漿改質確實為增加表面吸附性之重要技術之一。

研究過程中並進一步利用 X 光光電子能譜儀檢測其表面官能基之改變行為。其實驗之結果如圖 4.21 所示。並且與未處理、單純利

用電漿處理之電子束縛能譜進行比較。C-C、C-O 及 C=O 等三處之電子束縛能位置為 284.6、286.5 及 289 eV[76]，進行電漿改質後與酒精反應，其此三處特徵元素濃度則出現不定起伏之變化。

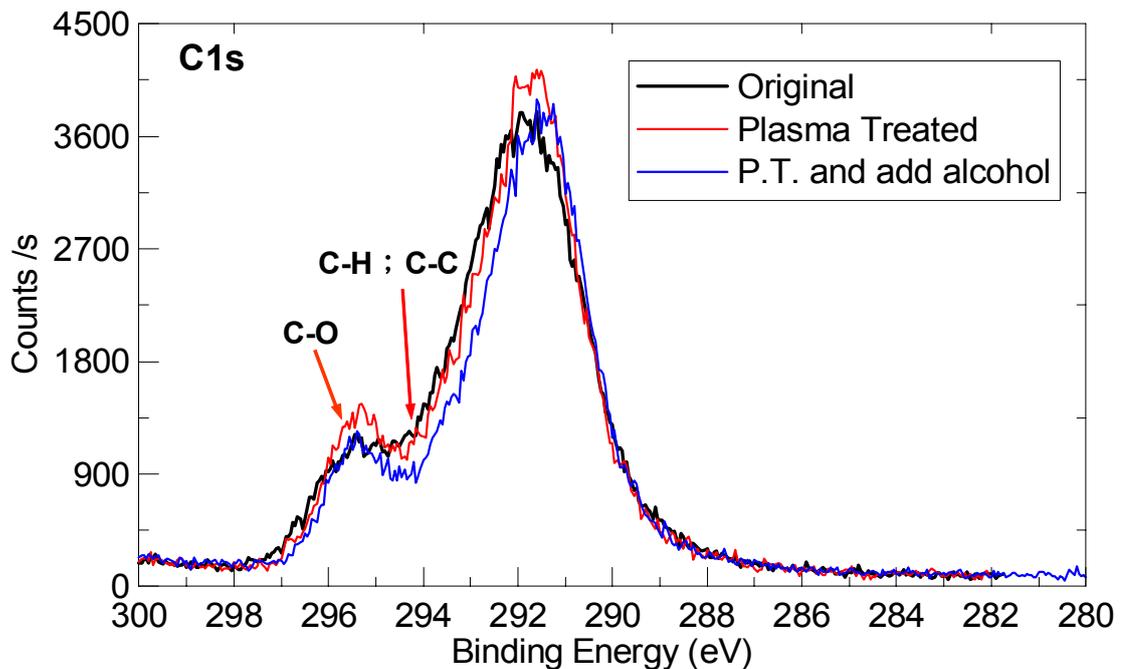


圖 4.21 電漿處理後添加酒精改質之電子掃描能譜圖

本研究並擴大其接合材料之限制，嘗試利用電漿表面改質技術，將原本不易接合之兩種不同材料進行接合，並測試其接合強度。選擇接合之材料為聚甲基丙烯酸甲酯與聚碳酸酯。實驗步驟同酒精輔助電漿接合之實驗步驟，且電漿處理時間與壓合時間亦同，接合結果亦利用萬能拉伸試驗機測試其接合強度。實驗結果如圖4.20之不同材料項目所示。實驗結果發現電漿輔助接合亦可於不同材料下進行改質後之接合，且接合強度仍可達到3.02 MPa左右。

如上述之實驗，聚合物經大氣電漿處理後，其表面接觸角會隨時間增加而恢復。且其接觸角恢復之時間與儲存不同環境有其互相影響之關係。由於利用酒精輔助電漿接合之接合效果突出，所以本部分則實驗大氣電漿處理後，將處理後之樣本與酒精反應，再儲存於不同之環境下，觀察是否可延長其接觸角恢復之時間。實驗結果如圖4.22至圖4.24所示。

圖4.24為聚甲基丙烯酸甲酯經大氣電漿處理後，與酒精進行反應，儲存於不同環境下之接觸角恢復曲線圖。觀察圖4.22。其延長接觸角恢復之操作環境為電漿處理後之樣本與酒精進行反應，將反應完成之樣本儲存於密閉乾燥之保存盒，此條件之接觸角可保持較長久之親水現象。聚碳酸酯之不同環境接觸角關係之實驗結果亦同。如圖4.23所示。只有聚二甲基矽氧烷於電漿處理後，單純儲存於水中之接觸角延長恢復效果較好。如圖4.24所示。最後並利用電漿輔助接合進行實際微管道之晶片接合，將接合之晶片鋸斷，進行電子顯微鏡之晶片斷面形貌觀察。其晶片接合斷面如圖4.25所示，觀察圖4.25，顯示電漿接合確實不會造成管道塌陷或變形之影響。綜合上述之實驗，再次佐證其電漿改質技術之優勢。可由表4.3與傳統接合時間比較表可知，本研究之最大優勢為快速、安全、簡單，是符合經濟效益之高商業化生產技術。

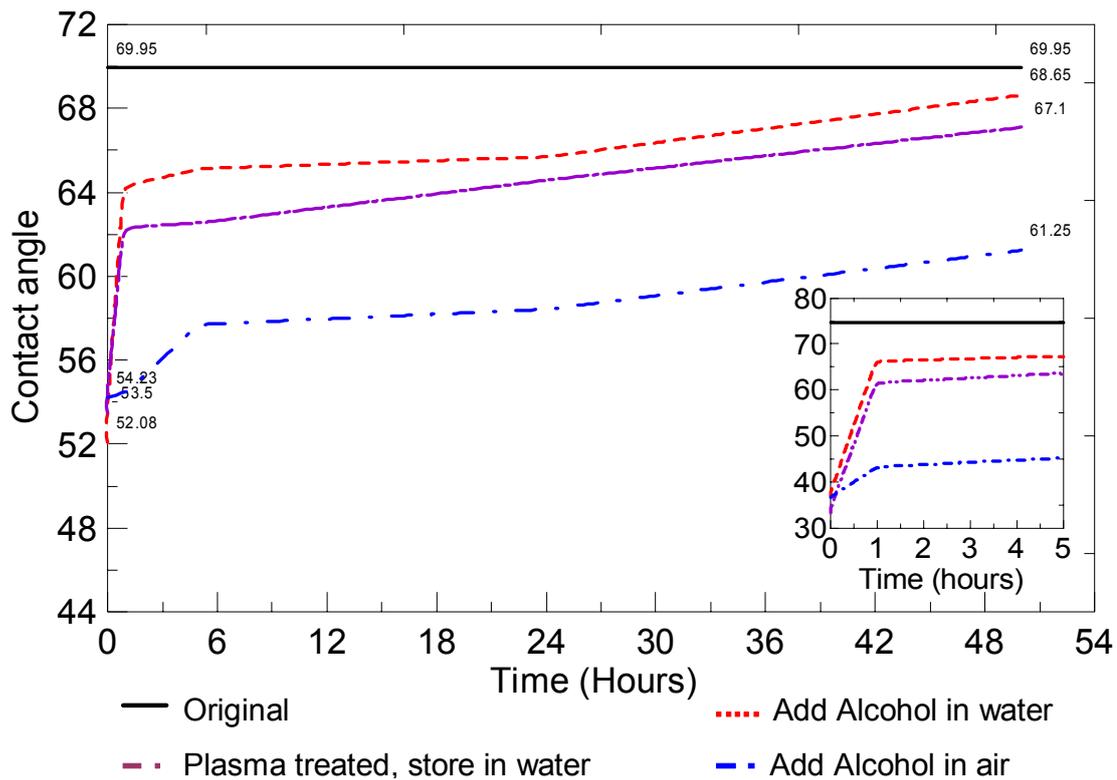


圖 4.22 PMMA 經電漿處理後儲存於不同環境之接觸角恢復關係圖

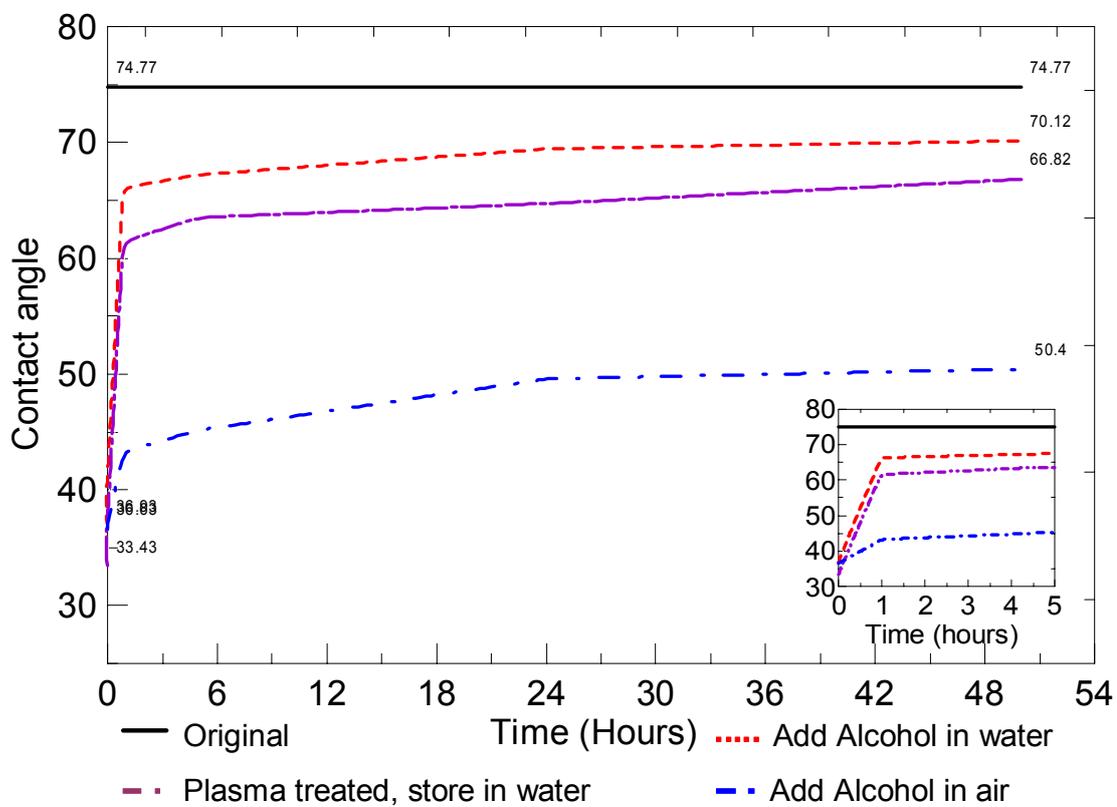


圖 4.23 PC 經電漿處理後儲存於不同環境之接觸角恢復曲線

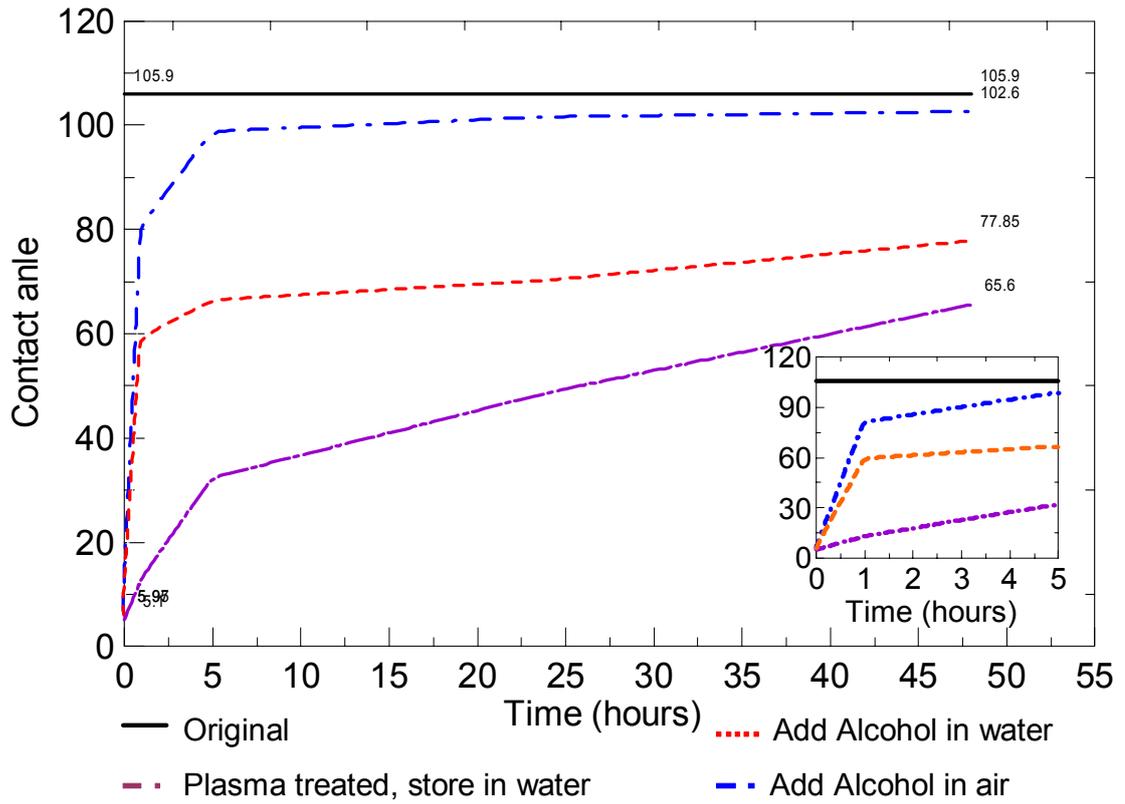


圖 4.24 PDMS 經電漿處理於不同環境之接觸角恢復曲線

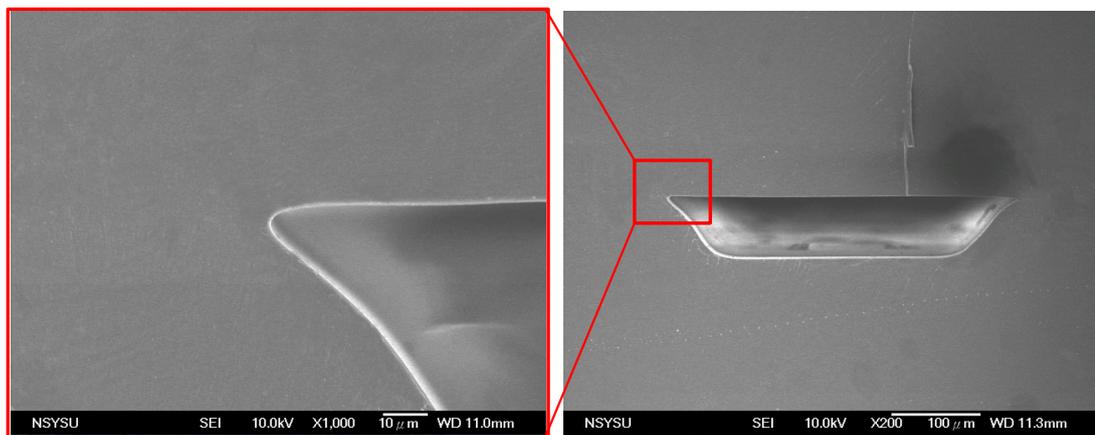


圖 4.25 電漿接合之晶片斷面圖

表 4.3 傳統接合與電漿接合製程之比較表

	傳統	電漿接合	
	熱壓接合	無化學溶劑接合	添加酒精輔助接合
預熱溫度	110	90	n/a
預熱時間	10	5 min	n/a
電漿處理時間	n/a	1 min 30 sec	30 sec
壓合溫度	110	90	50
壓合時間	10	10 min	5 min
壓合壓力	0.82 kg/cm ²	0.45 kg/cm ²	0.45 kg/cm ²

第五章 微流體微型混合器及 CE 電泳晶片之應用

綜合上述實驗結果，無論是初步評估實驗、表面行為檢測實驗及接合強度試驗等，皆已證實大氣電漿在塑膠基材表面改質方面，確實可將基材之表面性質改變。且經過大氣電漿表面改質後之基材表面，確實可增加其表面吸附性。所以本章節之主要目的則將大氣電漿技術實際應用於塑膠基材之製程上，應用之項目分別有微流體生物晶片之接合製程，設計兩種不同方式之微型混合器，利用此技術進行晶片接合，來測試其技術之實用性。同時，並實際計算流體混合後之混合效率。以及接合兩層之十字形晶片，來進行生物樣本之電泳實驗，以評估此技術是否確實可應用於生物晶片之製程上。

目前，利用微全分析系統（Micro-Total Analysis Systems）之製程技術，製作出可用來研究分析生物化學之生物晶片，其製程技術已相當成熟[80-82]。製程晶片微小化所帶來之優勢有快速化平行分析、分析樣本使用量減少、分析時間縮短、可線上即時偵測、減少人員操作及生產製作之成本[83]。為了進行完整的分析，將各種不同功能的元件整合在一微晶片上，此晶片稱為實驗室晶片（Lab-on-a-chip）[84, 85]。

微型混合器之應用，一般多用於生物化學上之樣本分析。這是因為微型混合器可在微小區域內達到化學或生物樣本混合之目的，

其具有高分析效率及低成本的特性。但在目前的技術中，欲使流體在微結構裡達到混合之目的，仍然屬於困難之技術。原因於在微型結構中流體的雷諾數相當低，當流體之雷諾數低時，流體在微管道流動行為狀態為層流狀態。此種層流狀態會使兩種不同流體產生相當明顯之分界，而使流體在微管道中不易混合。因此，在生醫或流體力學領域內之學者以設計可使流體在微米尺寸下產生混合現象為研究重點，因此許多結構設計之微型混合器被設計出來。目前微型混合器依結構型態分類可分為兩大類，分別為：主動式與被動式兩大種。大多數主動式混合器之混合原理是利用外力之刺激，使不同流體在微型結構中產生混合效果。這些利用外力刺激方式可為機械式[84]、流體磁場式[85]、電激發磁場[86]、壓力擾動式[87]、微型陣列噴射式[88]及聲波擾動式[89]等，主動式微型混合器混合原理是利用建立流體在微管道中的次級微小擾動，微小擾動可以減少流體在主要流體流動與混合區間之擴散路徑。所以主動式微型混合器之混合區適合於小尺度之設計。但大多數之主動式微型混合器多屬於複雜之微結構設計，以及需外加力量或電場來刺激混合效果。整體之晶片設計及晶片製作上較為困難。

被動式微型混合器之流體混合原理是利用結構上特殊之設計，以增加不同流體間之接觸面積，達到不同流體在微米尺度下混合之

效果。被動式混合器由於只需設計形狀特殊之晶片管道結構，無須另行設計主動驅動外力裝置及其電路，所以設計考慮因素較為單純，最近，被動式微型混合器漸漸地被發展及研究。如學者 Bessoth[90] 等人發展之被動式微型混合器可減小混合及流體再混合時所需之尺度範圍。Liu[91, 92] 等人則製作出立體三維蜿蜒結構之被動式微型混合器，並證明了可在約 70 的低雷諾數下，使流體達到混合之效果。Johnson[93] 等人則在 T 字型晶片之交匯處，利用電滲透之原理使流體產生混合現象。同時，若利用一台高功率之微幫浦來驅動流體之流動，配合特殊設計之微管道結構，此驅動之壓力便可足夠使流體產生混合之現象。所以，欲使流體在微管道裡獲得有效之混合效果，在學術上已有相當多之研究。這些學術上研究之結果皆顯示有效的使流體旋轉或產生不規則之流動，便會提升流體混合之效果[94]。學者 Burke[95] 等人利用微型混合器來進行靜態流體酵素分析，實驗結果亦證明利用微型混合器進行輔助分析，與利用大型儀器所分析之結果相符。學者 Chung[74] 等人發展被動式微型混合器，此混合器之特點為利用流體因壓力關係，而產生自旋現象來進行混合。結果發現此混合器可用於 20 至 400 之低雷諾數間，且混合效果依然明顯。學者 Kim[96] 等人著手發展於低雷諾數範圍下利用特殊立體三維結構，並於此結構內設計許多障礙結構，此目的可獲得不同流體

約 28 之低雷諾數的進行混合。所以本章節承續前一章節大氣電漿表面改質及接合之結果，利用此結果進行晶片接合之製程應用。其應用包括微型混合器之設計與製作，其設計以低成本、低雷諾數之微型混合器為目的，並選擇塑膠基材為晶片材料，利用大氣電漿接合技術應用於晶片之製程技術上，以實際設計之微型混合器進行混合實驗分析。同時，並進行生物晶片之基本 CE 毛細管電泳實驗應用，以證明其大氣電漿接合技術之實用性。

5.1 自旋式微流體微型混合器晶片

5.1.1 自旋式微行混合器設計原理

大多數之被動式微型混合器在混合兩種不同液體時，利用兩個不同管道進入同一混合區域內進行混合，原因在於如果利用單一管道進行不同流體之混合，流體之個別流量及混合之效果將不易控制。再者，若利用兩條不同管道進入同一混合區域內，因為流體接觸面積之增加，將會提升混合之效率。在本研究應用中，不僅利用大氣電漿之無膠接合技術，並以發展出一適合於低雷諾數、成本低之新型立體三維結構被動式微型混合器，其結構如圖 5.1 所示。圖 5.1 為立體三維微型混合器則是設計三層立體結構，底部之進樣區包含八個流體管道入口，不同流體進入第二層之混合區內進行混合，此混合器之設計重點在於每條入口管道進入混合區內時，其管道之

徑向方向必須與混合區之半徑成垂直之角度。此設計之原理來自於力矩與槓桿原理之關係，其力與力臂成垂直狀態時，所產生之力矩為最大值。當流體流進混合區時，由於流體本身受到注射幫浦推進之壓力，此壓力之產生與混合區之半徑形成力矩之現象，使流體產生自轉擾動之現象進而增加兩流體之接觸面積來進行混合。此混合器之特點為無需設計複雜之控制電路、適用於低雷諾數及不需太大之驅動壓力。所以，此立體三維微型混合器在微全分析系統（Micro-Total Analysis Systems）中，相當適合於應用在輔助生物化學分析上之裝置，例如 DNA 之雜交分析或細胞粹取（Cell lysis）等之研究上。

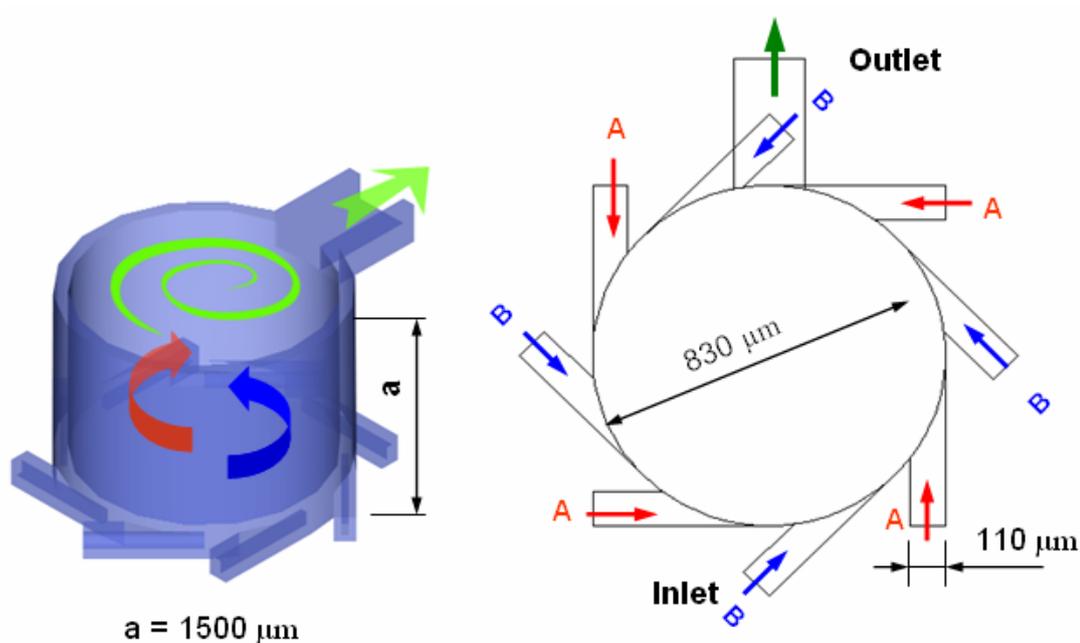


圖 5.1 立體三維微型混合器之形狀幾何圖

5.1.2 晶片材料與製作

本研究之應用實例是設計並製作微體晶片之微型混合器，此微型混合器則利用推進幫浦產生之壓力進而使流體混合，所以進行流體混合實驗期間，管道及混合區間會有高壓力之產生。因此，晶片材料之選擇，必須要有高機械強度及高接合強度，方能承受高壓幫浦在推進時所產生之壓力。一般晶片材料之選擇以低成本之鈉玻璃為主，由於玻璃接合為熔融接合，機械性質或接合強度皆相當高 [97]，所以可承受高壓幫浦所產生之壓力。本研究以塑膠基材來製作微型混合器，配合利用大氣電漿之晶片接合技術，進而實驗混合效率以及分析利用電漿接合技術之接合強度是否可承受微管道內之流體壓力。如圖 5.2 所示。圖 5.2 為微管道晶片母模製程圖。圖 5.2(A) 為利用 UV 曝光機 (ST-2600/500, 晶博科技) 將光罩上之圖形定義至光阻上。其曝光量為 180 mJ/cm^2 。圖形轉移至光阻後，進行顯影之步驟。利用 AZ400K 與去離子水 (DI-Water) 兩者分配比例為 1 : 3 之比例進行顯影。顯影時間約 10 秒鐘。如圖 5.2(B) 所示。將顯影完之石英玻璃利用去離子水清洗乾淨後，再利用鉻蝕刻液 (CR-7) 進行鉻金屬層之蝕刻。其蝕刻時間約 50 秒左右。蝕刻後晶片形貌如圖 5.2 (C) 所示。由於部分鉻金屬被光阻所遮蓋住，所以蝕刻後將會留下與光阻相同圖案之圖形。同時，利用鉻金屬層之用意在於可

以當 BOE 之蝕刻罩幕，增加蝕刻所需之時間。最後再利用玻璃蝕刻液 BOE (HF : DI-Water = 1 : 6) 來進行石英玻璃之蝕刻。如圖 5.2 (D) 所示。其 BOE 蝕刻液會隨周圍溫度而影響蝕刻效率。當環境溫度於 20 度時，其蝕刻率可達 $0.6 \mu\text{m}/\text{min}$ 左右。

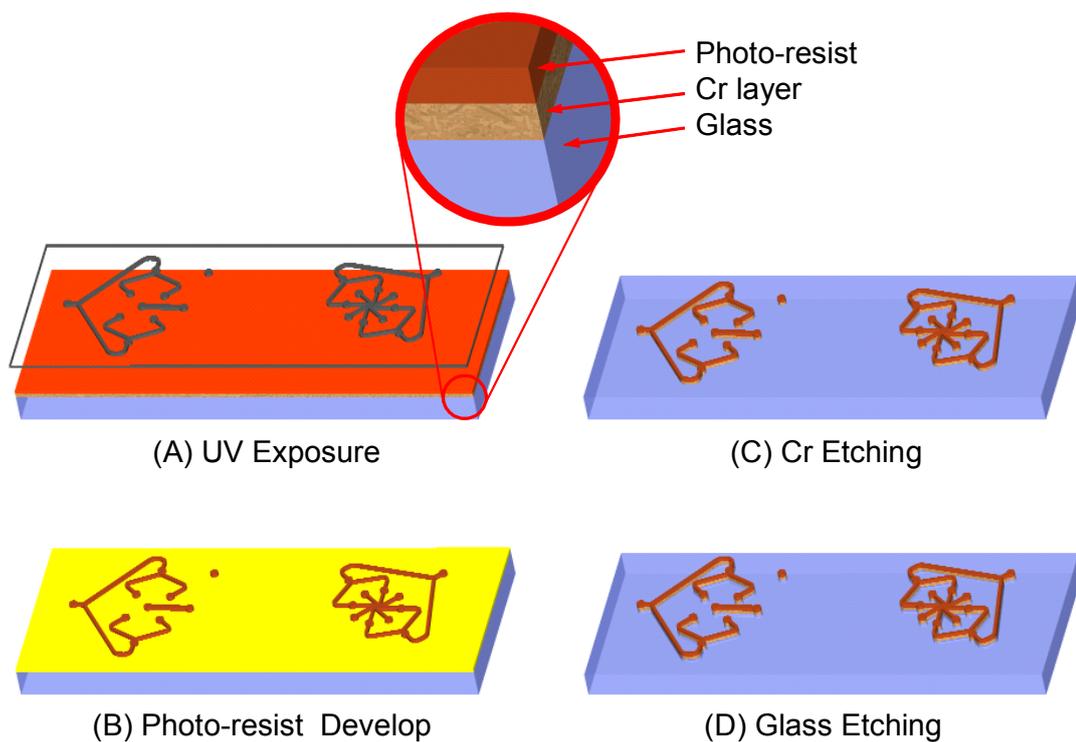


圖 5.2 利用微影蝕刻技術製作之微管道晶片母模製程圖

本研究為了增加蝕刻效率，將蝕刻槽之溫度設定於 60°C ，再配合超音波洗淨機 (D200H, Delta, Taiwan) 之振動，其蝕刻效率可達 $0.9 \mu\text{m}/\text{min}$ 左右。蝕刻時間 40 分鐘後，石英玻璃上之微管道高度可達 $36 \mu\text{m}$ 左右。於石英玻璃母模蝕刻過程中，每蝕刻 5 分鐘時，需另外再浸泡 1M 濃度之 HCl。此用意在於將不易溶解之 CaF_2 或 MgF_2 離子，分解成易於蝕刻溶解之 CaCl_2 或 MgCl_2 ，以便於 BOE 蝕刻液

進行蝕刻玻璃之動作。

本研究所選擇之晶片基材為聚甲基丙烯酸甲酯。圖 5.3 為塑膠晶片熱壓壓製製程圖。首先利用熱壓成型技術壓製塑膠晶片，將前述所製作之石英玻璃母模，壓製至塑膠基材之晶片上，塑膠基材晶片製作完成後，便進行大氣電漿輔助接合之程序。如圖 5.4 所示。

圖 5.4 為電漿輔助晶片接合示意圖。第一步驟將聚甲基丙烯酸甲酯基材利用清潔劑清洗其表面，此步驟目的在於去除塑膠基材表面之油垢，進而影響接合時之接合反應。第二步驟將表面清潔後之聚甲基丙烯酸甲酯基材放進大氣電漿產生器中，進行塑膠基材之表面改質。進行電漿表面處理之時間及電漿操作參數如同前述第四章電漿改質實驗之參數所示。第三步驟，將電漿處理後之聚甲基丙烯酸甲酯基材由電漿產生器中取出，此時，可選擇單純利用電漿接合或是添加酒精輔助電漿接合兩種方法。其中，本研究已在第四章展示其兩者間之接合效果。因作者所設計之微流體微型混合器是利用高壓幫浦推動，其流體在管道內所產生之流阻預期上會相當高。欲獲得較高之接合強度，所以本研究選擇採用添加酒精輔助電漿接合之方法，進行聚甲基丙烯酸甲酯基材之接合。

將聚甲基丙烯酸甲酯基材先放入酒精內進行表面官能基反應，浸泡時間約 10 秒鐘。之後將待鑽孔之聚甲基丙烯酸甲酯基材利用壓

縮空氣吹乾其表面，並進行鑽孔之步驟。第四步驟將鑽孔完成後之聚甲基丙烯酸甲酯基材於壓合前再滴少許酒精，再進行底板與中間混合區之對位。對位完成後連同上板三片基材一同放入熱壓機內進行壓合步驟，壓合時間 5 分鐘，壓合溫度為 50°C，壓合壓力為 0.45 kg/cm²。最後將完成接合之微流體晶片利用內徑 0.5 mm、外徑 1.5 mm 之鐵氟龍管進行樣品注入口之連接。連接之方式則利用環氧樹脂作為連接劑。上述五個步驟完成後，整體之立體三維微流體微型混合器即便完成。

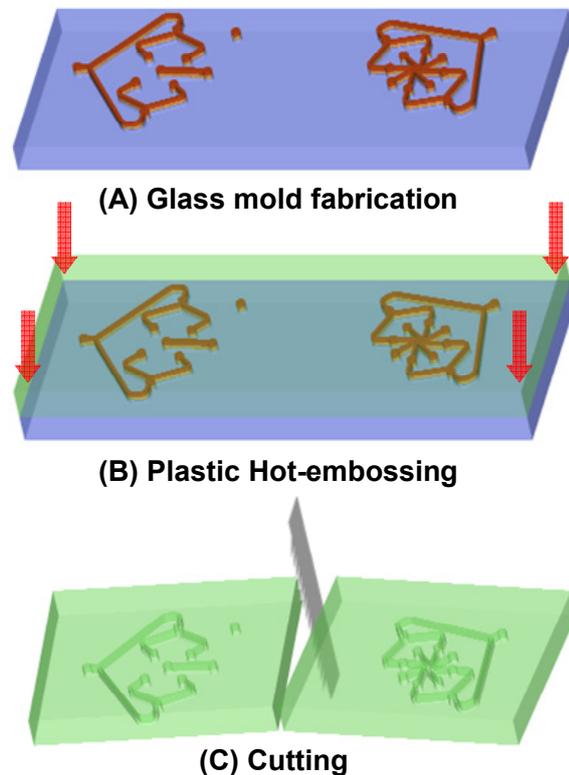


圖 5.3 利用微管道晶片母模壓製塑膠晶片製程圖

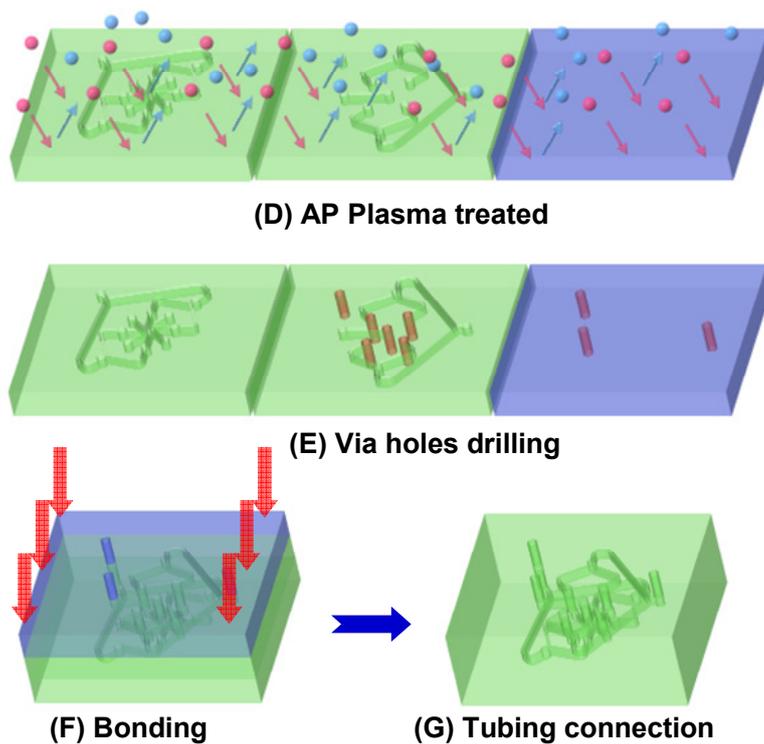


圖 5.4 利用電漿輔助接合之製程圖

5.1.3 自旋微型混合器晶片之實驗系統架設

立體三維微型混合器晶片完成後之實體照片如圖 5.5(A)所示。此微型混合器晶片之尺寸為長 35 mm、寬 25 mm。混合器之管道寬度為 110 μm 、深度為 40 μm 。晶片第二層之混合區形狀為圓柱型，尺寸大小為直徑 830 μm 、高度為 1.5 mm。流體進入混合區自轉混合後，由位於第二層之出口端管道流出，此管道寬度為 370 μm 、深度為 40 μm 。在設計此一立體三維微型混合器之重點為每條進樣之管道長度、寬度需相等。此一設計才能使流體進入每一微管道之壓力相同，亦方可產生穩定之自轉效果。

圖 5.5 (B) 為實驗立體三維微型混合器時，所需架設之儀器設備示意圖。其中，本研究以注射幫浦 (KDS-200, KD scientific, USA) 做為流體壓力驅動源。流體實驗樣本有二，分別為一般染劑與生醫常用之螢光染劑兩種。一般染劑部分是利用市售之藍色鋼筆填充墨水 (Quink, Parker, England) 與去離子水 (De-Ion water) 兩者來進行流體混合實驗。而生醫常用之螢光染劑則選擇濃度為 10^{-6} M 之玫瑰紅螢光染劑 (Rhodamine B) 與去離子水進行混合實驗。整體流體混合實驗於光學顯微鏡上進行混合觀測實驗。實驗用之顯微鏡 (E-400, Nikon, Japan) 上架有汞燈，作為激發 Rhodamine B 螢光染劑之用。同時，光學顯微鏡上架設感光耦合元件 (Charge-Coupled Device, DXC-190, Sony, Japan)。實驗結果利用顯微鏡上所架設之 CCD 配合影像擷取卡 (DVD PKB, V-Gear, Taiwan) 將實驗之動態檔拍攝擷取下。再依所拍設下之實驗動態檔利用數位化技術，來評估此混合器之混合效果。

5.1.4 自旋微型混合器之實驗結果與討論

流體間之層流或擾流，可由雷諾數之大小來定義層流與擾流間之臨界點。在本研究中，利用雷諾數之大小，來解釋此立體三維微型混合器混合之物理現象。本研究定義之雷諾數方程式如下，其中，上述之雷諾數方程式之符號 D_h 意義為流體入口之微管道直徑。

$$\text{Re} = \frac{\rho u D_h}{\mu} \quad (5-1)$$

本章節實驗設定之雷諾數為 1 至 5 之範圍內。由於在一般尺度下，使流體由層流轉變成擾流之雷諾數需在 2000 以上。由實驗初期設定之雷諾數觀察，雷諾數為 1 時，流體進入混合區內至出口端的確皆呈層流狀態，並無流體自轉之現象產生。當實驗之雷諾數往上提升至 4 時，混合區內之流體開始產生自旋之動作而使兩液體產生混合，如圖 5.6A、B 所示。圖 5.6 為雷諾數 4 時混合器混合流體之情況。其中圖 5.6A 為螢光染劑實驗之結果，圖 5.6B 為利用一般染劑混合之結果。觀察實驗拍攝之結果並探討此現象，由於雷諾數為 4 時，此時因流體推進之壓力所產生之慣性力矩大於流體本身之黏滯力，以致於開始於混合區產生自旋動作，進而促使流體於混合區內混合。

同時並利用色度分析其實驗之混合效率，將實驗混合後之情形拍攝成影像圖檔，利用 ScnImage (Scion Image, Scion, Co.) 色度分析軟體進行色階差異分析，並將分析數據結果利用混合效率方程式計算其混合效率，混合效率方程式定義如下所示。其中， C 為微管道截面積之流體濃度、 C_0 及 C_{∞} 分別為流體完全不混合及完全混合之濃度。

$$\sigma = \left(1 - \frac{\int_A |C - C_\infty| dA}{\int_A |C_0 - C_\infty| dA} \right) \times 100\% \quad (5-2)$$

分析實驗結果，雷諾數為 4 時，流體於管道內之流速為 9.4 cm/s，此時利用軟體計算之混合效率為 88.1 %。本研究所發展之立體三維微型混合器的確可在相當低之雷諾下，使流體產生自轉而達成混合之微型混合器。同時並委託屏東科技大學傅龍明老師實驗室利用 Fluent 軟體模擬此混合器並計算其混合效率，模擬計算結果如圖 5.7 所示。圖 5.7 為模擬流體混合效率與不同雷諾數之關係曲線圖。模擬結果雷諾數為 4 時，其混合效率約為 90%。所以亦證明此立體三維微型混合器可作為流體在微小尺度下進行混合之可行性。

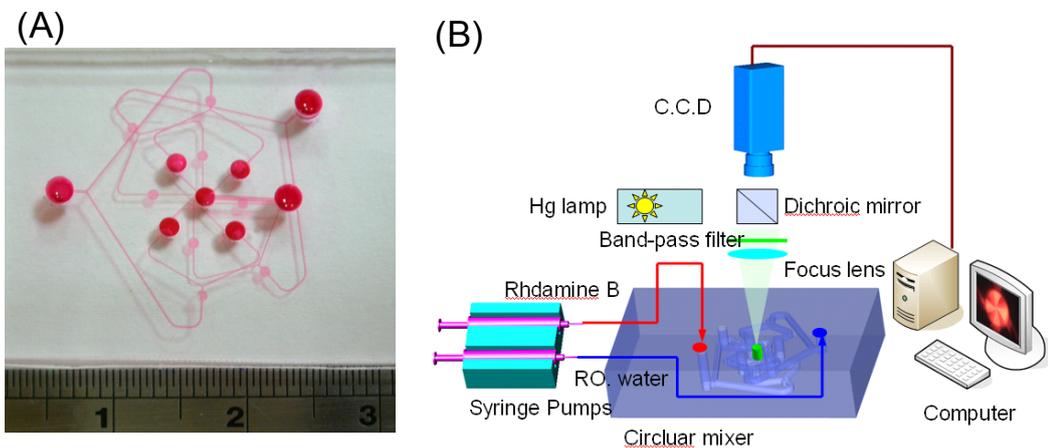


圖 5.5 (A) 立體三維微型混合器之實體晶片圖、(B) 實驗系統架設圖

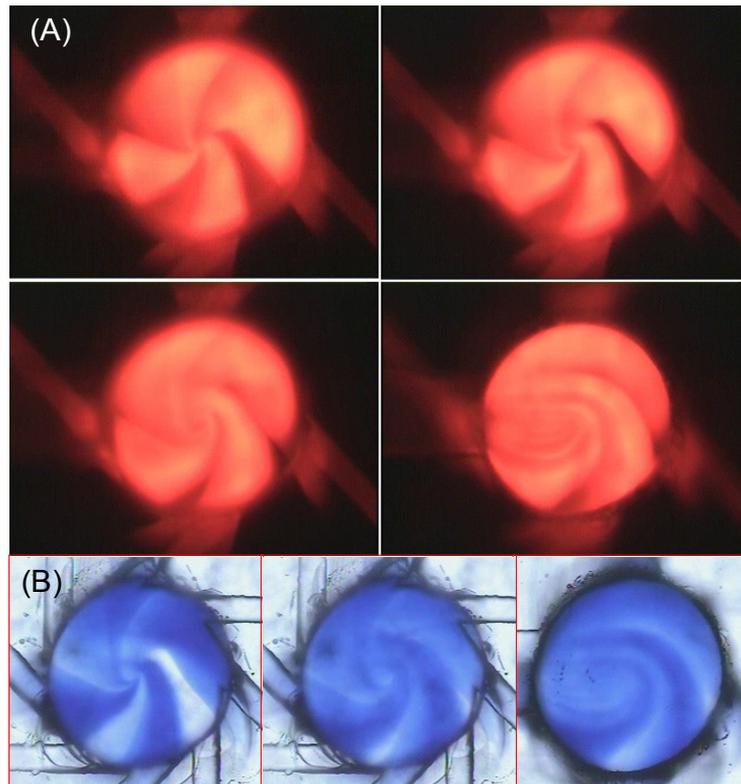


圖 5.6 實際流體混合實驗之片段圖 ($Re = 4$)

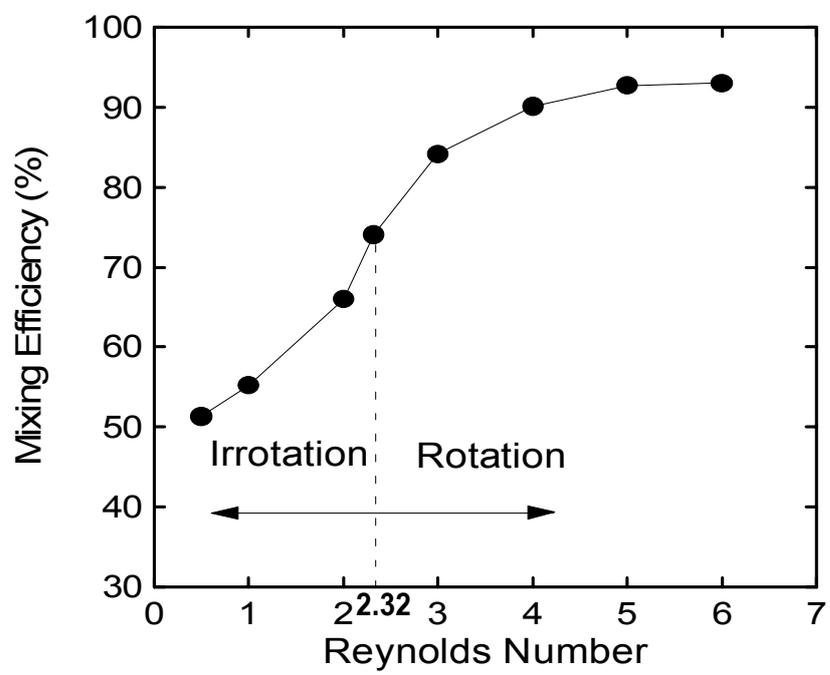


圖 5.7 不同雷諾數與混合效率關係圖

5.2 非平衡式微流體混合器晶片製作之應用

5.2.1 晶片設計、原理與製作

依前述之實驗，設計一自旋微型混合器之軸心在於管道長度，其每條進樣入口管道長度必須相等，流體才能獲得相同之流體壓力、流體流速。本研究之第二應用實例則是設計一不同混合方式之微流體微型混合器。其設計概念如圖 5.8 所示。圖 5.8 為微流體微型混合器之原理設計圖。其設計要點在於相同進樣管道具不同長度之設計。本章節之微型混合器其入口管道長度設計 5 倍之長度差。由於相同入口管道具有 5 倍之長度差，當樣品流進混合區時，因流進混合區之時間不同，以致於流阻壓力亦不相同，流體流進混合區內便會產生不同壓差之現象，因而產生小擾動渦旋。此小擾動渦旋可使兩流體之接觸面積增加，進而增加其混合效率。

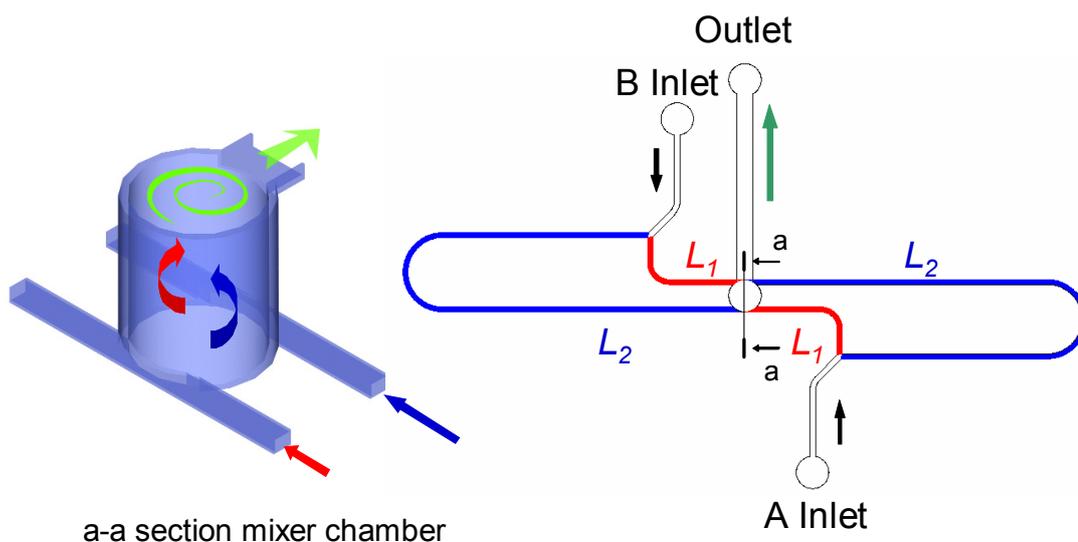


圖 5.8 非平衡微流體微型混合器之原理設計圖

5.2.2 非平衡微型混合器之實驗結果與討論

本章節之實驗架設、晶片製作與前述實驗之操作相同。晶片材料亦選擇聚甲基丙烯酸甲酯。其晶片完成如圖 5.9 所示。此非平衡式微型混合器之長度為 35 mm、寬度為 25 mm，混合區之大小直徑為 850 μm 、出口端之寬度為 370 μm 、混合區之高度為 1.5 mm。圖 5.9 (A) 為非平衡式三維渦旋維流體混合器。將完成之非平衡式微型混合器架設於光學顯微鏡上，進行實際混合效率實驗與評估，系統架設如圖 5.9 (B) 所示。其混合之流體以市售之鋼筆藍色墨水與去離子水混合，以及玫瑰紅螢光染劑 (Rhodamine B) 與去離子水混合兩組液體進行實驗。流體驅動方式亦利用注射幫浦驅動，其混合效率於出口端進行評估。

實驗結果如圖 5.10 所示，圖 5.10 為非平衡式微型混合器之混合片段圖。圖 5.10A 及圖 5.10B 分別利用螢光染劑和一般市售之鋼筆墨水染劑所獲得之實驗結果。此實驗混合之流體雷諾數為 3。觀察實驗結果，由於設計之管道數量較應用實例一管道設計少，所以相對於流體所產生之流阻小，混合效率便可大為提高。此非平衡微型混合器於雷諾數 4 之下，其平均流速約 9.9 cm/s。相較於上一章節設計之微型混合器，其雷諾數於 4，流速只能達 9.4 cm/s。同時亦利用 ScnImage 進行色階分析，並計算其混合效率。分析計算結果，非平

平衡微型混合器於雷諾數 3 時之混合效率為 91.2 %。所以此可證明非平衡微型混合器相較於上一章節設計之混合器，欲達到相同之混合效果，其混合時間相對於可縮短許多。

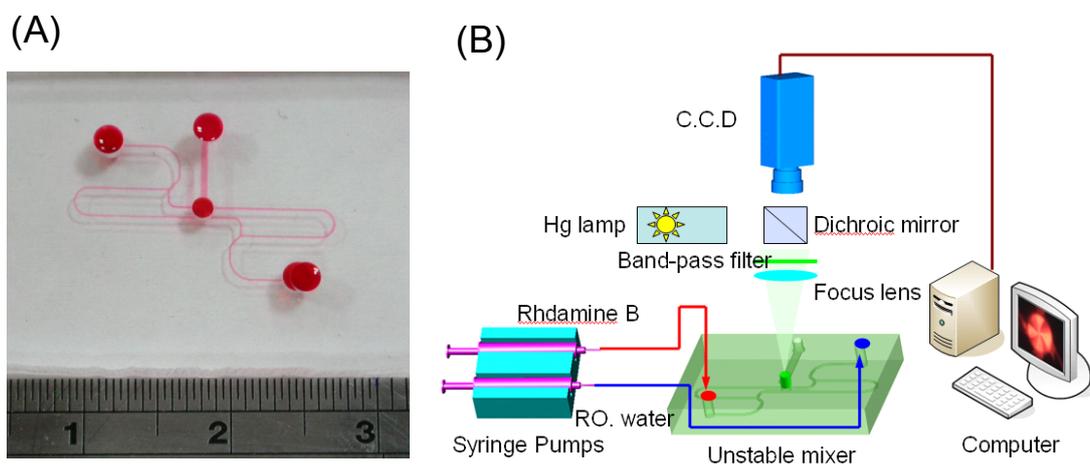


圖 5.9 非平衡式三維渦旋維流體混合器及實驗架設圖

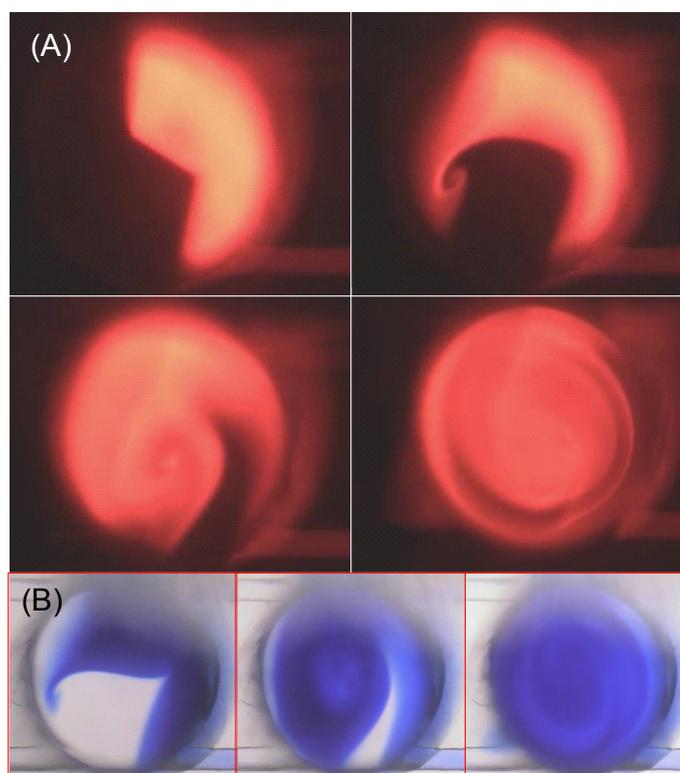


圖 5.10 非平衡式微型混合器之混合片段 ($Re = 3$)

5.3 CE 毛細管電泳十字型晶片之應用

5.3.1 毛細管電泳晶片

毛細管電泳分析為一種快速、解析度高之化學分析技術，可進行許多樣品之檢測分析，例如生物樣品分析、環境檢測等。毛細管電泳分析技術之原理主要以流體電滲透流 (Electroosmotic flow, EOF) 現象來驅動流體流動，以獲得樣品分離進而分析之分析技術。電滲透流之現象產生是由於毛細管內填充高 pH 值之緩衝液時，此緩衝液會解離，而使原本管壁內之 Si-O^- 負電荷增加，其增加之負電荷會吸引溶液中之離子 (counter ion) 而形成電雙層 (electrical double layer) 之結構。此時若於管道內添加一高電位差，帶正電之陽離子因受庫倫力之吸引而往負極方向移動，並帶動整體溶液內之各離子、粒子遷移，使流體以平面流之方式往負極電場之方向移動，此稱之為電滲透流。影響電滲透流流體流動快慢之因素有緩衝液 pH、提供電場之高低及載體晶片之材料。習用毛細管電泳分析晶片之基材以鈉玻璃為主，由於鈉玻璃表面存在 Si-O^- 之官能基，帶有微電荷，此 Si-O^- 官能基可與 NaOH 溶液反應解離，形成管壁帶有 -OH 之親水官能基，而使流體溶液於那玻璃管道內流動。近幾年來，塑膠晶片之發展快速，原因在於塑膠晶片具有高透光性、生物相容性之特點，且塑膠材料價格低於鈉玻璃基材，符合大量製造之經濟需求，

但塑膠基材應用於毛細管電泳之染劑分離上，一直是實驗進行的瓶頸，其實驗結果之訊號峰通常是帶有嚴重拖尾之現象，所以如何克服此一問題仍是塑膠基材晶片發展上之一大研究。

5.3.2 電漿輔助接合應用於 CE 電泳實驗

本研究已成功發展電漿表面改質技術，利用其表面改質將疏水特性之塑膠基材經電漿處理可改質為親水表面之特性，其相關實驗與佐證已於第四章實驗與說明。本章節則利用電漿輔助接合技術，實際接合十字形電泳晶片。並將接合完成之十字形電泳晶片進行染劑分離電泳實驗。同時實驗一組傳統熱壓製成之十字形晶片，以比較兩者接合晶片經電泳實驗結果之差異。塑膠基材選擇之材料為聚甲基丙烯酸甲酯。電漿處理程序、接合步驟同前章節所述。接合完成之十字形電泳晶片如圖 5.11 所示。將電漿接合完成之塑膠晶片於光學顯微鏡上架設其實驗設備，利用雷射誘導螢光偵測其螢光染劑之流動，其整體實驗架設如圖 5.12 所示。

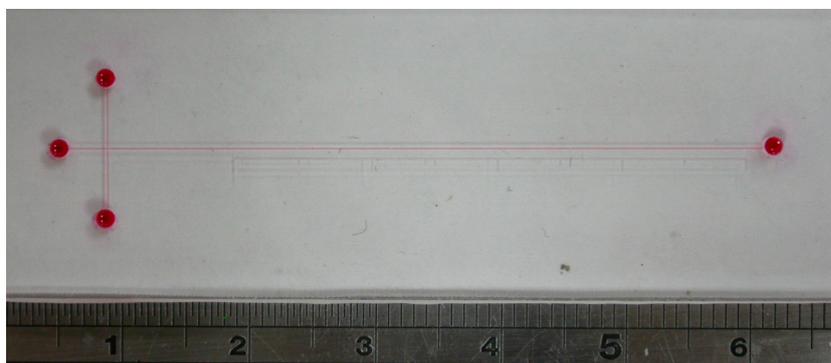


圖 5.11 聚甲基丙烯酸甲酯之十字形電泳晶片

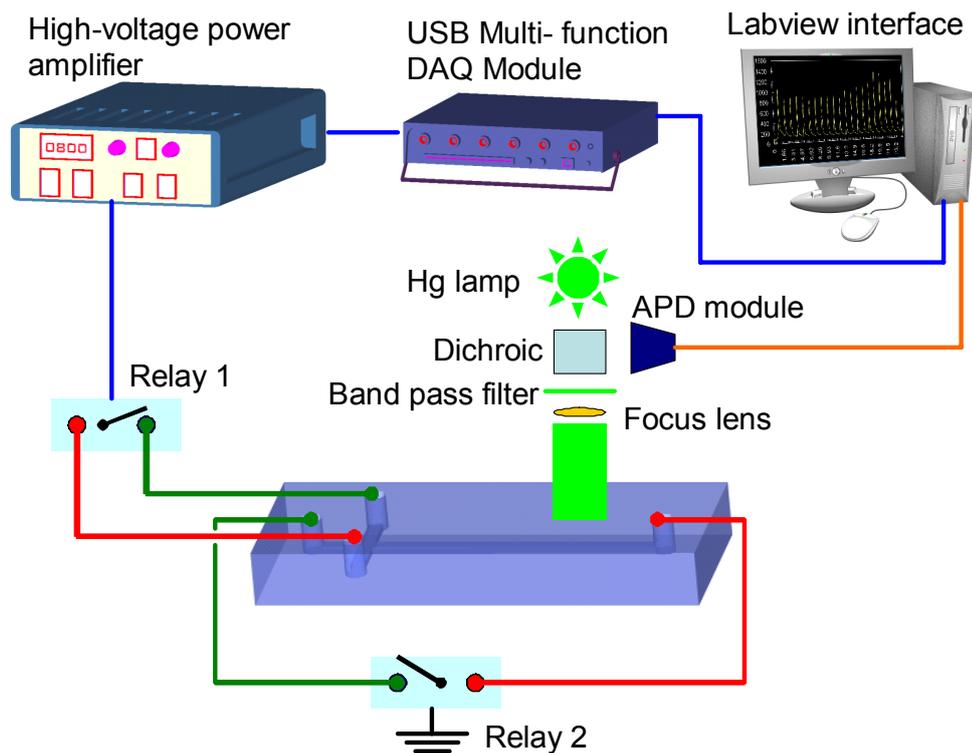


圖 5.12 十字形電泳晶片實驗設備架設圖

當樣本進入管道分別經過注入 (inject) 與分離 (separation) 動作後，於管道下游處利用雷射誘導螢光 (C 5460-1, Hamamatsu, Japan) 接收其信號。圖 5.13 為電漿輔助接合之晶片進行電泳實驗之訊號波形圖。圖 5.14 為熱壓接合之晶片進行電泳實驗之訊號波形圖。利用電漿輔助接合之晶片由於表面改質為親水現象，於進行螢光染劑電泳實驗時，表面親水現象有助於電泳實驗之進行，所分離出來之電泳圖可進行至約 30 分鐘之久，實驗穩定性高。相較於圖 5.14 利用熱壓晶片所進行之電泳分離實驗之圖譜，因為塑膠晶片本身為疏水材料，EOF 不易於管道中流動。導致螢光染劑擴散，因此訊號強度降低。

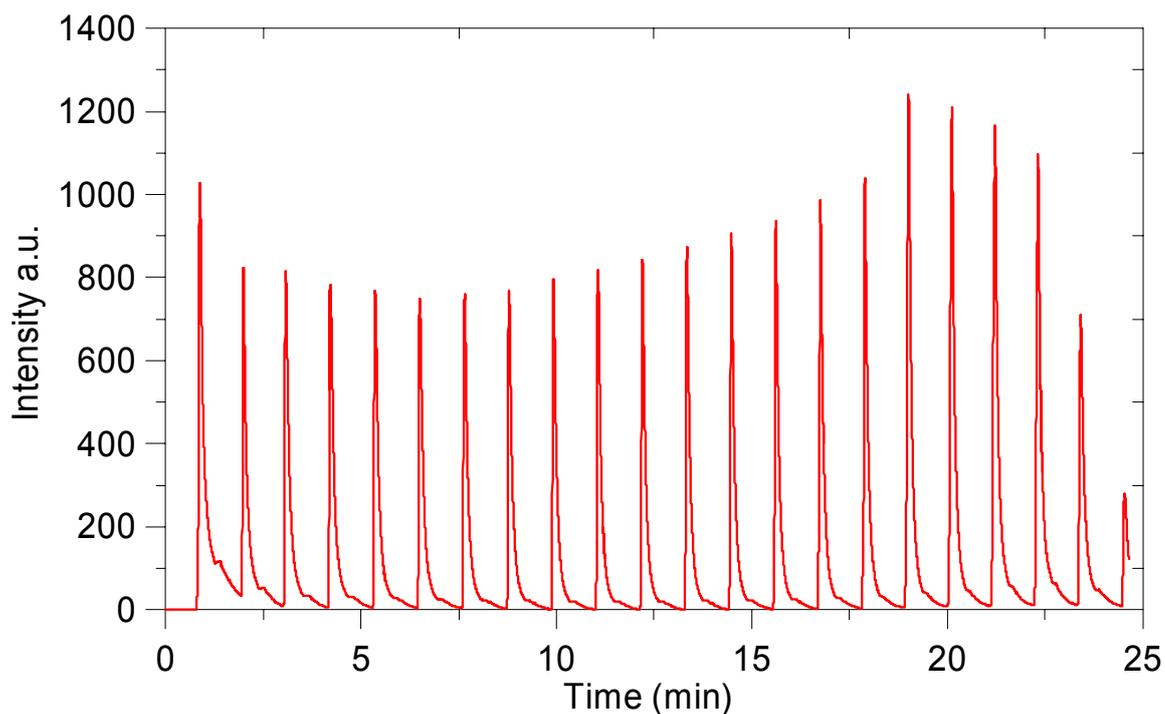


圖 5.13 利用電漿輔助接合晶片進行電泳實驗之電泳波形圖譜，其中 Inject 800 V、8 sec；Separation 800 V、80 sec；2 cm 處擷取

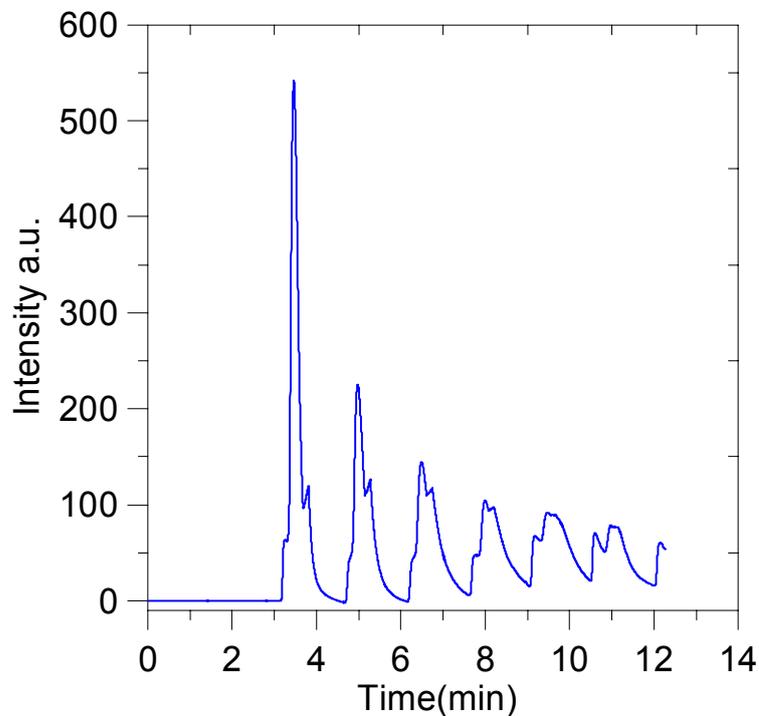


圖 5.14 利用熱壓晶片進行電泳實驗之電泳波形圖譜，其中 Inject 800 V 8sec；Separation 800 V、80 sec；2 cm 處擷取

同時，利用遷移率 (mobility) 之計算，以數值化比較其利用電漿輔助接合晶片與傳統熱壓晶片進行電泳實驗之差異性。電滲透流中粒子之遷移定義如公式 (5-3) 下所示。

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (5-3)$$

$$E = \frac{V}{l} \quad (5-4)$$

其中， μ 為電滲透流之遷移率、 v 為溶液之流動速率、 E 為電場強度、 l 微管道分離端之總長度。本章節之實驗條件為進樣注入電壓 800 V、進樣時間 8 sec；分離電壓 800 V、分離切換時間 80 sec；偵測處為分離切換處之下游端 2 公分處。首先以電漿輔助接合晶片之實驗數據計算，依公式 (5-4) 計算其單位電場強度為 160 V/cm，觀察圖 5.13，由各峰與峰之時間差而計算其溶液流動速率為 0.044 cm/sec，此時所計算之電滲透流遷移率為 $2.750 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ 。再計算其熱壓接合晶片之實驗數據，其電場強度相同，同樣利用圖 5.14 觀察峰與峰之時間差而計算其流動速率，速率為 0.033 cm/sec，此時計算之電滲透流遷移率為 $2.065 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{sec})$ 。其遷移率相較於電漿接合之遷移率低，且系統穩定性不高。此實驗數據可明顯顯現利用電漿輔助接合技術之晶片亦適用於生醫電泳實驗上之應用。

圖 5.15 為利用電漿輔助接合之十字晶片進行 DNA 電泳實驗之

電泳圖。DNA 樣本為標準 100 bp 至 3000 bp DNA。操作參數為供給電壓 800 V，樣品注入時間 60 sec，樣品分離時間為 800 sec，訊號擷取處距離樣品分離端為 5 cm。利用電漿輔助接合之晶片進行毛細管電泳實驗所產生之波形總共有 13 個波峰，再對照傳統平板膠電泳，其片段亦有 13 段，且每段之明亮度大小不同，對照其毛細管電泳圖，其明亮度與波峰之大小互相關係，並標明各片段之含意。觀察此圖，可明確證明利用電漿輔助接合之晶片進行 DNA 樣本之電泳分離，其可以獲得良好之分離圖譜。因此，此一接合技術亦可應用於生物檢測之用途上。

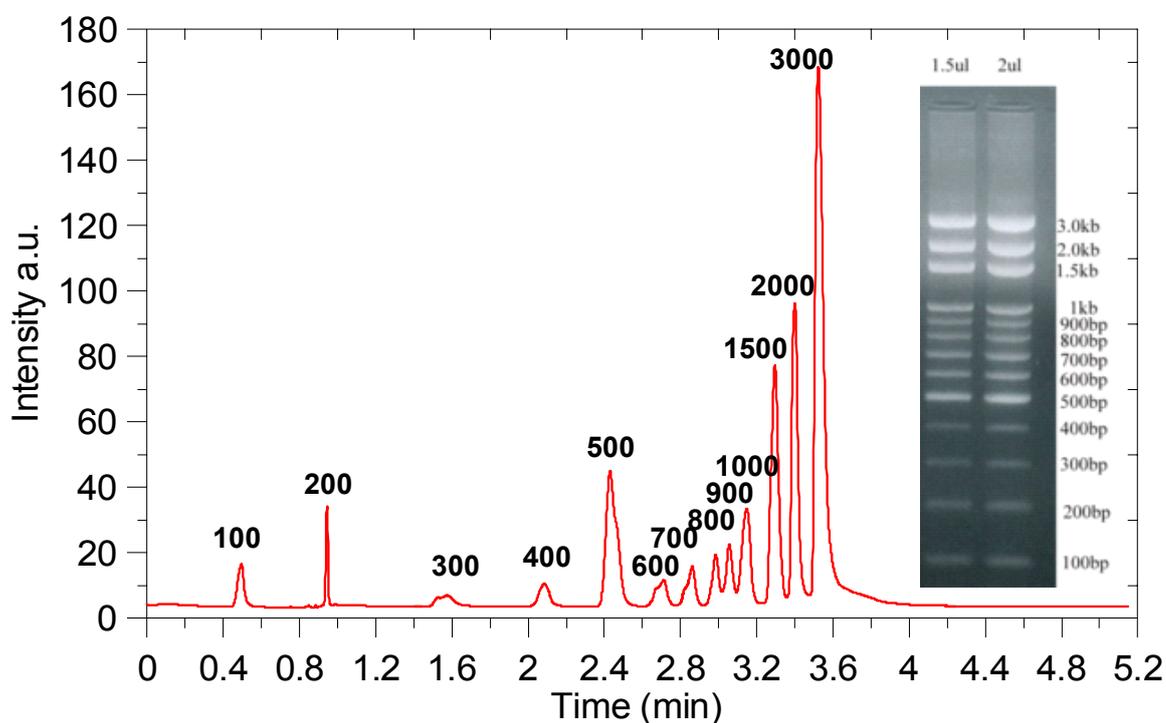


圖 5.15 利用電漿接合晶片進行 DNA Ladder 電泳實驗之電泳訊號圖

第六章 結論與未來展望

6.1 結論

大氣電漿技術之最大優勢為電漿點燃之環境可於開放式大氣環境下產生電漿，此開放環境點燃電漿之技術將會帶來相當大之商業潛力，例如可連續性樣本處理、可處理帶有揮發性溶劑之樣品等。本研究利用接觸角量測設備、FTIR、XPS 及 AFM 等設備探討大氣電漿技術應用於表面改質後之表面性質分析，結果發現，大氣電漿處理可以改變高分子材料表面之表面能，並產生新的親水性官能基且不會明顯改變材料之表面粗糙度。同時並利用大氣電漿輔助塑膠基材之接合，並可以順利接合 PDMS、PMMA 及 PC 等基板，甚至 PMMA/PC 兩種不同材料之接合。實驗結果顯示，其於 PMMA 之接合強度大於熱壓接合強度之 7.7 倍，若以酒精作為接合輔助溶劑，其接合強度可高達 3.81 MPa 以上，為目前文獻報導中最高者。該接合技術不需施加高溫以進行接合，因此不至於接合過程中發生熱變形，且其接合程序可於 6 分鐘內完成，因此適合用於具有微結構晶片之商業化大量生產程序。

本研究並利用此接合方式接合十字形電泳晶片，並驗證此一接合技術可應用於微流體生醫晶片之製程。結果顯示，利用本技術所製作之電泳晶片可穩定進行染劑注射及分離達 30 分鐘之久，且其

電泳圖譜之訊號峰明顯，沒有明顯拖尾現象。研究中並同時順利分離 100 bp 至 3000 bp 之 DNA 標準樣品，且其分離效率良好，足以證明大氣電漿接合技術可應用於生醫晶片之製程。

此外，本研究亦設計並製作一三層微型迴旋式混合器晶片，並利用大氣電漿輔助接合技術完成其具有三維結構之多層晶片接合。製作完成之晶片不僅具有良好之光學性質，且其強大之接合強度亦足以使該晶片於高壓力環境下使用。評估所設計之兩種迴旋式混合器發現，該混合器於雷諾數小於 4 之操作條件下，流體之混合效率便可達 90 % 以上。此創新之微型混合器所需之晶片面積小，且不需任何晶片內之可動元件，因此其操作簡單、可靠，且晶片之成本低廉，將可於生醫檢測之前處理程序發揮其功效。

再者，本研究亦將大氣電漿處理技術應用於以下之工業應用，如 1. 紡織產業之 PET 聚酯纖維表面改質，其可在不需繁雜之化學接枝反應過程下調變 PET 布料表面之親疏水特質。2. 半導體產業上之光阻去除應用，以及 3. ITO 玻璃表面之清潔並提高其導電度，並獲致良好之效果。綜合上述實驗，大氣電漿技術無論應用於生醫產業、半導體產業或紡織產業上，皆可讓各應用之產業帶來相當大之商業潛力。

6.2 未來展望

大氣電漿技術由於免於傳統真空電漿之真空設備，所以應用層面除了可完成習用真空電漿之應用外，亦可擴及至真空電漿未能應用之層面。例如紡織產業之紡織纖維布料表面改質處理、半導體產業之 AZ 光阻去除、ITO 玻璃之表面清潔、生醫產業之塑膠晶片接合等。本研究提出四種產業應用之評估，以驗證大氣電漿技術之優勢。未來大氣電漿技術可再針對不同產業之進行實驗與分析，相信可發展出更多改進現有工業技術之應用。

本論文最後提出大氣電漿技術於未來之發展方向與建議。

1. 本研究僅對大氣電漿接合技術以批次方法進行驗證，未來將可結合連續性生產設備，進行商業化之連續生產評估與實驗，進而將大氣電漿接合技術，真正應用於商業量產化之應用上。
2. 本研究初步僅對應用實例中之兩種微型混合器進行混合效率之評估，但尚未進行真正生化反應之混合應用。因此，未來將可實際應用於生物化學分析上，如細胞破碎 (cell lysis) 或 DNA 酵素反應等應用。
3. 由於電漿離子之化學活性高，其可與外在之化學分子反應，因此有研究探討利用大氣電漿技術解決空氣中有機揮發物質 (VOCs) 之污染問題，其在常壓下產生電漿以去除空氣中之有機污染物。

因此，未來或可整合氣體感測器，檢測空氣中之有機氣體分子，當有機氣體分子濃度過高時可啟動大氣電漿系統，以去除有害之有機分子，而行成一居家或工廠之空氣品管系統。

參考文獻

- 1 S. P. R. Hippler, M. Schmidt, K. H. Schoenbach, *Low temperature plasma physics: fundamental aspects and applications*: Wiley-Vch, 2002.
- 2 A. J. Lichtenberg, M. A. Lieberman, *Principles of plasma discharges and materials processing*. New York: Wiley, 1994.
- 3 C. H. Kruger, "Experimental investigation of atmospheric pressure nonequilibrium plasma chemistry," *IEEE transactions on plasma science*, vol. 25, pp. 1042-1051, 1997.
- 4 J. Y. Jeong, A. Schutze, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, 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.
- 5 W. D. Holland, C. E. Gleit, "Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances," *Analytical Chemistry*, vol. 34, pp. 1454-1457, 1962.
- 6 N. Nakanom, M. Shibata, T. Makabe, "Effect of O₂ on plasma structures in oxygen radio frequency discharges," *Journal of applied physics*, vol. 80, pp. 6142-6147, 1996.
- 7 R. Gijbels, A. Bogaerts, "Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 53, pp. 1-42, 1998.
- 8 R. J. Carman, "A simulation of electron motion in the cathode sheath region of a glow discharge in argon," *Journal of Physics D: Apply Physics*, vol. 22, pp. 55, 1989.
- 9 K. H. Schoenbach, R. H. Stark, "Direct current high pressure low discharges," *Journal of Apply Physics*, vol. 85, pp. 2075-2080, 1999.
- 10 R. H. Stark, "Direct current glow discharges in atmospheric air," *Apply Physics Letter*, vol. 74, pp. 3770-3772, 1999.
- 11 T. Czerfalvi, "Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode," *Journal of Physics D: Apply Physics*, vol. 26, pp. 2184-2188, 1993.
- 12 T. Cserfalvi, P. Mezei, M. Janossy, "Pressure dependence of the atmospheric electrolyte cathode glow discharge spectrum," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 12, pp. 1203-1208, 1997.

- 13 A. Rabehi, F. Massines, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Sequer, C. Mayoux, "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," *Journal of Apply Physics*, vol. 83, pp. 2950-2957, 1998.
- 14 A. Grill, *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*: Wiley-IEEE Press, 1994.
- 15 E. Neyts, A. Bogaerts, R. Gijbels, J. v. d. Mullen, "Gas discharge plasmas and their applications," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 57, pp. 609-658, 2002.
- 16 Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. Berlin: Springer, 1991.
- 17 U. Kogelschatz, "From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges," *Pure Apply Chemistry*, vol. 71, pp. 1819-1828, 1999.
- 18 G. J. Pitsch, V. I Gibalov, "The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces," *Journal of Physics D: Apply Physics*, vol. 33, pp. 2618-2636, 2000.
- 19 J. G. John, M. Goodings, A. N. Hayhurst, S. G. Taylor, "Current-Voltage characteristics in a flame plasma: analysis for positive and negative ions, with applications," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 206, pp. 137-151, 2001.
- 20 J. G. John, M. Goodings, J. G. Laframboise, "Electrochemical diffusion potential in a flame plasma: theory and experiment," *Electrochemistry Communications*, vol. 4, pp. 363-369, 2002.
- 21 J. Salge, "Plasma-assisted deposition at atmospheric pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 80, pp. 1-7, 1996.
- 22 B. K. Moon, H. Hz, T. Horiuchi, T. Inushima, H. Ishiwara, H. Koinuma, "Structure and electric properties of TiO₂ films prepared by cold plasma torch under atmospheric pressure," *Materials Science and Engineering*, vol. B41, pp. 143-147, 1996.
- 23 E. Rauchle, W. Petasch, H. Muegge, K. Muegge, "Duo-Plasmaline- a linearly extended homogeneous low pressure plasma source," *Surface and Coatings Technology*, vol. 93, pp. 112-118, 1997.
- 24 J. Scott, K. Baldwin, T. G. Owano, M. Zhao, C. H. Kruger, "Enhanced deposition rate of diamond in atmospheric pressure plasma CVD: effects of a secondary discharge," *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 202-206, 1997.
- 25 Y. J. Koh, R. Prat, Y. Baukutty, M. Kogoma, S. OKazaki, M.

- Kodama, "Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge," *Polymer*, vol. 41, pp. 7355-7360, 2000.
- 26 E. Dekempeneer, O. Goossens, D. Vangeneugden, R. V. d. Leest, C. Leys, "Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 474-481, 2001.
- 27 J. Y. Jeong, S. E. Babayan, A. Schuze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, "Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 10, pp. 573-578, 2001.
- 28 S. E. Babayan, G. R. Nowling, V. Fankovic, R. F. Hicks, "Remote plasma-enhanced chemical vapour deposition of silicon nitride at atmospheric pressure," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, pp. 97-103, 2002.
- 29 A. Dinkelmann, I. P. Vinogradov, A. Lunk, "Deposition of fluorocarbon polymer films in a dielectric barrier discharge (DBD)," *Surface and coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 509-514, 2003.
- 30 A. Huicka, A. Churpita, M. Cada, D. Chvostova, L. Soukup, L. Jastrabik, P. Ptacek, "Deposition of In_xO_y and SnO_x thin films on polymer substrate by means of atmospheric barrier-torch discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 1059-1063, 2003.
- 31 Z. Hubicka, L. Soukup, A. Churpita, M. Cada, P. Pokorny, J. Zemek, K. Jurek, L. Jastrabik, "Investigation of the atmospheric RF torch-barrier plasma jet for deposition of CeO_x thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, pp. 571-574, 2003.
- 32 P. Sichler, L. B. Hibbe, C. Schrader, C. Gebner, K. H. Gericke, S. Buttgenbach, "Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes and applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 519-523, 2003.
- 33 F. Adler, R. Foest, F. Sigener, M. Schmidt, "Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 323-330, 2003.
- 34 K. Yoshii, Y. Mori, K. Yasutake, H. Kakiuchi, H. Ohmi, K. Wada, "High-rate growth of epitaxial silicon at low temperatures

- (530-690°C) by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 444, pp. 138-145, 2003.
- 35 R. Cihar, A. Pfuch, "Deposition of SiO_x thin films by microwave induced plasma CVD at atmospheric pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 134-140, 2004.
- 36 H. Koinuma, T. Terajima, "Development of a combinatorial atmospheric pressure cold plasma processor," *Applied Surface Science*, vol. 223, pp. 259-263, 2004.
- 37 S. Manolache, F. S. Denes, "Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science," *Progress in Polymer Science*, vol. 29, pp. 815-885, 2004.
- 38 H. Barankoa, L. Bardos, L. E. Gustavsson, D. G. Teer, "New microwave and hollow cathode hybrid plasma sources," *Surface and Coatings Technology*, vol. 177-178, pp. 651-656, 2004.
- 39 X. Yao, H. Huang, "Preparation of LaNiO_x thin films by mist plasma evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 462-463, pp. 123-126, 2004.
- 40 X. Yao, H. Huang, "Preparation of rutile TiO₂ thin films by mist plasma evaporation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, pp. 564-567, 2004.
- 41 X. Yao, H. Huang, "Preparation and characterization of rutile TiO_x thin films by mist plasma evaporation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, pp. 54-58, 2005.
- 42 S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Schutze, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, "Etching polyimide with a nonequilibrium atmospheric pressure plasma jet," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 17, pp. 2581-2585, 1999.
- 43 K. Inomata, K. Chaudhary, M. Yoshimoto, H. Koinuma, "Open-air silicon etching by H₂-He-CH₄ flowing cold plasma," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3406-3411, 2003.
- 44 Y. h. Lee, C. H. Yi, D. W. Kim, G. Y. Yeom, "Characteristic of a dielectric barrier discharges using capillary dielectric and its application to photoresist etching," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 723-727, 2003.
- 45 C. H. Yi, Y. H. Lee, M. J. Chung, G. Y. Yeom, "Characteristics of He/O₂ atmospheric pressure glow discharge and its dry etching properties of organic materials," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, pp. 474-479, 2001.

- 46 M. Moravej, X. Yang, S. E. Babayan, G. R. Nowling, R. F. Hicks, "Etching of uranium oxide with a non-thermal, atmospheric pressure plasma," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 324, pp. 134-139, 2004.
- 47 H. Barankova, L. Bardos, "Radio frequency hollow cathode source for large area cold atmospheric plasma applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 522-527, 2000.
- 48 L. Barankova, H. Barankova, "Hollow cathode plasma sources for large area surface treatment," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, pp. 486-490, 2001.
- 49 M. C. L. Hoare, M. J. Shenton, G. C. Stevens, "Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, pp. 2754-2760, 2001.
- 50 N. M. D. Brown, N. Y. Cui, "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.
- 51 T. Katsumata, J. Toshifuji, H. Takikawa, T. Sakakibara, I. Shimizu, "Cold arc-plasma jet under atmospheric pressure for surface modification," *Surface and Coatings Technology*, vol. 171, pp. 302-306, 2003.
- 52 M. J. Jung, Y. M. Chung, M. W. Lee, J. G. Han, "Surface modification effects on film growth with atmospheric Ar/Ar+O₂ plasma," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, pp. 1038-1042, 2003.
- 53 D. K. Song, M.C. Kim, H. S. Shin, S. H. Baeg, G. S. Kim, J. H. Boo, J. G. Han, S. H. Yang, "Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric pressure plasma jet," *Surface and Coatings Technology*, vol. 171, pp. 312-316, 2003.
- 54 S. H. Yang, M. C. Kim, J. H. Boo, J. G. Han, "Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, pp. 839-844, 2003.
- 55 A. Wolkenhauer, P. Rehn, M. Benta, S. Forster, W. Viol, "Wood surface modification in dielectric barrier discharges at

- atmospheric pressure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 515-518, 2003.
- 56 M. J. Jung, Y. M. Chung, J. G. Han, M. W. Lee, Y. M. Kim, "Atmospheric RF plasma effects on the film adhesion property," *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 354-358, 2004.
- 57 J. Degenhardt, M. Noesks, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 24, pp. 171-177, 2004.
- 58 V. Bartels, C. Gebner, T. Betker, U. Matucha, C. Penache, C. P. Klages, "Surface modification for biomedical purposes utilizing dielectric barrier discharges at atmospheric pressure," *Thin Solid Films*, vol. 459, pp. 118-121, 2004.
- 59 M. C. Gupta, S. Yang, "Surface modification of polyethyleneterephthalate by an atmospheric pressure plasma source," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, pp. 172-176, 2004.
- 60 J. H. Kim, Y. H. Choi, K. H. Paek, W. T. Ju, Y.S. Hwang, "Characteristics of atmospheric pressure N₂ cold plasma torch using 60 Hz AC power and its application to polymer surface modification," *Surface and Coatings Technology*, vol. 193, pp. 319-324, 2005.
- 61 D. J. Upadhyay, N. Y. Cui, C. A. Anderson, N. M. D. Brown, "Study of the surface modification of a Nylon-6,6 film processed in an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, pp. 94-100, 2005.
- 62 Y. H. Lee, C. H. Yi, G. Y. Yeom, "The study of atmospheric pressure plasma for surface cleaning," *Surface and Coatings Technology*, vol. 171, pp. 237-240, 2003.
- 63 H. I. Park, E. S. Lee, H. K. Baik, S. J. Lee, K. M. Song, M. K. Hwang, C. S. Huh, "Multi-jet atmospheric glow plasma cleaning of ablation debris from micro-via drilling process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 171, pp. 307-311, 2003.
- 64 H. Horn, S. Beil, A. Windisch, C. Hilgers, K. Pochner, "Photochemical functionalization of polymer surfaces for subsequent metallization," *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, pp. 1195-1203, 1999.
- 65 J. Rahel, M. Simor, M. Cernak, Y. Imahori, M. Stefecka, M.

- Kando, "Atmospheric pressure plasma treatment of polyester nonwoven fabrics for electroless plating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 172, pp. 1-6, 2003.
- 66 D. Pasquariello, "Surface energy as a function of self-bias voltage in oxygen plasma wafer bonding," *Sensors and Actuators*, vol. 82, pp. 239-244, 2000.
- 67 P. Amirfeiz, A. Weinert, S. Bengtsson, "Plasma assisted room temperature bonding for MST," *Sensors and Actuators A*, vol. 92, pp. 214-222, 2001.
- 68 P. Enoksson, F. Niklaus, P. Griss, E. Kalvesten, G. Stemme, "Low-temperature wafer-level transfer bonding," *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 10, pp. 525-531, 2001.
- 69 H. Yang, C. T. Pan, S. C. Shen, M. C. Chou, H. P. Chou, "A low temperature wafer bonding technique using patternable materials," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 12, pp. 611-615, 2002.
- 70 M. Simor, H. Krump, I. Hudec, M. Jasso, A. S. Luyt, "Adhesion strength study between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix," *Applied Surface Science*, vol. 240, pp. 268-274, 2005.
- 71 J. Park, J. Y. Jeong, I. Henins, S. E. Babayan, V. J. Tu, G. S. Selwyn, G. Ding, R. F. Hicks, "Reaction chemistry in the afterglow of an oxygen-helium , atmospheric pressure plasma," *Journal of physics chemistry A*, vol. 104, pp. 8027-8032, 2000.
- 72 S. C. Yan, R. Y. Tsay, S. Y. Lin, "A video-enhanced plate method for simultaneous measurements of surface tension and contact angle," *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, pp. 5065-5069, 1995.
- 73 H. C. Chang, S. Y. Lin, L. W. Lin, P. Y. Huang, "Measurement of dynamic/advancing/receding contact angle by video-enhanced sessile drop tensiometry," *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, pp. 2852-2858, 1996.
- 74 Y. L. Hsu, Y. C. Chung, C. P. Jen, M. C. Lu, Y. C. Lin, "Design of passive mixers utilizing microfluidic self-circulation in the mixing chamber," *Lab on a Chip*, vol. 4, pp.70-77, 2004.
- 75 E. Unveren, U. Oran, T. Wirth, W. E. S. Unger, "Poly-dimethyl-siloxane(PDMS) contamination of polystyrene(PS) oligomers samples: a comparison of

- time-of-flight static secondary ion mass spectrometry (TOF-SSIMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results," *Applied surface science*, vol. 227, pp. 318-324, 2004.
- 76 R. N. S. Sodhi, J. Lukas, M. V. Sefton, "An XPS study of the surface reorientation of statistical methacrylate copolymers," *Journal of colloid and interface science*, vol. 174, pp. 421-427, 1995.
- 77 S. Kodama, H. Habaki, H. Sekiguchi, J. Kawasaki "Surface modification of adsorbents by dielectric barrier discharge," *Thin Solid Films*, vol. 407, pp. 151-155, 2002.
- 78 M. Pumera, J. Wang, M. P. Chatrathi, A. Escarpa, R. Konrad, A. Griebel, W. Dorner, H. Lowe, "Towards disposable lab-on-a-chip: poly(methylmethacrylate) microchip electrophoresis device with electrochemical detection," vol. 23, pp. 596-601, 2002.
- 79 C. H. Lin, C. W. Lan, "The Low-Temperature Bonding Technique for Plastic-Based Microfluidic Chips and its Applications for Micromixers," in *Mechanical and Electro-Mechanical Engineering*. Kaohung: NSYSU.
- 80 R. Ashton, R. S. Kane, "Microfluidic separation of DNA," *Current Opinion Biotechnology*, vol. 14, pp. 479-504, 2003.
- 81 R. F. Service, "DNA analysis: Microchip arrays put DNA on the spot," *Science*, vol. 282, pp. 396-399, 1998.
- 82 R. S. Ramsey, C. T. Culbertson, J. M. Ramsey, "Electroosmotically induced hydraulic pumping on microchips: differential ion transport," *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 2285-2291, 2000.
- 83 K. Cho, Y. S. Shin, S. H. Lim, S. Chung, S. J. Park, C. Chung, D. C. Han, J. K. Hhang, "PDMS-based micro PCR chip with parylene coating," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, pp. 768-774, 2003.
- 84 E. Buks, M. L. Roukes, "Electrically tunable collective response in a coupled micromechanical array," *Journal of Microelectro-mechanical System*, vol. 11, pp. 801-808, 2002.
- 85 A. V. Lemoff, A. P. Lee, "An AC magnetohydrodynamic micropump," *Sensors and Actuators B*, vol. 63, pp. 178-185, 2000.
- 86 L. M. Fu, C. H. Lin, Y. S. Chien, "Rapid microfluidic T-form

- mixer utilizing switching electroosmotic flow," *Analytical Chemistry*, vol. 76, 2004.
- 87 Y. K. Lee, X. Niu, "Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, pp. 454-462, 2003.
- 88 J. D. Williams, R. Yang, W. Wang, "A rapid micro-mixer/reactor based on arrays of spatially impinging micro-jets," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, pp. 1345-1351, 2004.
- 89 H. Goto, Z. Yang, M. Matsumoto, R. Maeda, "Active micromixer for microfluidic systems using lead-zirconate-titanate (PZT)-generated ultrasonic vibration," *Electrophoresis*, vol. 21, pp. 116-119, 2000.
- 90 F. G. Bessoth, "Microstructure for efficient continuous flow mixing," *Analytical Communications*, vol. 36, pp. 213-215, 1999.
- 91 M. A. Stremler, R. H. Liu, K. V. Sharp, M. G. Olsen, J. G. Santiago, R. J. Adrian, H. Aref, D. J. Beebe, "Passive mixing in a three-dimensional serpentine micro-channel," *Journal of Microelectro-mechanical System*, vol. 9, pp. 190-197, 2000.
- 92 J. K. Kim, S. J. Park, J. Park, S. Hung, C. Chung, J. K. Chang, "Rapid three-dimensional passive rotation micromixer using the breakup process," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, pp. 6-14, 2004.
- 93 D. Ross, T. J. Johnson, L. E. Locascio, "Rapid microfluidic mixing," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 45-51, 2002.
- 94 S. K. W. Dertinger, A. D. Stroock, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, G. M. Whitesides, "Chaotic mixer for microchannels," *Science*, vol. 295, pp. 647-651, 2002.
- 95 F. E. Regnier, B. J. Burke, "Stopped-flow enzyme assays on a chip using a microfabricated mixer," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp.1786-1791, 2003.
- 96 I. H. Lee, D. S. Kim, T. H. Kim, D. W. Cho, "A barrier embedded kinics micromixer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, pp. 1294-1301, 2004.
- 97 L. M. Fu, C. H. Lin, "Numerical analysis and experimental estimation of a low-leakage injection technique for capillary electrophoresis," *Analytical Chemistry*, vol. 75, pp. 5790-5796, 2003.