



การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทน  
โดยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา  
Fabrications of Durable Transparent Superhydrophobic Surface using  
Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MW-PECVD)  
Technique

สุกฤษฎี ทองรัมย์  
Sukrit Thongrom

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Science in Physics  
Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนที่มีความใสและคงทน

โดยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

Fabrications of Durable Transparent Superhydrophobic Surface using  
Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MW-PECVD)

Technique

สุกฤษฎี ทองรัมย์

Sukrit Thongrom

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for  
the Degree of Master of Science in Physics

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์                      การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนโดย  
 เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

ผู้เขียน                                      นายสุกฤษฎี ทอกรมย์

สาขาวิชา                                  ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
 (ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม)

.....ประธานกรรมการ  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีระพงษ์ พวงมะลิ)

.....กรรมการ  
 (ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม)

.....กรรมการ  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัชชัย พุทซ้อน)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น  
 ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....  
 (ศาสตราจารย์ ดร. ดำรงค์ศักดิ์ ฟ้ารุ่งสว่าง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วน  
ช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ดร. นลองรัฐ แดงงาม)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นายสุกฤษฎี ทองรัมย์)

นักศึกษา



ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อนและ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นายสุกฤษฎี ทองรัมย์)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนโดยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา
ผู้เขียน	นายสุกฤษฎี ทองรัมย์
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2560

### บทคัดย่อ

เป็นที่ทราบกันดีว่าการทำความสะอาดกระจกตามอาคารสูงหรือแผงพลังงานแสงอาทิตย์ในแต่ละปีมีความสำคัญและต้องใช้ค่าใช้จ่ายมหาศาล ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาและพัฒนาเทคนิคเคลือบผิวที่รวดเร็วและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์พื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทน และเทคนิคการเคลือบนี้มีประสิทธิภาพ สามารถใช้สารเคมีที่มีราคาถูกและมีความเสถียรสูง เช่น พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) หรือน้ำมันซิลิโคน เป็นสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว ในขั้นตอนการสังเคราะห์ สารตั้งต้นจะถูกเปลี่ยนจากพอลิเมอร์ในเฟสของเหลวที่มีสายโซ่ใน 1 มิติเป็นเฟสของแข็งโครงสร้าง 3 มิติที่มีความซับซ้อนในรูปฟิล์มบาง โดยผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (MW-PECVD) ซึ่งไอระเหยพอลิไดเมทิลไซโลเซนจะเกิดปฏิกิริยาการชนด้วยอิเล็กตรอนพลังงานสูงในพลาสมาจนแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กและอนุภาคที่ไม่เสถียร และกลับมารวมตัวกันด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสุ่ม เพื่อสร้างพันธะกับพื้นผิวและระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ สารเคลือบที่เกิดขึ้นจะมีความเป็นรูพรุนสูง ความขรุขระหลายระดับและม็องค์ประกอบของหมู่เมทิล (methyl) ซึ่งมีสมบัติไม่ชอบน้ำ เนื่องด้วยอิเล็กตรอนความหนาแน่นสูงจากพลาสมาที่ถูกกระตุ้นด้วยคลื่นไมโครเวฟ ส่งผลให้กระบวนการเคลือบของสารเคลือบเสร็จสิ้นภายในขั้นตอนเดียว และใช้เวลาในการเคลือบที่รวดเร็วไม่เกิน 10 วินาที ซึ่งสารเคลือบที่ได้มีความหนาของชั้นฟิล์มต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ส่งผลให้สารเคลือบมีความใสสูงมาก โดยมีค่าการส่งผ่านของแสงมากกว่าร้อยละ 90 และแสดงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่ดีที่สุดด้วยมุมสัมผัสของน้ำประมาณ 170 องศา และมุมกลิ้งของน้ำประมาณ 3 องศา นอกจากนี้สารเคลือบยังมีความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ผ่านการทดสอบเป็นเวลา 35 วันด้วยความเข้มแสงถึง 8.7 เท่าของแสงในธรรมชาติ และพบว่าสารเคลือบที่ผ่านการอบด้วยอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรงมากขึ้นเนื่องจากมีความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำที่ความเร็ว 2.5 เมตร/วินาที เป็นเวลาถึง 30 นาที และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าความร้อนทำให้โครงข่ายของสารเคลือบมีความซับซ้อนมากขึ้นซึ่งสามารถนำไปใช้ในการศึกษาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลสารเคลือบได้

<b>Thesis Title</b>	Fabrications of durable transparent superhydrophobic surface using microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) technique
<b>Author</b>	Mister Sukrit Thongrom
<b>Major Program</b>	Physics
<b>Academic Year</b>	2017

### Abstract

It is known that the annual cleaning for the tall-building windows or solar panels is important, and its cost is considerably high. Therefore, we investigated and developed a rapid and environmental-friendly coating technique to fabricate durable transparent superhydrophobic surface. This particular technique is efficient enough to use a low-cost and stable material, e.g. polydimethylsiloxane (OH-PDMS) or silicone oil, as an only precursor. In the fabrication process, microwave plasma enhance chemical vapor deposition (MW-PECVD) technique was used, such that the liquid-phase, 1-D chain polymeric precursor was transformed to network 3-D structure of solid phase, deposited as an ultrathin film. The MW-PECVD process generated plasma with high-energy electrons allowing the occurrence of electron impact reaction, which results in decomposition of the polymer chains into smaller fragments and radicals. These highly reactive chemical species also underwent recombination reaction via plasma polymerization therein, thus forming disordered solid networked structure, and depositing on a substrate. This coating surface is highly porous with multiscale roughness and hydrophobic composition due to the predominant methyl groups. Owing to high electron density in the microwave plasma, the coating process can be accomplished in one step with a very fast deposition time less than 10 s. The resulting film shows excellent superhydrophobic properties with water contact angle  $\sim 170^\circ$ , and roll-off angle  $\sim 3^\circ$ . The film thickness less than 400 nm can be fabricated which causes virtually no optical loss. The film actually possesses anti-reflection properties which permits more light to pass through. In addition, the superhydrophobic surfaces with  $400^\circ\text{C}$  annealing process is acceptably stable against ultraviolet light exposure for 35 days at 8.7-time intensity of sunlight. It also show good resistance to mechanical abrasion induced by water jet impact at flow velocity of 2.5 m/s for 30 minutes. The FT-IR characterization reveals

that more complex network structure of the film was formed as a result of thermal annealing that improves the robustness.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากบุคคลหลายท่านและจากหลายหน่วยงานขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ดร.ฉลองรัฐ แดงงาม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความรู้และคำปรึกษาตลอดการศึกษาวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ผศ. ดร.ธีระพงษ์ พวงมะลิ และ ผศ. ดร.ชัชชัย พุทซ้อน ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์วัสดุที่ให้ความช่วยเหลือในหลาย ๆ ด้าน

ขอขอบคุณโครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนในการศึกษาวิจัย รวมทั้งสนับสนุนเงินทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนเงินอุดหนุนการวิจัย

ขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ทำการวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และทุกคนในครอบครัว “ทองรัมย์” ที่ให้โอกาสและกำลังใจตลอดจนจบการศึกษา

สุกฤษฎี ทองรัมย์

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(9)
รายการตาราง	(12)
รายการภาพประกอบ	(13)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(18)
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	4
1.3 วัตถุประสงค์	17
1.4 ขอบเขตของการศึกษา	17
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>18</b>
2.1 ทฤษฎีพื้นฐานของสภาวะการเปียก (Wetting theory)	18
2.2 พลังงานพื้นผิว (Surface energy)	19
2.3 ผลของความขรุขระบนพื้นผิวต่อสมบัติการเปียก (Effects of surface roughness on wetting properties)	21
2.4 ผลของความขรุขระต่อความใส (Effect of surface roughness on transparency)	24
2.5 พลาสมา (Plasma)	26
2.5.1 ความหมายของพลาสมา	26
2.5.2 การเกิดพลาสมา (Plasma generation)	27
2.5.3 ประเภทของพลาสมา (Plasma classification)	30
2.5.4 การดัดแปรสมบัติเชิงผิววัสดุด้วยพลาสมา	33
2.5.5 การถ่ายเทพลังงานในไมโครเวฟพลาสมา	35
2.5.6 อันตรกิริยาระหว่างพลาสมากับพอลิเมอร์	36
<b>บทที่ 3 วิธีการวิจัย</b>	<b>38</b>
3.1 วัสดุอุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือที่วิเคราะห์ผล	38
3.2 การประกอบระบบเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) system)	39

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การเตรียมซัพสเตรท	40
3.4 การเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	40
3.5 การวัดมุมสัมผัส (Contact angle) และมุมกลิ้ง (Roll off angle) ของหยดน้ำบนพื้นผิว	41
3.6 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	43
3.7 การวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance)	44
3.8 การวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสง (Reflection)	44
3.9 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer	46
3.10 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบ (durability)	46
3.10.1 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV resistant)	46
3.10.2 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบด้วยการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet impact test)	47
<b>บทที่ 4 ผลและการอภิปราย</b>	<b>49</b>
4.1 ผลการศึกษาการติดตั้งระบบเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	49
4.2 ผลการทดลองการเตรียมแผ่นแก้วสไลด์ด้วยไมโครเวฟพลาสมาของออกซิเจน	50
4.3 ผลการทดลองการสังเคราะห์พื้นผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	52
4.3.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันไอของสารตั้งต้น OH-PDMS ต่อมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของสารเคลือบ	52
4.3.2 ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของสารเคลือบ	54
4.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของชั้นเคลือบ	56
4.3.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบ OH-PDMS โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)	58

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 ผลการศึกษาความคงทนของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีโดย อาศัยไมโครเวฟพลาสมา	60
4.4.1 ผลการศึกษาความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV test)	61
4.4.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิในการอบสารเคลือบ	62
4.4.3 ผลการศึกษาความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ (Water jet abrasion test)	64
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย</b>	<b>67</b>
5.1 สรุปผลการทดลอง	67
5.2 ข้อเสนอแนะ	68
<b>บรรณานุกรม</b>	<b>69</b>
<b>ภาคผนวก</b>	<b>78</b>
<b>ประวัติผู้เขียน</b>	<b>99</b>



## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	แสดงการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อไม่ได้ทำความสะอาดของแต่ละประเทศ	2
2.1	แสดงลักษณะสำคัญของพลาสมาที่มีสมดุทางเทอร์โมไดนามิกส์ (LTE) และไม่มีสมดุทางเทอร์โมไดนามิกส์ (non-LTE)	33
5.1	แสดงข้อดีของกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาโดยใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซนเป็นสารตั้งต้น	68

## รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1.1	แสดงการทำความสะอาดแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (ก) และกระจกอาคารสูง (ข)	2
1.2	(ก) แสดงพื้นผิวทำความสะอาดตัวเองด้วยการกลิ้งของหยดน้ำโดยที่สิ่งสกปรกจะกลิ้งติดไปกับหยดน้ำด้วยซึ่งสามารถพบได้ในธรรมชาติคือ ปรากฏการณ์น้ำกลิ้งบนใบบัว (ข) และ (ค)	3
1.2	แสดงเครื่องทดสอบความคงทนโดยใช้เทคนิคการหลุดลอกของเทปกาว (sand impact test)	12
1.4	แสดงชุดการทดสอบความคงทนของพื้นผิวจากการกัดเซาะด้วยเม็ดทราย (sand impact test)	13
1.5	แสดง ก. ชุดการทดสอบความคงทนแบบการกัดเซาะของหยดน้ำ (water drop test) ข. ชุดการทดสอบความคงทนแบบการกัดเซาะของลำกระแสน้ำ (water jet test)	14
2.1	แสดงหยดของเหลวบนพื้นผิว	18
2.2	แสดงการกระจายตัวของหยดน้ำบนพื้นผิวชอบน้ำ พื้นผิวไม่ชอบน้ำและพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ตามลำดับ	19
2.3	แสดงพลังงานพื้นผิวรวมของระบบที่ประกอบด้วย 3 เฟสและมุมสัมผัสของหยดของเหลว	19
2.4	ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน $CF_3$ , $(CF_2)_n$ และ $CH_3$ ตามลำดับ	21
2.5	แสดงหยดของเหลวบนพื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองของเวนเซลและแบบจำลองของแคสซี-แบกซ์เตอร์	21
2.6	แสดง (ก) มุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวเรียบ $\theta$ และมุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวขรุขระ $\theta^*$ และ (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความขรุขระของพื้นผิวและมุมสัมผัสของหยดของเหลว	22
2.7	แสดงกราฟระหว่างมุมสัมผัสบนพื้นผิวขรุขระ ( $\theta^*$ ) และแฟกเตอร์ความขรุขระ ( $R_f$ ) ที่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าอัตราส่วนการสัมผัสของของเหลวกับพื้นผิวต่อพื้นผิวสัมผัสทั้งหมด ( $f$ )	23
2.8	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการการกระเจิงแสงแบบเรย์เล ( $I/I_0$ ) และค่าความขรุขระของพื้นผิว ( $d$ ) ในช่วงแสงขาว (visible light)	25

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.9	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ภาคตัดขวางของการกระเจิงแบบมี ( $\sigma_M$ ) กับความขรุขระของพื้นผิว ( $d$ )	25
2.10	แสดงสถานะทั้ง 4 ของสสาร	26
2.11	แสดงกระบวนการแตกตัวเป็นไอออน ก่อนและหลังการเกิดการชน	28
2.12	แสดงกระบวนการกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากการชน	28
2.13	แสดงกระบวนการชนแบบ Relaxation	29
2.14	แสดงกระบวนการแยกตัวออกของอะตอมซึ่งเกิดจากการชนของอิเล็กตรอน	30
2.15	แสดงพลาสมาแต่ละชนิดที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความหนาแน่นของอิเล็กตรอน	30
2.16	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิพลาสมา (อิเล็กตรอนและอนุภาคขนาดใหญ่) กับสถานะความดันในการเกิดพลาสมา	32
2.17	แสดงไดอะแกรมระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	35
3.1	แสดงโครงสร้างเคมีของสาร Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated (OH-PDMS) ความหนืด 25 cSt	39
3.2	แสดงไดอะแกรมระบบเคลือบผิวด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	40
3.3	ระบบเคลือบผิวด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา	41
3.4	แสดงเครื่อง Contact Angle Measurement	41
3.5	แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวของสารเคลือบขณะทำการวัดมุมสัมผัสและใช้โปรแกรม Image J ในการวัดมุมสัมผัส	42
3.6	แสดง Roll-off angle measurement และมุมการกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิว	42
3.7	แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Quanta-400	43
3.8	แสดงการเตรียมตัวอย่างก่อนและหลังการเคลือบทอง	43
3.9	แสดงการวัดค่าการส่องผ่านของแสง ด้วยเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet	44
3.10	แสดงการวัดค่าการสะท้อนแสง ด้วยเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet	45

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.11	แสดงเครื่องกำเนิดแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร (ซ้าย) และเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet (ขวา)	45
3.12	แสดงเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer บริษัท Bruker รุ่น EQUINOX 55	46
3.13	แสดงชุดการทดสอบความคงทนจากแสง UV และหลอดไฟ LED 100 วัตต์ กำเนิดแสง ช่วงความยาวคลื่น 364-370 นาโนเมตร	47
3.14	แสดงไดอะแกรมและชุดทดสอบความคงทนด้วยกระแสน้ำ (water jet impact test)	48
3.15	แสดงการทดสอบความคงทนของสารเคลือบด้วยกระแสน้ำความดัน 5 กิโลปาสคาล	48
4.1	แสดงไดอะแกรมของระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (ก) และระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาที่ใช้ในการทดลองซึ่งประกอบด้วยห้องเคลือบไมโครเวฟ (ข) และปั๊มโรตารี (ค)	49
4.2	แสดง (ก) เครื่องวัดความดันอากาศภายในห้องเคลือบและ (ข) ลักษณะของพลาสมาที่เกิดขึ้นภายในห้องเคลือบสุญญากาศ	50
4.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับเวลาที่ใช้ในการทำ ความสะอาดด้วยพลาสมาและแสดงภาพถ่ายของหยดน้ำบนแผ่นแก้วสไลด์ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสมา	51
4.4	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำกับอุณหภูมิความร้อนที่ให้ แก่สาร OH-PDMS ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD เป็น เวลา 5 วินาที ส่วนภาพ (ก) และ (ข) แสดงชั้นฟิล์มที่มีพื้นผิวเรียบและพื้นผิวขรุขระของ สารเคลือบ ซึ่งเกิดจากการให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าและสูงกว่า 80 °C ตามลำดับ	53
4.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิความร้อนที่ให้แก่สาร OH-PDMS ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงความดันไอในระบบเคลือบเมื่อให้ความร้อน แก่สาร OH-PDMS ที่อุณหภูมิ 50-130 °C	53

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	แสดงภาพภาคตัดขวางของสารเคลือบ OH-PDMS จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ก) สารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ CVD และสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD เป็นเวลา 5 วินาที (ข), 8 วินาที (ค), 10 วินาที (ง) ตามลำดับ ส่วน (จ) และ (ฉ) แสดงสภาพพื้นผิวของสารเคลือบที่มีความขรุขระในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตร	55
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาที่ระยะเวลาในการเคลือบของ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD	55
4.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่นซึ่งเป็นสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบ 5, 8 และ 10 วินาที	57
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสะท้อนแสงกับความยาวคลื่นซึ่งเป็นสเปกตรัมการส่งสะท้อนแสงของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบ 5, 8 และ 10 วินาที	57
4.10	แสดงภาพถ่ายหยดน้ำบนสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลา 5 วินาที ซึ่งสารเคลือบที่แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและความใสสูง	58
4.11	แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสง IR ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ (เส้นบน) CVD และ (เส้นล่าง) MW-PECVD	59
4.12	แสดงปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการ MW-PECVD ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการชนของอิเล็กตรอน ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา (ก) การแยกกันของโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain fragmentation) (ข) การขายหายของหมู่ methyl (methyl abstraction) และ (ค) เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน	60
4.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำกับเวลาในการฉายแสง UV บนสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD	62
4.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับอุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่สารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD	63
4.15	แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสาร	63

เคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD (ก) และหลังจากผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C (ข) และ 450 °C (ค)

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.16	แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสง IR ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD (เส้นล่าง) และผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C (เส้นกลาง) และ 450 °C (เส้นบน)	64
4.17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับเวลาในการกัดเซาะของกระแสน้ำ ความเร็ว 2.45 m/s ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD และภาพมุมสัมผัสของน้ำที่ผ่านการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที	66

### สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

MW-PECVD	Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition
RF-PECVD	Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition
VPD	Vapor particle deposition
CVD	Chemical vapor deposition
ICP-RIE	Plasma-reactive ion etching
ALD	Atom layer deposition
OH-PDMS	Poly(dimethylsiloxane), bis(hydroxyalkyl) terminated
PDMS	Polydimethylsiloxane
PSO	Polysiloxane
PMMA	poly(methyl methacrylate)
CF <sub>4</sub>	Tetrafluoromethane
HMDSO	Hexamethyldisiloxane
PET	Poly(ethylene terephthalate)
TMS	Tetramethylsilane
TMMOS	Trimethylmethoxysilane
PFTS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane
AAO	Anodic aluminum oxide
PPT	Propoxylate triacrylate
C <sub>10</sub> F <sub>18</sub>	Perfluorodecaline
C <sub>9</sub> F <sub>20</sub>	Perfluorononane
OH	หมู่ไฮดรอกซิล
COOH	หมู่คาร์บอกซิล
PVDF-HFP	Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropene
ADK	Alkyl Ketene Dimer
TEOS	Tetraethylorthosilicate
TES	Tetraethoxysilane
PFOS	Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ZnO	ซิงค์ออกไซด์
UV	แสงอัลตราไวโอเล็ต
CH <sub>3</sub> OH	Methyl alcohol
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	acetone
AFM	Atomic force microscope

O	ออกซิเจน
Si	ซิลิกอน
Si-OH	ซิลานอล
CA	Contact Angle
SEM	Scanning Electron Microscope
FTIR	Fourier Transform Infrared
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance -Fourier Transform Infrared spectrometer
$\rho$	ความหนาแน่น
m	มวล
V	ปริมาตร
HCl	กรดไฮโดรคลอริก
KBr	โพแทสเซียมโบรไมด์
$\gamma_{SG}$	พลังงานพื้นผิวของของแข็ง
$\gamma_{SL}$	พลังงานพื้นผิวของของเหลว
$\gamma_{LG}$	พลังงานพื้นผิวร่วมระหว่างของเหลวกับแก๊ส
$\theta$	มุมสัมผัส
G	พลังงานอิสระกิบส์
A	พื้นที่ผิวที่ของเหลวสัมผัส
r	อัตราส่วนระหว่างพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ
$\theta$	มุมสัมผัสบนพื้นผิวเรียบ
$\theta^*$	มุมสัมผัสบนพื้นผิวขรุขระ
$R_f$	แฟกเตอร์ความขรุขระของเวกเซล
$A_{SL}$	พื้นที่ของพื้นผิวขรุขระ
$A_F$	พื้นที่ของพื้นผิวเรียบ
f	สัดส่วนพื้นที่สัมผัสเรียบระหว่างของแข็ง-ของเหลว ต่อพื้นที่ผิวทั้งหมด
I	ความเข้มแสงที่ส่งผ่าน
$I_0$	ความเข้มแสงที่ตกกระทบ
S	ระยะทางระหว่างอนุภาคและหัววัด
n	ดัชนีหักเหของอนุภาค
$a_m, b_m$	สัมประสิทธิ์ของมี
LTE	Local thermodynamic equilibrium
non-LTE	Non-local thermodynamic equilibrium
$E_{12}$	แถบพลังงานระหว่างสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นอันดับหนึ่ง
T	อุณหภูมิ
$T_e$	อุณหภูมิของอิเล็กตรอน



$T_h$	อุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่
$n_e$	ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
$z$	ความถี่ในการชนระหว่างอนุภาค
$t_{sun}$	ระยะเวลาทดสอบด้วยแสงจากดวงอาทิตย์ในธรรมชาติ
$t_{LED}$	ระยะเวลาทดสอบในห้องปฏิบัติการ
$I_{sun}$	ความเข้มของแสง UV จากดวงอาทิตย์ที่ตกกระทบลงบนผิวโลก
$I_{LED}$	ความเข้มของแสง UV ที่ใช้ในการทดลอง
$t_{rain}$	ระยะเวลาในการเปรียบเทียบกับ การทดสอบกับฝนในธรรมชาติ
$v_{jet}$	ความเร็วของกระแสน้ำที่ใช้ในการทดสอบ
$v_{rain}$	ความเร็วของหยดน้ำฝนในธรรมชาติ
$f_{jet}$	ความถี่ของหยดน้ำที่ตกกระทบลงบนตัวอย่าง
$f_{rain}$	ความถี่ของหยดน้ำฝนที่ตกกระทบลงบนพื้นในธรรมชาติ
$V_{drop}$	ปริมาตรของหยดน้ำฝนทรงกลมในธรรมชาติ

## บทที่ 1

### บทนำ

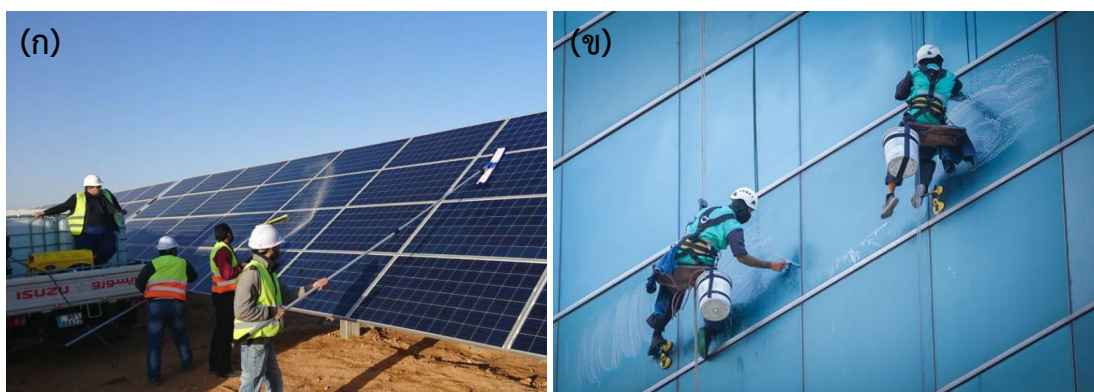
#### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในปัจจุบันวัสดุที่ทำมาจากแก้วมีความโปร่งใสและโปร่งแสงถูกทำขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์ในการใช้งานด้านต่างๆ อาทิเช่น เพื่อเป็นวัสดุกันขวางที่ไม่ทึบแสง ใช้เพื่อเป็นฉนวนกันใช้เพื่อประดับตกแต่งอาคาร เป็นต้น โดยการประยุกต์ใช้งานของกระจกที่เห็นได้ชัดเจน คือ การทำเป็นกระจกปกป้องเซลล์แสงอาทิตย์ซึ่งความแข็งแรงเป็นพิเศษ มีส่วนผสมของเหล็กดำและมีคุณสมบัติยอมให้แสงผ่านได้ดี จากการสำรวจของ International Renewable Energy Agency พบว่า ทั่วโลกมีการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 1.40 พันล้านแผงซึ่งต้องใช้กระจกในการประกอบเป็นเซลล์แสงอาทิตย์เป็นจำนวน 1.41 พันล้านบาน (Masson and Brunisholz, 2016) และพบว่าในการใช้งานเซลล์แสงอาทิตย์ต้องมีการทำความสะอาดอยู่บ่อยครั้ง เนื่องจากต้องเผชิญกับสภาพอากาศหรือสภาพแวดล้อมตลอดเวลา เช่น น้ำฝน แสงแดด ฝุ่นละออง มูลสัตว์ เขม่าควันหรือละอองเกสร ซึ่งสิ่งเหล่านี้อาจเกิดการจับตัวกันทำให้เกิดคราบหรือสิ่งสกปรกบนกระจกได้ง่าย ซึ่งส่งผลกระทบต่อสูญเสียประสิทธิภาพของการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ไป จากข้อมูลพบว่าในแถบยุโรปมีการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ไป 3-6% ต่อปี และในแถบตะวันออกกลางมีการสูญเสียประสิทธิภาพมากถึง 35% ต่อเดือน (Mekhilef *et al.*, 2012) ทำให้จึงจำเป็นต้องมีการทำความสะอาดเซลล์แสงอาทิตย์มากถึง 3-4 ครั้งต่อปี เพื่อคงประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ให้ทำงานได้สูงสุด ในการทำความสะอาดเซลล์แสงอาทิตย์ต้องใช้แรงงานคนและน้ำในปริมาณมากทำให้ค่าใช้จ่ายในการทำความสะอาดเซลล์แสงอาทิตย์จึงมีราคาสูง โดยในต่างประเทศมีราคาเฉลี่ย \$2.5 ต่อบาน หรือประมาณ 83 บาทต่อบาน (Tumbtack, 2017) ซึ่งทั่วโลกมีเซลล์แสงอาทิตย์ประมาณ 1.41 พันล้านบาน ทำให้มูลค่าการทำความสะอาดในแต่ละครั้งสูงถึง 1.17 แสนล้านบาทและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้งานกระจกเพื่อใช้เป็นวัสดุหลักของผนังตึกหรืออาคารสูงสมัยใหม่ เพื่อให้ตัวอาคารดูทันสมัย สวยงาม สามารถเป็นช่องให้แสงผ่านเข้ามาภายในตัวอาคารและที่สำคัญช่วยลดน้ำหนักของตัวอาคารลงไปได้มากเมื่อใช้กระจกแทนการก่อผนังคอนกรีต จะเห็นว่าตึกหรืออาคารสูงเหล่านี้ต้องมีการทำความสะอาดอยู่บ่อยครั้ง ซึ่งในการทำความสะอาดกระจกอาคารสูงนั้นควรทำความสะอาดอย่างน้อยปีละ 2 ครั้ง ไม่เช่นนั้นคราบสกปรกต่างๆ จะฝังแน่นลงไปบนเนื้อกระจกจนไม่สามารถทำความสะอาดออกได้ แต่ในขั้นตอนการทำความสะอาดอาคารหรือตึกมีความเสี่ยงสูงมากเพราะพนักงานต้องไต่จากที่สูงในทำการทำความสะอาด ดังนั้นพนักงานที่ทำความสะอาดต้องเป็นผู้ที่มีความชำนาญการพิเศษ ทำให้อัตราค่าบริการในการทำความสะอาดอาคารสูงแต่ละครั้งจึงมีราคาแพงมาก

หากกระจกเหล่านี้มีคุณสมบัติพิเศษคือ สามารถทำความสะอาดพื้นผิวด้วยตัวเองได้ (self-cleaning surface) ทำให้กระจกมีพื้นผิวสะอาดอยู่ตลอดเวลา และด้วยคุณสมบัตินี้เองถ้านำไปประยุกต์ใช้กับกระจกเซลล์แสงอาทิตย์และกระจกอาคารสูง ก็จะสามารถลดค่าใช้จ่ายในการจ้างบริษัทรับทำความสะอาดลงไปได้อย่างมหาศาลและยังทำให้กระจกมีความสะอาดสวยงามอยู่ตลอดเวลา

**ตารางที่ 1.1** แสดงการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อไม่ได้ทำความสะอาดของแต่ละประเทศ (Islam, Mekhilef and Saidur, 2013)

Country	Loss performance	Time
United states	1% - 4.7%	2 month
Saudi Arabia	38% - 40 %	6-8 month
Kuwait	17% - 65%	1 month
Egypt	33.5% - 65.8%	6 month
Thailand	11%	1 month



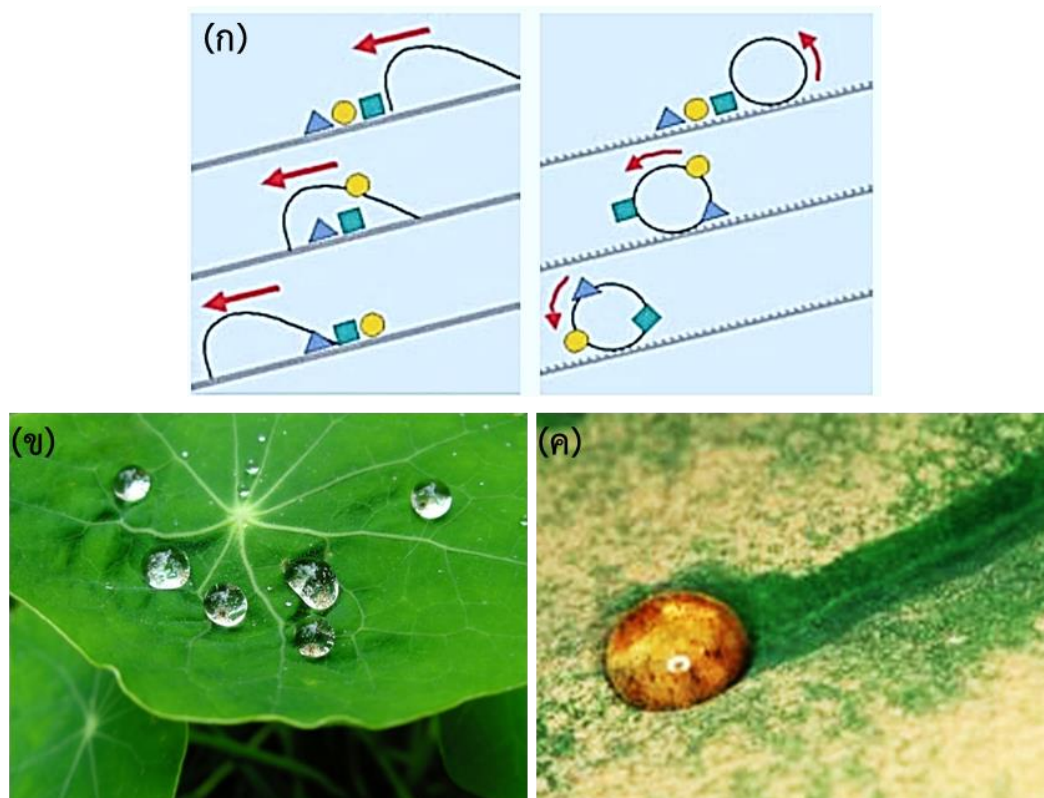
**รูปที่ 1.1** แสดงการทำความสะอาดแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (ก) และกระจกอาคารสูง (ข)

ที่มา: (ก) <https://www.pv-magazine.com/2017/06/16/norwegian-researchers-develop-new-solar-panel-cleaning-robot/>

(ข) <https://www.fx-mm.com/article/49916/collateral-management-clearing-way-greater-transparency/>

ในศาสตร์ด้านนาโนเทคโนโลยี การทำความสะอาดตัวเองของพื้นผิวจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อพื้นผิวต้องมีสมบัติการไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (superhydrophobic) โดยมีมุมสัมผัสของน้ำ

(water contact angle) ระหว่างน้ำและพื้นผิวของของแข็งมีค่าสูงกว่า 150 องศา (Rios *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2010) หากค่ามุมสัมผัสของพื้นผิวสูงส่งผลให้หยดน้ำบนพื้นผิวมีลักษณะกลมสามารถกลิ้งและเทออกจากพื้นผิวได้โดยง่าย ซึ่งจะเอาสิ่งสกปรกออกจากพื้นผิวออกไปด้วยและไม่ทิ้งคราบเอาไว้ พื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งจะต้องมี 2 องค์ประกอบหลัก คือ โมเลกุลชั้นนอกสุดของพื้นผิวต้องมีพลังงานพื้นผิวดำ (low-surface-energy molecules) ซึ่งจะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันฟลูออโรคาร์บอน (fluorocarbon) หรือไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ส่วนที่ 2 คือพื้นผิวต้องมีโครงสร้างความขรุขระเป็นลำดับชั้น (hierarchical roughness) มีทั้งความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ซึ่งความขรุขระนี้จะทำให้เกิดการกักขังฟองอากาศขนาดนาโนไว้ภายใต้พื้นผิวจำนวนมาก ส่งผลให้หยดน้ำไม่สัมผัสกับพื้นผิวโดยตรง ทำให้พื้นผิวเกิดสถานะไม่เปียกน้ำ (Subhash Latthe *et al.*, 2012; Haimov *et al.*, 2013)



รูปที่ 1.2 (ก) แสดงพื้นผิวทำความสะอาดตัวเองด้วยการกลิ้งของหยดน้ำโดยที่สิ่งสกปรกจะกลิ้งติดไปกับหยดน้ำด้วยซึ่งสามารถพบได้ในธรรมชาติคือ ปรากฏการณ์น้ำกลิ้งบนใบบัว (ข) และ (ค)

ที่มา: (ก) (Li, Reinhoudt and Crego-Calama, 2007)

(ข) <http://sites.psu.edu/abcdesigns/2014/04/11/self-cleaning-paints-lotus-leaf/>

(ค) <http://jncc.defra.gov.uk/page-5592-theme=print>

แต่ในการประยุกต์ใช้งานสารเคลือบเพื่อเคลือบเซลล์แสงอาทิตย์หรือกระจกอาคาร ความใสและความคงทนของสารเคลือบเป็นอีกสองปัจจัยที่มีความจำเป็นอย่างมาก เนื่องจากสาร

เคลือบที่มีความใสจะไม่ส่งผลกระทบต่อค่าการส่งผ่านแสง (transmission) ของวัสดุที่เคลือบ และหากสารเคลือบมีความคงทนด้วยจะทำให้ประสิทธิภาพในการทำความสะอาดตัวเองของพื้นผิวสารเคลือบมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนนั้นยังเป็นเรื่องที่ยากแม้ใช้เทคโนโลยีปัจจุบัน เพราะสมบัติความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดขึ้นอยู่กับพลังงานพื้นผิวของโมเลกุลและความขรุขระของพื้นผิว แต่ค่าความขรุขระของพื้นผิวจะส่งผลโดยตรงต่อค่าความใสของสารเคลือบเนื่องจากแสงที่ตกกระทบบนพื้นผิวขรุขระจะเกิดการกระเจิงของแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering) ทำให้พื้นผิวที่มีความขรุขระสูงจะมีค่าการส่งผ่านแสงที่ต่ำ ดังนั้นการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสจึงจำเป็นต้องควบคุมความหนาของสารเคลือบให้อยู่ในระดับนาโนเมตร เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) system) เป็นเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในการสังเคราะห์ฟิล์ม เนื่องจากโมเลกุลสารตั้งต้นที่เกิดพลาสมาจากการกระตุ้นด้วยคลื่นไมโครเวฟจะมีพลังงานสูงทำให้ง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและยังสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วอีกด้วย โดยเทคนิคนี้สามารถควบคุมความหนาของชั้นฟิล์มได้โดยการกำหนดระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพลาสมา ทำให้ชั้นฟิล์มมีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตรส่งผลให้สารเคลือบที่ได้มีความใสสูงมาก และด้วยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากพลาสมาทำให้โมเลกุลสารตั้งต้นมีการสร้างพันธะกันด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน เกิดเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนและแข็งแรงส่งผลให้สารเคลือบที่ได้มาความคงทน

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนโดยใช้ พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) หรือน้ำมันซิลิโคนเป็นสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว ซึ่งสารชนิดนี้มีคุณสมบัติพิเศษคือ เป็นสารที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำและมีความเสถียรต่อการกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต และเมื่อสาร OH-PDMS ผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาเพื่อสร้างสารเคลือบที่มีความเป็นรูพรุนและมีความขรุขระในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรจากการทับถมกันของโมเลกุลพลังงานพื้นผิวต่ำ ซึ่งข้อดีของเทคนิคนี้คือ สามารถสังเคราะห์ฟิล์มบาง มีความเป็นรูพรุนและความขรุขระสูงแต่ขนาดความขรุขระไม่ใหญ่เกินไปจนเกิดอันตรกิริยาการกระเจิงแสงและที่สำคัญมีความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตและจากแรงกระทำเชิงกล อีกทั้งยังเป็นเทคนิคที่ง่าย ต้นทุนการผลิตต่ำ ใช้เวลาในการผลิตรวดเร็วเสร็จสิ้นภายในขั้นตอนเดียว ไม่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่มีการใช้ตัวทำละลายใดๆ และสารเคมีที่ใช้ต้องถูกทำให้อยู่ในสถานะแก๊สก่อนกระบวนการเคลือบเลยไม่จำเป็นต้องมีระบบกำจัดกากสารเคมี

## 1.2 การตรวจเอกสาร

การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความใส ต้องประกอบด้วยปัจจัย 2 ส่วน คือ พื้นผิวที่มีความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ซึ่งมีขนาดไม่ประมาณ 200-300 nm เพื่อลดการกระเจิงแสงและเพิ่มความใสให้พื้นผิว อีกส่วนคือ โมเลกุลชั้นนอกสุดของพื้นผิวต้องมีพลังงานพื้นผิวต่ำ เช่น โมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮโดรคาร์บอนหรือฟลูออโรคาร์บอน เพื่อให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (Rahmawan, Xu and Yang, 2013) โดยมีการศึกษาวิจัยเป็น

จำนวนมากในเรื่องการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความใส นั้น อาทิเช่น การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใส โดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยคลื่นวิทยุพลาสมา (RF-PECVD) โดยที่ Her *et al.*, (2013) ได้ทำการสังเคราะห์พื้นผิวทำความสะอาดตัวเองและมีความใสบนแผ่น poly(methyl methacrylate) (PMMA) ภายใต้สภาวะสุญญากาศความดัน 20 mTorr ด้วยโมเลกุลของแก๊ส  $CF_4$  เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อกัดเซาะพื้นผิวให้มีความขรุขระในระดับนาโนเมตร แล้วจุ่มในน้ำ DI เพื่อกำจัดชั้นของฟลูออไรด์ออกไปด้วยปฏิกิริยา hydrolysis หลังจากนั้นปรับพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำด้วย hexamethyldisiloxane (HMDSO) โดยใช้เทคนิค RF-PECVD ภายใต้ความดัน 10 mTorr เป็นเวลา 5 วินาที ก็จะได้พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความใส โดยมีค่าการส่งผ่านมากกว่า 95% มุมสัมผัสของน้ำ 159 องศา ส่วน Teshima *et al.*, (2005) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พื้นผิวไม่เปียกน้ำที่มีความใส ซึ่งพื้นผิวให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำและค่าการส่งผ่านแสงมากกว่า 150 องศา และ 90% ตามลำดับ โดยใช้ poly(ethylene terephthalate) (PET) เป็นวัสดุรองรับ ซึ่งประกอบด้วยกระบวนการสังเคราะห์ 2 ขั้นตอนหลัก คือ การสร้างความขรุขระให้เกิดขึ้นบนผิววัสดุด้วยเทคนิค RF-PECVD จากโมเลกุลแก๊สออกซิเจน ภายใต้สภาวะสุญญากาศความดัน 10 Pa เป็นเวลา 10 นาที และปรับสภาพพื้นผิวให้มีความชอบน้ำด้วยโมเลกุล tetramethylsilane (TMS) เป็นเวลา 10 วินาที ภายใต้ความดัน 10 Pa จะเห็นว่าการสังเคราะห์พื้นผิวด้วยวิธีการนี้ ใช้เวลาในกระบวนการสังเคราะห์ที่รวดเร็วและให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำและค่าความใสที่สูง แต่การใช้เทคนิค RF-PECVD เป็นเทคนิคที่ใช้ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ทำให้เครื่องมือราคาแพงและบางขั้นตอนในกระบวนการสังเคราะห์อาจปล่อยแก๊สพิษ  $CF_4$  ซึ่งเป็นอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม

Son *et al.*, (2012) ได้ทำการสังเคราะห์พื้นผิวทำความสะอาดตัวเองที่มีสมบัติลดการกระเจิงของแสงโดยใช้เทคนิคการกัดด้วยพลาสมา (plasma etching) ลงบนแผ่นแก้วเพื่อนำไปประยุกต์ใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ โดยการนำแผ่นแก้วมาผ่านกระบวนการกัดด้วยเทคนิค plasma-reactive ion etching (ICP-RIE) เพื่อสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระ 2 รูปแบบ คือ nanopillar patterns และ nanohole patterns โดยใช้อนุภาคนาโนของ Ni และ Al ทำเป็น etching mask ตามลำดับ หลังจากนั้นทำการปรับพื้นผิวให้มีความชอบน้ำด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยใช้โมเลกุล 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyltriethoxysilane (PFTS) ก็จะได้พื้นผิวที่มีความขรุขระในระดับนาโนและมีความใส โดยมีค่ามุมสัมผัสของน้ำ 167 องศา และ 170 องศา และให้ค่าการส่งผ่านของแสง 94-94.3% สำหรับ nanopillar patterns และ nanohole patterns ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ดีมากสำหรับการเกิดพื้นผิวทำความสะอาดตัวเอง ในการประยุกต์ใช้กับเซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ แต่สำหรับกระบวนการนี้ การใช้เทคนิค ICP-RIE เป็นเทคนิคที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง ซึ่งทำให้เครื่องมือมีราคาแพงไม่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ในสเกลใหญ่ และกระบวนการสังเคราะห์มีหลายขั้นตอนและซับซ้อนอีกด้วย

การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใส มีการใช้เทคนิคการสร้างแม่พิมพ์ขนาดนาโน (nanoimprint lithography) เพื่อสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโน โดย Kim *et al.*, (2007) ได้เริ่มจากการสร้างแม่พิมพ์จากแผ่น anodic aluminum oxide (AAO) ที่มีแท่นเล็กๆขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 nm สูง 100 nm ซึ่งจะผ่านกระบวนการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุล 3-(aminopropyl)- triethoxysilane (APTES) เพื่อให้แม่พิมพ์มีความลื่นลดการยึดเกาะ หลังจากนั้น นำแม่พิมพ์พิมพ์ลงบนพื้นผิว propoxylate triacrylate (PPT) ที่เตรียมไว้ แล้วอบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 30 นาที และปรับสภาพพื้นผิวให้ชอบน้ำด้วย polydimethylsiloxane (PDMS) ก็จะได้พื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโน ที่ให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 150.4 องศา และค่าการส่งผ่านแสง 95%

Xiu *et al.*, (2009) ใช้กระบวนการโซ-เจล ที่เตรียมขึ้นจากโมเลกุลของเหลวที่ระเหยง่าย (eutectic liquid) เพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใส โดยขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้ เริ่มจากการเตรียมสารละลายของเหลวระเหยง่าย ที่มีส่วนผสมของ tetraethoxysilane (TEOS), choline chloride-urea, ethanol, สารละลายกรด HCl และ ethylene oxide propylene oxide triblock copolymer P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) มาผสมเข้าด้วยกันในสัดส่วนที่พอเหมาะ แล้วกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปเคลือบบนแผ่นแก้วโดยใช้เทคนิค spin coating ให้มีความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 100-500 นาโนเมตร แล้วนำไปอบด้วยสารละลาย ammonia เป็นเวลา 2 สัปดาห์ เพื่อสร้างพื้นผิวที่มีรูพรุนและขรุขระ หลังจากนั้นปรับหมู่ฟังก์ชันพื้นผิวด้วยโมเลกุล trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane (PFOS) สุดท้ายนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก็จะได้พื้นผิวที่มีความขรุขระและแข็งแรง ซึ่งให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำประมาณ 170 องศา และค่าการส่งผ่านแสงมากกว่า 90%

จะเห็นว่ากระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวจะสามารถสังเคราะห์สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำที่ดีและมีความใสสูง แต่ขั้นตอนในการสังเคราะห์นั้น ยุ่งยาก มีหลายขั้นตอน ใช้เวลานาน ใช้สารเคมีจำนวนมากและสารเคมีบางประเภทอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

Nakajima *et al.*, (2000) ใช้กระบวนการโซล-เจล ในการเตรียมสารละลายและทำการเคลือบลงบนแผ่นแก้วด้วยวิธีการหมุนเคลือบ (spin coating) โดยใช้ส่วนผสมของโมเลกุล tetraethyl orthosilicate (TEOS), สารละลายกรด HCl และ ethanol กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 19 ชั่วโมง แล้วเติมพอลิเมอร์ออร์ซิลิกและสารละลายซิลิกา กวนจนเข้ากันอีก 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการเคลือบ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 30 นาที ก็จะได้สารเคลือบที่มีความเป็นรูพรุนและขรุขระ แล้วเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำด้วยการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุล heptadecafluorodecyl-trimethoxysilane เป็นอันเสร็จสิ้นกระบวนการ จนได้สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใส ซึ่งพื้นผิวที่ได้มีความขรุขระ 29-325 nm ค่าการส่งผ่านของแสงมากกว่า 90% และค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 150 องศา

Schaeffer *et al.*, (2015) ได้สร้างพื้นผิวที่ป้องกันการเปื้อนที่มีคุณสมบัติโปร่งใส และมีความคงทน ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบเซลล์แสงอาทิตย์ โดยใช้เทคนิคการหมุนเคลือบ

และเคลือบลงบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยการนำอนุภาคซิลิกาที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 25 nm และ 220 nm มาปรับหมู่ฟังก์ชันให้มีสมบัติชอบไม่เข้ากับสารละลายที่ประกอบด้วย hexane, tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl และ trichlorosilane จากนั้นนำมาผสมกับสารละลาย polymer binder ที่ประกอบด้วย isopropyl, 4-chlorobenzotrifluoride (PCBTf) และ polymeric binder แล้วทำการเคลือบและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลที่ได้พื้นผิวมีความขรุขระเฉลี่ย 22.5 nm ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 175 องศา ค่าการส่งผ่านแสง 92% ซึ่งได้มีการทดสอบความคงทนของสารเคลือบโดยใช้วิธีการขัดถูด้วยการหมุนของล้อ (taber abraser test) มวล 175 กรัม และการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความเข้ม 12-17 เท่าของแสงทั่วไป ซึ่งปรากฏว่าค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลงเหลือ 139 องศา สำหรับวิธีการทดสอบแบบแรก ส่วนการทดสอบแบบที่สองสารเคลือบสามารถทนต่อแสง UV ได้นานถึง 200 ชั่วโมง โดยที่สารเคลือบยังคงมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดอยู่ อย่างไรก็ตามในขั้นตอนการสังเคราะห์สารเคลือบนั้นใช้เวลานาน มีความซับซ้อนหลายขั้นตอนและใช้สารตั้งต้นหลายชนิดซึ่งบางชนิดอาจเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

Huang *et al.*, (2014) สังเคราะห์พื้นผิวทำความสะอาดตัวเองแบบใสและคงทนบนแผ่นแก้ว โดยกระบวนการโซล-เจล แล้วทำการเคลือบด้วยการสเปรย์พ่นเคลือบ ซึ่งในขั้นตอนการสังเคราะห์ สารละลายเตรียมขึ้นจาก สารละลายกรด HCl, TEOS, อนุภาคซิลิกาและเอทานอล แล้วทำการเคลือบและอบที่อุณหภูมิ 80°C 20 นาที จากนั้นปรับพื้นผิวด้วยเทคนิคการสเปรย์พ่นเคลือบโดยใช้โมเลกุล N-octyltrichlorosilane และ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane ที่อุณหภูมิ 80°C 20 นาที เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพกันระหว่างการใช้สารฟลูออโรคาร์บอนและไม่ใช้ฟลูออโรคาร์บอน จากผลการทดลองจะเห็นว่า สารเคลือบทั้งสองชนิดมีค่าที่มีมุมสัมผัสและค่าการส่งผ่านแสงใกล้เคียงกัน 166 องศาและ 76-78% ตามลำดับ และหลังจากผ่านการทดสอบความคงทนด้วยหยดน้ำและทรายที่ความสูง 10 cm และ 40 cm ตามลำดับ ผลปรากฏว่าสารเคลือบทั้งสองมีมุมสัมผัสของน้ำลดลงเหลือประมาณ 150 องศา ของทั้งสองการทดสอบ หลังจากผ่านการทดสอบ 5 รอบ

การสังเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการแยกเฟส (phase separation) เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่สามารถสร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดได้ โดย Wang *et al.*, (2014) ได้สังเคราะห์พื้นผิวที่มีคุณสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด มีความโปร่งใสสูงและมีความคงทน ด้วยวิธีการ solidification-induced phase separation โดยใช้โมเลกุล polysiloxane (PSO) เป็นสารตั้งต้นและ methyl-terminated polydimethylsiloxanes (PDMS) เป็นตัวเชื่อม ซึ่งเมื่อนำมาผสมเข้าด้วยกันและทำการเคลือบลงบนแผ่นแก้ว แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สารละลายจะเกิดการแข็งตัวและแยกเฟสของแข็งกับของเหลว ซึ่งมีตัวแปรการแยกเฟสขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ PDMS จากนั้นทำการกำจัดของเหลวโดยการอบที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้พื้นผิวที่มีขนาดความขรุขระประมาณ 50.9 nm มุมสัมผัสของน้ำ 155 องศา และค่าการส่งผ่านแสง 85% จาก การทดสอบความคงทนจากการดึงด้วยเทปกาว ไม่สามารถทำให้สารเคลือบหลุดลอกออกไปได้ และยังสามารถทดสอบด้วยหยดน้ำขนาด 50  $\mu$ L จำนวน 1,500 หยดได้



Deng *et al.*, (2012) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำที่มีความใสและคงทนจากการสร้างความขรุขระให้สารเคลือบด้วยเขม่าควันของเทียนไข ซึ่งจะเกิดเป็นคราบสีดำจากการจับตัวกันเป็นโครงข่ายของคาร์บอนบนซับสเตรท จากนั้นทำการระเหยสารละลายผสมระหว่าง tetraethoxysilane (TES) และ ammonia เพื่อเคลือบทับลงบนสารเคลือบและนำไปอบต่อที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดคราบเขม่าควันของคาร์บอนออกไป ทำให้สารเคลือบมีความใส แล้วปรับสภาพพื้นผิวให้มีความชอบน้ำด้วยการระเหยโมเลกุลจำพวก semi-fluorinated silane ซึ่งมีพลังงานพื้นผิวดำ จนได้สารเคลือบที่ให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 165 องศา ค่าการส่งผ่านของแสง 80% และสามารถทนต่อการขัดถูของเม็ดทรายขนาดเล็กที่ตกลงมากระทบสารเคลือบที่ความสูง 25 cm (ความเร็ว 2 m/s) เป็นเวลา 5 นาที ต่อมา Liu *et al.*, (2015) ได้ใช้วิธีการคล้ายๆกัน ในการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำที่มีความขรุขระขึ้นบนสารเคลือบ แต่ต่างกันตรงที่ผู้วิจัยได้เตรียมสารละลาย PDMS จากการผสมของกัน dihydroxypolydimethylsiloxane, TEOS, Dibutyltin dilaurate และ n-hexane และทำการเคลือบลงบนแผ่นแก้วสไลด์ด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ (dip coat) จากนั้นเคลือบต่อด้วยเขม่าควันจากเทียนไขให้เป็นสีดำทั่วทั้งแผ่น แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 460 °C เพื่อกำจัดคราบเขม่าควันให้หายไป จนได้พื้นผิวที่ใสและมีค่าการส่งผ่านแสงถึง 89.5% มุมสัมผัสของน้ำ 163 องศา และสามารถทนต่อแรงกระทำจากหยดน้ำขนาด 12  $\mu\text{L}$  ที่ความสูง 10 cm (ความเร็ว 1.4 m/s) แต่จะเห็นว่าการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ใช้สารตั้งต้นหลายชนิดและมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนหลายขั้นตอน ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่นานและสารเคลือบที่ได้ยังขาดความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตอีกด้วย

การสังเคราะห์สารเคลือบโดยใช้เทคนิคการจัดเรียงตัวเองทีละชั้น (layer-by-layer-assembled) เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนและมีความใสได้ โดย Javier Bravo *et al.*, (2007) ได้ใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ (dip coating) เพื่อสังเคราะห์สารเคลือบทีละชั้นให้ยึดเกาะกันด้วยแรงทางไฟฟ้าบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยในชั้นแรกใช้ poly(allylamine hydrochloride) (PAH) และ poly(sodium 4-styrenesulfonate) (SPS) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ช่วยในการยึดเกาะกับซับสเตรท มีทั้งประจุบวกและลบตามลำดับ ชั้นถัดมาเพื่อเพิ่มความขรุขระให้กับสารเคลือบ โดยใช้ PAH ผสมกับอนุภาคซิลิกา (ขนาด 20 nm และ 50 nm) มีประจุลบ ซึ่งช่วยในการยึดเกาะกับชั้นฟิล์มก่อนหน้า จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์และเพิ่มความคงทนให้กับชั้นฟิล์ม และระเหยสาร trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) silane ในสภาวะสุญญากาศ เพื่อปรับมุมฟังก์ชันของสารเคลือบให้มีความชอบน้ำ ทำให้ได้พื้นผิวที่มีมุมสัมผัสของน้ำ 160 องศา และค่าการส่งผ่านของแสงมากกว่า 90%

ต่อมา Zhang *et al.*, (2008) ได้ใช้วิธีการเดียวกันในการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนและมีสมบัติลดการกระเจิงแสงในย่านใกล้อินฟราเรด (near infrared) เริ่มแรกผู้วิจัยปรับผิวซับสเตรทให้มีประจุลบด้วยการจุ่มในสารละลายผสมระหว่างกรดซัลฟิวริกและไฮโดรเจนเปอร์

ออกไซด์ จากนั้นจุ่มเคลือบด้วยสารละลาย poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) ที่ผสมกับอนุภาคซิลิกาจำนวน 8 รอบ รอบละ 20 นาที แล้วจุ่มเคลือบด้วยสารละลาย PDDA/sodium silicate จำนวน 5 รอบ รอบละ 20 นาที สุดท้ายปรับพื้นผิวให้ชอบน้ำด้วย 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (POTS) แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ได้พื้นผิวที่ได้มีค่ามุมสัมผัสของน้ำ 154° และค่าการส่งผ่านของแสง 98%

Chinn *et al.*, (2010) สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดบนแผงวงจรอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้เครื่อง RPX-540 Vapor Deposition System ซึ่งเป็นระบบเคลือบในสุญญากาศความดัน 0.5-10 Torr และสามารถปรับระดับอุณหภูมิภายในห้องเคลือบได้ โดยจะใช้เทคนิคเคลือบผิวแบบ vapor particle deposition (VPD) ซึ่งเกิดจากการผสมระหว่างเทคนิค atom layer deposition (ALD) และ chemical vapor deposition (CVD) เริ่มจากการสร้างพื้นผิวขรุขระด้วยการระเหยโมเลกุล trimethylaluminium ลงบนแผงวงจร แล้วปรับสภาพพื้นผิวให้ชอบน้ำด้วยโมเลกุลพลังงานพื้นผิวต่ำด้วย perfluorinated silane ทำให้ได้พื้นผิวที่มีความขรุขระเฉลี่ย 164 nm มีค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 160 องศา และผ่านการทดสอบความคงทนด้วยการจุ่มในน้ำและวัดสัญญาณทางไฟฟ้า ซึ่งปรากฏว่าก่อนและหลังเคลือบสัญญาณไฟฟ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลง

Wang *et al.*, (2010) สังเคราะห์พื้นผิวโดยใช้อนุภาคนาโน ZnO ที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันแล้ว โดยขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมอนุภาค ZnO, aminopropyltriethoxysilane (APS) และเอทิลแอลกอฮอล์ ผสมเข้าด้วยกันเพื่อทำให้อนุภาค ZnO มีพลังงานพื้นผิวต่ำ แล้วนำไปเคลือบลงบนฐานรองรับที่ผ่านการเคลือบด้วยโมเลกุล poly(dimethylsiloxane) (PDMS) เพื่อช่วยในการยึดเกาะของอนุภาค ZnO กับซับสเตรตได้ดีขึ้น หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนเพื่อทำให้สารเคลือบแข็งตัว จนได้พื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดด้วยมุมสัมผัสของน้ำ 155.4 องศา

Liu, Xu, Chen, *et al.*, (2015) ใช้เขม่าควันของเทียนไขในการสร้างแม่แบบที่มีความขรุขระบนพื้นผิวของแผ่นแก้วสไลด์ เพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดที่มีสมบัติลดการสะท้อนแสง โดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมี (CVD) ของโมเลกุล dihydroxypolydimethylsiloxane และ triacetoxymethylsilane ซึ่งมีโมเลกุล dibutyltin dilaurate (DBTDL) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการสร้างพันธะกันบนโครงสร้างขรุขระของเขม่าควัน จากนั้นกำจัดคราบเขม่าควันด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C ก็จะได้โครงสร้างขรุขระที่แข็งแรงและมีความใส โดยมียุทธศาสตร์ของน้ำ 157 องศา ค่าการส่งผ่านแสง 90% และสามารถทนต่อแรงกระทำของหยดน้ำขนาด 12  $\mu\text{L}$  ที่ความสูง 7 cm (ความเร็ว 4 cm/m) จำนวน 620 หยด ซึ่งยังไม่เพียงพอต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

Zhang *et al.*, (2015) สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดบนแผ่นอลูมิเนียมอัลลอยเพื่อป้องกันการผุกร่อน โดยก่อนการเคลือบผิว แผ่นอลูมิเนียมได้ผ่านการขัดด้วยกระดาษทรายและใช้อะซิโตนในการทำความสะอาด จากนั้นใช้ cerium (III) nitrate hexahydrate ผสมกับ hexamethylenetetramine ในน้ำ DI หรือแอลกอฮอล์ แล้วทำการเคลือบผิวด้วยเทคนิคการจุ่ม

เคลือบ แล้วนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเคลือบแห้งจนได้พื้นผิวขรุขระของ cerium oxide และปรับพื้นผิวให้ชอบน้ำด้วยโมเลกุล 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane ด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมี จนได้พื้นผิวที่ให้มุมสัมผัสของน้ำ 155.7 องศา

Han and Moon, (2015) ใช้เทคนิคการเคลือบพื้นผิวด้วยพลาสมาภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยใช้แก๊สผสมของ octafluorocyclobutane, Helium และ Methane ในอัตราส่วนที่พอเหมาะ ซึ่งใช้กำลังในการเกิดพลาสมา 270 W และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 50 วินาที เพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดภายในชั้นตอนเดียว จนได้สารเคลือบที่มีความหนาประมาณ 300 nm ซึ่งให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 176 องศา และค่าการส่งผ่านแสงมากกว่า 95%

Aytug and Tolga, (2015) สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดที่มีความใสและคงทน จากชั้นฟิล์มของ sodium borosilicate glass ซึ่งเตรียมขึ้นจากโมเลกุล SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ Na<sub>2</sub>O โดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยไอเชิงฟิสิกส์ (physical vapor deposition) จากนั้นนำไปอบพร้อมกับสารละลายผสม ammonium fluoride, hydrofluoric acid และน้ำ DI ที่อุณหภูมิ 600-700 °C เป็นเวลา 20 นาที ทำให้ชั้นฟิล์มเกิดการแยกเฟส จนเป็นพื้นผิวที่มีความขรุขระ และปรับสภาพพื้นผิวด้วยโมเลกุล 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltrichlorosilane พื้นผิวที่ได้มีมุมสัมผัสของน้ำ 172 องศา ค่าการส่งผ่านของแสง 94% และมีความคงทนต่อการขัดถูของผงอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ความเร็ว 40 km/hr เป็นเวลา 15 นาที และสามารถทนความร้อนสูงถึง 500 °C

Wu *et al.*, (2003) ใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (MW-PECVD) ในการสังเคราะห์พื้นผิวบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยใช้แก๊สผสมระหว่าง trimethylmethoxysilane และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วทำให้เกิดการแตกตัวเป็นพลาสมาด้วยคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz กำลัง 300 W ภายใต้สภาวะสุญญากาศความดัน 80 Pa จนสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระบนซึบสเตรท จากนั้นระเหยโมเลกุล heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydro-decyl-1-trimethoxysilane ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนได้สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดด้วยมุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 150 องศา และค่าการส่งผ่านแสง 90%

Wu *et al.*, (2007) สังเคราะห์พื้นผิวที่มีลวดลายสลับกันของสมบัติชอบน้ำและไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวด ด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (MW-PECVD) ซึ่งในขั้นตอนการสังเคราะห์ได้ใช้โมเลกุล trimethylmethoxysilane (TMMOS) เพื่อสร้างชั้นฟิล์มที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนยวดที่ให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 150 องศา ความหนา 300 nm โดยใช้เทคนิค MW-PECVD ภายใต้ความดันบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน จากนั้นฉายแสงอัลตราไวโอเลตความยาวคลื่น 172 nm ภายใต้สภาวะสุญญากาศความดัน 10 Pa เป็นเวลา 20 นาที ลงบนชั้นฟิล์มที่

เตรียมไว้ ซึ่งถูกกำบังด้วยหน้าฉากที่มีช่องว่างขนาดไมโครเมตร เพื่อสร้างลวดลายที่มีสมบัติชอบน้ำ อย่างยิ่งยวดให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำน้อยกว่า 10 องศา โดยพื้นผิวที่สังเคราะห์ขึ้นจะนำไปประยุกต์ใช้ในการเพาะเลี้ยงเซลล์และการชุบโลหะ

Yang *et al.*, (2009) สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดภายในขั้นตอนเดียว โดยใช้เทคนิคพลาสมาของคลื่นวิทยุ (pulsed RF plasma) กำลัง 50 W ของโมเลกุลแก๊ส hexafluor-obenzene ซึ่งส่งช่วงคลื่นความถี่ 100 Hz ทำให้เกิดปฏิกิริยาพลาสมาภายใต้ความดัน 500 mTorr เป็นเวลา 5 นาที เคลือบบนพื้นผิวซับสเตรตทำให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 160 องศา อย่างไรก็ตาม หากใช้ช่วงคลื่นในการทำให้เกิดปฏิกิริยาพลาสมานาน จะส่งผลให้สารเคลือบมีพื้นผิวเรียบ ค่ามุมสัมผัสของน้ำที่ได้มีค่าน้อย

Irzh, Ghindes and Gedanken, (2011) ใช้เทคนิคสังเคราะห์พื้นผิวที่รวดเร็วและเสร็จสิ้นภายในขั้นตอนเดียว เพื่อให้เกิดสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใส โดยใช้กระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (MW-PECVD) ความถี่ 2.45 GHz ภายใต้ความดันแก๊ส อาร์กอน 0.01 mTorr ซึ่งในขั้นตอนการเคลือบใช้เวลาทั้งสิ้น 30 วินาที โดยใช้โมเลกุล decane, tetraethyl orthosilicate (TEOS), perfluorodecaline ( $C_{10}F_{18}$ ) และ perfluorononane ( $C_9F_{20}$ ) เป็นสารตั้งต้นซึ่งจะอยู่ในสถานะของของเหลว แล้วทำให้เกิดการระเหยภายในห้องเคลือบภายใต้ความดันต่ำ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพลาสมาแล้วเคลือบลงบนแผ่นแก้วสไลด์ ซึ่งสารเคลือบแต่ละชนิดให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 166 องศา, 170 องศา, 126 องศา และ 159 องศา ตามลำดับ ส่วนค่าการส่งผ่านแสงจะอยู่ในช่วง 60-80% สำหรับโมเลกุล decane และ  $C_{10}F_{18}$  และ 80-90% สำหรับโมเลกุล TEOS และ  $C_9F_{20}$  อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ให้สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและใช้เวลาที่รวดเร็ว แต่สารเคลือบยังขาดความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตและจากแรงกระทำเชิงกล และที่สำคัญยังใช้สารตั้งต้นบางส่วนที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมทำให้ไม่เหมาะในการนำไปประยุกต์ใช้งานจริง

ในอุตสาหกรรมเชิงพาณิชย์ สมบัติความแข็งแรงหรือความคงทนของพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดมีความจำเป็นอย่างมาก ซึ่งวิธีการทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวจึงมีความจำเพาะต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านนั้นๆ ด้วย โดยวิธีการทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ได้แก่ ความคงทนต่อการหลุดลอก (adhesive durability) ความคงทนต่อแรงกระทำ (dynamic impact durability) หรือความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV durability)

การทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวจากหลุดลอกด้วยเทปกาว (tape peeling test) เป็นวิธีการที่นิยมมาก ในการนำมาใช้ทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด เนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่าย ทำได้อย่างรวดเร็วและมีความน่าเชื่อถือ



**รูปที่ 1.3** แสดงเครื่องทดสอบความคงทนโดยใช้เทคนิคการหลุดลอกของเทปกาว (tape peeling test)

ที่มา: <http://www.mark-10.com/instruments/grips/g1045.html>

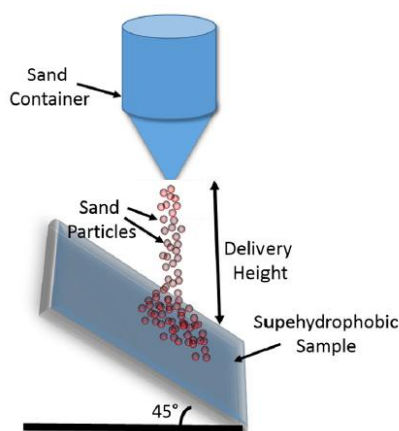
การหลุดลอกด้วยเทปกาวเป็นการทดสอบความแข็งแรงของการยึดติดของพื้นผิวเคลือบไม่ชอบน้ำกับซับสเตรท การทดสอบจะใช้เทปกาวโดยการนำไปแปะบนซับสเตรทแล้วออกแรงกดเพื่อไล่อากาศออก จากนั้นก็ลอกเทปกาวออกจากซับสเตรทแล้วนำไปตรวจสอบลักษณะทางสัญญาณในระดับไมโครเมตรหรือตรวจสอบสมบัติความไม่ชอบน้ำอย่างยิววด Steele, Bayer and Loth, (2012) ใช้วิธีการหลุดลอกของเทปกาวในการทดสอบความแข็งแรงของการยึดเกาะของสารเคลือบไม่ชอบน้ำอย่างยิววดที่ประกอบด้วย สารประกอบนาโน polyurethane/organoclay โดยใช้การทดสอบที่แตกต่างกัน 6 แบบ ซึ่งให้แรงกดตั้งแต่ 440-3850 N/m และลอกเทปกาวออกด้วยอัตราเร็ว 2 mm/s พบว่าการเพิ่มขึ้นของแรงกดจะทำให้สมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิววดลดลงอย่างรวดเร็ว หลังจากการลอกเทปกาว 12 ครั้ง พบว่าสารเคลือบส่วนใหญ่สูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิววดไป อย่างไรก็ตาม มีอยู่หนึ่งสารเคลือบที่ยังคงคุณสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิววดอยู่ ที่แรงกด 820 N/m และที่แรงกดสูงสุด (3850 N/m) สารเคลือบนี้ยังให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 140 องศา (จากเดิมก่อนการทดสอบมีค่ามุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 160 องศา)

Cholewinski *et al.*, (2014) ได้สังเคราะห์สารเคลือบสองชั้นที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิววดที่มีความคงทนจากอนุภาคซิลิกาที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุล PDMS โดยใช้เทคนิคการจุ่มเคลือบ บนชั้นฟิล์มอีพ็อกซี ที่ผ่านการเคลือบด้วยเทคนิคการหมุนเคลือบ พบว่าค่ามุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบยังมีความเสถียรอยู่หลังจากการหลุดลอกด้วยเทปกาวสี่ครั้งแม้ว่าจะไม่มีการรายงานค่ามุมสัมผัสของน้ำ

Barthwal, Kim and Lim, (2013) ได้พัฒนาพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิววดบนพื้นผิวอะลูมิเนียมด้วยวิธีการ 3 ขั้นตอนในการกัดจากสารละลายกรด และทดสอบความคงทนของพื้นผิวด้วยการหลุดลอกของเทปกาว 10 ครั้ง พบว่าค่ามุมสัมผัสของน้ำและน้ำมันยังคงมีค่าสูงกว่า 150 องศาหลังจากผ่านทดสอบครบ 8 รอบ และค่ามุมสัมผัสมีค่าลดลงในการทดสอบ 2 รอบสุดท้าย ซึ่งไม่มีการรายงานค่ามุมสัมผัส

Geng and He, (2014) ใช้การทดสอบความคงทนของชั้นฟิล์มด้วยการหลุดลอกของเทปกาว ในการเปรียบเทียบแรงยึดเกาะของฐานรองรับกับฟิล์มบางซิลิกาที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ อย่างยิ่งยวดหลังจากผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีด้วยโมเลกุล tetraethyl orthosilicate สำหรับการทดสอบความคงทนของพื้นผิว ค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่าลดลง (จากเดิมมีค่ามุมสัมผัส 171 องศา) เหลือ 167 องศา, 161 องศา และ 157 องศา หลังการผ่านการหลุดลอกด้วยเทปกาว 10 รอบ, 20 รอบ และ 30 รอบ ตามลำดับ

การประยุกต์ใช้สารเคลือบในสภาพแวดล้อมทางธรรมชาติ พื้นผิวของสารเคลือบ ต้องถูกสัมผัสกับฝุ่น ผงหรือมูลสัตว์ ดังนั้นการทดสอบด้วยเทคนิคการกัดเซาะด้วยอนุภาคของแข็ง (solid particle impact) หรือการกัดเซาะด้วยลำกระแสน้ำ/หยดน้ำ (water jet/droplet impact) บนพื้นผิวจึงมีความจำเป็นในการบอกว่าสารเคลือบนั้นมีความคงทน ซึ่งในการทดสอบด้วยวิธีการนี้ พื้นผิวจะถูกวางให้เอียงทำมุม 45 องศา กับแนวระดับ ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่าง ยิ่งยวดจากการกัดเซาะด้วยของแข็งหรือของเหลวมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 1.4 แสดงชุดการทดสอบความคงทนของพื้นผิวจากการกัดเซาะด้วยเม็ดทราย (sand impact test) Milionis, Loth and Bayer, (2016)

ผลการกัดเซาะด้วยอนุภาคของแข็งเป็นการทดสอบทั่วไปเพื่อสร้างรอยขีดข่วนให้กับสารเคลือบ ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้ในการประเมินประสิทธิภาพความคงทนของพื้นผิว ในการทดสอบจะปล่อยเม็ดทรายขนาดไมโครเมตรที่ความสูง 30-50 cm ให้ตกกระทบลงบนพื้นผิวสารเคลือบที่วางทำมุม 45 องศา กับแนวตั้ง แสดงดังรูปที่ 1.5 ซึ่งความสูงในการปล่อยเม็ดทรายจะส่งผลให้พื้นผิวเกิดความเสียหายเพิ่มขึ้น

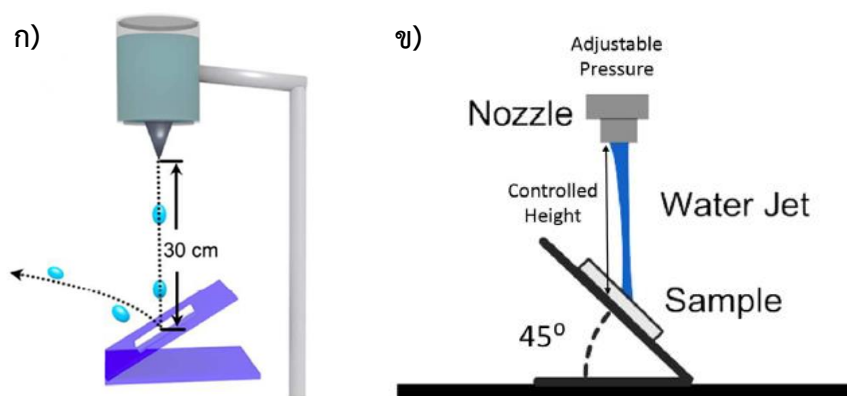
Deng *et al.*, (2011) เตรียมพื้นผิวบนแผ่นแก้วสไลด์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่าง ยิ่งยวดและมีความใส ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นจากอนุภาคซิลิกาที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุลพลังงานพื้นผิวต่ำ ทำให้พื้นผิวที่ได้มีค่ามุมสัมผัสของน้ำ 160 องศา และการทดสอบความคงทนโดยการปล่อยเม็ดทรายขนาด 100-300  $\mu\text{m}$  ลงบนสารเคลือบที่ความสูงไม่เกิน 30 cm พบว่าสมบัติไม่

ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดยังคงสภาพสมบูรณ์ แต่ที่ความสูงมากกว่า 30 cm พบว่าพื้นผิวสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป

Tang *et al.*, (2014) ใช้วิธีการทาเคลือบ (brush-coating) ในการสังเคราะห์พื้นผิวสารประกอบนาโนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดโดยการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน calcium carbonate กับ acrylate copolymer หรือ epoxy resin (ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 152.5 องศา) ในการทดสอบความคงทนจะใช้เม็ดทรายขนาด 200  $\mu\text{m}$  ปล่อยที่ความสูง 15 cm เป็นเวลา 5 นาที ค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลงเหลือ 150 องศา และ 146 องศา สำหรับการใช้อcrylate copolymer และ epoxy เป็นส่วนผสม ตามลำดับ

Zhang *et al.*, (2014) ใช้ polyethylene ที่มีความหนาแน่นสูงในการทำเป็นฐานรองรับชั้นฟิล์มที่ได้จากสารประกอบระหว่าง polypropylene และ polyethylene ด้วยกระบวนการ laminating exfoliation โดยการผสมที่อัตราส่วนต่างกันของสองพอลิเมอร์และผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140-200  $^{\circ}\text{C}$  จากนั้นลอกฟิล์มชั้นบนสุดออก เพื่อสร้างความขรุขระบนฐานรองรับ ทำให้ได้พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด การทดสอบความคงทนโดยใช้เม็ดทรายขนาด 100-300  $\mu\text{m}$  ปล่อยที่ความสูง 40 cm (อัตราเร็ว 2.8 m/s) เป็นเวลา 30 วินาที พบว่าค่ามุมสัมผัสของน้ำไม่มีการเปลี่ยนแปลงทำให้ฟิล์มยังคงมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดอยู่

การทดสอบผลกระทบเชิงกลที่ใช้ในการประเมินประสิทธิภาพของพื้นผิวไม่ชอบน้ำ โดยใช้ การทดสอบการกัดเซาะจากน้ำ (water impact test) ซึ่งน้ำจะอยู่ในรูปของหยดน้ำหรือกระแสน้ำโดยการทดสอบดังกล่าวเป็นการเลียนแบบฝนตกเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ภายนอก ในพายุฝนฟ้าคะนอง หยดน้ำฝนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4-5 mm มีความเร็วประมาณ 7-9 m/s และมีความถี่ในการกระทบพื้นผิว 407 หยด/ $\text{m}^2\cdot\text{h}$  (Tongpumnuak, Cherdchanpipat and Yoosamran, 2008) ดังนั้นการทดสอบด้วยการกัดเซาะจากน้ำจึงมีความจำเป็น เพื่อประเมินประสิทธิภาพความคงทนของสารเคลือบสำหรับการนำไปใช้



รูปที่ 1.5 แสดง ก. ชุดการทดสอบความคงทนแบบการกัดเซาะของหยดน้ำ (water drop test)

ข. ชุดการทดสอบความคงทนแบบการกัดเซาะของลำกระแสน้ำ (water jet test)

Wang *et al.*, (2017); Milionis, Loth and Bayer, (2016)

Huang and Lin, (2014) พัฒนาพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความใส โดยใช้กระบวนการโซล-เจล ที่อุณหภูมิ 80°C ของสารละลายอนุภาคซิลิกาและกรดซิลิซิก เพื่อสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระและปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุล 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichloro silane ทำให้พื้นผิวมีความสัมผัสของน้ำ 160 องศา จากนั้นทำการทดสอบความคงทนด้วยการกัดเซาะของหยดน้ำจำนวน 4,500 หยด (22 ml) หยดลงบนพื้นผิวจากระดับความสูง 50 cm ความเร็ว 1 m/s พบว่าสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดของสารเคลือบยังคงสภาพสมบูรณ์ภายหลังการทดสอบ

Zhang, Ge and Yang, (2014) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวจากการกัดเซาะของลำกระแสน้ำ (water jet test) โดยที่สารเคลือบเตรียมขึ้นจาก แผ่นอะลูมิเนียมที่ผ่านการเคลือบโดยใช้กรดไฮโดรคลอริกกัดพื้นผิวเพื่อให้เกิดความขรุขระ แล้วทำการพ่นเคลือบด้วยสารละลายผสมอนุภาคซิลิกาไม่ชอบน้ำขนาด 40 nm กับแอลกอฮอล์ เพื่อทำให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดด้วยมุมสัมผัสของน้ำ 155 องศา ซึ่งทดสอบโดยการปล่อยกระแสน้ำที่ความดัน 25 kPa จากความสูง 5 cm ให้ตกกระทบบนสารเคลือบที่วางทำมุม 45 องศาที่แนวระดับเป็นเวลา 10 นาที พบว่าพื้นผิวสารเคลือบยังคงสภาพสมบูรณ์เมื่อผ่านการทดสอบ 5 รอบ ซึ่งพื้นผิวยังคงให้มุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 150 องศา

Davis *et al.*, (2014) ใช้การทดสอบแบบสเปรย์ของหยดน้ำขนาดไมโครเมตรกับสารเคลือบที่ได้จากสารประกอบนาโน Polyurethane/fluoroacrylic/organoclay ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดด้วยมุมสัมผัสของน้ำ 154 องศา โดยการทดสอบจะใช้ละอองของหยดน้ำขนาด 1 mm และมีความเร็ว 5 m/s ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับขนาดและความเร็วของฝนที่ตกกระทบบนพื้นผิว พบว่าหลังจากการทำสอบเป็นเวลา 5 ชั่วโมง โครงสร้างของพื้นผิวมีการเสียหายและเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป ซึ่งการว่างสารเคลือบทำมุม 40 องศาที่แนวระดับและการว่างสารเคลือบในแนวระนาบในการทดสอบจะให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 148 องศาและ 144 องศาตามลำดับ

ในการประยุกต์ใช้สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดกับอุปกรณ์เชิงแสง อาทิเช่น เซนเซอร์วัดแสง เซลล์พลังงานแสงอาทิตย์ กระจกหรือหน้าต่างอาคารสูง ต้องได้รับแสงจากดวงอาทิตย์ตลอดเวลา โดยความยาวคลื่นแสงจากดวงอาทิตย์ที่มีพลังงานมากที่สุดคือ แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation) (ความยาวคลื่น 280-400 nm) ซึ่งมีผลทำให้สารเคลือบหรือโมเลกุลบนสารเคลือบเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลให้สารเคลือบเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป (Irzh, Ghindes and Gedanken, 2011) ดังนั้นสารเคลือบจึงจำเป็นต้องมีความคงทนต่อแสงจากดวงอาทิตย์ด้วย

Xiu, Hess and Wong, (2008) ทดสอบความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตของสารเคลือบไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ที่เตรียมขึ้นจากสารอินทรีย์ โดยใช้กระบวนการโซล-เจล ของสารละลายผสมอนุภาคซิลิกา tetramethoxysilane และ isobutyltrimethoxysilane ในการทดสอบใช้หลอดไฟฟลูออเรสเซนต์ (ASTM D 4329) ที่ให้แสง UVA ความยาวคลื่น 340 nm ฉายลงบนสารเคลือบเป็นเวลา 5,500 ชั่วโมง พบว่าสารเคลือบสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป ส่วน



สารเคลือบที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุลฟลูออโรคาร์บอน (perfluorooctylsilane) ยังคงรักษาสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดด้วยมุมสัมผัสมากกว่า 160 องศา ซึ่งจะเห็นว่าสารเคลือบที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุลฟลูออโรคาร์บอนมีความคงทนต่อแสง UV มากกว่าสารเคลือบที่ไม่ได้ปรับหมู่ฟังก์ชัน เนื่องจากพันธะ SiO-CF<sub>3</sub> มีความแข็งแรงมากกว่า SiO-CH<sub>3</sub> ทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยา photodegradation หรือออกซิเดชัน

Xue *et al.*, (2011) ใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่น 370 nm (UV lamp, Osram Ultra Vitalux 300W) ในการทดสอบความคงทนของเส้นใย poly(ethylene terephthalate) ที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาค ZnO และ SiO<sub>2</sub> แล้วทำการปรับหมู่ฟังก์ชันไม่ชอบน้ำด้วยโมเลกุล polyvinylpyrrolidone (PVP) ซึ่งในการทดสอบใช้เวลาทั้งหมด 55 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอนุภาคที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันด้วยโมเลกุลพลังงานพื้นผิวต่ำ พบว่าอนุภาคที่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันยังคงแสดงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดด้วยมุมสัมผัสมากกว่า 155 องศา ส่วนอนุภาคที่ไม่ผ่านการปรับหมู่ฟังก์ชันจะสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไปด้วยมุมสัมผัสต่ำกว่า 90 องศา

Wang *et al.*, (2015) สังเคราะห์สารเคลือบที่เตรียมขึ้นจากการสร้างความขรุขระบนแผ่นโลหะด้วยสารละลายผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดไฮโดรคลอริกหรือกรดไนตริก แล้วเคลือบด้วยโมเลกุล 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane เพื่อทำให้พื้นผิวของแผ่นโลหะมีสมบัติไม่ชอบน้ำด้วยมุมสัมผัสของน้ำ 160 องศา จากนั้นนำมาทดสอบความคงทนหลายหลายรูปแบบ อาทิเช่น ความคงทนจากการหลุดลอกด้วยเทปกาว ความคงทนจากการกัดเซาะของหยดน้ำหรือความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต เพื่อยืนยันว่าสารเคลือบมีความคงทนสูงสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ ซึ่งการทดสอบความคงทนจากการหลุดลอกด้วยเทปกาว โดยใช้แรงกด 31.2 kPa เพื่อติดเทปกาวลงบนสารเคลือบแล้วดึงออก ปรากฏว่าสารเคลือบสามารถทนต่อการทดสอบถึง 70 ครั้งและยังคงให้ค่ามุมสัมผัสมากกว่า 150 องศา การทดสอบความคงทนจากการกัดเซาะของหยดน้ำ จะใช้น้ำปริมาตร 100 mL หยดจากที่สูง 30 cm ทำให้มีความเร็ว 2.5 m/s และตกกระทบลงบนสารเคลือบที่วางทำมุม 45 องศา ปรากฏว่าเมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง (10,800 หยด) สารเคลือบยังคงมีมุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 153 องศา ส่วนการทดสอบความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 50 ชั่วโมง โดยใช้หลอดไฟที่ให้ความยาวคลื่น 350 nm (500 W ultraviolet high pressure mercury lamp) ปรากฏว่าสารเคลือบยังคงมีมุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 151 องศา ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะทำให้สารเคลือบมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความคงทนสูง แต่จะเห็นว่าจำเป็นต้องสังเคราะห์สารเคลือบบนพื้นผิวโลหะ ทำให้สารเคลือบที่ได้ไม่มีความเสถียรไม่เหมาะที่จะใช้กับการประยุกต์ที่กับอุปกรณ์ที่ต้องการความใสนั่นเอง

### 1.3 วัตถุประสงค์

1.3.1 เพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาและใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) เป็นสารตั้งต้น

1.3.2 เพื่อศึกษาปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์พื้นผิว เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของสารตั้งต้นและเวลาในการเคลือบที่ส่งผลต่อโครงสร้างในระดับนาโนของพื้นผิว สภาพความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ค่าการส่งผ่านแสง และความคงทนของสารเคลือบ

### 1.4 ขอบเขตของการศึกษา

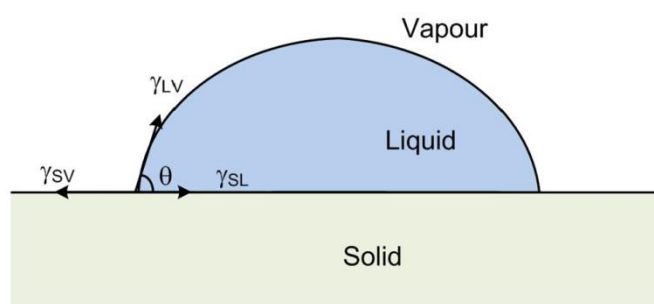
สังเคราะห์พื้นผิวที่มีความเป็นรูพรุนและมีความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรจากโมเลกุลพลังงานพื้นผิวต่ำ ด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาและใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) เป็นสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว เพื่อให้ได้พื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทน และทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของสารเคลือบที่ส่งผลต่อ ขนาดมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำ ค่าการส่งผ่านและการสะท้อนของแสง โครงสร้างในระดับจุลภาค ความหนาและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของสารเคลือบ รวมถึงการศึกษาความคงทนและอายุการใช้งานของพื้นผิวสารเคลือบในห้องปฏิบัติการด้วยเทคนิคการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและการกัดเซาะของลำกระแสน้ำ

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

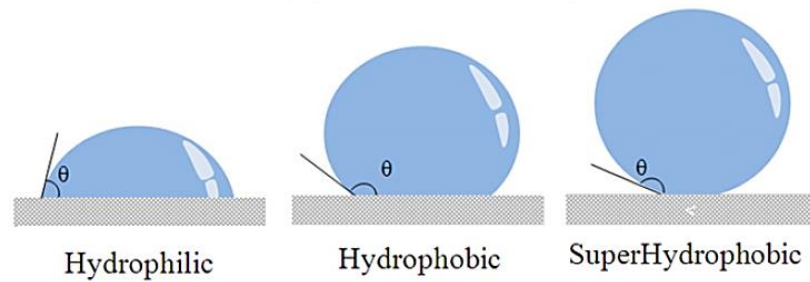
#### 2.1 ทฤษฎีพื้นฐานของสถานะการเปียก (Wetting theory)

สถานะการเปียก คือ ลักษณะความสามารถของของเหลวในการยึดเกาะหรือสัมผัสอยู่บนผิวหน้าของของแข็งซึ่งตรงรอยต่อประกอบด้วยสสาร 3 เฟส คือ เฟสของแข็ง ของเหลวและแก๊ส การวัดระดับสถานะการเปียกขึ้นอยู่กับความสมดุลของแรงระดับโมเลกุล 2 แรง คือ แรงยึดติด (adhesive force) และแรงเชื่อมแน่น (cohesive force) แรงยึดติดเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกัน เช่น แรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของน้ำกับพื้นผิวของแผ่นแก้ว ซึ่งทำให้หยดน้ำกระจายตัวทั่วพื้นผิวของแผ่นแก้วได้ ส่วนแรงเชื่อมแน่นเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลชนิดเดียวกัน เช่น แรงเชื่อมแน่นระหว่างโมเลกุลของน้ำด้วยกันเอง ซึ่งทำให้โมเลกุลของน้ำเกาะกลุ่มกันเป็นหยดทรงกลม (Shafrin and Zisman, 1960)



รูปที่ 2.1 แสดงหยดของเหลวบนพื้นผิว (Makkonen, 2016)

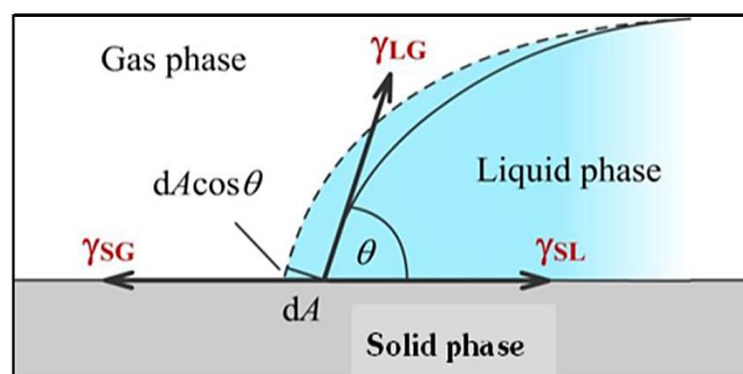
จากรูปที่ 2.1 มุมสัมผัส (contact angle,  $\theta$ ) เป็นมุมระหว่างระนาบของของเหลว-แก๊ส และระนาบของของแข็ง-ของเหลว ซึ่งเป็นผลจากความสมดุลระหว่างแรงยึดติดและแรงเชื่อมแน่น โดยมุมสัมผัสจะแปรผกผันตามความสามารถในการกระจายตัวของของเหลวบนพื้นผิว มุมสัมผัสน้อยกว่า 90 องศา หมายถึง สถานะการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับดีมากและมีการกระจายตัวของของเหลวออกเป็นบริเวณกว้าง ถ้ามุมสัมผัสมากกว่า 90 องศา หมายถึง สถานะการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับไม่ดีและของเหลวสัมผัสกับพื้นผิวเพียงเล็กน้อยและจะก่อตัวเป็นหยด สำหรับพื้นผิวที่มีการกระจายตัวของหยดน้ำได้ดีมาก เรียกว่า พื้นผิวชอบน้ำ (hydrophilic) ส่วนพื้นผิวที่มีการกระจายตัวของหยดน้ำได้ไม่ดี เรียกว่า พื้นผิวไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และพื้นผิวที่มีการกระจายตัวของหยดน้ำไม่ได้อย่างยิ่งยวด เรียกว่า พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (superhydrophobic) โดยผิวหน้าสัมผัสระหว่างของแข็งและหยดน้ำมีค่าน้อยมากๆ และมุมสัมผัสของน้ำมากกว่า 150 องศา หรือบางกรณีเรียกว่า ปรากฏการณ์น้ำกลิ้งบนใบบัว (lotus effect) (Ciasca *et al.*, 2016)



รูปที่ 2.2 แสดงการกระจายตัวของหยดน้ำบนพื้นผิวชอบน้ำ พื้นผิวไม่ชอบน้ำ และพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ตามลำดับ (Ciasca *et al.*, 2016)

## 2.2 พลังงานพื้นผิว (Surface energy)

พลังงานพื้นผิว คือ พลังงานที่บอกถึงความสามารถในการยึดติดของพื้นผิวกับโมเลกุลชนิดอื่น ซึ่งสามารถแยกพลังงานพื้นผิวของของแข็งออกเป็น 2 ประเภท คือ hard solids โดยของแข็งประเภทนี้จะมีพลังงานพื้นผิวสูง (high energy surface) ซึ่งมีค่าประมาณ  $500-5,000 \text{ mJ/m}^2$  โดยในโครงสร้างโมเลกุลจะยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ พันธะไอออนิกหรือพันธะโลหะ เช่น โลหะ แก้วหรือเซรามิก ส่วนอีกประเภท คือ weak molecular crystals โดยของแข็งประเภทนี้โมเลกุลจะยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงอย่างอ่อน เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์หรือพันธะไฮโดรเจน ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวต่ำ (low-energy surface) (De Gennes, 1985) สถานะการเปียกของพื้นผิวด้วยหยดของเหลวจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับพลังงานพื้นผิว (surface energy) รวมของระบบ โดยในระบบที่มีหยดของเหลววางอยู่บนพื้นผิวของแข็ง สสารจะประกอบด้วยกัน 3 เฟส คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ในแต่ละรอยต่อเฟสจะมีพลังงานพื้นผิวร่วม (interface energy) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสสารที่รอยต่อนั้น โดยพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ของระบบที่สถานะความดันและอุณหภูมิคงที่สามารถใช้คำนวณหาพลังงานพื้นผิวรวมของระบบได้ ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์เกิดจากผลรวมของพลังงานพื้นผิวร่วมทุกรอยต่อเฟส ดังแสดงในสมการที่ 1 และรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงพลังงานพื้นผิวรวมของระบบที่ประกอบด้วย 3 เฟสและมุมสัมผัสของหยดของเหลว

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระกิบส์และพลังงานพื้นผิวของแต่ละรอยต่อเฟสจะแสดงตามสมการที่ 1 (Rosenholm, 2007)

$$dG = \sum_i \gamma_i dA_i = \gamma_{SG} dA - \gamma_{SL} dA - \gamma_{LG} \cos\theta dA \quad (1)$$

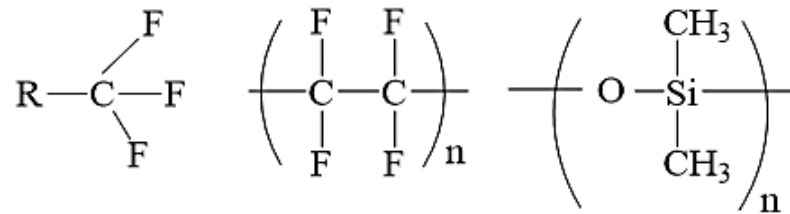
$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos\theta \quad (2)$$

เมื่อ	$dG$	คือ พลังงานอิสระกิบส์
	$\sum_i \gamma_i dA_i$	คือ ผลรวมของพลังงานพื้นผิวแต่ละรอยต่อเฟส
	$\gamma_{SG}$	คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของแข็งและแก๊ส
	$\gamma_{SL}$	คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของแข็งและของเหลว
	$\gamma_{LG}$	คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของเหลวและแก๊ส
	$\theta$	คือ มุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวเรียบ

เมื่อพลังงานอิสระกิบส์พยายามปรับตัวเข้าสู่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ให้มีค่าต่ำที่สุด คือ  $\partial G/\partial A = 0$  ซึ่งหลักการนี้สามารถใช้ในการอธิบายขนาดของมุมสัมผัสและการเกาะติดของของเหลวบนพื้นผิวเรียบได้ ในกรณีที่หยดของเหลวตั้งอยู่บนพื้นผิวเรียบที่มีองค์ประกอบเดียว ที่ความดัน อุณหภูมิและตำแหน่งคงที่ สมการที่ 2 ให้ผลสอดคล้องกับสมการของยัง (Young's equation) มุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวอธิบายโดยพลังงานพื้นผิวระหว่างรอยต่อเฟสของของแข็งของเหลวและแก๊ส ดังสมการที่ 3 (Young, 1805)

$$\cos\theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})/\gamma_{LG} \quad (3)$$

นอกจากประเภทของของแข็งแล้ว พลังงานพื้นผิวยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมี ชั้นนอกสุดของพื้นผิวที่สัมผัสกับอากาศอีกด้วย พบว่าพลังงานพื้นผิวของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำสามารถเรียงลำดับดังนี้  $-\text{CF}_3 < -\text{CF}_2\text{H} < -\text{CF}_2 < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2$  ยกตัวอย่างเช่น พื้นผิวเรียบที่เคลือบด้วย polytetrafluoroethylene (PTFE) หรือเทฟลอนซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน  $(\text{CF}_2)_n$  ให้มุมสัมผัสเฉลี่ยประมาณ 100 องศา พลังงานพื้นผิวประมาณ  $18 \text{ mJ/m}^2$  (Yasuda *et al.*, 1994) พื้นผิวเรียบที่ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วย  $\text{CF}_3$  ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำสุดให้มุมสัมผัสเฉลี่ยประมาณ 120 องศา พลังงานพื้นผิวประมาณ  $6 \text{ mJ/m}^2$  (J. Wang and Ober, 1997) และพื้นผิวเรียบที่เคลือบด้วย poly(dimethylsiloxane) (PDMS) ซึ่งประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน  $-\text{CH}_3$  ให้ค่ามุมสัมผัสเฉลี่ยประมาณ 100 องศา พลังงานพื้นผิวประมาณ  $43.1 \text{ mJ/m}^2$  (C.M. Kuo, 1999) ซึ่งจะเห็นว่าโมเลกุลจำพวกฟลูออโรคาร์บอนจะมีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด ส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสของเหลวมีค่าสูงขึ้นทำให้พื้นผิวมีสมบัติความไม่ชอบน้ำเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง (Shafirin and Zisman, 1960)

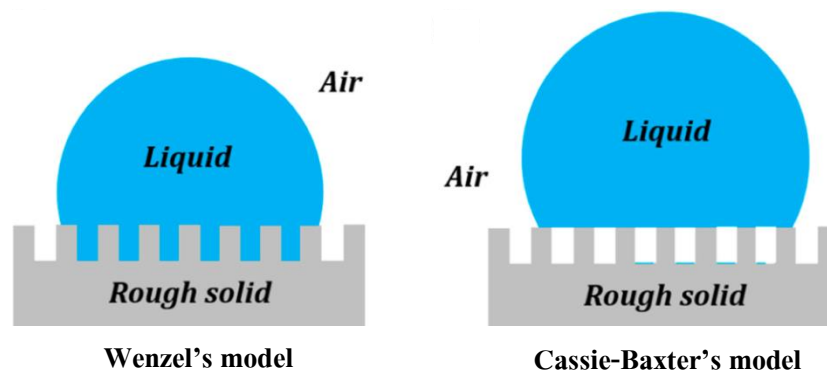


รูปที่ 2.4 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CF}_3$ ,  $(\text{CF}_2)_n$  และ  $\text{CH}_3$  ตามลำดับ

สำหรับพื้นผิวเรียบที่ถูกเคลือบด้วยโมเลกุลที่มีพลังงานพื้นผิวดำต่ำที่สุด จะให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำสูงสุดที่ 120 องศา ซึ่งยังไม่เพียงพอสำหรับพื้นผิวที่ต้องการสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ดังนั้น ต้องอาศัยปัจจัยอื่นเข้าร่วมด้วยเพื่อให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำเพิ่มมากขึ้น คือ การสร้างความเป็นรูพรุนหรือความขรุขระบนพื้นผิว โดยความขรุขระบนพื้นผิวนี้จะส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสของน้ำ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของเวนเซล (Wenzel model) และแบบจำลองของแคสซี-แบกซ์เตอร์ (Cassie-Baxter model)

### 2.3 ผลของความขรุขระบนพื้นผิวต่อสมบัติการเปียก (Effects of surface roughness on wetting properties)

ความขรุขระบนพื้นผิวเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่เพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำหรือชอบน้ำให้กลายเป็นสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดหรือชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ซึ่งทำให้มุมสัมผัสปรากฏ (apparent contact angle,  $\theta^*$ ) บนผิวขรุขระมีค่าเปลี่ยนไปจากมุมสัมผัสของ Young ( $\theta$ ) โดยมีการสร้างแบบจำลองที่สามารถอธิบายความขรุขระของพื้นผิวที่ส่งผลต่อมุมสัมผัส ซึ่งมีอยู่ 2 รูปแบบคือแบบจำลองของเวนเซล และแบบจำลองของแคสซี-แบกซ์เตอร์



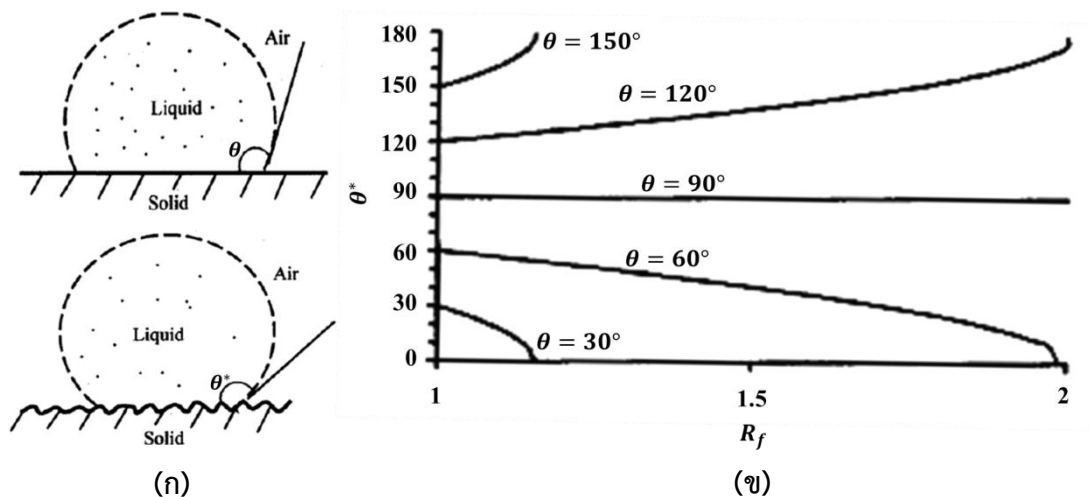
รูปที่ 2.5 แสดงหยดของเหลวบนพื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองของเวนเซล และแบบจำลองของแคสซี-แบกซ์เตอร์ (Nosonovsky and Ramachandran, 2015)

ในแบบจำลองของเวเนเซล มองว่าหยดของเหลวจะแทรกซึมลงไปในความขรุขระของพื้นผิวซึ่งอธิบายได้ว่า ถ้าพื้นผิวมีความขรุขระระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตร จะทำให้พื้นที่สัมผัสยังผลระหว่างหยดของเหลวและพื้นผิวมีค่าเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มุมสัมผัสของหยดของเหลวมีขนาดใหญ่ขึ้นดังสมการ

$$\cos\theta^* = R_f \cdot \cos\theta \quad (2)$$

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_F} \quad (3)$$

เมื่อ  $\theta$  คือมุมสัมผัสบนพื้นผิวเรียบ  $\theta^*$  คือมุมสัมผัสปรากฏบนพื้นผิวขรุขระ  $R_f$  คือแฟกเตอร์ความขรุขระของเวเนเซล  $A_{SL}$  คือพื้นที่ของพื้นผิวขรุขระ  $A_F$  คือพื้นที่ของพื้นผิวเรียบ จากสมการที่ 3 ถ้าค่า  $R_f > 1$  สำหรับกรณี  $\theta > 90^\circ$  ส่งผลทำให้  $\theta^* > \theta$  เสมอ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกรณีของพื้นผิวไม่ชอบน้ำ เนื่องจากการที่  $\theta > 90^\circ$  แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวประกอบด้วยโมเลกุลไม่ชอบน้ำหรือโมเลกุลพลังงานพื้นผิวดำ ดังนั้นเมื่อพื้นผิวมีความขรุขระเพิ่มขึ้นจึงเป็นการเสริมให้  $\theta^*$  มีขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง แต่สำหรับกรณี  $\theta < 90^\circ$  ส่งผลทำให้  $\theta^* < \theta$  เสมอ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกรณีของพื้นผิวชอบน้ำ เนื่องจากการที่  $\theta < 90^\circ$  แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวประกอบด้วยโมเลกุลชอบน้ำหรือโมเลกุลพลังงานพื้นผิวสูง ดังนั้นเมื่อพื้นผิวมีความขรุขระเพิ่มขึ้นจึงเป็นการเสริมให้  $\theta^*$  มีขนาดเล็กลงนั่นเอง



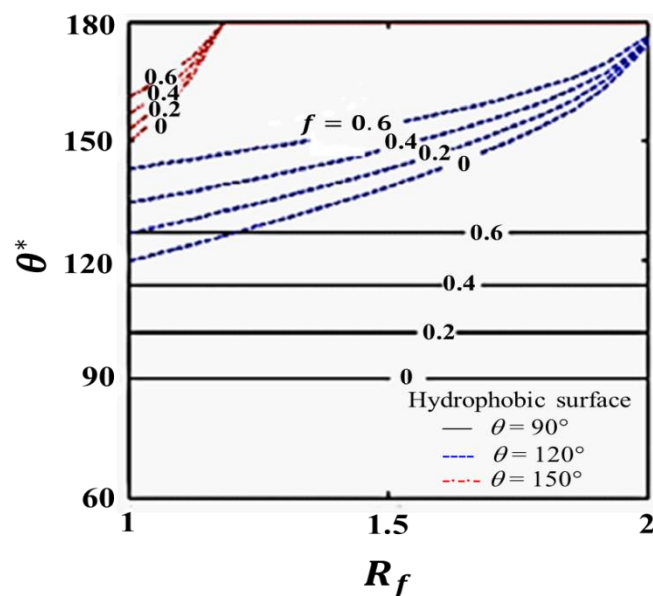
รูปที่ 2.6 แสดง (ก) มุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวเรียบ  $\theta$  และมุมสัมผัสของหยดของเหลวบนพื้นผิวขรุขระ  $\theta^*$  และ (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความขรุขระของพื้นผิวและมุมสัมผัสของหยดของเหลว (B. Wang et al., 2012)

ในแบบจำลองของแคสซี-แบกซ์เตอร์ มองว่าหยดของเหลวที่วางตัวอยู่บนพื้นผิวขรุขระจะไม่แทรกซึมลงไปในเรื่องความขรุขระ แต่จะตั้งอยู่บนความขรุขระของพื้นผิวและมีอากาศแทรกอยู่ในช่องความขรุขระแทน แสดงดังรูปที่ 2.5 ซึ่งอธิบายได้ว่า พื้นผิวที่มีความขรุขระระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร จะกักขังฟองอากาศไว้ภายในจำนวนมาก โดยหยดของเหลวจะตั้งอยู่บนพื้นผิวร่วมระหว่างอากาศและพื้นผิวทำให้พลังงานพื้นผิวรวมมีค่าลดลง ส่งผลให้มุมสัมผัสของหยดของเหลวมีค่าสูงขึ้นดังสมการ

$$\cos\theta^* = f(\cos\theta + 1) - 1 \quad (4)$$

เมื่อ  $\theta$  และ  $\theta^*$  คือมุมสัมผัสบนพื้นผิวเรียบและมุมสัมผัสปรากฏบนพื้นผิวขรุขระของแคสซี-แบกซ์เตอร์  $f$  คือสัดส่วนพื้นที่สัมผัสเรียบระหว่างของแข็ง-ของเหลว ต่อพื้นที่ผิวทั้งหมด และถ้าหากรวมผลของแฟกเตอร์ความขรุขระด้วย สมการ (4) เขียนใหม่ได้เป็น (Jung and Bhushan, 2006)

$$\cos\theta^* = f(R_f \cos\theta + 1) - 1 \quad (5)$$



รูปที่ 2.7 แสดงกราฟระหว่างมุมสัมผัสบนพื้นผิวขรุขระ ( $\theta^*$ ) และแฟกเตอร์ความขรุขระ ( $R_f$ ) ที่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าอัตราส่วนการสัมผัสของของเหลวกับพื้นผิวต่อพื้นผิวสัมผัสทั้งหมด ( $f$ )

(B. Wang *et al.*, 2012)



จากกราฟแสดงผลของความขรุขระกับอัตราส่วนอากาศที่อยู่ในพื้นผิว ผลของความขรุขระนั้นยังคงให้ผลเช่นเดิม คือ เมื่อความขรุขระเพิ่มมากขึ้นมุมสัมผัสจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ขณะที่ความขรุขระเพิ่มขึ้น อัตราส่วนของอากาศก็เพิ่มมากขึ้นไปตามด้วย เมื่อเปรียบเทียบผลของ  $f$  ซึ่งเห็นว่า ที่  $f=0$  จะเป็นไปตามแบบจำลองของ Wenzel และเมื่อ  $f$  เพิ่มขึ้น  $\theta^*$  จะมีขนาดใหญ่ขึ้นจนเข้าใกล้  $180^\circ$  ดังนั้นสถานะแบบ Cassie-Baxter จึงเป็นสถานะที่ให้ค่ามุมสัมผัสที่โตกว่าของ Wenzel และหยดของเหลวสัมผัสพื้นผิวน้อยกว่า เนื่องจากมีฟองอากาศกั้นอยู่เป็นจำนวนมากซึ่งทำให้พื้นผิวเกิดสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด

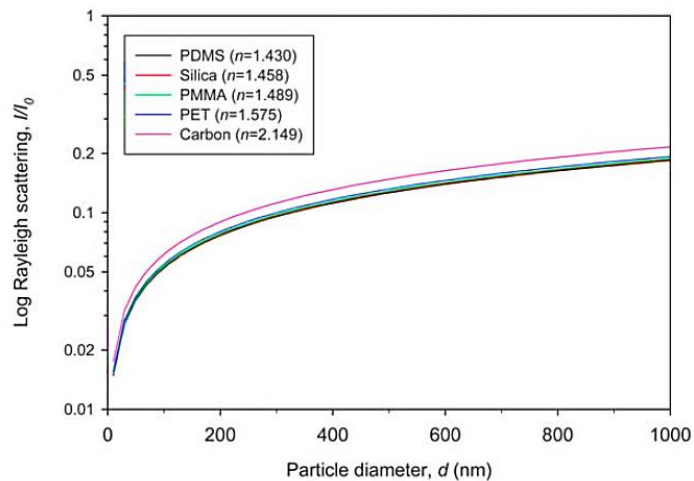
## 2.4 ผลของความขรุขระต่อความใส (Effect of surface roughness on transparency)

ความใสของพื้นผิวขึ้นอยู่กับ การกระเจิงของแสงที่มากกระทบ โดยปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการกระเจิง คือ ขนาดของความยาวคลื่น ขนาดของสิ่งกีดขวาง มุมที่แสงตกกระทบกับบรรยากาศ ปริมาณของสารแขวนลอยในอากาศ ซึ่งพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดนั้นต้องการความขรุขระของพื้นผิว ยิ่งมีความขรุขระมากพื้นผิวก็จะมีสมบัติการไม่ชอบน้ำมากขึ้น แต่ความใสของพื้นผิวจะลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงของแสงเพิ่มขึ้น ซึ่งการกระเจิงของแสงขึ้นอยู่กับขนาดของความขรุขระบนพื้นผิว สามารถอธิบายจากการกระเจิงแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering) โดยเกิดการกระเจิงแสงเมื่อความยาวคลื่นมีขนาดมากกว่าขนาดของอนุภาคที่แสงไปกระทบมาก และจะเกิดการกระเจิงแสงของความยาวคลื่นที่สั้นได้ดีกว่าความยาวคลื่นที่ยาว ซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไข  $\frac{2\pi d}{\lambda} \gg 1$  เมื่อ  $d$  คือขนาดของอนุภาค  $\lambda$  คือความยาวคลื่นแสง

ในการกระเจิงของแสงแบบเรย์เล เมื่อแสงเดินทางตกกระทบพื้นผิวที่มีความขรุขระซึ่งเกิดจากอนุภาคขนาด  $d$  ความเข้มแสงที่กระเจิงสามารถอธิบายได้จากสมการ

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 + \cos^2\theta}{2S^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6 \quad (5)$$

เมื่อ  $I$  และ  $I_0$  คือความเข้มแสงที่ส่งผ่านและตกกระทบ  $S$  คือระยะทางระหว่างอนุภาคและหัววัด  $n$  คือดัชนีหักเหของอนุภาค เมื่อพื้นผิวมีความขรุขระน้อยกว่า 100 nm การกระเจิงแสงแบบเรย์เลจะอยู่ในช่วงความยาวคลื่นที่มองเห็นได้เล็กน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ เช่น ซิลิกา ( $n = 1.43$ ) PDMS ( $n = 1.46$ ) PMMA ( $n = 1.49$ ) และคาร์บอน ( $n = 2.42$ ) อย่างไรก็ตามเมื่อความขรุขระมากกว่า 100 nm ความเข้มของแสงที่กระเจิงก็เพิ่มมากขึ้นด้วย ดังรูปที่ 2.8

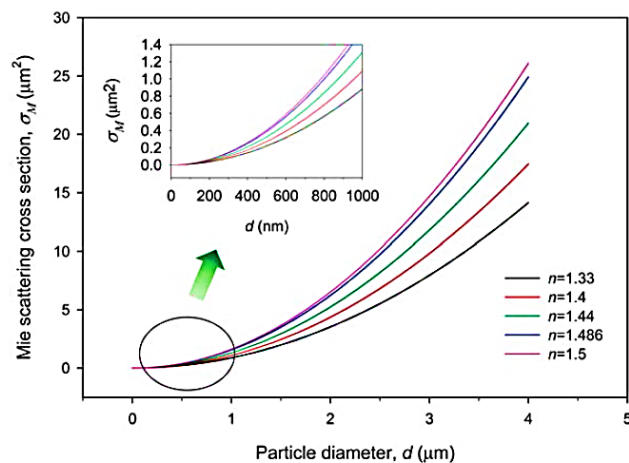


รูปที่ 2.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระเจิงแสงแบบเรย์เล ( $I/I_0$ ) และค่าความขรุขระของพื้นผิว ( $d$ ) ในช่วงแสงขาว (visible light) (Rahmawan *et al.*, 2013)

การกระเจิงแสงแบบมี (Mie scattering) จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อขนาดความขรุขระของพื้นผิวที่มีขนาดมากกว่าหรือเท่ากับความยาวคลื่น สามารถอธิบายได้จากสมการ

$$\sigma_M = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{m=2}^X (2m+1)(|a_m|^2 + |b_m|^2) \quad (6)$$

เมื่อ  $a_m$  และ  $b_m$  เป็นสัมประสิทธิ์ของมี ซึ่งแสดงถึงความเป็นขั้วแม่เหล็กและชั้นไฟฟ้าตามลำดับ การกระเจิงของมีจะเพิ่มขึ้นแบบเอ็กโปเนนเชียล เมื่อเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเพิ่มขึ้นและดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 9

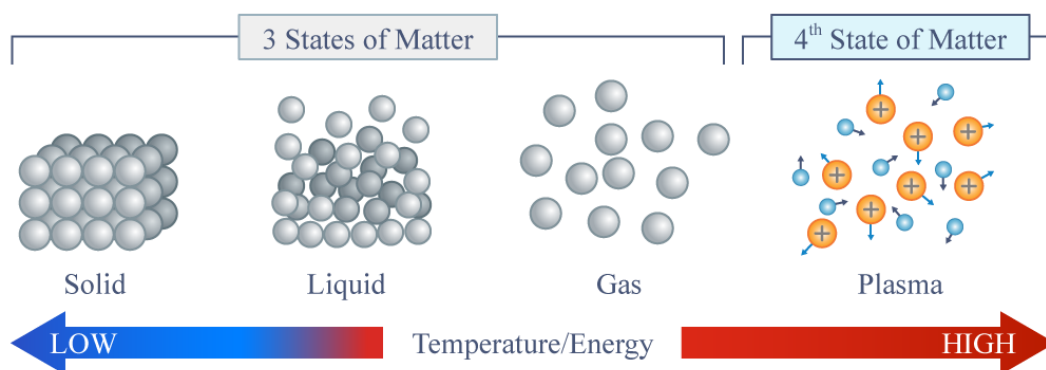


รูปที่ 2.9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ภาคตัดขวางของการกระเจิงแบบมี ( $\sigma_M$ ) กับความขรุขระของพื้นผิว ( $d$ ) (Rahmawan *et al.*, 2013)

## 2.5 พลาสมา (Plasma)

### 2.5.1 ความหมายของพลาสมา

พลาสมา คือ สภาวะที่แก๊สเกิดการแตกตัว (ionized) ประกอบด้วย อิเล็กตรอน ไอออนและอนุภาคของแก๊สในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ ทำให้โดยรวมแล้วพลาสมายังคงสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า (quasi-neutral) ดังนั้นจึงถือได้ว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร พลาสมามีลักษณะพิเศษที่น่าสนใจเพราะว่าแรงไฟฟ้าถือเป็นแรงชนิดไกล (long range force) และอนุภาคของพลาสมาทุกตัวกระทำต่ออนุภาคข้างเคียงกันและกัน เรียกว่าเป็นพฤติกรรมรวม (collective behavior) พฤติกรรมรวมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ซึ่งไม่เพียงจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้น ๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่มากกว่าจะเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่สถานะสมดุลจะมีการสั่นด้วยความถี่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของอนุภาค 2 ตัว ที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้น อาจจะสามารถกล่าวได้ว่า พฤติกรรมนี้เป็นพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมารวมกัน พลาสมาสามารถเกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอจะทำให้ อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอม กระบวนการนี้ เรียกว่า กระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกมานี้เพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากซึ่งจะทำให้ก๊าซแตกตัว และกลายเป็นพลาสมาในที่สุด



รูปที่ 2.10 แสดงสถานะทั้ง 4 ของสสาร

ที่มา: <http://www.vcharkarn.com/thph/506034>

### 2.5.2 การเกิดพลาสมา (Plasma generation)

การก่อเกิดพลาสมาจะใช้พลังงานจากภายนอก (external Source) เป็นแหล่งพลังงานหลักในการก่อกำเนิด ซึ่งมีหลายแหล่งพลังงานที่สามารถก่อกำเนิดพลาสมา เช่น พลังงานความร้อน พลังงานไฟฟ้า หรือพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (คลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ) ตัวอย่างเช่น เมื่อจ่ายพลังงานไฟฟ้าเพื่อสร้างสนามไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรดทั้งสอง ทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ด้วยความเร่งเนื่องจากสนามไฟฟ้า จากนั้นก็จะชนกับอะตอมหรือโมเลกุลภายในแค้มเบอร์เพื่อสร้างไอออน และอิเล็กตรอนอิสระ ส่งผลให้เกิดการชนอย่างต่อเนื่องและเกิดกระบวนการไอออนไนเซชันขึ้น ทำให้จำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับจำนวนไอออนและก่อให้เกิดพลาสมา ซึ่งกระบวนการชนกันของโมเลกุลในพลาสมา มี 2 แบบ คือ

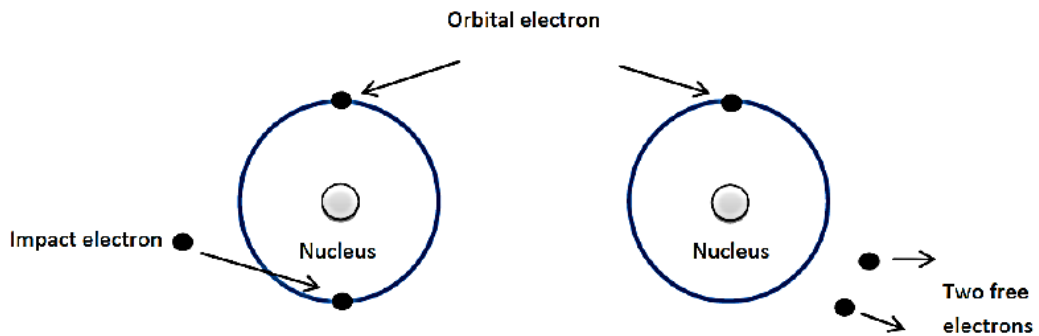
- กระบวนการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) เป็นกระบวนการที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อเกิดการชนกันของอนุภาคในพลาสมาซึ่งจะเกิดขึ้นบ่อยครั้งแต่ไม่มีความสำคัญต่อกระบวนการกำเนิดพลาสมา
- กระบวนการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) เป็นกระบวนการสำคัญที่ก่อกำเนิดพลาสมา ซึ่งสามารถเกิดจากการชนกันของอิเล็กตรอนกับนิวตรอน, ไอออนกับนิวตรอน, ไอออนกับไอออน และอิเล็กตรอนกับไอออน ซึ่งจะเกิดขึ้นในช่วงเวลาเดียวกันในช่วงที่พลาสมากำลังก่อกำเนิด

โดยกระบวนการชนในพลาสมาที่สำคัญได้แก่

#### (1) การแตกตัวเป็นไอออน (ionization collision)

ในการเกิดปฏิกิริยาของพลาสมาในห้องสุญญากาศซึ่งมีก๊าซไหลผ่านในระดับคงที่และความดันต่ำมาก ๆ โมเลกุลหรืออะตอมของก๊าซในสุญญากาศอาศัยการชนกันของอิเล็กตรอนอิสระกับโมเลกุลหรืออะตอมเป็นสำคัญ โดยคลื่นวิทยุหรือคลื่นไมโครเวฟทำหน้าที่เร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานจนไปชนกับโมเลกุลหรืออะตอม ทำให้อะตอมกลายเป็นไอออนเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสมา ดังแสดงในสมการที่ 7 และรูปที่ 2.11

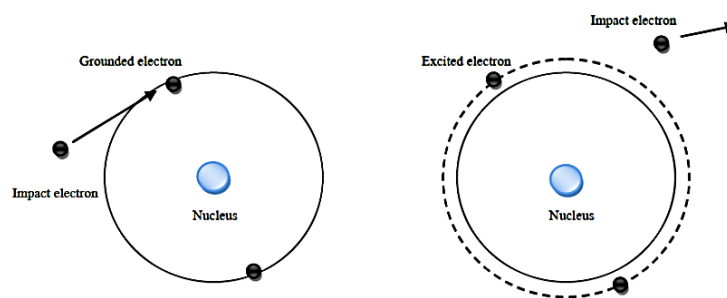




รูปที่ 2.11 แสดงกระบวนการแตกตัวเป็นไอออน ก่อนและหลังการเกิดการชน

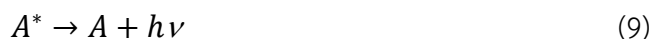
(2) การกระตุ้นและการคายพลังงาน (excitation-relaxation)

ในบางกรณีที่มีการชนเกิดขึ้น อิเล็กตรอนในชั้นออร์บิทัลที่ถูกชนจากอิเล็กตรอนอื่น ได้รับการถ่ายทอดพลังงานไม่มากพอที่จะหลุดออกไปเป็นอิเล็กตรอนอิสระ แต่มากพอที่จะสามารถกระโดดไปยังชั้นออร์บิทัลที่ระดับพลังงานสูงกว่า กระบวนการนี้คือกระบวนการกระตุ้นสถานะของอะตอม ซึ่งแสดงว่าพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนมีค่าน้อยกว่าพลังงานในการแตกตัวเป็นไอออน ดังสมการที่ 8

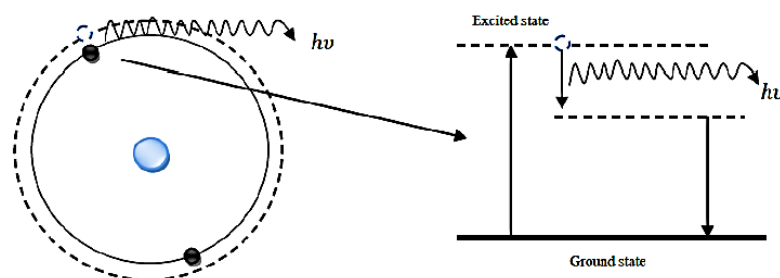


รูปที่ 2.12 แสดงกระบวนการกระตุ้นของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานจากการชน

สถานะกระตุ้นนั้นไม่เสถียรและมีช่วงเวลาการเกิดที่สั้น อิเล็กตรอนที่กระโดดมาที่ชั้นนี้จะอยู่ได้ไม่นาน และจะตกกลับไปสู่สถานะพื้น (ground state) กระบวนการนี้เรียกว่า การคายพลังงาน (relaxation) อะตอมหรือโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะกลับไปสู่สถานะพื้นอย่างรวดเร็วและจะปลดปล่อยพลังงานที่ได้รับจากการถูกชนออกมาในรูปของโฟตอน (photon) หรือการปลดปล่อยแสง (light emission) เรียกว่า เกิดการรุ่งแสง (glow discharge) ดังสมการที่ 9 และรูปที่ 2.13



โดย คือ  $h\nu$  คือพลังงานของโฟตอน อะตอมหรือโมเลกุลต่างชนิดกันจะมีโครงสร้างของออร์บิทัล (orbital structure) และระดับชั้นพลังงานที่ต่างต่างกัน ดังนั้นความถี่ของแสงที่ถูกปลดปล่อยออกมา จึงต่างกันเป็นเหตุผลว่าทำไมแก๊สที่ใช้กำเนิดพลาสมาจึงมีสีเฉพาะที่ต่างต่างกัน เช่นแก๊สออกซิเจนจะเป็นสีน้ำเงินอมเทา (grayish blue), ไนโตรเจนเป็นสีชมพู, นีออนเป็นสีแดง, ฟลูออรีนเป็นสีส้มแดง เป็นต้น



รูปที่ 2.13 แสดงกระบวนการชนแบบ Relaxation

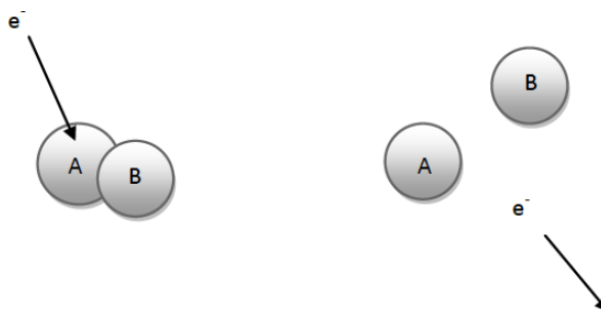
### (3) การแยกตัวออก (dissociation)

เมื่ออิเล็กตรอนเกิดการชนกับโมเลกุล ถ้าพลังงานที่อิเล็กตรอนถ่ายทอดให้โมเลกุล นั้นมีมากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะ จะสามารถทำลายพันธะเคมีและก่อกำเนิดอนุพันธ์อิสระ (free radical) ดังแสดงในสมการที่ 10 และรูปที่ 2.14



อนุมูลอิสระมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงและมีความสามารถที่จะแย่งชิงอิเล็กตรอนจากอะตอมหรือโมเลกุลอื่นเพื่อให้ตัวมันเองให้มีความเสถียร การแยกตัวจะเกิดคู่กับการแตกตัวเป็นไอออนหรือไม่ก็ได้ ถ้าเกิดคู่กันจะเรียกว่า dissociative ionization ดังแสดงในสมการที่ 11 และ 12

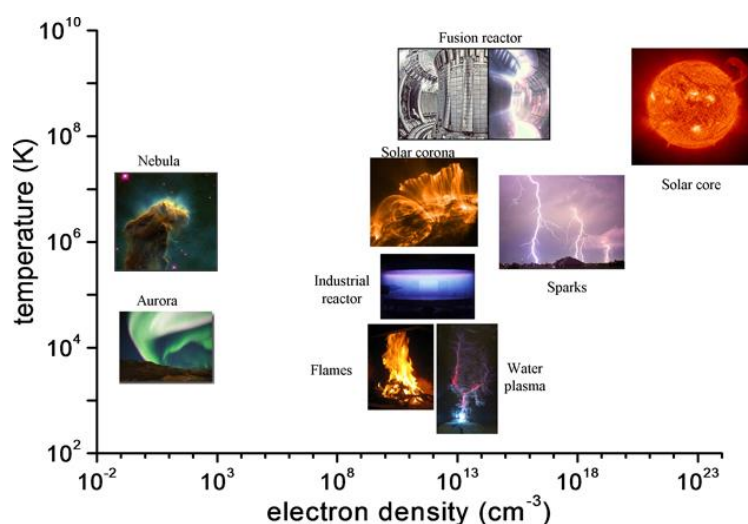




รูปที่ 2.14 แสดงกระบวนการแยกตัวออกของอะตอมซึ่งเกิดจากการชนของอิเล็กตรอน

### 2.5.3 ประเภทของพลาสมา (Plasma classification)

พลาสมาแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับแหล่งจ่ายพลังงานและปริมาณพลังงานที่ถูกถ่ายโอนไปยังพลาสมา ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพลาสมาในด้านของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและอุณหภูมิ โดยพารามิเตอร์ทั้งสองตัวนี้สามารถแบ่งพลาสมาออกเป็นประเภทต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงพลาสมาแต่ละชนิดที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

ที่มา: <https://www.lpp.polytechnique.fr/Our-research-in-a-few-words?lang=en>

(1) พลาสมาที่มีสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (local thermodynamic or thermal equilibrium plasmas: LTE)

การกำหนดการเปลี่ยน (transition) และปฏิกิริยาเคมีของ LTE พลาสมาขึ้นอยู่กับ การชนที่ไม่เกิดกระบวนการแผ่รังสี นอกจากนี้ปรากฏการณ์การชน ต้องเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้

(micro-reversible) ซึ่งหมายถึงการชนแต่ละครั้งต้องมีความสมดุลกันด้วยการผันกลับของตัวเอง อาทิ เช่น การกระตุ้นพลังงาน/การคายพลังงาน, การแยกตัว/การรวมตัว หรือสมดุลทางจลนศาสตร์ นอกจากนี้ LTE พลาสมาต้องมีความต่างของสมบัติพลาสมาในด้านอุณหภูมิ, ความหนาแน่นหรือการนำความร้อนที่ต่ำพอที่จะทำให้อนุภาคในพลาสมาเข้าสู่สมดุล โดยที่เวลาในการแพร่ต้องมีค่าใกล้เคียงหรือสูงกว่าเวลาที่อนุภาคใช้ในการเข้าสู่สมดุล สำหรับ LTE พลาสมานั้น อุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่มีค่าใกล้เคียงกันกับอุณหภูมิของอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถคำนวณหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้จากสมการของ Griem ดังแสดงในสมการที่ 13

$$n_e = 9.10^{23} \left( \frac{E_{21}}{E_{H+}} \right)^3 \left( \frac{kT}{E_{H+}} \right) \quad (\text{m}^{-3}) \quad (13)$$

โดยที่  $E_{12}$  คือแถบพลังงานระหว่างสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นอันดับหนึ่ง

$E_{H+} = 13.58 \text{ eV}$  คือพลังงานไอออไนเซชันของไฮโดรเจนอะตอม

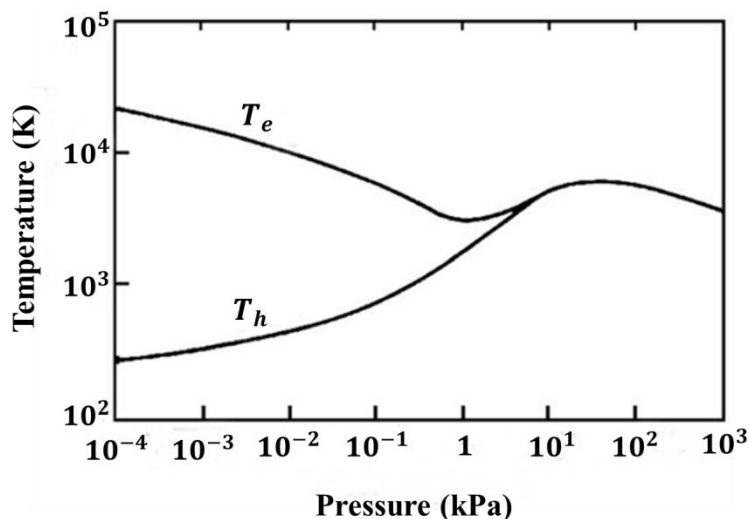
$T$  คืออุณหภูมิพลาสมา

ซึ่งสมการนี้แสดงให้เห็นถึงความเชื่อมโยงกันระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสำหรับ LTE พลาสมาและพลังงานกระตุ้นอันดับที่หนึ่ง

(2) พลาสมาที่ไม่มีสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (non-local thermodynamic or thermal equilibrium plasmas: non-LTE)

พลาสมาที่เกิดขึ้นจะมีความหนาแน่นของอะตอมที่ถูกกระตุ้นซึ่งไม่เป็นไปตามการแจกแจงของ Boltzmann ส่งผลให้เกิด non-LTE พลาสมา อันที่จริงแล้วสำหรับอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ อะตอมโดยทั่วไปมีอัตราการถูกกระตุ้นของอิเล็กตรอนสูงกว่าอัตราการที่อิเล็กตรอนไม่ถูกกระตุ้น เนื่องจากการแผ่รังสีอย่างมีนัยสำคัญของอิเล็กตรอนในพลาสมา ซึ่ง non-LTE พลาสมาเกิดจากความแตกต่างระหว่างมวลของอิเล็กตรอนและอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าอนุภาคขนาดใหญ่มาก ทำให้ปรากฏการณ์การชนส่วนใหญ่จึงเกิดจากอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว ส่งผลให้เกิดความต่างของพลาสมาอิเล็กตรอนและพลาสมาอนุภาคขนาดใหญ่ซึ่งสัมพันธ์กับปรากฏการณ์การแพร่ที่เกิดขึ้น non-LTE พลาสมา สามารถอธิบายได้จากแบบจำลองของอุณหภูมิ 2 ชนิด คือ อุณหภูมิของอิเล็กตรอน ( $T_e$ ) และอุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่ ( $T_h$ ) ซึ่งจากความต่างอย่างมากระหว่างมวลของอิเล็กตรอนกับมวลของอนุภาคขนาดใหญ่ เป็นผลให้อุณหภูมิของพลาสมาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่เพียงอย่างเดียว ทำให้เกิดความแตกต่างอย่างมากระหว่างอุณหภูมิของอิเล็กตรอนกับอุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูปที่ 2.16





รูปที่ 2.16 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิพลาสมา (อิเล็กตรอนและอนุภาคขนาดใหญ่) กับสถานะความดันในการเกิดพลาสมา (Tendero *et al.*, 2006)

จากรูปที่ 2.16 จะเห็นว่าอิทธิพลของความดันส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลาสมาจาก glow discharge ( $T_e > T_h$ ) ไปสู่ arc discharge ( $T_e \approx T_h$ ) โดยที่สถานะความดันต่ำ ( $10^{-4} - 10^{-2}$  kPa) จะเกิด non-LTE พลาสมา ซึ่งอุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิของอิเล็กตรอน เนื่องจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างอิเล็กตรอนและอนุภาคขนาดใหญ่ส่งผลให้เกิดการกระตุ้นพลังงานหรือการแตกตัวเป็นไอออน ซึ่งลักษณะการชนนี้จะไม่ทำให้อุณหภูมิของอนุภาคขนาดใหญ่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมีค่าสูงขึ้น อิเล็กตรอนและอนุภาคขนาดใหญ่จะเกิดการชนกันที่รุนแรงมากขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีพลาสมา (จากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น) และเกิดความร้อนขึ้นจากอนุภาคขนาดใหญ่ (จากการชนแบบยืดหยุ่น) ซึ่งอุณหภูมิของทั้งสองอนุภาคมีค่าใกล้เคียงกันและสมบัติของพลาสมาถูกจำกัดไว้ด้วยการเคลื่อนที่ของอนุภาคจนเข้าสู่สมดุล แสดงดังตารางที่ 2.1 (Tendero *et al.*, 2006)

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะสำคัญของพลาสมาที่มีสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (LTE) และไม่สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ (non-LTE)

	LTE พลาสมา	Non-LTE พลาสมา
ชื่อเรียกทั่วไป	พลาสมาร้อน (thermal plasma)	พลาสมาเย็น (cold plasma)
คุณสมบัติ	$T_e = T_h$ อิเล็กตรอนมีความหนาแน่นสูง ( $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ ) เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้ปฏิกิริยาพลาสมา ในขณะที่การชนแบบยืดหยุ่นของอนุภาคขนาดใหญ่ส่งผลให้เกิดความร้อน (อิเล็กตรอนถูกดูดกลืนพลังงาน)	$T_e \gg T_h$ อิเล็กตรอนมีความหนาแน่นต่ำ ( $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกันระหว่างอิเล็กตรอนกับอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้ปฏิกิริยาเคมีพลาสมา ในขณะที่การชนแบบยืดหยุ่นของอนุภาคขนาดใหญ่เกิดขึ้นน้อยส่งผลให้เกิดความร้อนเพียงเล็กน้อย (อิเล็กตรอนมีพลังงานสูง)
ตัวอย่าง	พลาสมาอาร์ก $T_e = T_h \approx 10,000 \text{ K}$	Glow discharges $T_e \approx 10,000 - 100,000 \text{ K}$ $T_h \approx 300 - 1,000 \text{ K}$

#### 2.5.4 การตัดแปรสมบัติเชิงผิววัสดุด้วยพลาสมา

การจุ่มหรือการอาบพลาสมาหรือประยุกต์พลาสมา คือ การที่นำก๊าซที่ต้องการทำให้กลายเป็นพลาสมา อยู่ในสถานะกระตุ้นอยู่ตลอดเวลาเกิดเป็น ไอออน อิเล็กตรอน และอนุภาคลอิสระต่างๆ ที่มีความเสถียรไม่สูง จากนั้นนำวัสดุต่างๆ ที่ต้องการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงผิว เช่น พอลิเมอร์เข้าไปอยู่ในพลาสมา ซึ่งอนุภาคต่างๆ ที่ไม่เสถียรจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของผิววัสดุเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางระดับนาโนเมตร และเกิดการยึดติดระหว่างชั้นฟิล์มกับผิววัสดุด้วยกระบวนการพลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชัน (plasma polymerization) โดยกระบวนการพลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชันของที่เกิดขึ้นระหว่างผิววัสดุกับชั้นฟิล์มบางนั้นสามารถเกิดขึ้นได้หลายแบบ เช่น cross-linking, deposition, grafting และ functionalization การประยุกต์พลาสมาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงฟิสิกส์-เคมีอย่างรวดเร็วกับพื้นผิวและโครงสร้างทางเคมีของวัสดุ

การประยุกต์พลาสมาสามารถแบ่งตามความดันที่ใช้่ออกได้เป็น 2 วิธี ดังนี้

(1) การประยุกต์พลาสมาในความดันปกติ (atmospheric plasma treatment)

พลาสมาในภาวะความดันปกติหรือสภาวะบรรยากาศ โดยทั่วๆ ไปการสร้างพลาสมาในภาวะความดันปกติจะมีการปล่อยประจุแบบอาร์คดิซชาร์จ ซึ่งมีพลังงาน ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและ

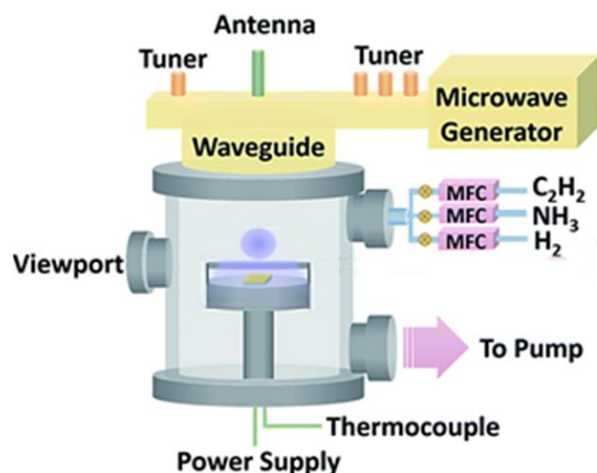
อุณหภูมิที่สูง ไม่เหมาะในการนำไปปรับผิววัสดุ พลาสมาจะไม่ปกคลุมทั่วพื้นผิว และอุณหภูมิที่สูงทำให้วัสดุเกิดความเสียหาย ดังนั้นการประยุกต์พลาสมาในความดันปกติจึงต้องมีการปรับสภาวะ เพื่อช่วยให้สามารถนำพลาสมาไปปรับสภาพผิววัสดุได้

## (2) การประยุกต์พลาสมาในระบบสุญญากาศ (vacuum plasma treatment)

การประยุกต์พลาสมาในระบบสุญญากาศเป็นวิธีทั่วไปในการปรับสภาพผิววัสดุต่างๆ โดยพลาสมาจะถูกสร้างขึ้นจากการผ่านแก๊สความดันต่ำเข้าไปในแชมเบอร์สุญญากาศ แก๊สจะถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของคลื่นเสียง รั้งส์ไมโครเวฟหรือพลังงานไฟฟ้า ทำให้โมเลกุลของแก๊สเกิดการแตกตัวเป็นพลาสมาอยู่ในรูปของไอออน อิเล็กตรอน อนุภาคมูลฐานต่างๆ โดยพื้นผิวที่สัมผัสพลาสมาจะถูกปกคลุมด้วยอนุภาคเล็ก ๆ และมีการถ่ายเทพลังงานจากอนุภาคพลาสมาสู่ผิววัสดุ ก่อให้เกิดกระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ของพื้นผิวในลักษณะต่างๆ ซึ่งพื้นผิวจะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับนาโน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติหรือไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุในส่วนอื่น ๆ การที่ใช้ระบบความดันของแก๊สต่ำจะทำให้พลาสมาที่เกิดขึ้นคงที่และสม่ำเสมอ ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างเทคนิคในการสังเคราะห์พื้นผิวในงานวิจัย คือ

เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition technique: MW-PECVD) แสดงดังรูปที่ 2.17 เนื่องจากการเคลือบด้วยกระบวนการเคลือบด้วยไอเคมีโดยอาศัยความร้อนต้องทำที่อุณหภูมิสูงจึงไม่สามารถใช้กับงานบางประเภทได้ เช่น การผลิตชิปวงจรรวมต้องมีการเคลือบห่อหุ้มตัววงจรรวมด้วยสารเคลือบซิลิคอนไนไตรด์เพื่อป้องกันระบบวงจรรวมที่อยู่ภายในจากความชื้นในบรรยากาศ ซึ่งขั้นตอนนี้ไม่สามารถใช้อุณหภูมิเกิน 300°C ได้เนื่องจากจะทำให้ชิปวงจรรวมเสียหาย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการเคลือบ CVD โดยอาศัยพลาสมา (PECVD) ขึ้นมา

ระบบของเทคนิค MW-PECVD มีการเพิ่มแมกนีตรอน (magnetron) ที่ปล่อยคลื่นความถี่ในย่านไมโครเวฟ โดยทั่วไปใช้คลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz เพื่อปล่อยเข้าไปในตัวเคลือบซึ่งใช้ความดันไอต่ำ คลื่นไมโครเวฟจะเหนี่ยวนำให้อิเล็กตรอนภายในโมเลกุลของไอเคมีเกิดการสั่นอย่างรุนแรงและแตกตัวเป็นพลาสมา ซึ่งพลาสมาที่เกิดขึ้นจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ส่งผลให้สารตั้งต้นที่แตกตัวและอยู่ในพลาสมามีความสามารถในการทำปฏิกิริยาเคมีที่สูงขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเคมีการสร้างสารเคลือบเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าปกติมาก (Conrads *et al.*, 2000)



รูปที่ 2.17 แสดงไดอะแกรมระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (Zheng *et al.*, 2017)

### 2.5.5 การถ่ายเทพลังงานในไมโครเวฟพลาสมา

การถ่ายเทพลังงานในรูปแบบของคลื่นไมโครเวฟในการสร้างปฏิกิริยาพลาสมาให้เกิดขึ้น พลังงานจะถูกถ่ายเทไปยังประจุ (อิเล็กตรอน) ทำให้เกิดการสั่นอย่างรุนแรงภายใต้สนามแม่เหล็กไฟฟ้าและเกิดการแตกตัวเป็นไอออน อิเล็กตรอนอิสระและโมเลกุลแก๊ส ซึ่งผลจากการสั่นของอนุภาคที่มีประจุ (อิเล็กตรอน ไอออน) หรืออนุภาคที่ไม่มีประจุ (โมเลกุล อะตอม) จะทำให้เกิดการชนกันระหว่างอนุภาคขึ้นส่งผลให้เกิดการถ่ายเทพลังงาน ดังแสดงในสมการที่ 14

$$E \propto \frac{Q}{m} \frac{z}{f^2 + z^2} \quad (14)$$

โดยที่  $E$  คือพลังงานที่ถ่ายเทไปยังอนุภาค  
 $Q$  คือประจุไฟฟ้าของอนุภาค  
 $m$  คือมวลของอนุภาค  
 $z$  คือความถี่ในการชนระหว่างอนุภาค  
 $f$  คือความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ

ในกรณีนี้ ความถี่ในการชนกันระหว่างอนุภาคจะขึ้นอยู่กับสถานะความดันอากาศภายในการเกิดพลาสมาซึ่งเมื่อความดันอากาศเพิ่มขึ้นความถี่ในการชนก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน ดังนั้นพลังงานที่ถูกถ่ายเทไปยังอนุภาคจึงขึ้นอยู่กับความดันอากาศด้วย เนื่องจากไมโครเวฟพลาสมาเกิดขึ้นภายใต้สถานะความดันต่ำทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิที่เกิดจากการชนกันระหว่างไอออนกับอิเล็กตรอนอิสระ ส่งผล

ให้พลาสมาที่เกิดขึ้นถือว่าเป็นพลาสมาไม่สมดุลหรือพลาสมาเย็น (cold plasma) (Szabó and Schlabach, 2014)

การสร้างพลาสมาจากการกระตุ้นโดยใช้คลื่นไมโครเวฟหรือคลื่นวิทยุ ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นภายในปฏิกิริยาพลาสมา ซึ่งการเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นภายในปฏิกิริยาพลาสมาจากการกระตุ้นด้วยความถี่ที่ต่างกัน แสดงดังสมการที่ 15

$$N_e = \frac{4\pi^2 f^2 m \epsilon_0}{e^2} \quad (15)$$

โดยที่  $N_e$  คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในพลาสมา

$f$  คือความถี่ที่ใช้กระตุ้นให้เกิดพลาสมา

$m$  คือมวลของอิเล็กตรอน

$\epsilon_0$  คือสภาพยอมของสุญญากาศ

$e$  คือประจุของอิเล็กตรอน

จากการคำนวณสำหรับคลื่นไมโครเวฟ  $f_{(MW)} = 2.45$  GHz และคลื่นวิทยุ  $f_{(RF)} = 13.56$  MHz จะเห็นว่าคลื่นไมโครเวฟและคลื่นวิทยุสามารถสร้างพลาสมาที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่มากที่สุดที่  $7.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  และ  $2.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในทางทฤษฎีคลื่นไมโครเวฟสามารถผลิตอิเล็กตรอนได้มากกว่าคลื่นวิทยุถึง 30,000 เท่า ดังนั้นความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่เกิดจากคลื่นไมโครเวฟจึงส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นภายในพลาสมาได้ดีกว่าคลื่นวิทยุ ทำให้กระบวนการเคลือบด้วยไมโครเวฟพลาสมา มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่รวดเร็วและมีโอกาสเกิดโครงสร้างที่ซับซ้อนและแข็งแรงกว่า (Peng *et al.*, 2015)

### 2.5.6 อันตรกิริยาระหว่างพลาสมากับพอลิเมอร์

เมื่อนำพอลิเมอร์ไปผ่านกระบวนการประยุกต์พลาสมา อนุภาคต่างๆในพลาสมาจะสามารถแทรกอยู่ในระหว่างโครงสร้างของพอลิเมอร์ และทำปฏิกิริยาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะเชิงผิวของพอลิเมอร์ กระบวนการทางพลาสมาที่กระทำต่อพื้นผิวสามารถแยกผลของปฏิกิริยาของพลาสมาที่ไปกระทำกับพอลิเมอร์ออกเป็น 3 ประการดังนี้

(1) การทำความสะอาดผิว

อนุภาคภายในพลาสมาสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาหรือการกัดผิว (etching) ทำให้อนุภาคหรือสิ่งสกปรกที่เกาะอยู่ตามบริเวณพื้นผิวหลุดออกไป ซึ่งทำให้คุณภาพของพอลิเมอร์ดีขึ้น โดยพลาสมาของแก๊สที่ไปกระทำกับพอลิเมอร์จะนำสิ่งปนเปื้อน (contamination) ออกไป ได้แก่

พลาสมาของแก๊สออกซิเจนโดยกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน (oxidation-reduction reaction) และพลาสมาของแก๊สอื่นๆ ที่เป็นกลาง

(2) เพิ่มความขรุขระเชิงจุลภาคของพื้นผิว

อนุภาคภายในพลาสมาสามารถทำปฏิกิริยาบนผิวของพอลิเมอร์ และเกิดการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรือพอลิเมอร์กับอนุภาค ทำให้เกิดการไปยึดเกาะของอนุภาคในบริเวณพื้นผิวหรือทำให้เกิดการกัดผิว (etching) ของพื้นผิว ส่งผลให้ผิวของพอลิเมอร์ขรุขระ

(3) เกิดอนุภาคอิสระ (free particles)

ผลจากปฏิกิริยาระหว่างอนุภาคของพลาสมากับพอลิเมอร์ ทำให้อนุภาคอิสระเกิดขึ้น โดยอนุภาคอิสระนี้สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ บนผิวพอลิเมอร์ เช่น การทำ graft polymerization (Chan, Ko and Hiraoka, 1996)

## บทที่ 3 วิธีการวิจัย

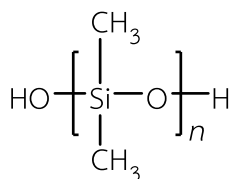
### 3.1 วัสดุอุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือที่วิเคราะห์ผล

#### วัสดุและอุปกรณ์

- ขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร
- หลอดแก้วนำก๊าซรูปตัวแอล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร
- จุกยางดำแบบเจาะรูขนาด 6 มิลลิเมตร
- ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ
- แผ่นแก้วสไลด์ (microscope slides) ขนาด 25x75 มิลลิเมตร
- ไมโครปิเปตขนาด 1000 ไมโครลิตร
- นาฬิกาจับเวลา
- เครื่องให้ความร้อน (hot plate)
- เทอร์โมมิเตอร์ แบบหัววัด K-type เทอร์โมคัปเปิล
- ท่อพีวีซีเสริมใยถ้าย ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร
- ก๊อบบอลวาล์วทองเหลืองเกลียวใน/ทางหนู
- วาล์วควบคุมการไหล (metering valve)
- ห้องเคลือบสุญญากาศแบบควอตซ์ (quartz vacuum chamber)
- เครื่องวัดความดัน
- เตาไมโครเวฟ รุ่น EMM2301W บริษัท Electrolux (800W, 2.45 GHz)
- เครื่องปั๊มสุญญากาศ รุ่น E2M8 บริษัท Edwards

#### สารเคมี

- Hydroxyl-terminated poly(dimethylsiloxane), (OH-PDMS) ความหนืด 25 cSt บริษัท Sigma-Aldrich
- อะซิโตน (acetone) 100% บริษัท เคมีภัณฑ์
- แก๊สออกซิเจน บริษัท เซาร์ทเทอร์นลิวทิดอ็อกซิเจน จำกัด



**รูปที่ 3.1** แสดงโครงสร้างเคมีของสาร Poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated (OH-PDMS) ความหนืด 25 cSt

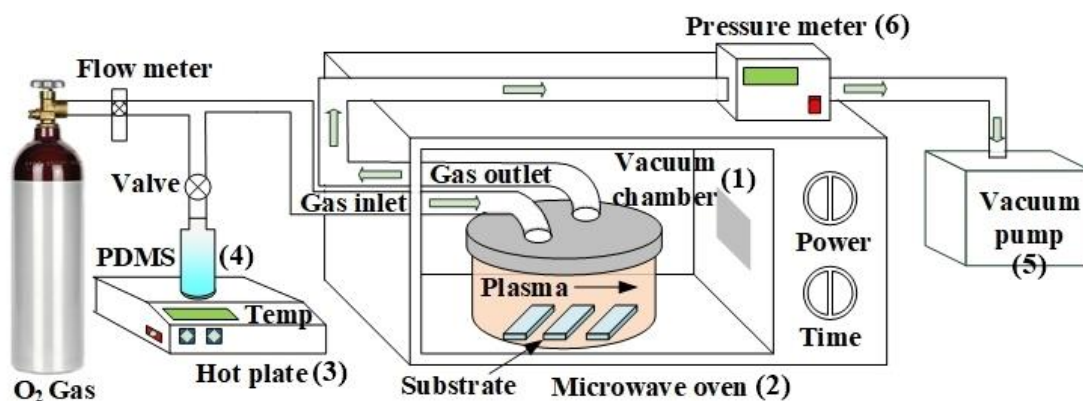
### เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

- Contact angle measurement รุ่น OCA-15EC จากบริษัท DataPhysics
- โปรแกรม Image J รุ่น 1.34s
- เครื่องวัด Roll-off Angle measurement ประดิษฐ์เอง
- Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น Quanta-400
- Spectrometer รุ่น blue-wave visible บริษัท StellarNet
- Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer รุ่น EQUINOX 55 บริษัท Bruker
- ชุดการทดสอบความคงทนด้วยการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet impact test) ประดิษฐ์เอง
- ชุดการทดสอบความคงทนด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV resistant test) (ช่วงความยาวคลื่น 365-370 นาโนเมตร) ประดิษฐ์เอง

### 3.2 การประกอบระบบเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) system)

การติดตั้งระบบเคลือบพื้นผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา แสดงดังรูปที่ 3.2 มีส่วนประกอบสำคัญดังนี้ (1) ห้องเคลือบสุญญากาศ (vacuum chamber) โดยสร้างจากแก้วควอทซ์เพื่อป้องกันการเกิดการสปาร์คจากคลื่นไมโครเวฟและสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ถึง 1450 °C ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพลาสมาภายในห้องเคลือบสุญญากาศ (2) เตาไมโครเวฟ กำลัง 800 W ซึ่งให้ความถี่ 2.45 GHz โดยมีระบบตั้งเวลาอัตโนมัติ (3) เครื่องให้ความร้อน (hot plate) ใช้เพื่อให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น (precursor) ทำให้เกิดการระเหยกลายเป็นไอ (4) ขวดรูปชมพู่ ใช้สำหรับใส่สารตั้งต้น (5) เครื่องปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) เพื่อดูดสารตั้งต้นให้เข้ามาในห้องเคลือบสุญญากาศ และทำให้ภายในห้องเคลือบมีสถานะสุญญากาศความดันต่ำโดยอ่านค่าความดันจาก (6) เครื่องวัดความดัน (pressure meter)





รูปที่ 3.2 แสดงไดอะแกรมระบบเคลือบผิวด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

### 3.3 การเตรียมซับสเตรท

นำซับสเตรท (แผ่นแก้วสไลด์ขนาด 25x76 มิลลิเมตร) มาทำความสะอาด โดยการเช็ดด้วยอะซิโตนเพื่อกำจัดฝุ่นหรือสิ่งสกปรกออกจากผิวซับสเตรท หลังจากนั้นจะเป็นการทำ ความสะอาดในระดับโมเลกุลโดยใช้พลาสมาของแก๊สออกซิเจน เกิดกระบวนการ plasma etching กัดกร่อนผิวหน้าของซับสเตรทในระดับโมเลกุล และกระตุ้นให้เกิดอนุมูลที่ไม่เสถียร (radical) บนพื้นผิว ซับสเตรทให้พร้อมที่จะทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น โดยมีขั้นตอนดังนี้ วางซับสเตรทในห้องเคลือบสุญญากาศในบริเวณที่เหมาะสม เดินเครื่องปั๊มสุญญากาศเพื่อลดความดันในห้องเคลือบให้มีความดัน 0.1 มิลลิบาร์ หลังจากนั้น ปล่องแก๊สออกซิเจนจนความดันในห้องเคลือบมีค่า 0.3 มิลลิบาร์ แล้ว ปล่องคลื่นไมโครเวฟ กำลัง 800 วัตต์เพื่อสร้างออกซิเจนพลาสมาเป็นเวลา 5 10 15 และ 20 วินาที จึงสิ้นสุดขั้นตอนการทำความสะอาด ซึ่งในกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมาจะทำให้โมเลกุลบนพื้นผิวอยู่ในสภาวะกระตุ้นซึ่งจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ทุกเมื่อ โดยพื้นผิวที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยออกซิเจนพลาสมาแล้วจะมีสมบัติชอบน้ำ ซึ่งเป็นพื้นผิวที่ง่ายต่อการเกาะติดของโมเลกุลหรือสารตั้งต้น ทำให้สารเคลือบมีโอกาสเกาะติดกับพื้นผิววัสดุได้มากยิ่งขึ้น

### 3.4 การเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

ในกระบวนการเคลือบผิว จะใช้สาร poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated (OH-PDMS) ขนาด 4 มิลลิลิตร ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร และให้ความร้อนเพื่อทำให้สารเกิดการระเหย หลังจากนั้นเดินเครื่องปั๊มสุญญากาศเพื่อทำให้ห้องเคลือบมีความดัน 0.1 มิลลิบาร์ ปล่องคลื่นไมโครเวฟ กำลัง 800 วัตต์ เพื่อสร้างอากาศพลาสมา (air plasma) ในห้องเคลือบ พร้อมกับเปิดวาล์วให้สารตั้งต้นไหลเข้ามาในห้องเคลือบ จนเกิดปฏิกิริยาการเคลือบไอเคมีด้วยพลาสมาลงบนซับสเตรท โดยอุณหภูมิที่ให้แก่สารตั้งต้นและเวลาในการเคลือบ จะมีค่าแตกต่างกัน

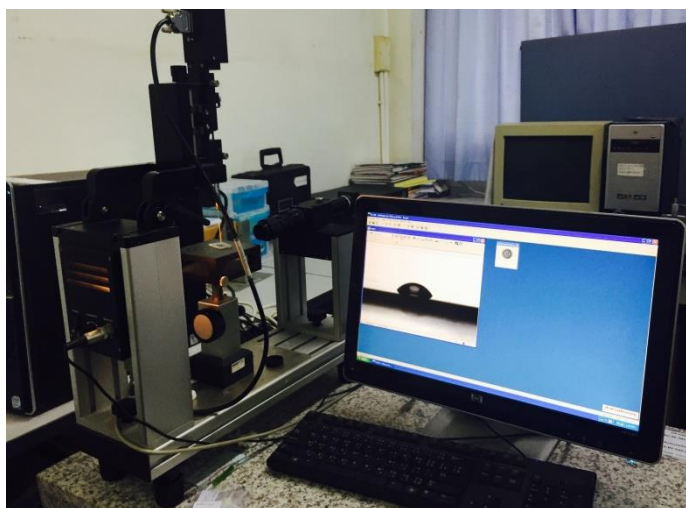
กัน อยู่ในช่วง 50-130 °C และเวลาในการเคลือบ 5 8 และ 10 วินาที ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลกระทบที่มีต่อความหนาของสารเคลือบ ค่าความใส หรือสมบัติไม่ชอบน้ำ



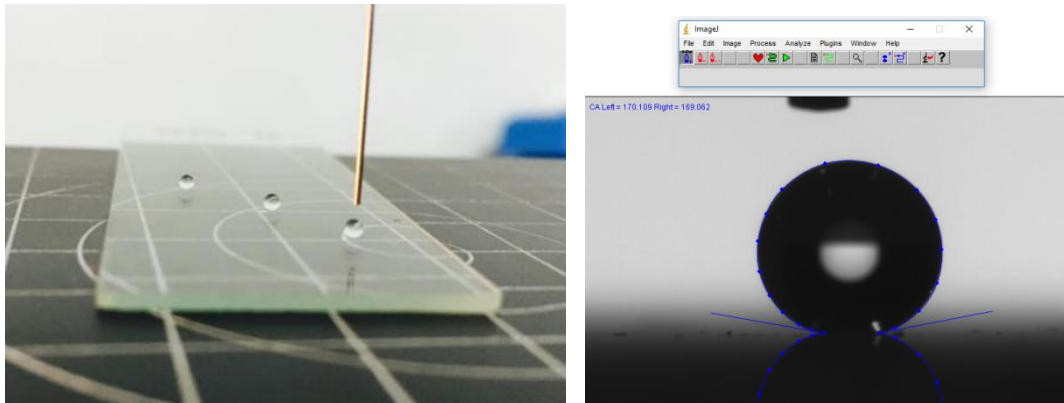
รูปที่ 3.3 ระบบเคลือบผิวด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

### 3.5 การวัดมุมสัมผัส (Contact angle) และมุมกลิ้ง (Roll off angle) ของหยดน้ำบนพื้นผิว

ในการวัดมุมสัมผัสของน้ำบนพื้นผิวของสารเคลือบเพื่อใช้แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำ อย่างยิ่งยวดของสารเคลือบ จะใช้เครื่อง Contact Angle measurement จากบริษัท DataPhysics รุ่น OCA-15EC ในการถ่ายรูปหยดน้ำบนพื้นผิวสารเคลือบ และใช้โปรแกรม Image J รุ่น 1.34s ในการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำ โดยในการวัดมุมสัมผัสจะใช้น้ำ DI ปริมาตร 2 ไมโครลิตรต่อหน้า 1 หยด และทำการวัดมุมสัมผัสของน้ำ 5 ตำแหน่ง กระจายทั่วทั้งสารเคลือบ เพื่อคำนวณหาค่าเฉลี่ยและบันทึกผล

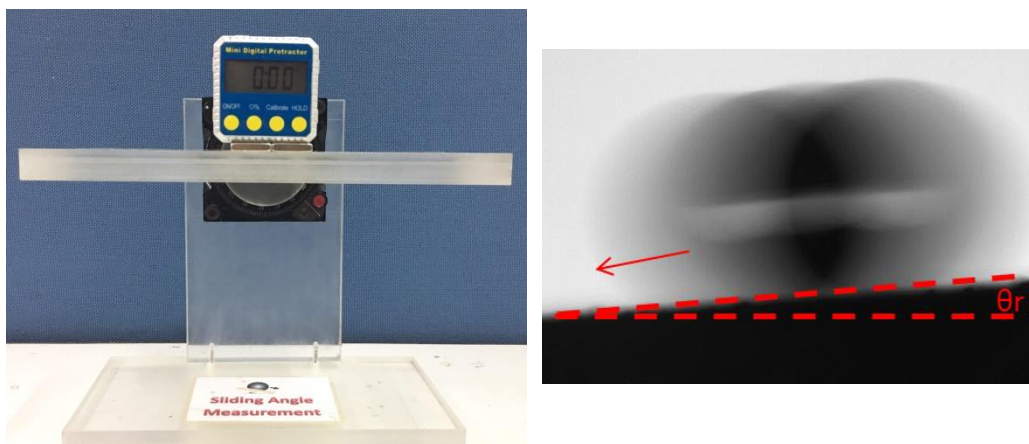


รูปที่ 3.4 แสดงเครื่อง Contact Angle Measurement



รูปที่ 3.5 แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวของสารเคลือบขณะทำการวัดมุมสัมผัส และใช้โปรแกรม Image J ในการวัดมุมสัมผัส

ในการวัดมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวของสารเคลือบจะใช้เครื่อง Roll off angle measurement ซึ่งใช้น้ำ DI ปริมาตร 10 ไมโครลิตร หยดลงบนสารเคลือบ แล้วเอียงเครื่องวัดมุมกลิ้งจนหยดน้ำเคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งเดิม หลังจากนั้นอ่านค่ามุมกลิ้ง ทำซ้ำ 5 ครั้งเพื่อหาค่ามุมกลิ้งเฉลี่ยและบันทึกผล



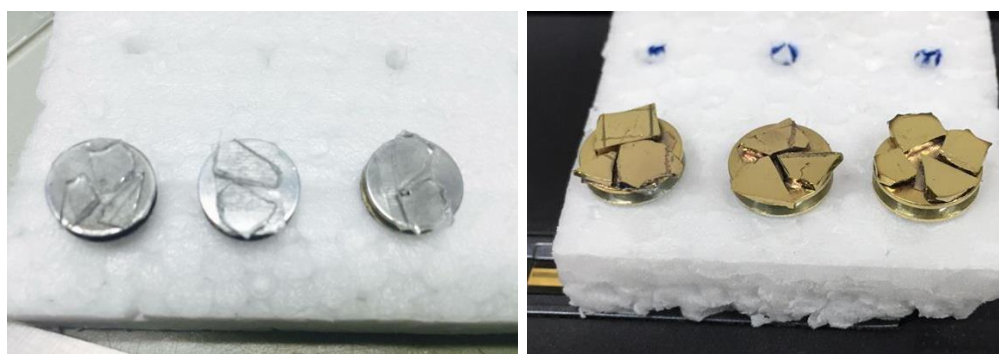
รูปที่ 3.6 แสดง Roll-off angle measurement และมุมการกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิว

### 3.6 การวิเคราะห์สภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างขนาดเล็กมาก ๆ ของสารตัวอย่าง โดยใช้อิเล็กตรอนพลังงานสูงที่เกิดจากการสะท้อนบนผิวของสารตัวอย่างมาสร้างเป็นภาพ ทำให้ได้ภาพที่มีกำลังขยายสูงมาก ในการวิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิว โดยการวิเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ (1) การวิเคราะห์ลักษณะความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรของผิวสารเคลือบโดยการถ่ายภาพพื้นผิว (2) การวิเคราะห์ความหนาของสารเคลือบโดยการถ่ายภาพพื้นผิวในแนวภาคตัดขวาง เนื่องจากสารตัวอย่างเป็นฉนวนทางไฟฟ้า ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระส่งผลให้ภาพที่ถ่ายได้อาจไม่ชัดเจน ซึ่งตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ต้องผ่านการเคลือบทองบนพื้นผิวตัวอย่างก่อนทุกครั้ง เพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและภาพที่ได้จะมีความคมชัดมากขึ้น



รูปที่ 3.7 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น Quanta-400



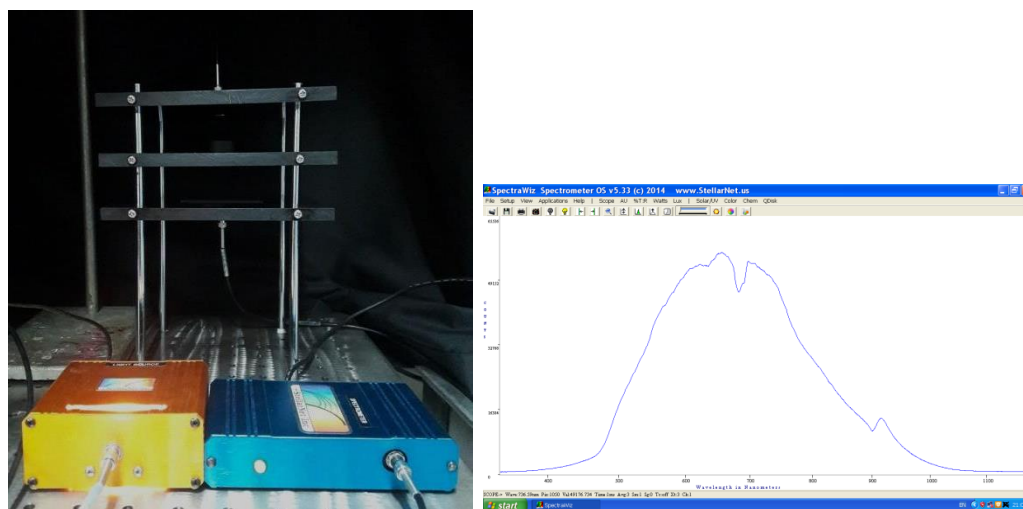
รูปที่ 3.8 แสดงการเตรียมตัวอย่างก่อนและหลังการเคลือบทอง

### 3.7 การวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance)

การวัดค่าการส่องผ่านของแสงเพื่อใช้วิเคราะห์ความใสของสารเคลือบ จะใช้เครื่อง Spectrometer blue-wave visible ซึ่งมีเครื่องกำเนิดแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร เนื่องจากเป็นช่วงความยาวคลื่นที่สายตามนุษย์มองเห็น ซึ่งในการวิเคราะห์ค่าการส่องผ่านแสงของสารเคลือบ ในช่วงความยาวคลื่นมากจะมีการส่องผ่านแสงได้ดีกว่าในช่วงความยาวคลื่นสั้น โดยในขั้นตอนการวัด ต้องวัดความเข้มแสงของพื้นหลังโดยที่ไม่วางตัวอย่าง ( $I_0$ ) หลังจากนั้นวัดความเข้มแสงของสารเคลือบ ( $I_T$ ) แล้วนำมาคำนวณหาค่าร้อยละการส่องผ่านแสงจากสมการ

$$\text{Transmittance (\%)} = \frac{I_T}{I_0} \times 100$$

ซึ่งทำการวัดค่าการส่องผ่านแสงของสารเคลือบที่เวลาการเคลือบ 5 8 และ 10 วินาที นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟและหาความสัมพันธ์ของเวลาในการเคลือบและค่าร้อยละการส่องผ่านแสง



รูปที่ 3.9 แสดงการวัดค่าการส่องผ่านของแสง ด้วยเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet

### 3.8 การวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสง (Reflection)

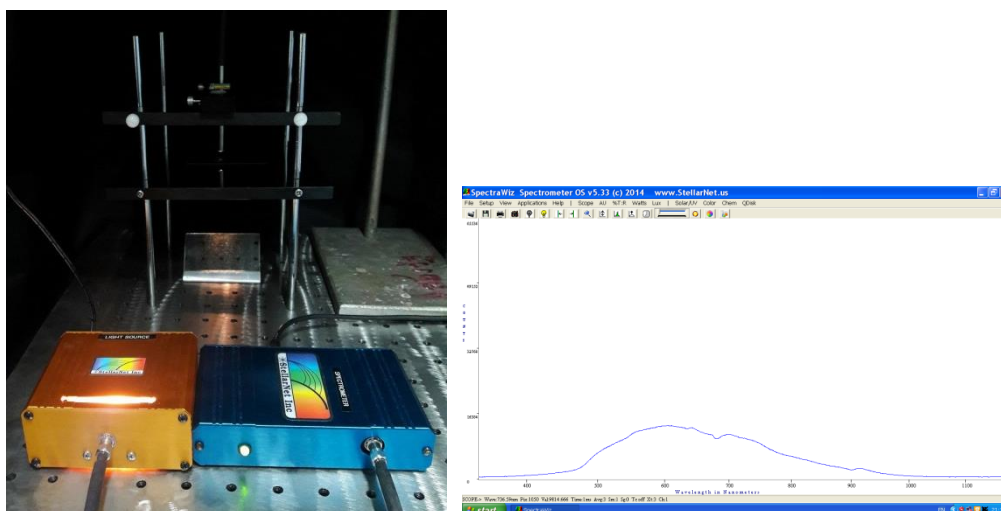
การวัดการสะท้อนแสง เป็นการวิเคราะห์ค่าการสะท้อนแสงบนผิวของสารเคลือบ โดยใช้เครื่อง Miniature Fiber Optic Spectrometer และกำหนดช่วงความยาวคลื่น visible light 400-800 นาโนเมตร ซึ่งในขั้นตอนการวัด อันดับแรกหาค่าความเข้มการสะท้อนแสงอ้างอิง ( $I_0$ ) โดยใช้ผิวซิลิกอนเวเฟอร์ (silicon wafer) เป็นตัวอ้างอิง หลังจากนั้นวัดความเข้มแสงของสารเคลือบที่



เวลาการเคลือบ 5 8 และ 10 วินาที แล้วนำมาคำนวณหาค่าร้อยละการสะท้อนแสงของสารเคลือบจากสมการ

$$\text{Reflectance (\%)} = \frac{I_R}{I_0} \times 100$$

นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟและหาความสัมพันธ์ของเวลาในการเคลือบและค่าร้อยละการสะท้อนแสง



รูปที่ 3.10 แสดงการวัดค่าการสะท้อนแสง ด้วยเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet



รูปที่ 3.11 แสดงเครื่องกำเนิดแสงในช่วงความยาวคลื่น 400-800 นาโนเมตร (ซ้าย) และเครื่อง Spectrometer blue-wave visible บริษัท StellarNet (ขวา)

### 3.9 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR เป็นการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร โดยการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (infrared light) ที่เลขคลื่น (wave number)  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งในขั้นตอนการวัดจะใช้โหมด ATR (attenuated total reflectance) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของสารเคลือบ และทำการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ได้จากการเคลือบด้วยเทคนิค MW-PECVD กับเทคนิค CVD และเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3.12 แสดงเครื่อง Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer บริษัท Bruker รุ่น EQUINOX 55

### 3.10 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบ (Durability)

#### 3.10.1 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV resistant)

การทดสอบความคงทนของสารเคลือบด้วยแสง UV เป็นการทดสอบประสิทธิภาพของสารเคลือบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบกับอุปกรณ์ที่ต้องสัมผัสกับแสง UV ตลอดเวลา อาทิ เช่น แผงเซลล์สุริยะ กระจกของอาคารหรือกระจกรถยนต์ ในการทดสอบจะเลือกใช้หลอดไฟที่ให้แสงในช่วงความยาวคลื่น  $320-400\text{ nm}$  ซึ่งเป็นแสง UVA เนื่องจากในธรรมชาติจะมีแสง UVA มากถึง 95% ดังนั้นในขั้นตอนการทดสอบจะใช้หลอด LED กำลัง 100 วัตต์ ในช่วงความยาวคลื่น  $365-370\text{ นาโนเมตร}$  ที่มีความเข้มแสง  $400\text{ W/m}^2$  เป็นอุปกรณ์กำเนิดแสงและทำการฉายแสงในห้องปิด โดย การทดสอบจะฉายแสง UV ใส่สารเคลือบโดยตรงเป็นระยะเวลา 35 วัน และทำการบันทึกผลมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำบนสารเคลือบทุกๆ 5 วันของการฉายแสง UV จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟและหาความสัมพันธ์ของเวลาในการฉายแสง UV กับมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำของสารเคลือบ



**รูปที่ 3.13** แสดงชุดการทดสอบความคงทนจากแสง UV และหลอดไฟ LED 100 วัตต์ กำเนิดแสงช่วงความยาวคลื่น 364-370 นาโนเมตร

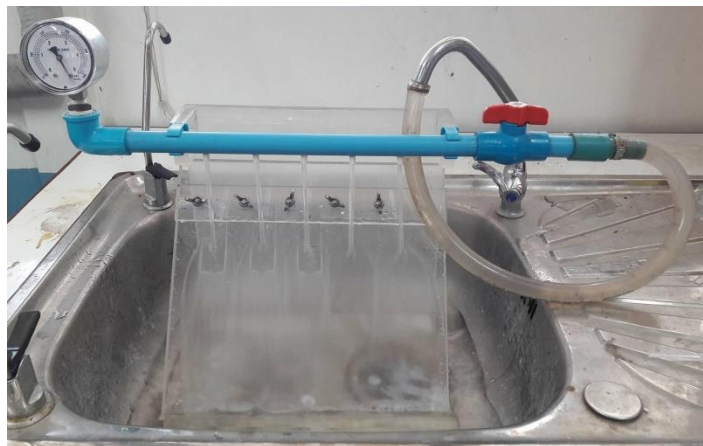
### 3.10.2 การทดสอบความคงทนของสารเคลือบต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ (Water jet impact test)

การทดสอบความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำเป็นการทดสอบความคงทนของสารเคลือบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบกับอุปกรณ์ที่อยู่ภายนอกอาคารและต้องสัมผัสกับน้ำฝนโดยตรง ซึ่งการทดสอบความคงทนด้วยการกัดเซาะของกระแสน้ำ เป็นการจำลองเสมือนว่าสารเคลือบโดนน้ำฝนชำระล้าง โดยกระแสน้ำที่ใช้จะมีแรงดัน 5 กิโลปาสคาลหรือมีความเร็วประมาณ 2.56 เมตร/วินาที เส้นผ่านศูนย์กลางลำกระแสน้ำ 0.50 เซนติเมตร และสารเคลือบต้องวางทำมุม 45° กับแนวระนาบ แสดงดังรูปที่ 3.14 ซึ่งขั้นตอนในการทดสอบจะทดสอบเปรียบเทียบความคงทนของสารเคลือบระหว่างก่อนและหลังจากสารเคลือบผ่านการอบที่อุณหภูมิ 350 375 400 415 425 และ 450 °C โดยจะบันทึกค่ามุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบหลังจากผ่านการอบและทำการทดสอบความคงทนของสารเคลือบต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำในทุก ๆ 5 นาที เป็นเวลา 30 นาที บันทึกค่ามุมสัมผัสของน้ำ นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟและหาความสัมพันธ์ของเวลาในการทดสอบด้วยการกัดเซาะของกระแสน้ำกับมุมสัมผัสของน้ำของสารเคลือบที่อุณหภูมิในการอบที่แตกต่างกัน





รูปที่ 3.14 แสดงไดอะแกรมและชุดทดสอบความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ  
(water jet impact test)

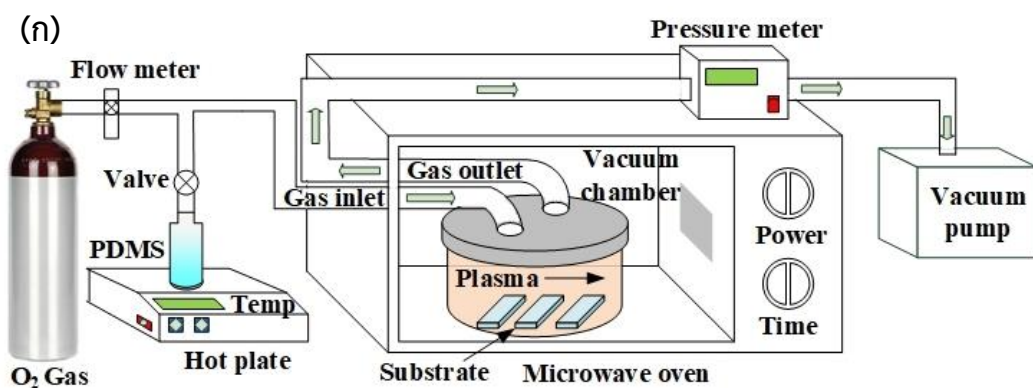


รูปที่ 3.15 แสดงการทดสอบความคงทนของสารเคลือบต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ  
ที่ความเร็ว 2.56 m/s

## บทที่ 4 ผลและการอภิปราย

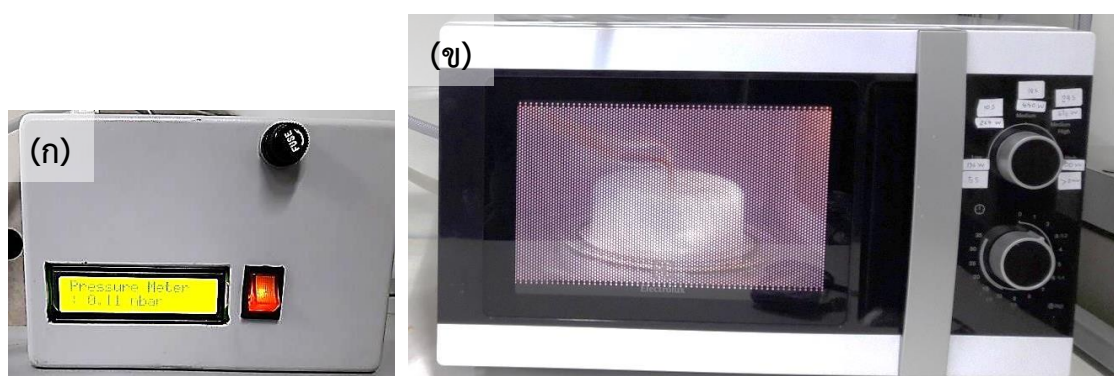
### 4.1 ผลการศึกษาการติดตั้งระบบเคลือบผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

จากการออกแบบและติดตั้งระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (MW-PECVD) แสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งส่วนประกอบหลักประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนกำเนิดไมโครเวฟพลาสมาและส่วนนำสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบเคลือบ โดยในส่วนแรกประกอบด้วยเตาไมโครเวฟที่ความถี่ 2.45 GHz ห้องเคลือบสุญญากาศควอตซ์ เครื่องปั๊มสุญญากาศ และเครื่องวัดความดัน ซึ่งทำหน้าที่กำเนิดพลาสมา ในส่วนที่สองประกอบด้วยขวดแก้วรูปخمพู่ เครื่องให้ความร้อน เทอร์โมมิเตอร์ และชุดขาตั้งและตัวจับขวด มีหน้าที่นำสารตั้งต้นที่ได้จากการระเหยด้วยเครื่องให้ความร้อนให้ไหลเข้าไปยังห้องเคลือบสุญญากาศเพื่อทำการเคลือบผิวชั้นสเตรท



รูปที่ 4.1 แสดงไดอะแกรมของระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา (ก) และระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาที่ใช้ในการทดลองซึ่งประกอบด้วยห้องเคลือบไมโครเวฟ (ข) และปั๊มโรตารี (ค)

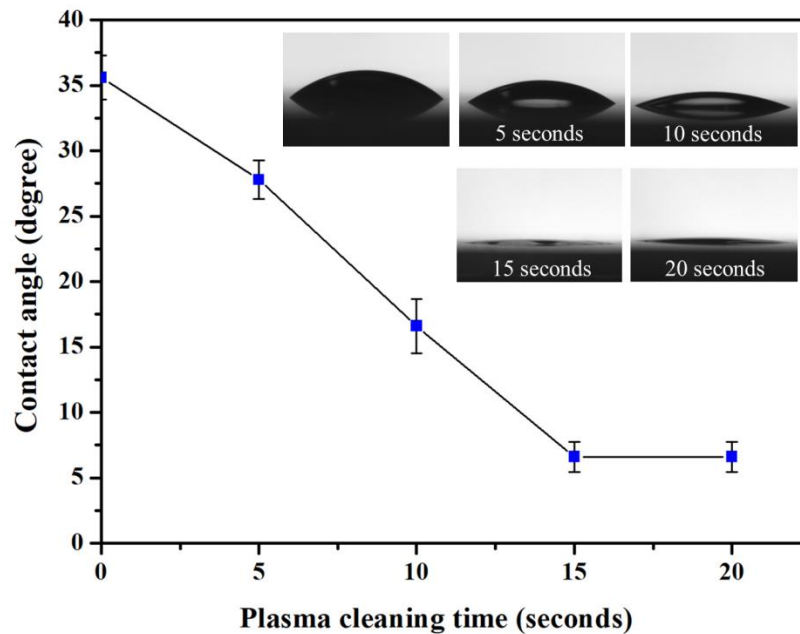
ในการกำเนิดพลาสมาด้วยคลื่นไมโครเวฟที่ให้ความถี่ 2.45 GHz นั้น พบว่าจะเกิดพลาสมาขึ้นได้ที่ความดันอากาศภายในระบบต้องต่ำกว่า 0.4 mbar และจากระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา ที่ประติมาตรขึ้นมีอัตราการรั่วของคลื่นไมโครเวฟต่ำกว่า  $5 \text{ mW/cm}^2$  ซึ่งวัดจากเครื่อง Microwave Leakage Detector รุ่น EMF 300 และสามารถทำให้ห้องเคลือบสูญญากาศมีความดันอากาศต่ำสุดที่ 0.11 mbar ซึ่งวัดจากเครื่องวัดความดัน (pressure meter) ดังแสดงดังรูปที่ 4.2 และสามารถกำเนิดพลาสมาที่เกิดจากอากาศ (air plasma) ที่มีความเสถียรซึ่งทำให้เกิดความร้อนอยู่ในช่วง  $150\text{-}200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  วัดโดยกล้องอินฟราเรดถ่ายภาพความร้อน



รูปที่ 4.2 แสดง (ก) เครื่องวัดความดันอากาศภายในห้องเคลือบ และ (ข) ลักษณะของพลาสมาที่เกิดขึ้นภายในห้องเคลือบสูญญากาศ

#### 4.2 ผลการทดลองการเตรียมแผ่นแก้วสไลด์ด้วยไมโครเวฟพลาสมาของออกซิเจน

จากผลการทดลองการทำความสะอาดพื้นผิวด้วยพลาสมาที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้ระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา จะได้ว่า พื้นผิวแผ่นแก้วสไลด์ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสมามีความชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น สังเกตได้จากค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลง แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นว่า แผ่นแก้วสไลด์ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสมาเป็นเวลา 5 10 15 และ 20 วินาที จะให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ  $28 \pm 1$ ,  $17 \pm 2$ ,  $7 \pm 1$  และ  $7 \pm 1$  องศา ตามลำดับ โดยที่ค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลงเมื่อเวลาในการพลาสมาเพิ่มขึ้น และค่ามุมสัมผัสต่ำสุดที่  $7 \pm 1$  องศาเมื่อทำความสะอาดด้วยพลาสมาเป็นเวลามากกว่า 15 วินาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของแผ่นแก้วสไลด์มีสมบัติชอบน้ำอย่างยิ่งยวด



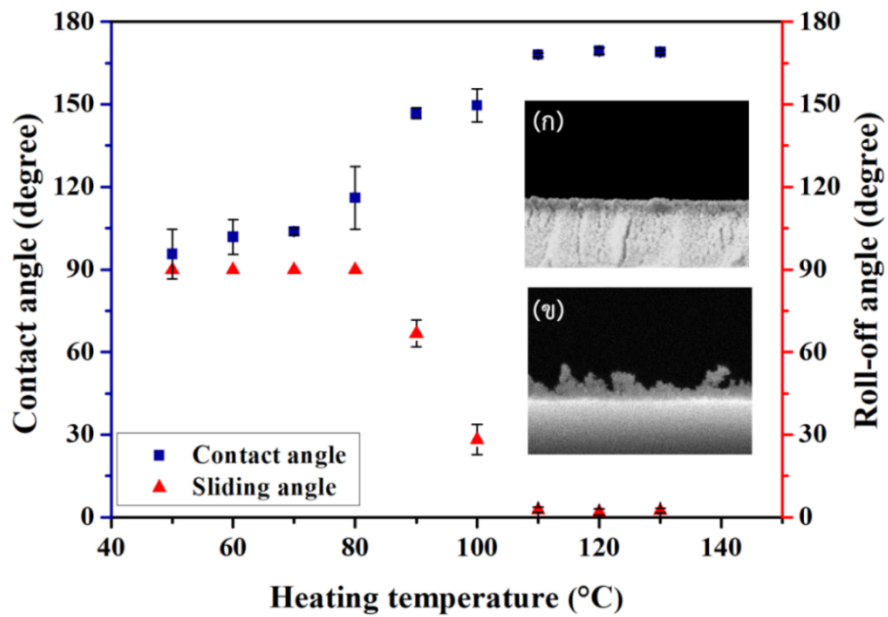
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับเวลาที่ใช้ในการทำความสะอาดด้วยพลาสมาและแสดงภาพถ่ายของหยดน้ำบนแผ่นแก้วสไลด์ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสมา

ในการทำความสะอาดพื้นผิวด้วยพลาสมาเป็นกระบวนการที่จำเป็น เนื่องจากพลาสมาที่เกิดขึ้นจะไปทำลายสิ่งสกปรกจำพวกสารอินทรีย์โดยการออกซิไดซ์ด้วยอะตอมออกซิเจนพลังงานสูง และออกซิเจนยังทำปฏิกิริยากับพื้นผิวแก้ว ( $\text{SiO}_2$ ) ซึ่งก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (silanol,  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ) ที่มีสมบัติชอบน้ำส่งผลให้พื้นผิววัสดุมีค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลง นอกจากนี้ปฏิกิริยาการชนของอิเล็กตรอน (electron collision) หรืออะตอมออกซิเจนก่อให้เกิดอนุมูลที่ไม่เสถียร เช่น  $\equiv \text{Si} - \text{O} \cdot$  หรือ  $\equiv \text{Si} \cdot$  ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาทำให้พื้นผิววัสดุง่ายต่อการเกาะติดของโมเลกุลหรือสารเคลือบ ซึ่งสารเคลือบจะมีโอกาสเกาะติดกับพื้นผิววัสดุได้มากยิ่งขึ้น ในขั้นตอนนี้จะได้พื้นผิวผ่านการปรับสภาพผิวและพร้อมที่จะเกิดหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลอื่น

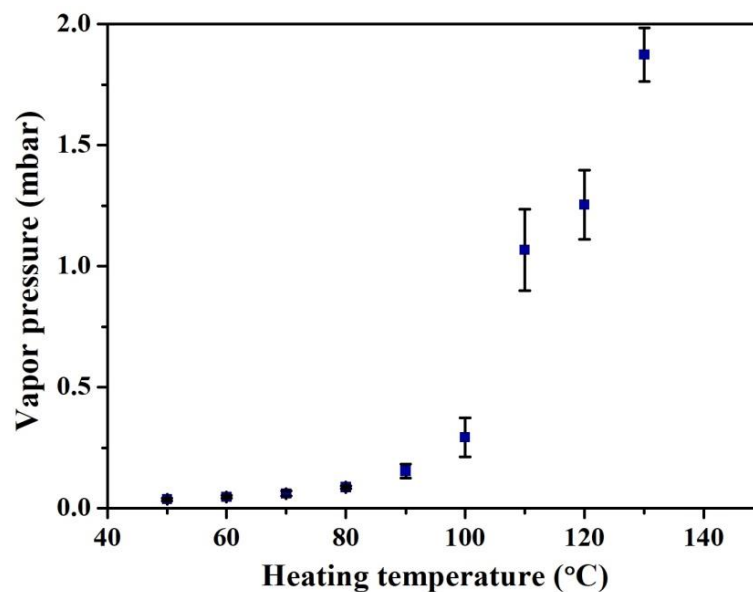
### 4.3 ผลการทดลองการสังเคราะห์พื้นผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

#### 4.3.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันไอของสารตั้งต้น OH-PDMS ต่อมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของสารเคลือบ

จากผลการทดลอง จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น OH-PDMS ส่งผลต่อค่ามุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำของสารเคลือบ OH-PDMS ซึ่งสัมพันธ์กับสมบัติความไม่ชอบน้ำของสารเคลือบ แสดงดังรูปที่ 4.4 ในช่วงการให้ความร้อนสารตั้งต้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 °C สารเคลือบมีสมบัติไม่ชอบน้ำ โดยที่มีค่ามุมสัมผัสของน้ำอยู่ในช่วง 90-110 องศา ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับสารเคลือบ OH-PDMS แบบธรรมดาที่มีพื้นผิวเรียบ ดังนั้นหยดน้ำจึงยังเกาะติดกับพื้นผิวของสารเคลือบและทำให้หยดน้ำไม่สามารถกลิ้งได้ แต่อาจจะไหลได้ถ้าเอียงซัสเตอร์ที่เป็นมุมที่สูงมากระดับ 90 องศา และจากการที่สารเคลือบที่ได้ไม่มีความขรุขระ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าอัตราการทับถมของสารเคลือบที่มีค่าต่ำ เนื่องจากการลำเลียงของโมเลกุล OH-PDMS เข้าสู่ห้องเคลือบมีปริมาณน้อย สอดคล้องกับข้อมูลความดันไอของสาร OH-PDMS ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิเดียวกันซึ่งมีค่าต่ำมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.5 นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ให้แก่สาร OH-PDMS มากกว่า 80 °C ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของค่ามุมสัมผัสและการลดลงของค่ามุมกลิ้ง แสดงให้เห็นว่าความขรุขระของพื้นผิวเริ่มก่อตัวขึ้นและสอดคล้องกับแบบจำลองของ Cassie-Baxter เนื่องจากการลำเลียงของโมเลกุล OH-PDMS เข้าสู่ห้องเคลือบมีปริมาณมากพอสอดคล้องกับการเพิ่มของของความดันไอดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งทำให้อัตราการทับถมของสารเคลือบลงบนซัสเตอร์มีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และผลการทดลองที่ทำให้เกิดพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำสูงสุดที่ 169 องศาและมุมกลิ้งของน้ำต่ำสุดที่ 3 องศา คือในช่วงการให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ที่อุณหภูมิมากกว่า 110 °C แม้ว่าจุดเดือดของโมเลกุล OH-PDMS จะมีค่ามากกว่า 130 °C แต่ในสภาวะสุญญากาศความดันต่ำภายในห้องเคลือบ จึงทำให้อัตราการระเหยเพิ่มขึ้นซึ่งสามารถเปลี่ยนโมเลกุล OH-PDMS ให้กลายเป็นไอได้



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำกับอุณหภูมิความร้อนที่ให้แก่สาร OH-PDMS ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD เป็นเวลา 5 วินาที ส่วนภาพ (ก) และ (ข) แสดงชั้นฟิล์มที่มีพื้นผิวเรียบและพื้นผิวขรุขระของสารเคลือบ ซึ่งเกิดจากการให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าและสูงกว่า 80 °C ตามลำดับ



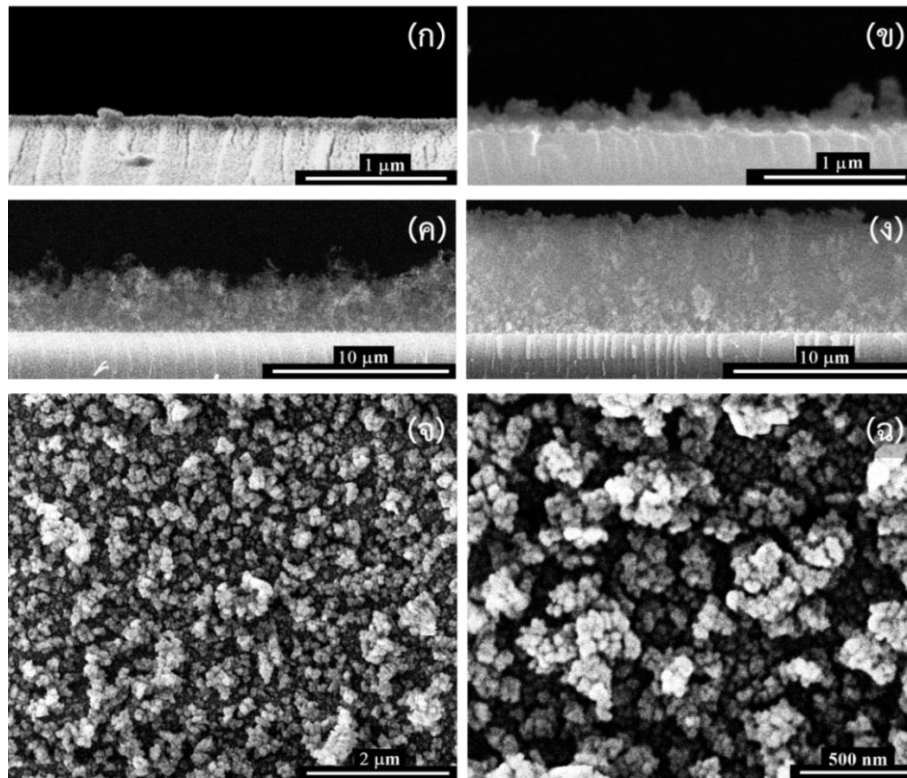
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอกับอุณหภูมิความร้อนที่ให้แก่สาร OH-PDMS ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงความดันไอในระบบเคลือบเมื่อให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ที่อุณหภูมิ

50-130 °C

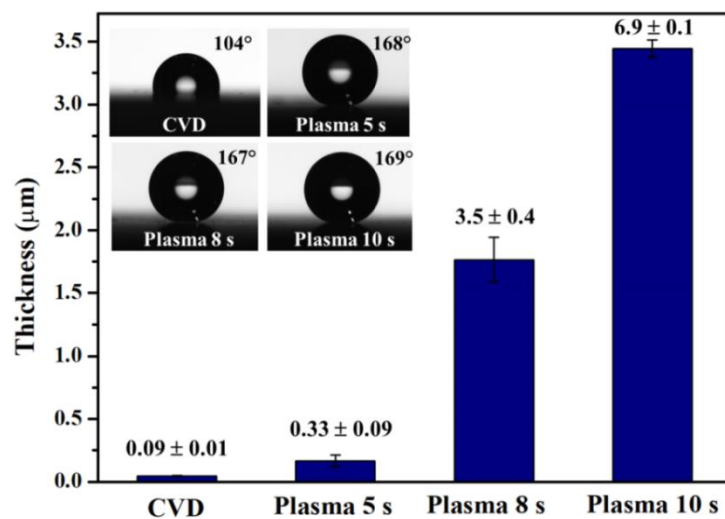
#### 4.3.2 ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของสารเคลือบ

จากการทดลองข้อ 4.3.1 อุณหภูมิ 120 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ที่ใช้ในการระเหย และทำการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพลาสมาที่จะส่งผลต่อโครงสร้าง สมบัติความไม่ชอบน้ำ และสมบัติเชิงแสงของสารเคลือบ จากรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 จะเห็นว่าภาพถ่าย SEM ในส่วนภาคตัดขวางของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD จะมีค่าความหนาของชั้นฟิล์มที่สอดคล้องกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพลาสมา คือที่เวลา 5 8 และ 10 วินาที จะให้ค่าความหนาของสารเคลือบ  $0.33 \pm 0.09$ ,  $3.5 \pm 0.4$  และ  $6.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$  ตามลำดับ ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วโดยการเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ในการเคลือบ ดังนั้นกลไกในการเคลือบผิวนี้จึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วมาก นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่ากรณีการเคลือบโดยใช้เทคนิค MW-PECVD จะให้พื้นผิวที่มีความเป็นรูพรุนสูงและลักษณะของพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำมีค่ามากกว่า 165 องศา ซึ่งแสดงถึงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด เมื่อเปรียบเทียบกับ การเคลือบโดยใช้เทคนิคการเคลือบด้วยไอเคมี (CVD) ที่ให้ฟิล์มที่มีความแน่นและพื้นผิวเรียบและค่ามุมสัมผัสของน้ำมีประมาณ 104 องศา ซึ่งยังไม่เพียงพอต่อสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด จากภาพถ่าย SEM ในส่วนพื้นผิวของสารเคลือบที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD เป็นเวลา 5 วินาที แสดงดังรูปที่ 4.6 (จ) และ (ฉ) ซึ่งจะเห็นว่าโครงสร้างของพื้นผิวจะมีลักษณะความขรุขระแบบสุ่ม โดยมีขนาดความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ซึ่งเป็นความต้องการของกปรากฏการณ์ของพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด





รูปที่ 4.6 แสดงภาพภาคตัดขวางของสารเคลือบ OH-PDMS จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ก) สารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ CVD และสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD เป็นเวลา 5 วินาที (ข), 8 วินาที (ค), 10 วินาที (ง) ตามลำดับ ส่วน (จ) และ (ฉ) แสดงสภาพพื้นผิวของสารเคลือบที่มีความขรุขระแบบผสม (ในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตร)



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนากับระยะเวลาในการเคลือบของ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD



### 4.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของชั้นเคลือบ

จากการทดลองการวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD สำหรับค่าการส่งผ่านและค่าการสะท้อนของแสงในย่านแสงที่ตามองเห็น (visible spectrum) ที่ทำการวัดกับสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบผิวต่าง ๆ และผลการทดลองได้แสดงดังรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าแผ่นแก้วสไลด์เปล่าที่มีพื้นผิวขบน้ำ ให้ค่ามุมสัมพัทธ์ของน้ำที่  $35 \pm 1$  องศา มีค่าการส่งผ่านของแสงเฉลี่ยประมาณ 89% ในทางกลับกัน สารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ทั้งหมด แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งวัดด้วยมุมสัมพัทธ์ของน้ำประมาณ 170 องศา ซึ่งให้ค่าการส่งผ่านของแสงลดลงเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของระยะเวลาในการเคลือบ เนื่องจากตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการส่งผ่านแสง (T) จะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์ม (t) โดยที่ชั้นฟิล์มที่มีความหนามากจะมีค่าการส่งผ่านแสงน้อยดังแสดงในสมการที่ 1

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha t} \quad (1)$$

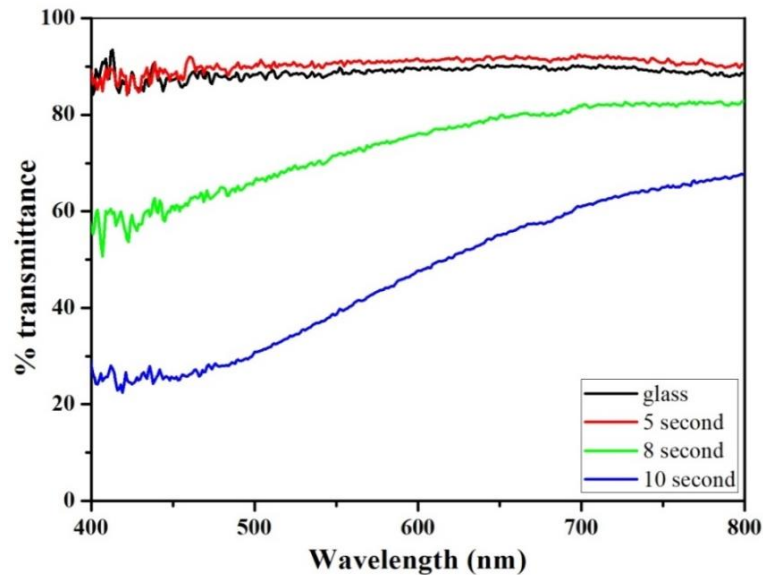
$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

ในการกลับกันค่าการส่งผ่านแสงที่ลดลงจะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสง (A) สูงขึ้นดังสมการที่ 2 สำหรับสารเคลือบ OH-PDMS ที่ใช้เวลาในการเคลือบ 5 วินาที จะให้ค่าการส่งผ่านของแสงมากกว่าแผ่นแก้วสไลด์เปล่า เป็นผลมาจากสมบัติเฉพาะของสารเคลือบ คือ ที่เวลาการเคลือบ 5 วินาที สารเคลือบมีค่าความหนาประมาณ  $0.33 \pm 0.09 \mu\text{m}$  เนื่องจากการสูญเสียพลังงานแสงในรูปการดูดกลืนและการกระเจิงแสงมีค่าน้อยมาก

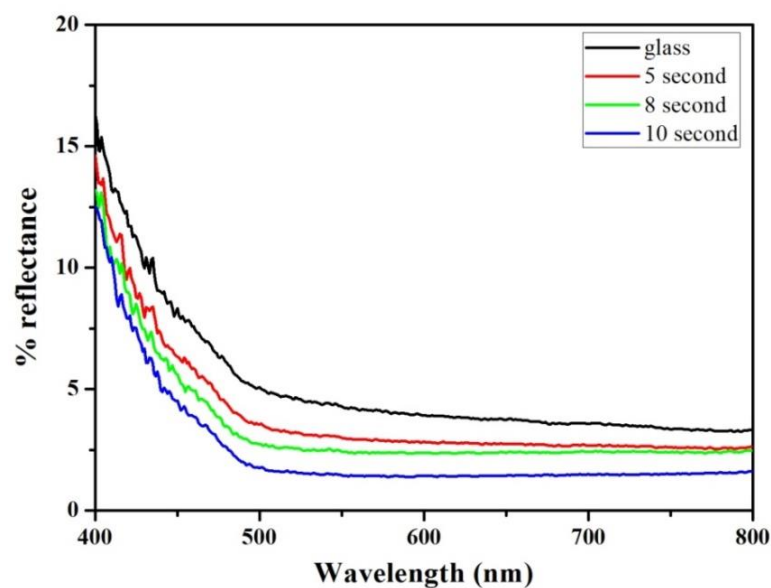
ในความเป็นจริง ความหนาของสารเคลือบมีความสอดคล้องกับผลการทดลองข้อ 4.3.2 ได้แสดงให้เห็นว่าความหนาของสารเคลือบที่ดีที่สุดที่ยังทำให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งวัดและมีความใสต้องมีความหนาน้อยกว่า 400 nm (Rahmawan *et al.*, 2013) นอกจากนี้ยังพบว่าสารเคลือบมีสมบัติด้านการสะท้อนแสง (anti-reflection) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 โดยที่การสะท้อนแสงมีค่าลดลงเมื่อความขรุขระของชั้นฟิล์มเพิ่มขึ้น (ระยะเวลาการเคลือบเพิ่มขึ้น) เนื่องจากความขรุขระของพื้นผิวจะประกอบด้วยส่วนที่เป็นของแข็งและช่องว่างที่เป็นอากาศ ทำให้ดัชนีการหักเหเฉลี่ยของชั้นฟิล์มมีค่าลดลงดังแสดงในสมการที่ 3 (Maurin *et al.*, 2015)

$$n_{film} = [fn_1^2 + (1-f)n_2^2]^{1/2} \quad (3)$$

เมื่อดัชนีการหักเหแสงของ OH-PDMS ( $n_1$ ) มีค่าเท่ากับ 1.46 ดัชนีการหักเหแสงของอากาศ ( $n_2$ ) มีค่าเท่ากับ 1.0 และ  $f$  เป็นสัดส่วนของวัสดุต่างชนิดกันบนพื้นผิว ดังนั้นดัชนีการหักเหแสงเฉลี่ยของชั้นฟิล์มจึงมีค่าอยู่ในช่วง 1.0-1.46 ขึ้นอยู่กับความขรุขระของชั้นฟิล์ม



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการส่งผ่านแสงกับความยาวคลื่น ซึ่งเป็นสเปกตรัมการส่งผ่านแสงของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบ 5 8 และ 10 วินาที



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการสะท้อนแสงกับความยาวคลื่น ซึ่งเป็นสเปกตรัมการส่งสะท้อนแสงของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบ 5 8 และ 10 วินาที

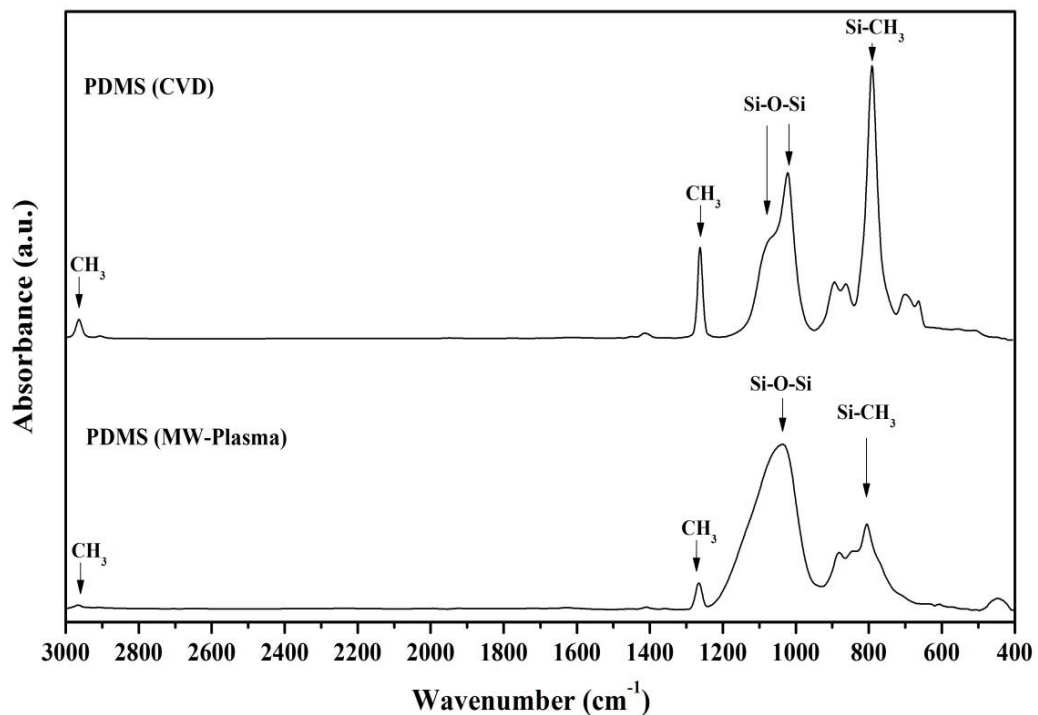


รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายหยดน้ำบนสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลา 5 วินาที ซึ่งสารเคลือบที่แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและความใสสูง

#### 4.3.4 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบ OH-PDMS โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR)

ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างโมเลกุลที่เกิดขึ้นบนสารเคลือบที่ได้จากปฏิกิริยาไมโครเวฟพลาสมา จะใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) ในโหมดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (infrared absorption technique) จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD มีการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันบนสารเคลือบอยู่ด้วยกัน 2 ตำแหน่ง เมื่อเปรียบเทียบกับสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ CVD โดยที่ตำแหน่งที่ 1 คือบริเวณช่วงเลขคลื่นซึ่งสอดคล้องกับโหมดการสั่นของพันธะ Si-O-Si ในกรณีการเคลือบด้วยเทคนิค CVD โดยทั่วไปแล้ว พันธะ Si-O-Si จะมีลักษณะเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ 1 มิติ ซึ่งจะแสดงค่าพีคสองค่าอยู่ที่เลขคลื่น  $1085\text{ cm}^{-1}$  และ  $1020\text{ cm}^{-1}$  (Branco *et al.*, 2014) แต่ในกรณีการเคลือบด้วยปฏิกิริยาพลาสมาพบว่าพีค Si-O-Si ทั้งสองบานออกแล้วรวมกันจนสังเกตเห็นได้เป็นพีคเดี่ยวที่ช่วงเลขคลื่นตรงกลางประมาณ  $1050\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งการบานออกของพีค Si-O-Si ในลักษณะนี้สามารถพบได้ในสาร polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) (Tegou *et al.* 2004) เช่นเดียวกัน ซึ่งมีพันธะ Si-O-Si เป็นโครงข่าย 3 มิติ โดยสามารถสันนิษฐานได้ว่า อะตอม Si กับอะตอม O ในฟิล์มที่เคลือบด้วยปฏิกิริยาพลาสมามีการ เชื่อมโยง (crosslinks) ได้มากกว่าสองแขนจะเกิดเป็นโครงข่ายแบบสองมิติหรือสามมิติ และตำแหน่งที่ 2 ซึ่งน่าสนใจ คือ การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนระหว่าง Si-O-Si/Si-CH<sub>3</sub> ในกรณีของการเคลือบด้วยปฏิกิริยาพลาสมาเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีการเคลือบด้วยเทคนิค CVD ซึ่งพีคของพันธะ Si-CH<sub>3</sub> จะอยู่ในช่วงเลขคลื่น  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$  และ  $1410\text{ cm}^{-1}$  รวมถึงพีคของพันธะ Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> และ Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> จะอยู่ในช่วงเลขคลื่น  $890\text{--}740\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ ในการวิเคราะห์ FT-IR แสดงให้เห็นลักษณะเฉพาะของการขาดหายไปของหมู่ฟังก์ชัน methyl เนื่องจากเกิดการชนจากอิเล็กตรอนในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพลาสมา ส่งผลให้หมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si เกิดการจับกันเป็นโครงข่ายที่ซับซ้อนและแข็งแรง ซึ่งยังแสดงให้เห็นถึง

การเปลี่ยนสถานะของสาร OH-PDMS จากสถานะแก๊สเป็นฟิล์มแข็งเมื่อผ่านการเคลือบด้วยปฏิกิริยาพลาสมาได้อีกด้วย

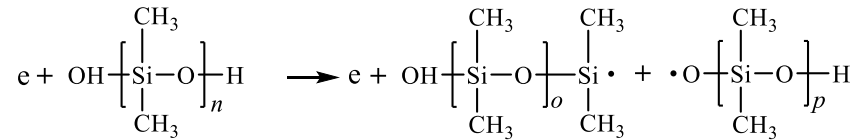


รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสง IR ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ (เส้นบน) CVD และ (เส้นล่าง) MW-PECVD

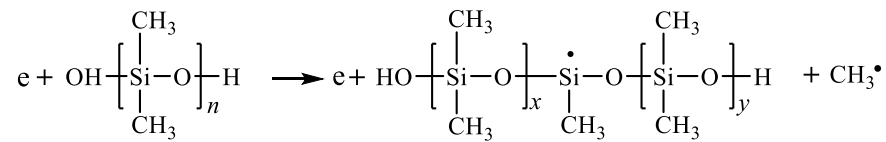
ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD สามารถใช้วิเคราะห์กลไกที่อาจจะเกิดขึ้นได้ภายในปฏิกิริยาพลาสมาสำหรับปฏิกิริยาไมโครเวฟพลาสมาที่ไม่สมดุล (non-equilibrium plasma) ซึ่งประกอบด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานและความหนาแน่นสูง จะไปทำให้สารระเหย OH-PDMS เกิดการแตกตัวของโมเลกุล กลายเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก ไอออน หรืออนุภาคที่ไม่เสถียร เนื่องจากการชนที่รุนแรงของอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการพลาสมาได้แสดงดังรูปที่ 4.12 จะเห็นสายพอลิเมอร์ OH-PDMS ขาดออกจากกันเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลย่อยที่ไม่เสถียรจากการชนของอิเล็กตรอน ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยา chain scission นอกจากนี้การชนของอิเล็กตรอนยังสามารถทำให้หมู่ methyl หลุดออกจากสายพอลิเมอร์หลักได้อีกด้วย เรียกว่าปฏิกิริยา methyl abstraction ซึ่งทำให้โมเลกุลพอลิเมอร์ที่ไม่เสถียรนี้มีพันธะว่างพร้อมที่จะจับกันเป็นโครงข่ายที่ซับซ้อนตลอดเวลา อีกปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ ภายในกระบวนการพลาสมา คือปฏิกิริยาพลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชัน (plasma polymerization) หรือคอมบิเนชัน (combination) ซึ่งจะเป็นการสร้างพันธะกันของ

โมเลกุลอิสระข้างต้น เนื่องจากปฏิกิริยามีพลังงานและมีเอนโทรปีค่อนข้างสูง โครงสร้างที่ได้จึงมีความซับซ้อนและมีความเป็นรูพรุนมาก ซึ่งเหมาะสำหรับพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด

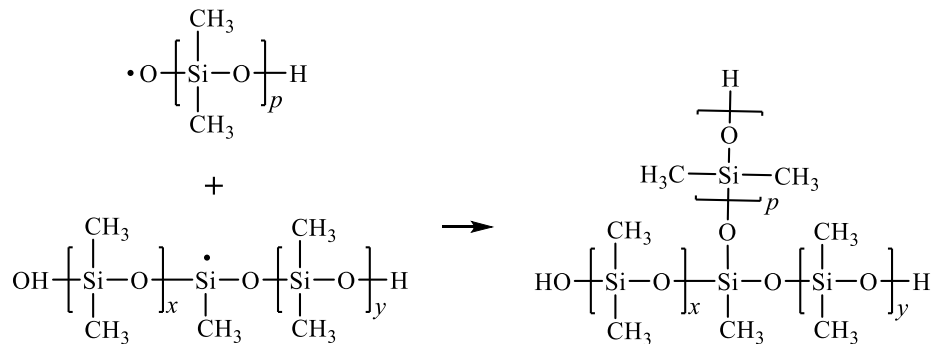
(ก) chain scission



(ข) methyl abstraction



(ค) combination



**รูปที่ 4.12** แสดงปฏิกิริยาเคมีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการ MW-PECVD ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการชนของอิเล็กตรอน ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา (ก) การแยกกันของโซ่พอลิเมอร์ (polymer chain fragmentation) (ข) การขายหายของหมู่ methyl (methyl abstraction) และ (ค) เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

#### 4.4 ผลการศึกษาความคงทนของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

สำหรับสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD นั้นจะมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดและมีความใส ทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้ในหลาย ๆ ด้าน อาทิเช่น การเคลือบแผงพลังงานแสงอาทิตย์ กระจกอาคารหรือตึกสูง หรือกระจกรถยนต์ ซึ่งจะเห็นว่าในการใช้งานจริงของสารเคลือบจะต้องพบเจอกับสภาวะที่แสงแดดจัดหรือฝนตกหนักตลอดเวลา ดังนั้นปัจจัยสำคัญของความคงทนของสารเคลือบคือ ต้องมีความคงทนต่อแสงอาทิตย์หรือแสง UV และมีความคงทนต่อแรงกระทำจากฝน เนื่องจากแสง UV ที่มีพลังงานสูงอาจทำให้สารเคลือบเกิดการออกซิ

ได้ทำให้โมเลกุลเกิดความไม่เสถียร และแรงกระทำจากน้ำฝนจะไปชะล้างบนพื้นผิวสารเคลือบ อาจทำให้สารเคลือบหลุดลอกหรือเสียหายได้ ส่งผลทำให้สารเคลือบเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป

#### 4.4.1 ผลการศึกษาความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV test)

การทดสอบความคงทนต่อแสง UV ในห้องปฏิบัติการของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD โดยใช้แสง UV ความเข้ม  $400 \text{ W/m}^2$  เป็นเวลา 35 วัน ซึ่งสามารถคำนวณเปรียบเทียบกับ การทดสอบความคงทนจากแสงอาทิตย์ในธรรมชาติโดยใช้สมการ

$$t_{sun} = \frac{I_{LED} t_{LED}}{I_{sun}} \quad (4)$$

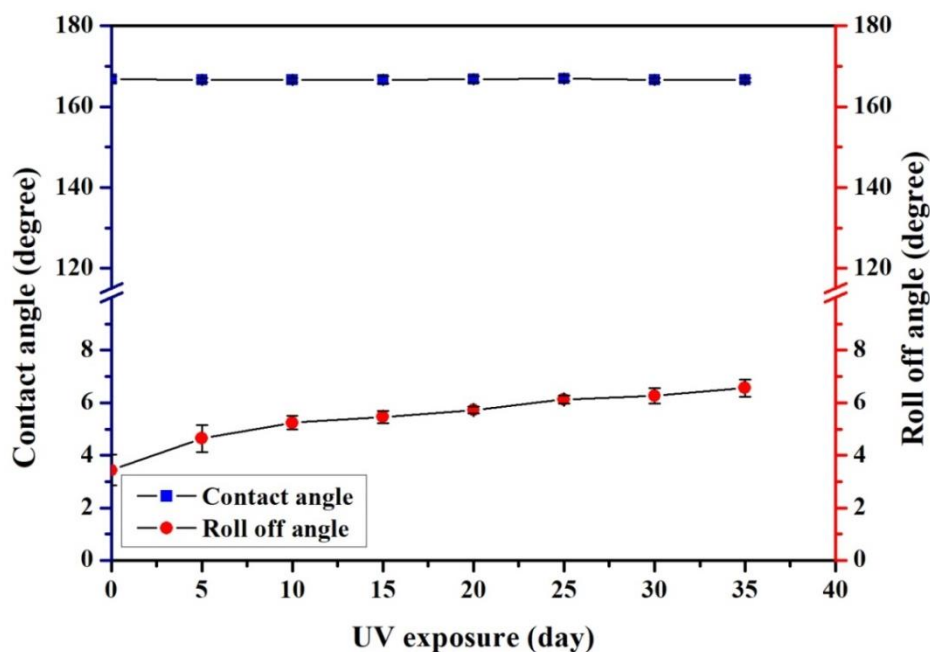
โดยที่  $t_{sun}$  คือระยะเวลาทดสอบด้วยแสงจากดวงอาทิตย์ในธรรมชาติ

$I_{LED}$  คือความเข้มของแสง UV ที่ใช้ในการทดลอง

$I_{sun}$  คือความเข้มของแสง UV จากดวงอาทิตย์ที่ตกกระทบลงบนผิวโลก โดยมีความเข้มประมาณ  $46 \text{ W/m}^2$  (Pinedo V. et al. 2006)

$t_{LED}$  คือระยะเวลาทดสอบในห้องปฏิบัติการ

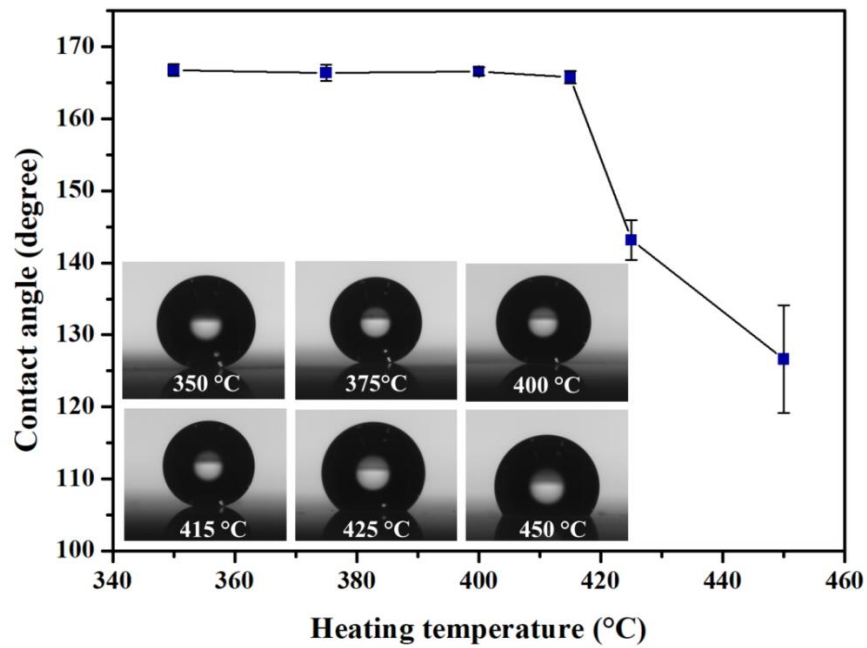
ซึ่งระยะเวลา 35 วันในห้องปฏิบัติการเทียบเท่ากับการทดสอบในธรรมชาติเป็นเวลา 304 วันหรือประมาณ 1.9 ปี เมื่อนับระยะเวลากลางคืนด้วย ดังนั้นจากผลการทดลองในรูปที่ 4.13 จะเห็นว่าสารเคลือบจะมีค่ามุมสัมผัสของน้ำของไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งมีค่าประมาณ 167 องศา ส่วนมุมกลิ้งของน้ำของสารเคลือบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3 องศาเป็น 7 องศา เนื่องจากแสง UV อาจไปทำลายพันธะบนพื้นผิวทำให้โมเลกุลบางส่วนเกิดการเปลี่ยนแปลง แต่ถึงอย่างไรก็ไม่อาจทำให้สารเคลือบเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป



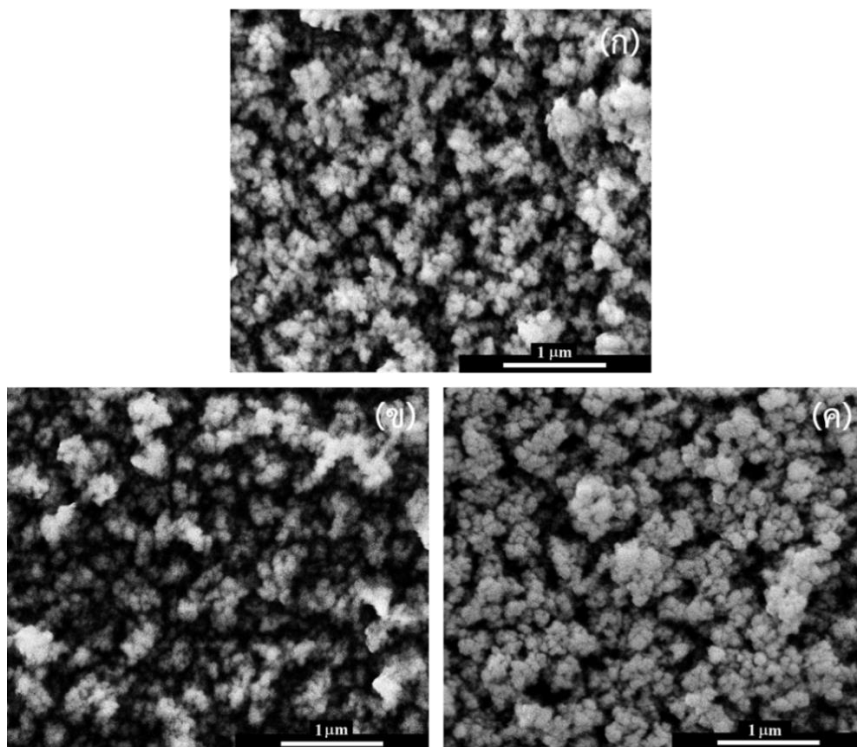
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำกับเวลาในการฉายแสง UV บนสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD

#### 4.4.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิในการอบสารเคลือบ

สำหรับการศึกษาอุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่สารเคลือบ OH-PDMS จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.14 จะเห็นว่าสารเคลือบที่ผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 350-415 °C ยังคงให้สมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด มีค่ามุมสัมผัสของน้ำประมาณ 167 องศา และเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 415 °C ได้แก่ 425 °C และ 450 °C จะเห็นว่าสารเคลือบมีมุมสัมผัสของน้ำลดลงต่ำกว่า 150 องศา คือ 143 องศา และ 127 องศา ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้สารเคลือบสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป และจากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวสารเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 จะเห็นว่า สารเคลือบที่ได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวไม่แตกต่างกัน คือ พื้นผิวยังคงแสดงความเป็นรูพรุนและมีความขรุขระในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตร ซึ่งเป็นลักษณะที่ดีของพื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด และจากผลการวิเคราะห์สารเคลือบด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 4.16 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่สารเคลือบพีคของพันธะ  $-CH_3$  และ  $Si-CH_3$  ซึ่งอยู่ในช่วงเลขคลื่น  $1250\text{ cm}^{-1}$  และ  $780\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ มีค่าความสูงของพีคลดลง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าสารเคลือบจะสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไปหลังจากผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 415 °C เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันไฮโดรคาร์บอน เช่น  $-CH_3$  หรือ  $-C_2H_5$  ที่สร้างพันธะอยู่ในโมเลกุลของสารเคลือบ ซึ่งเป็นส่วนทำให้สารเคลือบมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดนั้น ได้ถูกทำลายจากการให้ความร้อน ทำให้หมู่ฟังก์ชันไฮโดรคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลอื่น

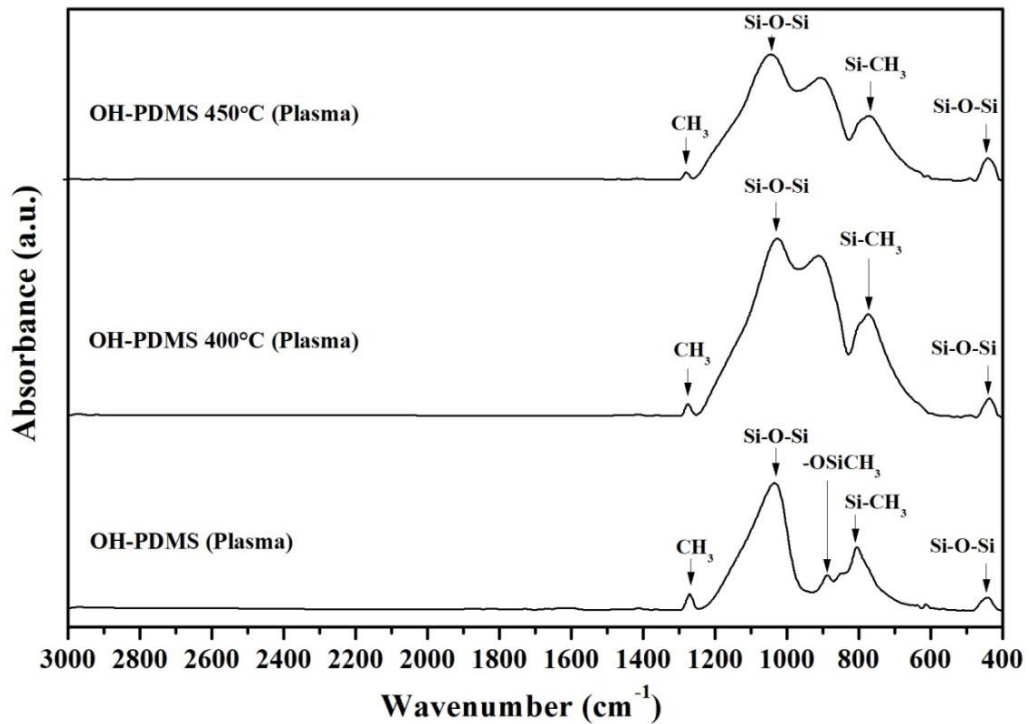


รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับอุณหภูมิในการให้ความร้อนแก่สารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD



รูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD (ก) และหลังจากผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C (ข) และ 450 °C (ค)





รูปที่ 4.16 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมการดูดกลืนแสง IR ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD (เส้นล่าง) และผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C (เส้นกลาง) และ 450 °C (เส้นบน)

#### 4.4.3 ผลการศึกษาความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ (Water jet abrasion test)

ในการศึกษาความคงทนของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD โดยใช้การกัดเซาะของกระแสน้ำที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.50 cm ตกกระทบบนสารเคลือบทำมุม 45 องศา กับแนวระดับ ด้วยแรงดัน 5 kPa ความเร็ว 2.56 m/s แสดงดังรูปที่ 4.17 สำหรับสารเคลือบที่ไม่ได้ผ่านการให้ความร้อน (เส้นสีดำ) จะเห็นว่าสารเคลือบมีค่ามุมสัมผัสของน้ำลดลงเมื่อเวลาในการทดสอบเพิ่มขึ้น และสารเคลือบยังคงมีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดอยู่เมื่อผ่านการทดสอบเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ 153 องศา และเมื่อทำการทดสอบเป็นเวลามากกว่า 10 นาที สารเคลือบจะสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป และให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำต่ำสุดที่ 100 องศาเมื่อผ่านการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที

สำหรับการศึกษาการเพิ่มความคงทนของสารเคลือบโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง จากผลการวิเคราะห์สารเคลือบด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 4.16 เมื่อสารเคลือบผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C และ 450 °C จะเห็นว่า พีคของพันธะ Si-O-Si อยู่ในช่วงเลขคลื่น 1050  $\text{cm}^{-1}$  มีลักษณะบานออก ซึ่งการบานออกของพีคแสดงให้เห็นว่า อะตอม Si กับอะตอม O มี

การเชื่อมโยงกันได้มากกว่าสองแขน จะเกิดการสร้างพันธะ Si-O-Si ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโครงข่าย 3 มิติ และยิ่งลักษณะของพีคที่มีการบานออกมากแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างแบบโครงข่าย 3 มิติจะมีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อความคงทนของสารเคลือบ แต่สารเคลือบที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 415 °C จะสูญเสียสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดไป

ดังนั้นในการศึกษาความคงทนของสารเคลือบต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ จึงเลือกสารเคลือบในการทดสอบที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350 400 และ 415 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.17 จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการทดสอบเพิ่มขึ้น สารเคลือบจะมีมุมสัมผัสของน้ำลดลง และที่อุณหภูมิ 350 °C สารเคลือบมีค่ามุมสัมผัสของน้ำต่ำสุดที่ 136 องศา เมื่อผ่านการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 400 °C และ 415 °C สารเคลือบทั้งสองมีค่ามุมสัมผัสของน้ำสูงสุดที่ 152 องศา เมื่อผ่านการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที โดยจะเห็นว่า สารเคลือบที่ผ่านการให้ความร้อนจะมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถทนต่อกระแสน้ำที่แรงดัน 5 kPa อัตราเร็วความเร็ว 2.56 m/s ได้เป็นเวลานานถึง 30 นาที

ในการทดสอบความคงทนของสารเคลือบต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำอัตราเร็ว 2.56 m/s เป็นเวลา 30 นาที ในห้องปฏิบัติการสามารถเปรียบเทียบกับระยะเวลาในการทดสอบกับฝนในธรรมชาติโดยใช้สมการ

$$t_{rain} = \frac{f_{jet} v_{jet} t_{jet}}{f_{rain} v_{rain}} = \frac{v_{jet}^2 t_{jet}}{f_{rain} v_{rain} V_{drop}} \quad (5)$$

โดยที่  $t_{rain}$  คือระยะเวลาในการเปรียบเทียบกับทดสอบกับฝนในธรรมชาติ

$v_{jet}$  คือความเร็วของกระแสน้ำที่ใช้ในการทดสอบ (2.56 m/s)

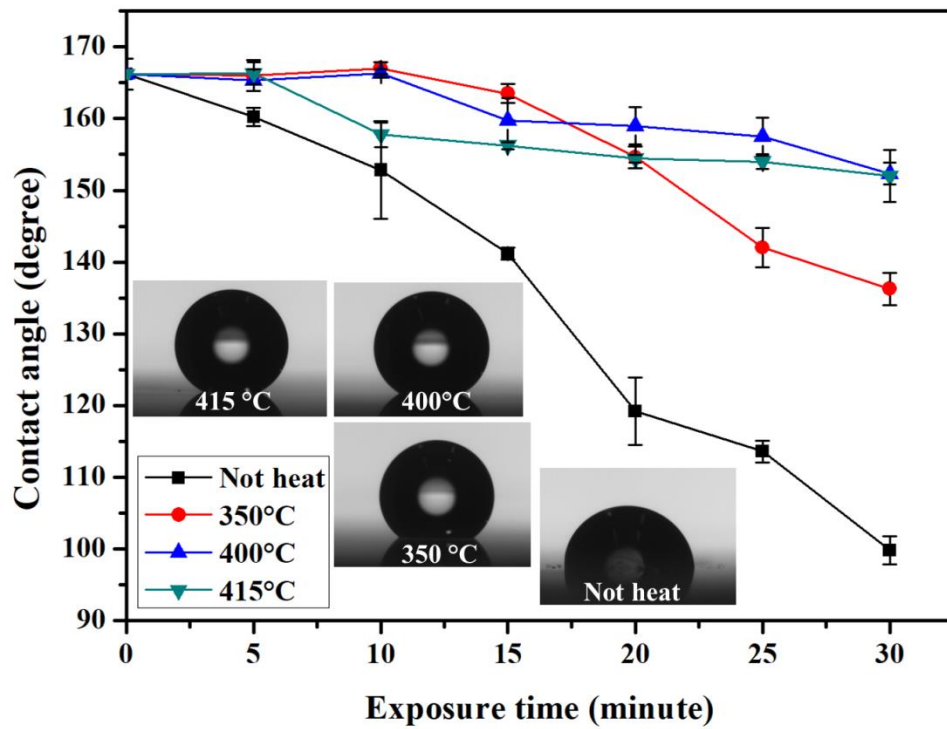
$v_{rain}$  คือความเร็วของหยดน้ำฝนในธรรมชาติ (7-9 m/s)

$f_{jet}$  คือความถี่ของหยดน้ำที่ตกกระทบลงบนตัวอย่าง ( $f_{jet} = v_{jet}/V_{drop}$ )

$f_{rain}$  คือความถี่ของหยดน้ำฝนที่ตกกระทบลงบนพื้นในธรรมชาติ (108 หยด/s/m<sup>2</sup>)

$V_{drop}$  คือปริมาตรของหยดน้ำฝนทรงกลมในธรรมชาติ

โดยทั่วไปในธรรมชาติหยดน้ำฝนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4-5 mm จะมีความเร็วประมาณ 7-9 m/s ซึ่งตกกระทบลงบนพื้นด้วยความถี่ 108 หยด/s/m<sup>2</sup> (Zhang *et al.*, 2014) และความถี่หยดน้ำทรงกลมที่ตกกระทบลงบนตัวอย่างในการทดลองสามารถคำนวณได้จาก  $f_{jet} = v_{jet}/V_{drop}$  (หยด/s/m<sup>2</sup>) ดังนั้นการทดสอบความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำเป็นเวลา 30 นาที เทียบเท่ากับการทดสอบความคงทนด้วยฝนในธรรมชาติเป็นเวลา  $t_{rain} = 1.62 \times 10^4$  ชั่วโมง หรือประมาณ 1.85 ปีเมื่อมีฝนตกตลอดเวลา



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของน้ำกับเวลาในการกัดเซาะของกระแสน้ำความเร็ว 2.45 m/s ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD และภาพมุมสัมผัสของน้ำที่ผ่านการทดสอบเป็นเวลา 30 นาที

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การวิจัยในครั้งนี้มีจุดประสงค์เพื่อ (1) สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทน จากสารตั้งต้น พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) โดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา และ (2) เพื่อศึกษาปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์พื้นผิว เช่น อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของสารตั้งต้นและเวลาในการเคลือบ ที่ส่งผลต่อโครงสร้างในระดับนาโนของพื้นผิว สภาพความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด ค่าการส่งผ่านแสงและความคงทนของสารเคลือบ โดยได้สรุปและเสนอแนะผลดังนี้

จากผลการศึกษาการสังเคราะห์สารเคลือบไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา ในการเตรียมแผ่นแก้วสไลด์สำหรับการเคลือบ ต้องผ่านกระบวนการทำความสะอาดด้วยพลาสมาเพื่อปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวชั้นนอกสุดให้มีสมบัติชอบน้ำเพื่อย้ำต่อการเกาะติดของโมเลกุลสารเคลือบ โดยใช้ปฏิกิริยาพลาสมาที่เกิดจากแก๊สออกซิเจนที่สภาวะสูญญากาศความดัน 0.3 mbar เป็นเวลา 15 วินาที ซึ่งทำให้แผ่นแก้วสไลด์มีค่ามุมสัมผัสของน้ำ  $7 \pm 1$  องศา และพร้อมที่จะเกิดหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลอื่น

ในส่วนของกระบวนการสังเคราะห์สารเคลือบไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสและคงทนโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา ซึ่งใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) ความหนืด 25 cSt เป็นสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว พบว่าการลำเลียงไอระเหยของสารตั้งต้นไปยังห้องเคลือบและทำให้เกิดกระบวนการพลาสมาจากคลื่นไมโครเวฟ อิเล็กตรอนพลังงานสูงจากพลาสมาจะเกิดการชนกับไอระเหยของ OH-PDMS จนทำให้สารพอลิเมอร์แตกออกกลายเป็นโมเลกุลที่ไม่เสถียรและเกิดการรวมกลุ่มกันใหม่ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกลายเป็นโครงสร้างของแข็งที่ซับซ้อนและมีความขรุขระสูงบนพื้นผิวแผ่นแก้วสไลด์ การสังเคราะห์พื้นผิวที่มีความขรุขระหลายระดับจำเป็นต้องใช้สารตั้งต้นที่มีความดันไอน้ำมากกว่า 0.25 mbar เพื่อให้ได้พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด นอกจากนี้เวลาที่ใช้ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพลาสมายังส่งผลต่อความหนาของชั้นฟิล์ม สมบัติการเปียกและสมบัติเชิงแสง ซึ่งเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในกระบวนการเคลือบด้วยปฏิกิริยาพลาสมาคือ 5 วินาที และให้ค่ามุมสัมผัสของน้ำ  $169 \pm 1$  องศา มุมกลิ้งของน้ำ  $3 \pm 1$  องศา ความหนาของชั้นฟิล์ม  $330 \pm 90$  nm ค่าการส่งผ่านของแสงประมาณ 90% นอกจากนี้สารเคลือบนี้ยังมีสมบัติต้านการสะท้อนแสง (anti-reflection) ซึ่งมีค่าการสะท้อนแสงประมาณ 4% ในส่วนของความคงทนของสารเคลือบ พบว่า สารเคลือบยังคงความเสถียรต่อการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ช่วงความยาวคลื่น 365-370 nm ที่ความเข้ม  $400 \text{ w/m}^2$  (ประมาณ 8.7 เท่าของแสงจากดวงอาทิตย์) ได้

เป็นเวลานานถึง 35 วัน และสารเคลือบที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 °C สามารถทนต่อการกัดเซาะของกระแสไฟฟ้าที่มีอัตราเร็ว 2.56 m/s ได้เป็นเวลานานถึง 30 นาที ซึ่งได้แสดงข้อดีของกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาโดยใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซนเป็นสารตั้งต้น ดังตารางที่ 5.1

**ตารางที่ 5.1** แสดงข้อดีของกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมาโดยใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซนเป็นสารตั้งต้น

<b>ข้อดี</b>	
1.	สามารถเร่งปฏิกิริยาเคมีได้รวดเร็วกว่าระบบการเคลือบอื่น ๆ เนื่องจากอิเล็กทรอนิกส์พลังงานสูงภายในระบบเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา สามารถทำให้สารตั้งต้นแตกตัวเป็นโมเลกุลย่อยที่ไม่เสถียรได้โดยง่าย ซึ่งทำให้ในกระบวนการเคลือบใช้เวลาเพียง 10 วินาที เท่านั้น
2.	ใช้สารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว คือ พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษคือ เป็นโมเลกุลไม่ชอบน้ำ (พลังงานพื้นผิวต่ำ) มีความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต โมเลกุลมีความใสและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม
3.	ต้นทุนในการผลิตต่ำ เนื่องการใช้พอลิไดเมทิลไซโลเซน (OH-PDMS) หรือน้ำมันซิลิโคน ซึ่งเป็นสารเคมีราคาถูกและหาซื้อได้ทั่วไปตามท้องตลาด เมื่อเทียบกับสารเคมีไม่ชอบน้ำตัวอื่นที่มีราคาสูง เช่น perfluorononane (C <sub>9</sub> F <sub>20</sub> )
4.	สามารถสังเคราะห์สารเคลือบที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำอย่างยั่งยืนที่มีความใสและคงทน
5.	สารเคลือบมีความใสสูง โดยมีค่าการส่งผ่านแสงประมาณ 90% ซึ่งมากกว่ากระจกใส นอกจากนี้ยังมีสมบัติต้านการสะท้อนแสง
6.	สารเคลือบมีความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตและมีความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสไฟฟ้า

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารเคลือบโดยใช้สารตั้งต้นชนิดอื่นๆ เช่น perfluorononane (C<sub>9</sub>F<sub>20</sub>) และ tetraethyl orthosilicate (TEOS) เพื่อทำการเปรียบเทียบและแสดงให้เห็นถึงข้อดีและข้อด้อยของสารตั้งต้นแต่ละชนิด
- ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลเชิงลึกของสารเคลือบ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และ Solid-state NMR เป็นต้น
- ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเพิ่มความคงทนของสารเคลือบ เพื่อการประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย

## บรรณานุกรม

- Aytug, Tolga, and Tolga. 2015. Atomically Bonded Transparent Superhydrophobic Coatings. Oak Ridge, TN (United States).
- Barthwal, Sumit, Young Su Kim, and Si Hyung Lim. 2013. Mechanically Robust Superamphiphobic Aluminum Surface with Nanopore-Embedded Microtexture. *Langmuir* 29 (38): 11966–74.
- Branco, Daniela, Tavares Mascagni, Maria Eliziane, and Pires De Souza. 2014. Corrosion Resistance of 2024 Aluminum Alloy Coated with Plasma Deposited a-C : H : Si : O Film. 17 (6): 1449–65.
- C.M.Kuo, Alex. 1999. Poly(dimethylsiloxane). *Polymer Data Handbook*, 411–35.
- Chan, C.-M., T.-M. Ko, and H. Hiraoka. 1996. Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. *Surface Science Reports* 24 (1–2): 1–54.
- Chinn, Jeff, Fred Helmrich, Rolf Guenther, Mark Wiltse, Kendall Hurst, W. Ashurst, Robert, and Menlo Park. 2010. Durable Super-Hydrophobic Nano-Composite Films. *NSTI-Nanotech* 1: 612–15.
- Cholewinski, Aleksander, Josh Trinidad, Brendan McDonald, and Boxin Zhao. 2014. Bio-Inspired Polydimethylsiloxane-Functionalized Silica Particles - Epoxy Bilayer as a Robust Superhydrophobic Surface Coating. *Surface and Coatings Technology* 254. Elsevier B.V.: 230–37.
- Ciasca, G., M. Papi, L. Businaro, G. Campi, M. Ortolani, V. Palmieri, A. Cedola, et al. 2016. Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Biology and Medicine. *Bioinspiration and Biomimetics* 11 (1).
- Davis, Alexander, Yong Han Yeong, Adam Steele, Eric Loth, and Ilker S. Bayer. 2014. Nanocomposite Coating Superhydrophobicity Recovery after Prolonged High-Impact Simulated Rain. *RSC Adv.* 4 (88). Royal Society of Chemistry: 47222–26.

- Deng, Xu, Lena Mammen, Hans Jürgen Butt, and Doris Vollmer. 2012. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* 335 (6064): 67–70.
- Deng, Xu, Lena Mammen, Yanfei Zhao, Philipp Lellig, Klaus Müllen, Chen Li, Hans Jürgen Butt, and Doris Vollmer. 2011. Transparent, Thermally Stable and Mechanically Robust Superhydrophobic Surfaces Made from Porous Silica Capsules. *Advanced Materials* 23 (26): 2962–65.
- Geng, Zhi, and Junhui He. 2014. An Effective Method to Significantly Enhance the Robustness and Adhesion-to-Substrate of High Transmittance Superamphiphobic Silica Thin Films. *J. Mater. Chem. A* 2 (39): 16601–7.
- Gennes, P. G. De. 1985. Wetting: Statics and Dynamics. *Reviews of Modern Physics* 57 (3): 827–63.
- H, Conrads, and Schmidt M. 2000. Plasma Generation and Plasma Sources. *Plasma Sources Science & Technology* 9 (4): 441–54.
- Haimov, Boris, Sasha Pechook, Orna Ternyak, and Boaz Pokroy. 2013. Shape of Water–Air Interface beneath a Drop on a Superhydrophobic Surface Revealed: Constant Curvature That Approaches Zero. *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (13). American Chemical Society: 6658–63.
- Han, Duksun, and Se Youn Moon. 2015. Rapid Formation of Transparent Superhydrophobic Film on Glasses by He/CH<sub>4</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Plasma Deposition at Atmospheric Pressure. *Plasma Processes and Polymers* 12 (2): 172–79.
- Her, E. K., T. J. Ko, B. Shin, H. Roh, W. Dai, W. K. Seong, H. Y. Kim, K. R. Lee, K. H. Oh, and M. W. Moon. 2013. Superhydrophobic Transparent Surface of Nanostructured Poly(methyl Methacrylate) Enhanced by a Hydrolysis Reaction. *Plasma Processes and Polymers* 10 (5): 481–88.
- Huang, Wei Heng, and Chao Sung Lin. 2014. Robust Superhydrophobic Transparent Coatings Fabricated by a Low-Temperature Sol-Gel Process. *Applied Surface Science* 305. Elsevier B.V.: 702–9.

- Huang, Wei Heng, Shun Yi Jian, Ko Chun Lin, and Chao Sung Lin. 2014. A Durable Transparent Superhydrophobic Surface Fabricated with Non-Fluorinated Material by Sol-Gel Spray Coating. *Chung Cheng Ling Hsueh Pao/Journal of Chung Cheng Institute of Technology* 43 (2): 89–98.
- Islam, M. R., S. Mekhilef, and R. Saidur. 2013. Progress and Recent Trends of Wind Energy Technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21. Elsevier: 456–68.
- Irzh, Alexander, Lee Ghindes, and Aharon Gedanken. 2011. Rapid Deposition of Transparent Super-Hydrophobic Layers on Various Surfaces Using Microwave Plasma. *ACS Applied Materials and Interfaces* 3 (12): 4566–72.
- Javier Bravo, Lei Zhai, Zhizhong Wu, and Robert E. Cohen, and Michael F. Rubner. 2007. Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles, no. 28: 7293–98.
- Jung, Yong Chae, and Bharat Bhushan. 2006. Contact Angle, Adhesion and Friction Properties of Micro-and Nanopatterned Polymers for Superhydrophobicity. *Nanotechnology* 17 (19): 4970–80.
- Kim, Mihee, Kyunghoon Kim, Nae Yoon Lee, Kyusoon Shin, and Youn Sang Kim. 2007. A Simple Fabrication Route to a Highly Transparent Super-Hydrophobic Surface with a Poly(dimethylsiloxane) Coated Flexible Mold. *Chemical Communications*, no. 22: 2237.
- Li, Xue-Mei, David Reinhoudt, and Mercedes Crego-Calama. 2007. What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces. *Chemical Society Reviews* 36 (8): 1350.
- Liu, Chuanjun, Elmar Bonaccorso, Mordechai Sokuler, K. Auernhammer Günter, and Hans Jürgen Butt. 2010. Dynamic Wetting of Polyisoprene Melts: Influence of the End Group. *Langmuir* 26 (4): 2544–49.



- Liu, Xiaojiang, Yang Xu, Keyang Ben, Zao Chen, Yan Wang, and Zisheng Guan. 2015. Transparent, Durable and Thermally Stable PDMS-Derived superhydrophobic Surfaces. *Applied Surface Science* 339 (1). Elsevier B.V.: 94–101.
- Liu, Xiaojiang, Yang Xu, Zao Chen, Keyang Ben, and Zisheng Guan. 2015. Robust and Antireflective Superhydrophobic Surfaces Prepared by CVD of Cured Polydimethylsiloxane with Candle Soot as a Template. *RSC Advances* 5 (2). Royal Society of Chemistry: 1315–18.
- Makkonen, Lasse. 2016. Young's Equation Revisited. *Journal of Physics Condensed Matter* 28 (13). IOP Publishing.
- Masson, Gaëtan, and Mary Brunisholz. 2016. 2015 Snapshot of Global Photovoltaic Markets. *IEA PVPS T1-29:2016*, 1–19.
- Maurin, Isabelle, Elias Moufarej, Athanasios Laliotis, and Daniel Bloch. 2015. Optics of an Opal Modeled with a Stratified Effective Index and the Effect of the Interface. *Journal of the Optical Society of America B* 32 (8): 1761.
- Mekhilef, S., R. Saidur, and M. Kamalisarvestani. 2012. Effect of Dust, Humidity and Air Velocity on Efficiency of Photovoltaic Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (5). Elsevier Ltd: 2920–25.
- Method for Fabricating Photonic-Fluidic Biosensor Using Functionalized Photonic Crystals. 2007, April. <https://patents.google.com/patent/WO2007139283A1/en>.
- Milionis, Athanasios, Eric Loth, and Ilker S. Bayer. 2016. Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 229. Elsevier B.V.: 57–79.
- Nakajima, Akira, Kouki Abe, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. 2000. "Preparation of Hard Super-Hydrophobic Films with Visible Light Transmission." *Thin Solid Films* 376 (1–2): 140–43.
- Nosonovsky, Michael, and Rahul Ramachandran. 2015. Geometric Interpretation of Surface Tension Equilibrium in Superhydrophobic Systems. *Entropy* 17 (7): 4684–4700.

- Peng, Hui Yuen, Mutharasu Devarajan, Teik Toon Lee, and David Lacey. 2015. Comparison of Radio Frequency and Microwave Plasma Treatments on LED Chip Bond Pad for Wire Bond Application. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 5 (4): 562–69.
- Pinedo V., J. L., F. Mireles G., C. Ríos M., L. L. Quirino T., and J. I. Dávila R. 2006. Spectral Signature of Ultraviolet Solar Irradiance in Zacatecas. *Geofísica Internacional* 45 (4): 263–69.
- Rahmawan, Yudi, Lebo Xu, and Shu Yang. 2013. Self-Assembly of Nanostructures towards Transparent, Superhydrophobic Surfaces. *J. Mater. Chem. A* 1 (9): 2955–69.
- Rios, P. F., H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, and A. Dotan. 2008. Durable Ultra-Hydrophobic Surfaces for Self-Cleaning Applications. *Polymers for Advanced Technologies* 19 (11). John Wiley & Sons, Ltd.: n/a-n/a.
- Rosenholm, Jarl B. 2007. Wetting of Surfaces and Interfaces: A Conceptual Equilibrium Thermodynamic Approach, in *Colloid Stability: The Role of Surface Forces - Part II. Colloids and Interface Science Series. Vol. 2.*
- Schaeffer, Daniel A., Georgios Polizos, D. Barton Smith, Dominic F. Lee, Scott R. Hunter, and Panos G. Datskos. 2015. Optically Transparent and Environmentally Durable Superhydrophobic Coating Based on Functionalized SiO<sub>2</sub>nanoparticles. *Nanotechnology* 26 (5). IOP Publishing: 55602.
- Shafrin, Elaine G., and William A. Zisman. 1960. Constitutive relation in the wetting of low energy surface and the theory of the retraction method of preparing monolayers. *The Journal of Physical Chemistry* 64 (5): 519–24.
- Son, Jaesung, Shreya Kundu, Lalit K. Verma, Mridul Sakhuja, Aaron J. Danner, Charanjit S. Bhatia, and Hyunsoo Yang. 2012. “A Practical Superhydrophilic Self Cleaning and Antireflective Surface for Outdoor Photovoltaic Applications.” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 98. Elsevier: 46–51.

- Steele, Adam, Ilker Bayer, and Eric Loth. 2012. Adhesion Strength and Superhydrophobicity of Polyurethane/organoclay Nanocomposite Coatings. *Journal of Applied Polymer Science* 125 (S1). Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company: E445–52.
- Subhash Latthe, Sanjay, Annaso Basavraj Gurav, Chavan Shridhar Maruti, and Rajiv Shrikant Vhatkar. 2012. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 2 (2): 76–94.
- Szabó, Dorothée, and Sabine Schlabach. 2014. Microwave Plasma Synthesis of Materials From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint. *Inorganics* 2 (3): 468–507.
- Tang, Xinde, Faqi Yu, Wenjuan Guo, Tieshi Wang, Qun Zhang, Qiangqiang Zhu, Xiao Zhang, and Meishan Pei. 2014. A Facile Procedure to Fabricate Nano Calcium Carbonate–polymer-Based Superhydrophobic Surfaces. *New J. Chem.* 38 (6): 2245–49.
- Tegou, Evangelia, Vassilios Bellas, Evangelos Gogolides, Panagiotis Argitis, David Eon, Gilles Cartry, and Christophe Cardinaud. 2004. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Based Resists: Material Design Challenges and Lithographic Evaluation at 157 Nm. *Chemistry of Materials* 16 (13): 2567–77.
- Tendero, Claire, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, and Philippe Leprince. 2006. Atmospheric Pressure Plasmas: A Review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 61 (1): 2–30.
- Teshima, Katsuya, Hiroyuki Sugimura, Yasushi Inoue, Osamu Takai, and Atsushi Takano. 2005. Transparent Ultra Water-Repellent Poly(ethylene Terephthalate) Substrates Fabricated by Oxygen Plasma Treatment and Subsequent Hydrophobic Coating. *Applied Surface Science* 244 (1–4): 619–22.
- Tongpumnuak, Santi, Nimit Cherdchanpipat, and Rawee Yoosamran. 2008. Development of Rainfall Simulator 6 (1): 19–31.

- Wang, Ben, Yabin Zhang, Lei Shi, Jing Li, and Zhiguang Guo. 2012. Advances in the Theory of Superhydrophobic Surfaces. *Journal of Materials Chemistry* 22 (38): 20112.
- Wang, Bin Bin, Jiang Tao Feng, Ya Pu Zhao, and T. X. Yu. 2010. Fabrication of Novel Superhydrophobic Surfaces and Water Droplet Bouncing Behavior - Part 1: Stable ZnO-PDMS Superhydrophobic Surface with Low Hysteresis Constructed Using ZnO Nanoparticles. *Journal of Adhesion Science and Technology* 24 (15-16): 2693-2705.
- Wang, Ding, Zongbo Zhang, Yongming Li, and Caihong Xu. 2014. Highly Transparent and Durable Superhydrophobic Hybrid Nanoporous Coatings Fabricated from Polysiloxane. *ACS Applied Materials and Interfaces* 6 (13): 10014-21.
- Wang, Jianguo, and Christopher K. Ober. 1997. Self-Organizing Materials with Low Surface Energy: The Synthesis and Solid-State Properties of Semifluorinated Side-Chain Ionenenes. *Macromolecules* 30 (24): 7560-67.
- Wang, Nan, Dangsheng Xiong, Sai Pan, Kun Wang, Yan Shi, and Yaling Deng. 2017. Robust Superhydrophobic Coating and the Anti-Icing Properties of Its Lubricants-Infused-Composite Surface under Condensing Condition. *New J. Chem.* 41 (4): 1846-53.
- Wang, Nan, Dangsheng Xiong, Yaling Deng, Yan Shi, and Kun Wang. 2015. Mechanically Robust Superhydrophobic Steel Surface with Anti-Icing, UV-Durability, and Corrosion Resistance Properties. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (11): 6260-72.
- Wu, Yunying, Hiroyuki Sugimura, Yasushi Inoue, and Osamu Takai. 2003. Preparation of Hard and Ultra Water-Repellent Silicon Oxide Films by Microwave Plasma-Enhanced CVD at Low Substrate Temperatures. *Thin Solid Films* 435 (1-2). Elsevier: 161-64.
- Wu, Yunying, Masao Kouno, Nagahiro Saito, Florin Andrei Nae, Yasushi Inoue, and Osamu Takai. 2007. Patterned Hydrophobic-Hydrophilic Templates Made from

- Microwave-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Thin Films. *Thin Solid Films* 515 (9): 4203–8.
- Xiu, Yonghao, Dennis W. Hess, and C. P. Wong. 2008. UV and Thermally Stable Superhydrophobic Coatings from Sol-Gel Processing. *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2): 465–70.
- Xiu, Yonghao, Fei Xiao, Dennis W. Hess, and C. P. Wong. 2009. Superhydrophobic Optically Transparent Silica Films Formed with a Eutectic Liquid. *Thin Solid Films* 517 (5). Elsevier B.V.: 1610–15.
- Xue, Chao Hua, Wei Yin, Shun Tian Jia, and Jian Zhong Ma. 2011. UV-Durable Superhydrophobic Textiles with UV-Shielding Properties by Coating Fibers with ZnO/SiO<sub>2</sub> Core/shell Particles. *Nanotechnology* 22 (41).
- Yang, Shih Hsien, Chi Hung Liu, Wen Tung Hsu, and Hui Chen. 2009. Preparation of Super-Hydrophobic Films Using Pulsed Hexafluorobenzene Plasma. *Surface and Coatings Technology* 203 (10–11): 1379–83.
- Yasuda, T, T Okuno, and H Yasuda. 1994. Contact-Angle of Water on Polymer Surfaces. *Langmuir* 10 (12): 2435–39.
- Young, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (0): 65–87.
- Zhang, Kai, Junsheng Wu, Pingping Chu, Yuanzheng Ge, Ruitao Zhao, and Xiaogang Li. 2015. A Novel CVD Method for Rapid Fabrication of Superhydrophobic Surface on Aluminum Alloy Coated Nanostructured Cerium-Oxide and Its Corrosion Resistance. *International Journal of Electrochemical Science* 10 (8): 6257–72.
- Zhang, Lianbin, Yang Li, Junqi Sun, and Jiacong Shen. 2008. Layer-by-Layer Fabrication of Broad-Band Superhydrophobic Antireflection Coatings in near-Infrared Region. *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (1): 302–8.

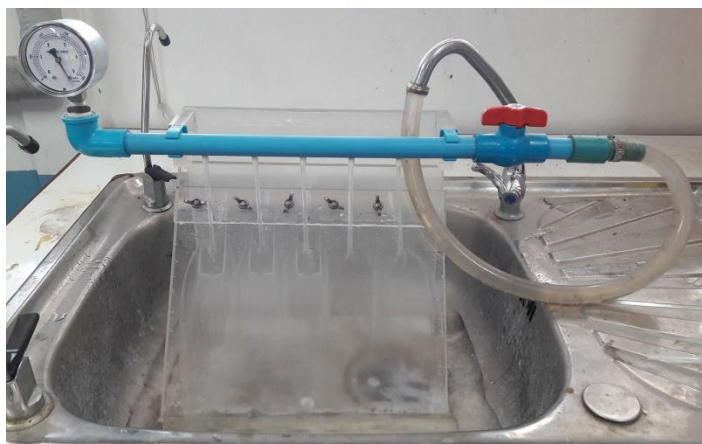
- Zhang, Youfa, Dengteng Ge, and Shu Yang. 2014. Spray-Coating of Superhydrophobic Aluminum Alloys with Enhanced Mechanical Robustness. *Journal of Colloid and Interface Science* 423. Elsevier Inc.: 101–7.
- Zhang, Youfa, Dengteng Ge, and Shu Yang. 2014. Spray-Coating of Superhydrophobic Aluminum Alloys with Enhanced Mechanical Robustness. *Journal of Colloid and Interface Science* 423. Elsevier Inc.: 101–7.
- Zhang, Zhen-Xiu, Yanan Li, Ming Ye, Kanoktip Boonkerd, Zhenxiang Xin, Doris Vollmer, Jin Kuk Kim, and Xu Deng. 2014. Fabrication of Superhydrophobic Surface by a Laminating Exfoliation Method. *J. Mater. Chem. A* 2 (5): 1268–71.
- Zheng, Shan, Guofang Zhong, Xingyi Wu, Lorenzo D’Arsiè, and John Robertson. 2017. Metal-Catalyst-Free Growth of Graphene on Insulating Substrates by Ammonia-Assisted Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *RSC Adv.* 7 (53): 33185–93.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก



### 1. การหาความเร็วของกระแสน้ำที่ใช้ในการทดสอบความคงทนจากการกัดเซาะของกระแสน้ำ



รูปที่ 1 ชุดทดสอบความคงทนด้วยการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet impact test)

จากสมการการไหล

$$Q = Av$$

$$\frac{V}{t} = Av$$

$$v = \frac{V}{tA}$$

โดยที่  $Q$  คืออัตราการไหลของกระแสน้ำ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )

$A$  คือพื้นที่หน้าตัดของท่อน้ำออก ( $\text{cm}^2$ )

$v$  คือความเร็วของกระแสน้ำ ( $\text{m/s}$ )

$t$  คือเวลาที่น้ำไหลจนเต็มบีกเกอร์ขนาด  $500 \text{ cm}^3$

$V$  คือปริมาตรน้ำในบีกเกอร์ ( $500 \text{ cm}^3$ )

ในกรณีนี้ ใช้กระแสน้ำที่มีความดัน  $5 \text{ kPa}$

ท่อน้ำมีรัศมี ( $r$ )  $0.21 \text{ cm}$

หาพื้นที่หน้าตัดของท่อน้ำ  $A = \pi r^2 = \pi(0.21)^2 = 0.1385 \text{ cm}^2$

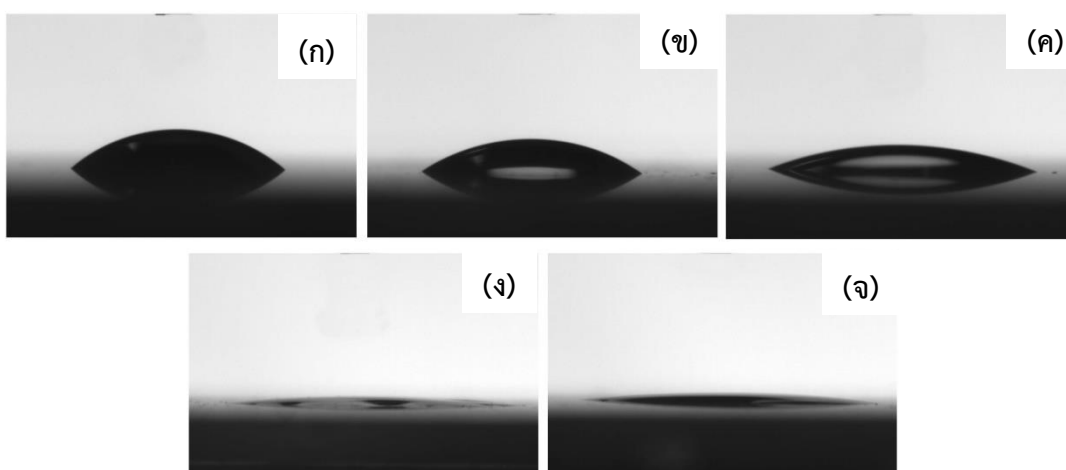
ดังนั้นความเร็วของกระแสน้ำ คือ

$$v = \frac{V}{tA} = \frac{500 \text{ cm}^3}{(14.15 \text{ s})(0.1385 \text{ cm}^2)} = 255.13 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 2.56 \text{ m/s}$$

## 2. ผลการทดลองการทำความสะอาดแผ่นแก้วสไลด์ด้วยไมโครเวฟพลาสติกมาของออกซิเจน

ตารางที่ 1 แสดงมุมสัมผัสของน้ำที่บนแผ่นแก้วสไลด์ที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสติกมา

เวลาในการทำความสะอาดด้วยพลาสติกมา (วินาที)	มุมสัมผัสของน้ำ (องศา)
0	$36 \pm 2$
5	$28 \pm 1$
10	$17 \pm 2$
15	$7 \pm 1$
20	$7 \pm 1$



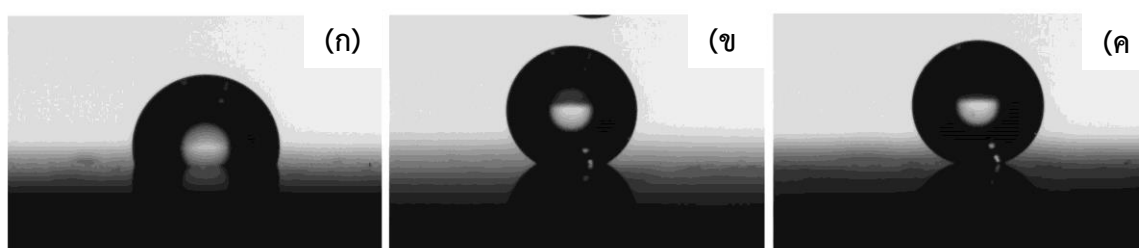
รูปที่ 2 แสดงภาพถ่ายหยดน้ำบนพื้นผิวของแผ่นแก้วสไลด์ (ก) ที่ไม่ทำความสะอาด และที่ผ่านการทำความสะอาดด้วยพลาสติกมาเป็นเวลา (ข) 5 วินาที (ค) 10 วินาที (ง) 15 วินาที และ (จ) 20 วินาที

### 3. ผลการทดลองการสังเคราะห์พื้นผิวโดยใช้เทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

#### 3.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงความดันไอของสารตั้งต้น OH-PDMS ต่อมุมสัมผัสและมุมกึ่งของสารเคลือบ

ตารางที่ 2 แสดงมุมสัมผัสและมุมกึ่งของน้ำของสารเคลือบ OH-PDMS โดยใช้กระบวนการ MW-PECVD เป็นเวลา 5 วินาที เมื่อให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ที่อุณหภูมิ 50-130 °C

อุณหภูมิ (°C)	ความดันไอของสาร OH-PDMS (mbar)	มุมสัมผัสของน้ำ (องศา)	มุมกึ่งของน้ำ (องศา)
50	0.037 ± 0.006	96 ± 9	90 ± 0
60	0.047 ± 0.006	102 ± 6	90 ± 0
70	0.06 ± 0.01	104 ± 1	90 ± 0
80	0.087 ± 0.006	116 ± 11	90 ± 0
90	0.15 ± 0.03	147 ± 2	67 ± 5
100	0.029 ± 0.08	150 ± 6	28 ± 5
110	1.1 ± 0.2	168 ± 1	3 ± 1
120	1.3 ± 0.1	169 ± 1	2 ± 1
130	1.9 ± 0.1	169 ± 1	2 ± 1

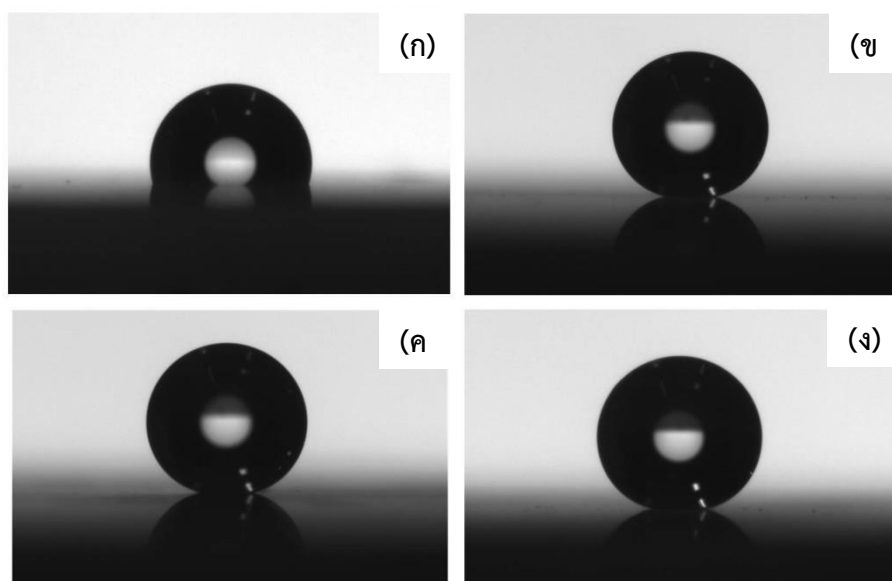


รูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายหยดน้ำบนสารเคลือบ OH-PDMS ที่ให้ความร้อนแก่สาร OH-PDMS ที่อุณหภูมิ (ก) 60°C (ข) 90°C และ (ค) 120°C

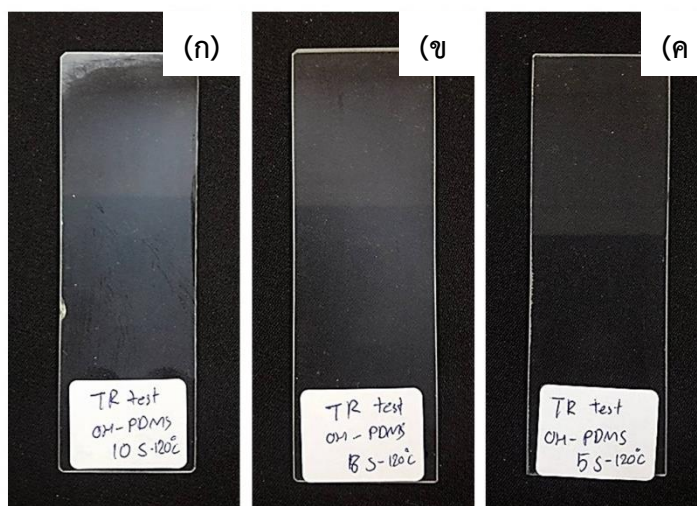
### 3.2 ผลการวิเคราะห์สภาพพื้นผิวของสารเคลือบ

ตารางที่ 3 แสดงความหนาและมุมสัมผัสของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD

กระบวนการเคลือบ	ความหนาของสารเคลือบ ( $\mu\text{m}$ )	มุมสัมผัสของน้ำ (องศา)
CVD	$0.09 \pm 0.01$	$104 \pm 2$
ME-PECVD 5 วินาที	$0.33 \pm 0.09$	$168 \pm 1$
ME-PECVD 8 วินาที	$3.5 \pm 0.4$	$167 \pm 1$
ME-PECVD 10 วินาที	$6.9 \pm 0.1$	$169 \pm 1$



รูปที่ 4 แสดงภาพถ่ายหยดน้ำบนพื้นผิวสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ (ก) CVD และ MW-PECVD เป็นเวลา (ข) 5 วินาที (ค) 8 วินาที และ (ง) 10 วินาที ตามลำดับ



รูปที่ 5 แสดงภาพถ่ายสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD ในเวลาการเคลือบ (ก) 10 วินาที, (ข) 8 วินาที และ (ค) 5 วินาที

#### 4. ผลการศึกษาความคงทนของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา

##### 4.1 ผลการศึกษาความคงทนต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV test)

ตารางที่ 4 แสดงมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของน้ำของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD โดยที่ผ่านการฉายแสง UV เป็นเวลา 35 วัน

เวลาในการฉายแสง UV (วัน)	มุมสัมผัสของน้ำ (องศา)	มุมกลิ้งของน้ำ (องศา)
0	$166.8 \pm 0.8$	$3 \pm 1$
5	$166.6 \pm 0.5$	$5 \pm 1$
10	$166.6 \pm 0.5$	$5.2 \pm 0.3$
15	$166.6 \pm 0.9$	$5.5 \pm 0.2$
20	$166.8 \pm 0.8$	$5.7 \pm 0.1$
25	$167.0 \pm 0.7$	$6.1 \pm 0.1$
30	$166.6 \pm 0.5$	$6.3 \pm 0.3$
35	$166.6 \pm 0.5$	$7.0 \pm 0.3$

#### 4.2 ผลการศึกษาความคงทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ (Water jet abrasion test)

ตารางที่ 5 แสดงมุมสัมพัทธ์ของสารเคลือบ OH-PDMS ที่ผ่านกระบวนการ MW-PECVD หลังจากทดสอบความคงทนด้วยลำกระแสน้ำที่ความดัน 5 kPa เป็นเวลา 30 นาที

เวลาในการทดสอบ (นาที)	มุมสัมพัทธ์ของน้ำ (องศา)			
	ไม่ให้ความร้อน	350°C	400°C	415°C
0	166 ± 2	166 ± 2	166 ± 2	166 ± 2
5	160 ± 1	166 ± 2	165 ± 2	166 ± 2
10	153 ± 7	167 ± 1	166 ± 1	158 ± 2
15	141 ± 1	164 ± 1	160 ± 3	156 ± 1
20	119 ± 5	155 ± 2	159 ± 3	154 ± 1
25	114 ± 2	142 ± 3	158 ± 3	154 ± 1
30	100 ± 2	136 ± 2	152 ± 2	152 ± 4

### ภาคผนวก ข

อนุสิทธิบัตรเรื่อง กรรมวิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบผิวให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด  
และมีความใสด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา ซึ่งได้แนบไว้

 <b>คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร</b> <input type="checkbox"/> การประดิษฐ์ <input type="checkbox"/> การออกแบบผลิตภัณฑ์ <input checked="" type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร	<b>สำหรับเจ้าหน้าที่</b>	
	วันรับคำขอ 27. พ.ย. 60	เลขที่คำขอ
	วันยื่นคำขอ 27 พ.ย. 60	1703002359
	สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
	ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา		เลขที่ประกาศโฆษณา
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร		เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร
ลายมือชื่อเจ้าหน้าที่		
ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ.2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 2) พ.ศ.2535 และพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่ 3) พ.ศ.2542		
1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ <b>กรรมวิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบผิวให้สมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและมีความใสด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา</b>		
2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่ ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน		
3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ)		
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 15 ถนนกาญจนวนิชย์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110		
3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0-7428-9322 3.3 โทรสาร 0-7428-9339 3.4 อีเมล jittiyut.y@psu.ac.th		
4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ <input checked="" type="checkbox"/> ผู้รับโอน <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น		
5. ตัวแทน (ถ้ามี) ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด ประเทศ รหัสไปรษณีย์) นายจิตติยุทธ เยี่ยมยกกุล และ/หรือ นางสาวเพชรดา สัตยากุล ศูนย์ทรัพยากรชีววิทยา อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 15 ถนนกาญจนวนิชย์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110		
5.1 ตัวแทนเลขที่ 2266 , 2440 5.2 โทรศัพท์ 074-289322 5.3 โทรสาร 074-289339 5.4 อีเมล jittiyut.y@psu.ac.th		
6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) นายฉลองรัฐ แดงงาม และนายสุกฤษฎ์ ทองรัมย์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 15 ถนนกาญจนวนิชย์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110		
7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้อธิบายได้ว่าคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตรเลขที่ วันยื่น เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ <input type="checkbox"/> คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง <input type="checkbox"/> ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ <input type="checkbox"/> ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ		

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม้อาจระบุรายละเอียดได้ครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้ โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียดเพิ่มเติมดังกล่าวด้วย



8. การยื่นคำขออนุญาตนำเข้า				
วันยื่นคำขอ	เลขที่คำขอ	ประเทศ	สัญลักษณ์จำแนกการ ประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	สถานะคำขอ
8.1				
8.2				
8.3				
8.4 <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอสิทธิให้ถือว่าได้ยื่นคำขอนี้ในวันที่ได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรในต่างประเทศเป็นครั้งแรกโดย <input type="checkbox"/> ได้ยื่นเอกสารหลักฐานพร้อมคำขอนี้ <input type="checkbox"/> ขอยื่นเอกสารหลักฐานหลังจากวันยื่นคำขอนี้				
9. การแสดงการประดิษฐ์ หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรได้แสดงการประดิษฐ์ที่หน่วยงานของรัฐเป็นผู้จัด วันแสดง วันเปิดงานแสดง ผู้จัด				
10. การประดิษฐ์เกี่ยวกับจุลชีพ				
10.1 เลขทะเบียนฝากเก็บ		10.2 วันที่ฝากเก็บ		10.3 สถาบันฝากเก็บ/ประเทศ
11. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอขึ้นเอกสารภาษาต่างประเทศก่อนในวันยื่นคำขอนี้ และจะจัดยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ที่จัดทำ เป็นภาษาไทยภายใน 90 วัน นับจากวันยื่นคำขอนี้ โดยขอขึ้นเป็นภาษา <input type="checkbox"/> อังกฤษ <input type="checkbox"/> ฝรั่งเศส <input type="checkbox"/> เยอรมัน <input type="checkbox"/> ญี่ปุ่น <input type="checkbox"/> อื่น ๆ				
12. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้อธิบดีประกาศโฆษณาคำขอรับสิทธิบัตร หรือรับจดทะเบียน และประกาศโฆษณาอนุสิทธิบัตรนี้ หลังจากวันที่ เดือน พ.ศ. <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรขอให้ใช้รูปเขียนหมายเลข ในการประกาศโฆษณา				
13. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ประกอบด้วย ก. แบบพิมพ์คำขอ 2 หน้า ข. รายละเอียดการประดิษฐ์ หรือคำพรรณนาแบบผลิตภัณฑ์ 9 หน้า ค. ข้อถ้อยสิทธิ 2 หน้า ง. รูปเขียน 6 รูป 3 หน้า จ. ภาพแสดงแบบผลิตภัณฑ์ <input type="checkbox"/> รูปเขียน รูป หน้า <input type="checkbox"/> ภาพถ่าย รูป หน้า ฉ. บทสรุปการประดิษฐ์ 1 หน้า			14. เอกสารประกอบคำขอ <input type="checkbox"/> เอกสารแสดงสิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> หนังสือรับรองการแสดงการประดิษฐ์/การออกแบบ ผลิตภัณฑ์ <input checked="" type="checkbox"/> หนังสือมอบอำนาจ <input type="checkbox"/> เอกสารรายละเอียดเกี่ยวกับจุลชีพ <input type="checkbox"/> เอกสารการขอรับวันยื่นคำขอในต่างประเทศเป็นวันยื่น คำขอในประเทศไทย <input type="checkbox"/> เอกสารขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ <input checked="" type="checkbox"/> เอกสารอื่น ๆ	
15. ข้าพเจ้าขอรับรองว่า <input checked="" type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ไม่เคยยื่นขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรมาก่อน <input type="checkbox"/> การประดิษฐ์นี้ได้พัฒนาปรับปรุงมาจาก.....				
16. ลายมือชื่อ ( <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิบัตร / อนุสิทธิบัตร; <input checked="" type="checkbox"/> ตัวแทน)  <p style="text-align: center;">เพชร สีสาคู (นางสาวเพชรดา สัตยกุล) ตัวแทนผู้รับมอบอำนาจ</p>				

หมายเหตุ บุคคลใดยื่นคำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์หรือการออกแบบผลิตภัณฑ์ หรืออนุสิทธิบัตร โดยการแสดงข้อความอันเป็นเท็จแก่พนักงาน  
เจ้าหน้าที่ เพื่อให้ได้ไปซึ่งสิทธิบัตรหรืออนุสิทธิบัตร ต้องระวางโทษจำคุกไม่เกินหกเดือน หรือปรับไม่เกินห้าพันบาท หรือทั้งจำทั้งปรับ

### ภาคผนวก ค


บทความทางวิชาการเรื่อง One-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) for transparent superhydrophobic surface ซึ่งได้แนบไว้ โดยบทความนี้ได้รับการตอบรับในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 2017 International Conference on Sensors, Materials and Manufacturing (ICSMM 2017) ระหว่างวันที่ 24 – 26 พฤศจิกายน 2560 Nanhua University, Chiayi, Taiwan

PAPER • OPEN ACCESS

## One-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) for transparent superhydrophobic surface

To cite this article: Sukrit Thongrom *et al* 2018 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **311** 012015

View the [article online](#) for updates and enhancements.

	<b>INTEGRATED ENVIRONMENTAL SOLUTIONS</b>	<p>IES Ltd. develops the Virtual Environment (VE), the world-leading building simulation software which enables clients to design innovative buildings while minimising the impact on the environment. The VE is the only tool which allows designers to simulate the full performance of their design.</p>
<p>The successful candidate will join a team developing state-of-the art code for advanced building and district physics simulation. The team employs mathematical modelling techniques to analyse heat transfer mechanisms, air conditioning, renewable energy systems, natural ventilation, lighting, thermal comfort, energy consumption, carbon emissions and climate, and assess building performance against regulatory codes and standards in different countries.</p>		
<p><b>careers@iesve.com</b></p>		

## One-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) for transparent superhydrophobic surface

Sukrit Thongrom<sup>1,2</sup>, Yutthana Tirawanichakul<sup>1</sup>, Nantakan Munsit<sup>1,2</sup> and Chalongrat Deanggam<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla 90110, Thailand

<sup>2</sup> Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Prince of Songkla University, Songkhla 90110, Thailand

E-mail: chalongrat.d@psu.ac.th

**Abstract.** We demonstrate a rapid and environmental friendly fabrication technique to produce optically clear superhydrophobic surfaces using poly (dimethylsiloxane) (PDMS) as a sole coating material. The inert PDMS chain is transformed into a 3-D irregular solid network through microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) process. Thanks to high electron density in the microwave-activated plasma, coating can be done in just a single step with rapid deposition rate, typically much shorter than 10 s. Deposited layers show excellent superhydrophobic properties with water contact angles of  $\sim 170^\circ$  and roll-off angles as small as  $\sim 3^\circ$ . The plasma-deposited films can be ultrathin with thicknesses under 400 nm, greatly diminishing the optical loss. Moreover, with appropriate coating conditions, the coating layer can even enhance the transmission over the entire visible spectrum due to a partial anti-reflection effect.

### 1. Introduction

Fabrication of transparent superhydrophobic coating is attracting more and more attention owing to numbers of potential applications, such as high-performance solar cells, self-cleaning residential or vehicle glasses, as well as anti-contamination packaging. Essentially, superhydrophobic properties rely strictly on at least two key components: hydrophobic chemicals and a rough surface topology in micro-/nanoscale. Furthermore, it has been proved that effective and stable Cassie-Baxter non-wetting state requires multiscale roughness [1, 2]. However, increased irregularities generally lead to poor optical properties due to substantial light scattering [3]. Therefore, incorporation of transparent property into superhydrophobic coating requires optimized surface roughness in combination with ultrathin layers to minimize light scattering and bulk absorption, respectively [4, 5].

Several industrially viable techniques, for instance, spray coating [6], dip coating [7], or spin coating [8] of hydrophobic nanomaterials on substrates have been demonstrated for the fabrication of ultrathin wetting-resistant layers with low optical loss. Nevertheless, the aforementioned methods usually rely on multi-step and time-consuming processes necessary for nanoparticle synthesis or functionalization. Furthermore, they share common disadvantages on involving many reactive chemicals, especially volatile organic compound (VOC) that may pose health risks. Recently, chemical vapor deposition (CVD) assisted by radio frequency (RF) plasma has been employed to fabricate superhydrophobic coating via plasma polymerization [9]. The CVD process is even much faster when operated under

MW plasma [10]. Although those plasma-based depositions are free from organic solvents the process still employs hazardous and flammable precursors.

In an effort to develop an environmental friendly and fast method for generating transparent superhydrophobic layers, we investigated the feasibility of utilizing MW-PECVD with inert poly (dimethylsiloxane) (PDMS) liquid as the only input material used in the coating step. This organosiloxane compound is well known for its low hazard level, UV-resistance, and anti-corrosion abilities, ideal for use as a coating material [11]. Taking advantage of high electron density and collision frequency provided by MW-activated plasma [12], the PDMS molecules are expected to undergo substantial fragmentation into shorter reactive chains, which eventually polymerize again, thus forming a disordered 3-D structure on the surface. With this suitable surface roughness in combination with a minimum film thickness, superhydrophobicity and transparency can co-exist. Furthermore, the coating itself is a one-step process with a very fast deposition time of less than 10 s.

## 2. Experiment

### 2.1 Materials

Poly (dimethylsiloxane) or silicone oil, with a viscosity of 20 cSt was purchased from Sigma-Aldrich. This organosiloxane compound was chosen as a coating material since it contains inorganic backbone and hydrophobic methyl groups. Microscope glass slides (25.4 x 76.2 mm) were obtained from Sail Brand. Pure oxygen was supplied from Linde.

### 2.2. Plasma reaction system

A setup diagram of a custom-built system capable of performing plasma cleaning and ultrathin film coating via MW-PECVD technique is shown in Figure 1. A commercial microwave oven (800 W, 2.45 GHz) was employed as the plasma excitation source. A round quartz chamber (16 cm diameter and 5 cm height) with a gas inlet and outlet port was placed inside the microwave oven. Vacuum was generated by connecting the gas outlet to a mechanical pump (E2M8, Edwards) via a silicone tube passing through the microwave oven sidewall. Similarly, oxygen gas or vapor of coating precursors was delivered to the reaction chamber via another silicone tube connected to the inlet port. Oxygen flow rate was regulated using a flow meter, whereas the precursor rate is controlled through a heating temperature ranging from 50 °C to 130 °C. Plasma processing temperature in the chamber is typically 150-200 °C.

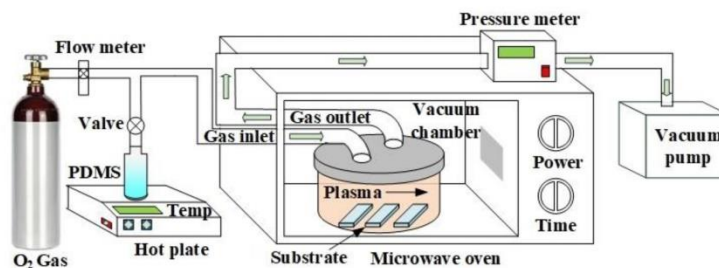


Figure 1. Schematic diagram of a custom MW-PECVD system used in this study.

### 2.3 Film deposition process

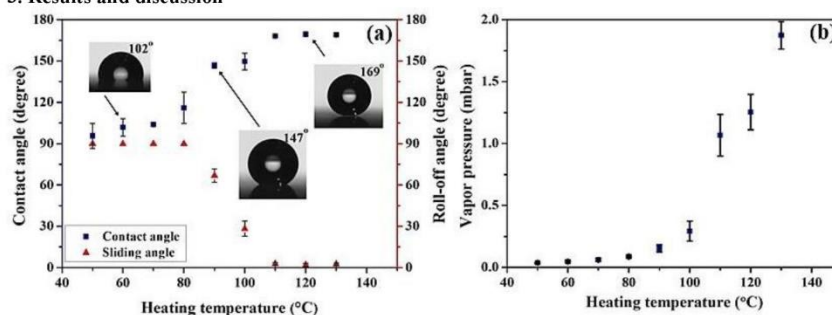
Microscope slides were used as planar substrates and were cleaned with oxygen plasma to remove surface contaminants at molecular level before the film deposition process. Briefly, glass samples were placed inside the chamber, which was then evacuated to a vacuum of ~0.1 mbar. Then oxygen gas was fed into until the chamber pressure reached ~0.3 mbar; pressure was maintained while

microwaves were applied to generate  $O_2$  plasma for 15 s. The plasma cleaning process here also can activate radicals on the silica surface, which can form chemical bonds during the film deposition. After cleaning, the oxygen valve was closed and the vacuum in the chamber was restored to  $\sim 0.1$  mbar. Meanwhile, liquid PDMS oil (4 ml) was heated at controlled temperatures to generate vapor, which is in thermal equilibrium with its liquid phase. Here, varied temperatures ranging from  $50^\circ C$  to  $130^\circ C$  were investigated for the impacts on film thickness and wetting properties. At the deposition process, microwaves were applied to activate air plasma in the vacuum chamber with the vapor fed through a needle valve. The plasma-aided chemical deposition was maintained for different periods of time, e.g. 5, 8, and 10 s.

#### 2.4 Film characterizations

Static wetting properties of coating surfaces were evaluated through contact angles (CA) of distilled water using an optical contact angle measurement system (Dataphysics OCA-15EC). The contact angle measurement utilized probe liquids of droplet size  $\sim 2 \mu L$  placed at several locations on a sample surface. Dynamic wetting properties were determined via roll-off angle (RA) measurement of water droplet  $\sim 15 \mu L$  on a precise tilted platform. Surface topological structures and thickness of the deposited film were studied using scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 400). The transmittance and reflectance spectra in visible region were recorded using a spectrometer (Blue-wave visible, StellarNet). The change of surface functional groups of the thin film was studied using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer (Bruker EQUINOX 55) operating in attenuated total reflectance (ATR) mode.

### 3. Results and discussion

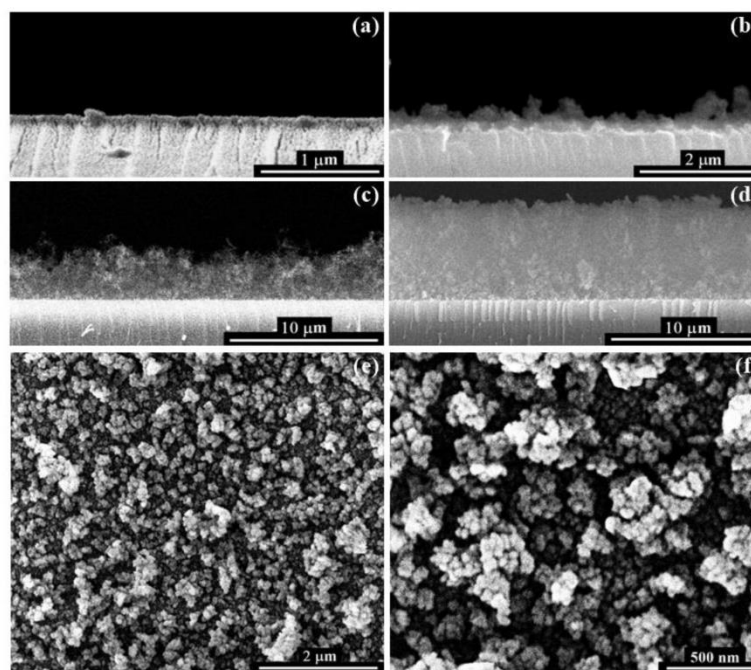


**Figure 2.** Contact angle and roll-off angle measurements of thin films deposited via MW-PECVD with various PDMS heating temperatures (a). Here, all plasma processes were maintained for 5 s. The change of PDMS vapor pressure versus heating temperature is shown in (b).

The effect of the PDMS heating temperature upon resultant water-repellent properties are unveiled through CA and RA values as shown in **Figure 2** (a). At low heating temperature regime, e.g. below  $80^\circ C$ , the coated films show merely hydrophobic properties with contact angles residing in the range of  $90$ - $110^\circ$ , which are similar to those obtained from smooth PDMS layers. Also water droplets stick on the surface without rolling. The absent evidence of roughness-amplified CA suggests that the deposited film is thin and smooth owing to low deposition rate caused by dilute PDMS molecules delivered into the reaction chamber. This is confirmed by the corresponding low vapor pressure at the same temperature range as shown in **Figure 2** (b). Furthermore, increasing heating temperature beyond  $80^\circ C$  significantly improves film CA and reduces RA values, indicating that surface roughness starts to play a role and the Cassie-Baxter non-wetting state is predominant. Results show excellent water-repellent properties with a maximum CA of  $169^\circ$  and a minimum RA of  $3^\circ$ , achieved



with heating temperatures above 110° C. Albeit the ATM boiling point of the PDMS is greater than 140° C the vacuum environment helped to accelerate the vaporization rate and thus raises its vapor pressure.

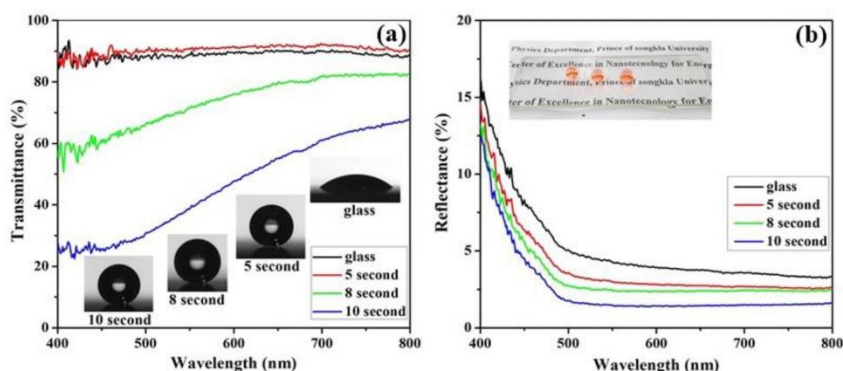


**Figure 3.** SEM micrographs show cross sections of a CVD film (a), and MW-PECVD films with deposition time of 5 s (a), 8 s (b) and 10 s (c) respectively. Plane views of the MW-PECVD films with deposition time of 5 s, (e) and (f), show highly hierarchical roughness.

We decided to maintain the material heating temperature at 120° C and investigated the influences of plasma processing duration upon the films structural, wetting, and optical properties. As displayed in **Figure 3**, SEM images reveal cross sections of the MW-PECVD films deposited for 5 s, 8 s, and 10 s. Their corresponding thicknesses are  $0.34 \pm 0.09 \mu\text{m}$ ,  $3.5 \pm 0.4 \mu\text{m}$ , and  $6.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$ , respectively, averaged from multiple samples. Results indicate rapid growth of film thickness with increasing deposition time, inferring a very quick coating mechanism. It also can be observed a highly porous and irregular surface morphology for all plasma-deposited cases, in comparison to a dense and smooth layer obtained from the CVD counterpart. Top views of the SEM images also confirm random fractal-like surface features, with roughness sizes mainly in submicron and nanoscale, which are highly favorable for wetting-resistant phenomena.

For the optical properties of the MW-PECVD films, light transmission and reflection in visible spectrum were determined for samples with different coating times with the results presented in **Figure 4**. The average transmission of a bare glass is  $\sim 89\%$  with a hydrophilic surface CA of 34°. In contrast, all of the coated samples show excellent superhydrophobic properties with CA values near 170°. Overall, results are as expected, as increasing deposition time reduces the transmission due to more

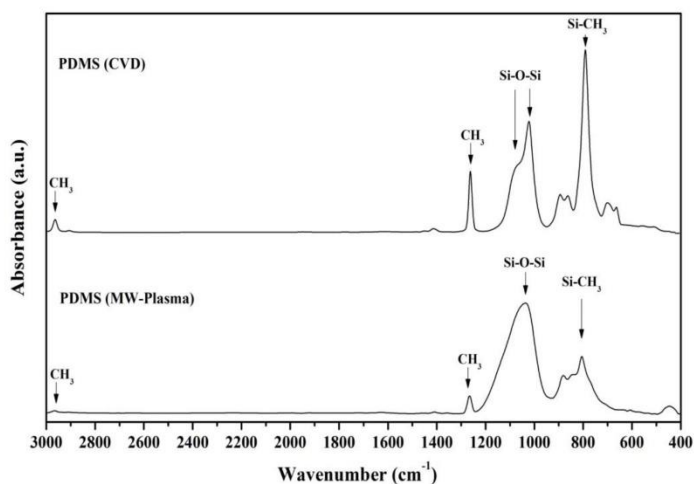
absorption and scattering from films with thicker optical length. Of particular note is the sample with a deposition time of 5 s, where the transmission is even better than the bare glass sample. This is attributed to a couple of film properties. First, the thickness of the film is only  $0.34 \pm 0.09 \mu\text{m}$  which greatly minimizes optical loss. Actually, this thickness result is consistent with previous work that suggests the optimized thickness for best coupling of transparent and superhydrophobic properties is below  $\sim 400 \text{ nm}$  [4]. The other is the partial anti-reflection effect generated from the porous layer with nearly matched the refractive index [13]. Figure 4(b) show that the reflectance of all plasma-deposited films is lower than that of bare glass. In fact, thicker films show better anti-reflection behavior compared with thinner ones; however, their competing absorption and scattering grow faster. From results in Figure 4 it can deduced that the superhydrophobic coating with good optical transparent can be actually fabricated just within 5 s. This unrivaled coating time is made possible through a high electron density provided by the MW plasma.



**Figure 4.** Transmission (a) and reflection (b) spectra of MW-PECVD films with different deposition times with their corresponding CA values included. The inset is a photograph showing water beads on a coated glass with high transparency.

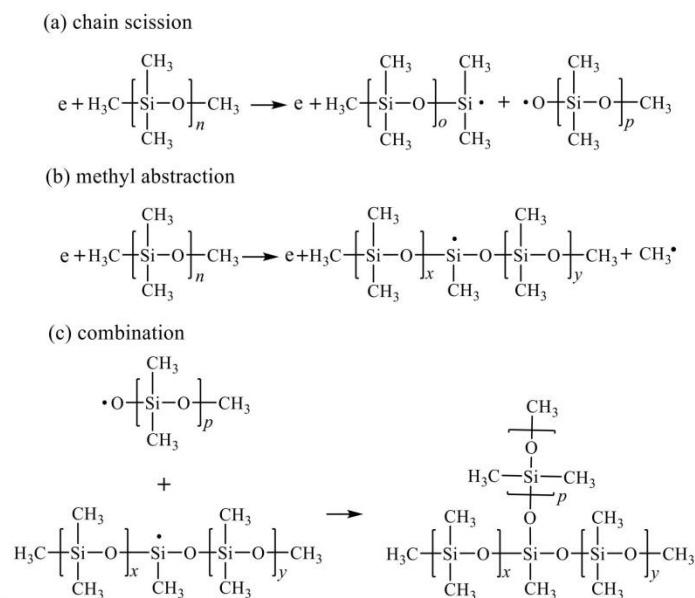
The influence of MW plasma on the films molecular structure was investigated through infrared absorption technique, with two major changes of functional groups observed for a MW-PECVD film in comparison with one deposited via conventional CVD, as shown in Figure 5. Firstly, the broadening of the band centered around  $1,050 \text{ cm}^{-1}$  in the plasma-deposited case is suggesting an increasing degree of Si–O–Si network formation when compared to normal PDMS film, whose Si–O–Si characteristic spectrum generally consists of doublets at  $1,085 \text{ cm}^{-1}$  and  $1,020 \text{ cm}^{-1}$  [14, 15]. This particular spectrum broadening, as analogous to polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) structure, also indicates the existence of Si atoms, which bond to more than two O atoms that may involve in 2-D or 3-D crosslinks [16]. Another interesting point is the increase of the Si–O–Si/Si–CH<sub>3</sub> ratio for MW-PECVD films, which can be observed as the descent of the Si–CH<sub>3</sub> peaks at  $780 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1,250 \text{ cm}^{-1}$ , and  $1,410 \text{ cm}^{-1}$ , as well as Si–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Si–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bands around  $890\text{--}740 \text{ cm}^{-1}$ . These FT-IR characteristics indicate a possible removal of methyl side groups due to the electron impact during the plasma process [17] followed by cross-linking and/or branching reactions forming complex network structures.





**Figure 5.** Comparison of FT-IR spectra of PDMS thin films deposited by (top) CVD technique and (bottom) MW-PECVD for 5 s.

The overall mechanism of the MW-PECVD process can be postulated based on information extracted from the abovementioned FT-IR results. As the reaction occurs in non-equilibrium MW plasma with high electron density and high power density, the vaporized PDMS substances are expected to suffer from molecular dissociation, excitation, and ionization caused by intense electron collision. The possible reaction schemes are proposed in Figure 6, where the electron impact results in PDMS chain scission producing smaller fragmented radicals. Also, the collision would create radicals at the polymer sidechain due to methyl abstraction process. This permits the formation branching or networked structures. Another competing chemical process taking place simultaneously is the plasma polymerization, which combines those dissociated radicals. Since the reactions are at relatively high energy and high entropy states, the subsequent structures are highly irregular with a high degree of roughness, favorable to superhydrophobic properties.



**Figure 6.** Possible chemical processes in MW plasma involving electron impact reactions, causing polymer chain fragmentation (a) and methyl abstraction (b). Those reactive components react and form more complex structures as shown in (c).

#### 4. Conclusion

MW-PECVD technique has been demonstrated as efficient and environmental-friendly technique to produce transparent superhydrophobic surface within single coating step (excluding sample cleaning). PDMS liquid, used as a coating material, was vaporized and delivered into a MW-plasma chamber allowing electron impact processes to decompose the polymer chains into fragmented radicals. These highly reactive chemical species recombined via plasma polymerization, thus forming a disorder solid networked structure deposited on a glass substrate. The threshold of precursor vapor pressure to achieve multiscale roughness coating is above 0.25 mbar, which results in superhydrophobic properties. Furthermore, plasma processing time has shown a strong influence on film thickness and subsequent wetting and optical properties. With optimized plasma deposition time of merely 5 s, a superhydrophobic layer (CA ~170°, RA ~3°) with a thickness of ~340 nm can be fabricated. This ultrathin coating layer causes virtually no optical loss as the film also possesses anti-reflection properties which permit more light to pass through.

#### 5. References

- [1] Kota A K, Li Y, Mabry J M and Tuteja A 2012 Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle Hysteresis *Advanced Materials* **24** 5838-43
- [2] Chunglok A, Muensit N and Daengngam C 2016 Extreme Wetting-Resistant Multiscale Nano-/Microstructured Surfaces for Viscoelastic Liquid Repellence *Journal of Nanomaterials* **2016** 13
- [3] Schade H and Smith Z E 1985 Mie scattering and rough surfaces *Applied Optics* **24** 3221-6

- [4] Cho K L, Liaw I I, Wu A H F and Lamb R N 2010 Influence of Roughness on a Transparent Superhydrophobic Coating *The Journal of Physical Chemistry C* **114** 11228-33
- [5] Yang X, Gao P, Yang Z, Zhu J, Huang F and Ye J 2017 Optimizing ultrathin Ag films for high performance oxide-metal-oxide flexible transparent electrodes through surface energy modulation and template-stripping procedures **7** 44576
- [6] Mahadik S A, Mahadik D B, Kavale M S, Parale V G, Wagh P B, Barshilia H C, Gupta S C, Hegde N D and Rao A V 2012 Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method **63** 580-6
- [7] Karunakaran R G, Lu C-H, Zhang Z and Yang S 2011 Highly Transparent Superhydrophobic Surfaces from the Coassembly of Nanoparticles ( $\leq 100$  nm) *Langmuir* **27** 4594-602
- [8] Xu L, Karunakaran R G, Guo J and Yang S 2012 Transparent, Superhydrophobic Surfaces from One-Step Spin Coating of Hydrophobic Nanoparticles *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** 1118-25
- [9] Yoon S C a J S L a S B J a J G H 2013 Super-hydrophobic coatings with nano-size roughness prepared with simple PECVD method *Journal of Physics D: Applied Physics* **46** 315501
- [10] Irzh A, Ghindes L and Gedanken A 2011 Rapid Deposition of Transparent Super-Hydrophobic Layers on Various Surfaces Using Microwave Plasma *ACS Applied Materials & Interfaces* **3** 4566-72
- [11] Su X, Li H, Lai X, Zhang L, Liang T, Feng Y and Zeng X 2017 Polydimethylsiloxane-Based Superhydrophobic Surfaces on Steel Substrate: Fabrication, Reversibly Extreme Wettability and Oil-Water Separation *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** 3131-41
- [12] Szabó V D and Schlabach S 2014 Microwave Plasma Synthesis of Materials—From Physics and Chemistry to Nanoparticles: A Materials Scientist's Viewpoint *Inorganics* **2**
- [13] Keshavarz Hedayati M and Elbahri M 2016 Antireflective Coatings: Conventional Stacking Layers and Ultrathin Plasmonic Metasurfaces, A Mini-Review *Materials* **9**
- [14] Long D A 2004 Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, Third Edition, 2001. **35** 905-
- [15] Suttor D, Kleebe H-J and Ziegler G 1997 Formation of Mullite from Filled Siloxanes **80** 2541-8
- [16] Liu G, Hung W-S, Shen J, Li Q, Huang Y-H, Jin W, Lee K-R and Lai J-Y 2015 Mixed matrix membranes with molecular-interaction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery *Journal of Materials Chemistry A* **3** 4510-21
- [17] Pryce Lewis H G, Edell D J and Gleason K K 2000 Pulsed-PECVD Films from Hexamethylcyclotrisiloxane for Use as Insulating Biomaterials *Chemistry of Materials* **12** 3488-94

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายสุกฤษฎี ทองรัมย์  
รหัสประจำตัวนักศึกษา 5810220071

## วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์ เกียรตินิยมอันดับ 1)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557

## ทุนการศึกษา

โครงการพัฒนากำลังคนทางด้านวิทยาศาสตร์ (ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย) ปีการศึกษา 2554-ปัจจุบัน  
ทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปีการศึกษา 2559-2560

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

อนุสิทธิบัตร: สุกฤษฎี ทองรัมย์และ ฉลองรัฐ แดงงาม. กรรมวิธีการสังเคราะห์ชั้นเคลือบผิวให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและมีความใสด้วยเทคนิคการเคลือบไอเคมีโดยอาศัยไมโครเวฟพลาสมา. วันรับคำขอ 27 พฤศจิกายน 2560, เลขที่คำขอ 1703002359.

Conference's proceeding: Thongrom S., Tirawanichakul Y., Munsit N. and Deangngam C. 2018. One-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MW-PECVD) for transparent superhydrophobic surface. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 311 012015.