

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis



微奈米結構與表面改質對液滴濕潤狀態轉變及抗冰行為分析

Effects of Micro/Nano-Structures and Surface Modification on

Droplet Wetting Transitions and Anti-Icing Behavior

謝騏鴻

Chi-Hung Hsieh

指導教授：陳立仁 博士

Advisor: Li-Jen Chen, Ph.D.

中華民國 114 年 7 月

July, 2025



國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE

NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

微奈米結構與表面改質對液滴濕潤狀態轉變及抗 冰行為分析

Effects of Micro/Nano-Structures and Surface
Modification on Droplet Wetting Transitions and
Anti-Icing Behavior

本論文係謝騏鴻(R12524021)在國立臺灣大學化學工程學系完
成之碩士學位論文，於民國 114 年 7 月 31 日承下列考試委員
審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員 Oral examination committee:

劉志鴻 徐宜輝, 李昌源
(指導教授 Advisor)

系（所、學位學程）主管 Director: 詹東志



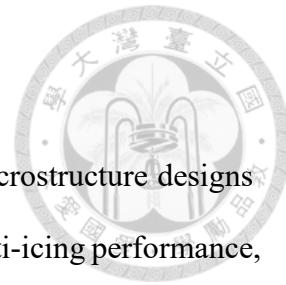
摘要

本研究針對液滴濕潤行為與抗冰性能，系統性比較不同微結構設計與表面改質方式在兩種表面基材（NOA65 與 sol-gel）上的影響，並評估單層與雙層微/奈米粗糙度結構的抗冰效能。透過製備一系列具有方柱微結構的樣品，分別應用物理吸附型防潑水劑（市售型防潑水劑 Glaco）與化學矽烷化修飾（十八烷基三氯矽烷 OTS）賦予表面疏水性，並進行接觸角、滑動角以及結冰實驗之量測與行為分析。

NOA65 樣品經 Glaco 處理形成雙層微奈米結構表面，在室溫下展現出前進與後退接觸角皆超過 150 度且滑動角低於 5 度的超疏水特性。變溫實驗中，液滴於冷卻過程發生 Cassie 至 Wenzel 態轉變並出現冰橋，導致接觸角劇降；融冰後則觀察到液滴可自發回復高接觸角，顯示強烈去濕潤傾向。定溫實驗顯示，在高濕度條件下，NOA65 雙層表面因塗層物理吸附不穩，冷凝水滲入結構間隙破壞氣墊層，導致抗冰時長無顯著優勢，反而單層塗佈 Teflon 樣品在乾燥環境中表現出 2000 秒以上不結冰的穩定行為，說明熱傳導係數與塗層一致性對抗冰效果具決定性影響。

Sol-gel 基材透過共價矽烷化改質方式提升塗層穩定性，於高溫燒結下製備之雙層結構具備微柱與均勻奈米粒子覆蓋，展現高接觸角與滑動角小於 5° 的超疏水性能。在定溫結冰實驗中（表面溫度約為 $-19.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ），單層結構因低溫下濕潤狀態轉變，隨柱高增加導致接觸面積上升，結冰時間反而縮短，平面樣品平均結冰時間為 967.9 秒。相較之下，雙層結構於低柱高下可維持穩定氣墊層，有效延緩冰晶成核，平均結冰時間可達 4521.5 秒，顯示顯著抗冰潛力，但是當柱高超過臨界值後，氣墊層穩定性下降，延遲效益隨之減弱，平均結冰時間減為 364.0 秒。變溫實驗進一步揭示 Sol-gel 雙層表面具冰橋形成、去濕潤回復 Cassie 狀態與接觸角恢復的能力，且該回復行為與柱高緊密相關，較高結構有利於氣墊穩定與氣流導引，提升融冰後的接觸角與液滴脫附能力。

關鍵字：超疏水表面、結冰延遲、Cassie 狀態、Wenzel 狀態、去濕潤轉換



Abstract

This study systematically investigates the effects of various microstructure designs and surface modification methods on droplet wetting behavior and anti-icing performance, using two types of substrate materials: NOA65 and sol-gel. The anti-icing capabilities of surfaces with single- and dual-scale micro/nanostructured roughness were evaluated. A series of samples with square micropillar structures were fabricated and subjected to hydrophobic treatment through either physical adsorption of a commercial water-repellent agent (Glaco) or chemical silanization with octadecyltrichlorosilane (OTS). Measurements of contact angle, sliding angle, and icing behavior were conducted to analyze surface properties and phase transitions.

NOA65 samples treated with Glaco exhibited dual-scale micro/nanostructures, showing superhydrophobicity at room temperature, with both advancing and receding contact angles exceeding 150° and sliding angles below 5°. During dynamic icing experiments, droplets underwent a Cassie-to-Wenzel state transition accompanied by ice bridge formation, resulting in a sharp decline in contact angle. However, after melting, droplets were observed to spontaneous dewetting transition and recover high contact angles. In contrast, isothermal temperature freezing tests under even low humidity revealed that the physically adsorbed coating on NOA65 lacked stability; infiltrating condensate disrupted the air cushion layer, leading to no significant improvement in icing delay. Conversely, single-layer Teflon-coated samples demonstrated robust anti-icing performance in dry environments, with droplets remaining unfrozen for over 2000 seconds, highlighting the critical roles of thermal conductivity and coating uniformity in determining anti-icing effectiveness.

The sol-gel substrate was modified via covalent silanization to enhance coating stability. The fabricated dual-scale structures, prepared through high-temperature



sintering, featured micropillars uniformly covered with silica nanoparticles, exhibiting superhydrophobic properties characterized by a high dynamic contact angle and a sliding angle below 5°. In the isothermal icing experiments (surface temperature approximately -19.5 ± 0.2 °C), the single-layer structures exhibited a decrease in freezing time with increasing pillar height. This behavior is attributed to the wetting state transition under low temperatures, where larger pillar heights led to increased solid–liquid contact area and promoted heterogeneous nucleation. The average freezing time on the flat surface was 967.9 seconds. In contrast, the dual-layer structures demonstrated significantly enhanced anti-icing performance. At lower pillar heights, a stable air cushion was maintained, effectively delaying ice nucleation, with the average freezing time reaching up to 4521.5 seconds. However, when the pillar height exceeded a critical threshold, the air cushion became unstable, leading to increased contact and reduced freezing delay, with the average freezing time dropping to 364.0 seconds. Dynamic icing experiments further revealed that sol-gel dual-layer surfaces exhibited ice bridge formation, dewetting recovery to the Cassie state, and contact angle restoration. These recovery behaviors were strongly correlated with pillar height. Taller structures favored air cushion stability and airflow guidance, enhancing post-melting contact angle and droplet shedding capability.

Keywords: superhydrophobic surfaces, icing delay, Cassie state, Wenzel state, spontaneous dewetting transition

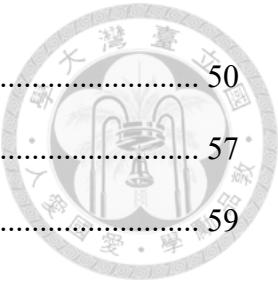
目次



口試委員審定書	i
摘要	ii
Abstract.....	iii
目次	v
圖次	viii
表次	xii
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 濕潤現象簡介	3
2.1.1 理想表面上之濕潤行為	3
2.1.2 非理想表面上之濕潤行為	4
2.2 動態接觸角	7
2.2.1 前進接觸角、後退接觸角與遲滯接觸角	7
2.2.2 滑動角	8
2.3 結冰現象與問題	9
2.4 液滴結冰機制	10
2.4.1 冰晶成核與成長	11
2.5 主動抗冰技術	13
2.5.1 热能型方法	13
2.5.2 機械型方法	14
2.5.3 化學型方法	14
2.6 被動抗冰技術	15



2.6.1 超疏水表面	15
2.6.2 光滑注液多孔表面	17
第三章 實驗方法	18
3.1 實驗藥品與器材	18
3.2 實驗裝置	19
3.2.1 實驗用操作儀器	19
3.2.2 實驗測量分析儀器	19
3.2.3 其餘實驗用器材	20
3.3 樣品製備流程	20
3.3.1 半導體微影蝕刻製備具有微米結構 SU-8 母片	20
3.3.2 PDMS 印章模型製作	21
3.3.3 軟壓印法及 UV 光固化法製備 NOA65 樣品	22
3.3.4 軟壓印法製備 Sol-Gel 樣品	24
3.4 前進接觸角、後退接觸角與滑動角測量	27
3.4.1 埋針法測量前進接觸角與後退接觸角	27
3.4.2 滑動角測量	29
3.5 液滴結冰實驗	29
3.5.1 靜態結冰實驗	29
3.5.2 動態結冰實驗	30
第四章 結果與討論	32
4.1 NOA65 表面的抗冰行為探討	32
4.1.1 NOA65 表面的規格與接觸角量測	32
4.1.2 NOA65 表面之定溫結冰分析	39
4.1.3 NOA65 表面之變溫結冰分析	41
4.2 Sol-gel 表面的抗冰行為探討	50



4.2.1 Sol-gel 表面的規格與接觸角量測.....	50
4.2.2 Sol-gel 表面之定溫結冰分析.....	57
4.2.3 Sol-gel 表面之變溫結冰分析.....	59
第五章 結論	67
參考文獻	69
附錄	74



圖次

圖 2-1 液滴在理想固體表面上三相平衡之關係.....	4
圖 2-2 液滴在理想表面上不同的型態 (a)代表較高的平衡接觸角及低濕潤性 (b) 代表較低的平衡接觸角及高濕潤性 (c)表示完全濕潤，平衡接觸角等於 0 度	4
圖 2-3 液滴在非理想表面上之不同濕潤狀態 (a) Wenzel 狀態 (b) Cassie 狀態	6
圖 2-4 (a)前進接觸角 (b)後退接觸角測量過程.....	8
圖 2-5 傾斜板法	8
圖 2-6 液滴結冰階段曲線[20]	11
圖 2-7 均質成核與異質成核之吉布斯自由能變化圖[27]	13
圖 3-1 (a)半導體微影蝕刻製程示意圖 (b)完成之 SU-8 母片 (c) SU-8 母片於 20 倍 光學顯微鏡下拍攝圖	21
圖 3-2 PDMS 負模印章製作簡圖	22
圖 3-3 軟壓印法及 UV 光固化法製備 NOA65 樣品示意圖。(a)單層微米粗糙度疏 水表面 (b)雙層微奈米粗糙度超疏水表面	24
圖 3-4 軟壓印法製備單層微米柱狀結構表面示意圖	26
圖 3-5 軟壓印法製備雙層微奈米柱狀結構表面示意圖	26
圖 3-6 砂烷化修飾疏水處理程序示意圖	27
圖 3-7 本研究之埋針法動態接觸角量測自架裝置示意圖：(A)光纖光源、(B)針 孔、(C)平凸透鏡、(D)待測樣品及注射針頭、(E)接物鏡頭、(F)攝影機、(G) 連接電腦與螢幕、(H)微量注射幫浦、(I)光學防震桌	29
圖 3-8 本研究之液滴結冰量測自架裝置示意圖：(A)個人電腦與螢幕、(B)攝影 機、(C) K 型雙通道熱電偶溫度計、(D)壓克力罩、(E)氮氣進氣口、(F)熱電 致冷晶片冷卻與加熱模組、(G)溫濕度信號傳送器、(H)熱電溫控器、(I)鹵素 燈光源	31



圖 4-1 設計之方柱陣列 NOA 基材表面 SEM 影像圖。紅色與藍色框內分別代表塗佈 PTFE 的單層結構以及 Glaco 防潑水劑的雙層結構表面。	33
圖 4-2 方柱陣列 NOA 基材表面(a)SEM 影像圖(b)三維雷射共軛焦顯微鏡俯視圖(c)對應之尺寸分析圖。以上圖皆為 $T_{5.31}^{10-5}$ 基材。	34
圖 4-3 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖	37
圖 4-4 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖 ...	38
圖 4-5 NOA65 表面在不同濕度的定溫結冰時間	40
圖 4-6 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰行為	42
圖 4-7 單層微米結構粗糙度疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴接觸直徑變化	43
圖 4-8 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰行為	45
圖 4-9 雙層微奈米結構粗糙度超疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角 變化 (b)液滴直徑變化	46
圖 4-10 雙層微奈米粗糙度結構 $G_{2.89}^{10-5}$ 結冰與融冰循環圖。藍色框與紅色框分別代 表結冰與融化過程。(a)、(c)實際變溫結冰行為側視圖 (b)、(d) $G_{2.89}^{10-5}$ 變溫結 冰行為示意圖	47
圖 4-11 設計之方柱陣列 sol-gel 基材表面 SEM 影像圖。紅色與藍色框內分別代表 sol-gel 單層粗糙度表面及奈米二氧化矽雙層粗糙度表面。兩者皆經過 OTS 矽 烷化修飾。	51
圖 4-12 方柱陣列 sol-gel 基材表面(a)SEM 影像圖(b)三維雷射共軛焦顯微鏡俯視圖 (c)對應之尺寸分析圖。以上圖皆為 $S_{7.80}^{5-5}$ 基材。	52
圖 4-13 Sol-gel 單層微米粗糙度疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖 ..	55
圖 4-14 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖 ..	56
圖 4-15 Sol-gel 表面的定溫結冰時間	58
圖 4-16 Sol-gel 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰行為	60



圖 4-17 Sol-gel 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰時間	60
圖 4-18 Sol-gel 單層微米結構粗糙度疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴接觸直徑變化	61
圖 4-19 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰行為	64
圖 4-20 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰時間	64
圖 4-21 Sol-gel 雙層微奈米結構粗糙度超疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴接觸直徑變化	65
圖 4-22 變溫結冰詳細過程與接觸角、直徑之變化對應圖。此為 $SD_{16.85}^{5-5}$ 結構。 ...	66



表次

表 4-1 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面詳細結構尺寸	35
表 4-2 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面詳細結構尺寸	35
表 4-3 各材料的熱傳導係數表	40
表 4-4 Sol-gel 單層微米粗糙度表面詳細結構尺寸	53
表 4-5 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度表面詳細結構尺寸	53
表 A-1 單層 sol-gel 表面定溫實驗下詳細實驗數值	74
表 A-2 雙層 sol-gel 表面定溫實驗下詳細實驗數值	75



第一章 前言

在寒冷的地區，結冰是一種常見的自然現象，但是不必要的表面結冰會給人們的日常生活帶來許多不便。在航空航天領域，機翼或引擎結冰導致氣流改變，將大幅降低飛行效率與安全[1]；在風力發電方面，冰的附著會影響風機葉片的效率及壽命[2]；以及在交通與建築方面，結冰可能會導致嚴重的事故與災難[3]。因此，如何有效控制或延遲結冰過程，一直是學術與工程領域關注的重點。隨著材料科學與表面工程技術的進步，研究致力於開發具有抗冰功能的材料與表面結構，以應對自然界中普遍存在的結冰挑戰。其中，超疏水表面因其優異的疏水特性，在抗結冰與防冰的領域展現出極大的應用潛力。

表面之疏水性質可以透過測量接觸角來進行客觀上的分析，接觸角是一個簡單且清楚的指標，可以判斷液滴在固體表面上的濕潤狀態，當水的靜態接觸角大於 150 度時，通常可定義為超疏水表面。超疏水表面具有較高粗糙度與較低表面能之特性，且具備特定的粗糙結構，能夠在結構間隙中捕捉空氣，形成穩定的氣體層，進而降低液滴與固體表面之間實際的接觸面積。當液滴落在此種表面上時，由於受到空氣層的支撐，不會完全濕潤表面，而是處於所謂的 Cassie-Baxter[4]狀態，此狀態下的液滴呈球形，與固體表面接觸面積非常小，即使表面僅有微小的傾斜角度，液滴也能迅速滾落而不易停留，即是擁有極小的滑動角。這些性質對於防止冰晶在表面形成與附著具有顯著效果，因為液滴停留時間越短，被冷凍的可能性就越小，Cassie 狀態的存在也提高了液滴在表面上的活動性，有助於減緩冰核形成與生長的速度。然而，在低溫與高濕等嚴峻的環境條件下，液滴下方原本支撐其懸浮的空氣層將不可避免地被刺穿，導致液滴由低附著力的 Cassie 狀態轉變為附著力較強的 Wenzel 狀態[5]，降低超疏水表面的疏水性與抗冰效果。在 Wenzel 狀態中，過冷液滴會填滿表面的結構，顯著促進異質冰核的生成，並增強超疏水表面上的冰附著強度[6]。至於液滴從 Wenzel 狀態轉變為 Cassie 狀態的去濕潤(dewetting)過程則較為



困難，因為在大多數表面上，Wenzel 狀態在能量上通常是較為有利的狀態[7]。

最近有文獻指出經過結冰與融冰循環的過程中，可能發生自發性去濕潤轉變的現象[8]。如果融化後的液滴能夠輕易從表面結構中脫離，將能有效避免二次結冰的風險，這在抗冰與除冰機制中扮演關鍵角色，尤其是在經歷多次溫度循環的環境中。當液滴在融化後無法快速移除，容易因表面結構而殘留於微結構中，進而在溫度再次降低時重新凍結，形成更強附著力的冰層。這種反覆的凍融過程不僅加劇冰層與表面之間的黏附，也會對微結構造成潛在破壞，影響長期耐久性與功能穩定性。因此，在結冰與融冰循環過程中實現自發性的去濕潤轉變，以及深入探討疏水表面上液滴的結冰與融冰行為，具有重要的理論與應用價值。本篇研究主要以不同規格組成的正方形柱狀結構，系統性的探討濕潤狀態，並進行結冰與融冰實驗以觀察其轉變現象。

本篇研究第一部分利用軟壓印法與光固化技術製備單層微米柱狀結構，改變微米結構高度得到不同的粗糙度，之後進行塗佈鐵氟龍與市售防潑水劑的疏水處理，分別完成一系列不同規格之單層與雙層的疏水表面。第二部分則是使用溶膠凝膠法與塗佈奈米級二氧化矽粒子，進行矽烷化疏水處理，完成單層與雙層柱狀疏水表面。在室溫與靠近冰點的溫度進行接觸角的量測，觀察表面的疏水性質，進行定溫實驗研究表面結構與化學性質對於結冰延遲的效益，同時進行液滴的結冰與融冰循環，探討不同結構中液滴的濕潤現象與自發性的去濕潤轉變機制，藉由統計液滴在不同結構表面上的行為變化，建立出一套關於液滴濕潤行為在結冰和融冰循環條件下的穩定性評估方法，並提供未來表面設計與材料改質的參考依據。



第二章 文獻回顧

2.1 濕潤現象簡介

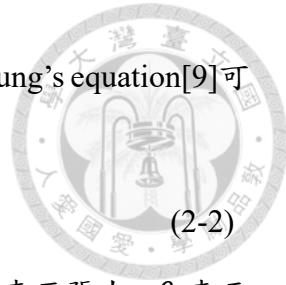
濕潤現象是指液體與固體表面接觸時，液體會展現出鋪展或是凝聚的行為。當液滴落在固體表面上時，會自發地調整形狀以達到能量最小的穩定狀態，這種行為主要受到液滴分子之間的內聚力以及液滴與固體表面之間的附著力所共同影響。一般情況下，當液滴落在表面能較高的固體上時，會因為與表面之間的作用力較強，使液滴攤開並覆蓋較大的面積；相反地，若固體表面的表面能較低，液滴與其之間的吸引力較弱，液滴便會傾向縮成球狀，以減少與表面的接觸。在分析濕潤現象時，鋪展係數 S (Spreading coefficient)可用作一種簡單的判斷指標：

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (2-1)$$

其中 S 為鋪展係數， γ_{SG} 、 γ_{SL} 、 γ_{LG} 分別為固氣界面、固液界面、液氣界面的表面張力。鋪展係數反映的是液滴在固體表面上是否具有自發鋪展的熱力學傾向，而此係數的正負值決定了液滴在表面上的行為。當鋪展係數為正值時，表示液滴具備濕潤固體表面的熱力學驅動力，此時液滴將傾向自發性地鋪展於表面之上，且鋪展係數數值越大，液滴在表面上的擴散範圍亦隨之增加，顯示其濕潤性越強；反之，當鋪展係數為負值時，鋪展行為將不具自發性，液滴傾向維持球形的狀態以減少與表面的接觸面積，呈現較差的濕潤性。

2.1.1 理想表面上之濕潤行為

理想表面是指完全平坦、光滑且化學性質均勻(homogeneous)的表面。當液滴落在固體表面上時，會受到固氣界面、固液界面、液氣界面三種表面張力所影響，而呈現不同的液滴形狀。這三相間相互作用力達到熱力學的穩定平衡時，液滴會呈現一種穩定的形態，該形態對應於系統自由能最小的狀態，此時液體、固體與氣體三相於接觸線處達成力的平衡，形成特定的接觸角，稱為平衡接觸角，反映液體對



固體表面的濕潤程度，如圖 2-1 所示。Thomas Young 提出的 Young's equation[9] 可用於描述液滴在理想表面的熱力學平衡狀態：

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

其中 γ_{LG} 、 γ_{SG} 、 γ_{SL} 分別為液氣界面、固氣界面、固液界面的表面張力， θ_c 表示的是此時液滴的平衡接觸角。

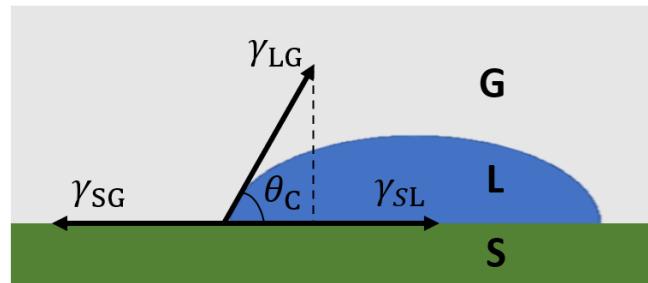


圖 2-1 液滴在理想固體表面上三相平衡之關係

下方的圖 2-2 則表示液滴在理想表面的各種型態，當平衡接觸角小於 90 度時，表示濕潤性良好，液滴容易攤開於表面；若平衡接觸角大於 90 度，則顯示濕潤性較差，液滴傾向維持球形以減少與表面的接觸；當平衡接觸角等於 0 度時，則代表完全濕潤，液體將在表面上鋪展成均勻的薄膜。

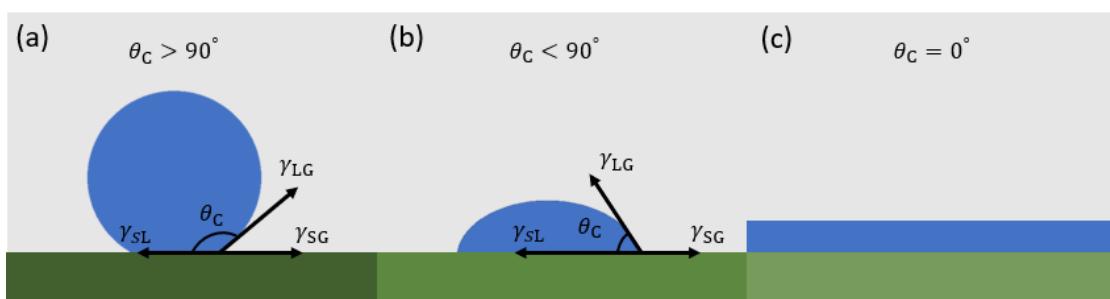


圖 2-2 液滴在理想表面上不同的型態 (a) 代表較高的平衡接觸角及低濕潤性 (b) 代表較低的平衡接觸角及高濕潤性 (c) 表示完全濕潤，平衡接觸角等於 0 度

2.1.2 非理想表面上之濕潤行為

值得在真實情況下，固體表面往往呈現非均質性 (non-homogeneous)，可能同時具備



物理粗糙度與化學異質性，導致液滴的濕潤行為較理想模型複雜許多。為了更準確描述液滴在非理想表面的濕潤行為，Wenzel 與 Cassie-Baxter 等人提出修正平衡接觸角之公式。以下為 Wenzel 提出的 Wenzel's equation[10]：

$$\cos\theta_W = r \cos\theta_C \quad (2-3)$$

且

$$r = \frac{\text{actual surface area}}{\text{geometric surface area}} \quad (2-4)$$

θ_W 假設當液滴填滿結構時的接觸角， θ_C 為液滴在理想平面上的平衡接觸角，並定義表面粗糙度 r (roughness factor) 是固體表面的總表面積與固體表面垂直投影面積的比值。在具有粗糙度的表面上，液滴直接滲入表面的所有縫隙，與固體表面結構完全接觸，稱為 Wenzel 狀態，如圖 2-3(a) 所示。根據 Wenzel's equation，當平衡接觸角 θ_C 小於 90 度時，Wenzel 接觸角 θ_W 會隨著表面粗糙度增加而變小，進一步放大原本的濕潤趨勢，液滴在固體表面上攤得更平、更貼合，並定義此種表面為親水性表面；相反的，當平衡接觸角 θ_C 大於 90 度時，Wenzel 接觸角 θ_W 會隨著表面粗糙度增加而變大，液滴變得更不容易濕潤固體表面，呈現更明顯的球形，定義此種表面為疏水性表面。一般而言，當平衡接觸角 θ_C 大於 150 度時，則可定義該表面為超疏水表面。

Cassie-Baxter 針對液滴無法完全滲入粗糙表面結構，而是懸浮在表面凸起上，底部包含空氣的狀態提出 Cassie's equation[11]：

$$\cos\theta_{CB} = f_S \cos\theta_C + f_G \cos\theta_G \quad (2-5)$$

其中，

$$f_S + f_G = 1 \quad (2-6)$$

θ_{CB} 假設當液滴停留在結構上方的接觸角， θ_C 為液滴在理想平面上的平衡接觸角， θ_G 為液滴在空氣中的平衡接觸角， f_S 和 f_G 則分別表示液體與固體表面及空氣接觸所占的面積比例。由於液滴與空氣接觸的情況下 θ_G 等於 180 度，又可使用 Φ_S 代替 f_S 表示為固體覆蓋率 (solid fraction)，固體覆蓋率的物理意義跟粗糙度類似，皆為描述



液滴底部與固體實際接觸的面積比例，只是 Cassie 狀態下的液滴接觸面積會大幅低於 Wenzel 狀態下的液滴。根據式 2-6， $f_G = 1 - \Phi_S$ ，而式 2-5 可改寫成：

$$\cos\theta_{CB} = \Phi_S \cos\theta_C - (1 - \Phi_S) \quad (2-7)$$

Cassie 提出的理論模型中，在具有粗糙度的表面上，液滴會站在粗糙結構上，而非滲入表面結構裡，空氣層會夾在液滴與固體表面之間，組成空氣與固體之複合式接觸表面，稱為 Cassie 狀態，如圖 2-3(b)所示。根據 Cassie's equation，當固體覆蓋率愈小，代表液滴與固體接觸面積減少、與空氣接觸面積增加，平衡接觸角將隨之增大，呈現更強的疏水性。

為了判斷液滴在非理想固體表面時是否會塌陷進入表面結構，即疏水表面能否維持 Cassie 狀態，Quéré[12]等人指出，液滴在粗糙表面上會趨向選擇具有較低表面自由能的濕潤狀態，亦即在 Wenzel 與 Cassie 狀態之間選擇能量較穩定者。當兩者自由能相等時，對應的平衡接觸角即為臨界接觸角(critical contact angle, θ_C^*)，此角度可作為判斷液滴濕潤行為轉換的界限條件，反映液滴傾向進入 Cassie 或 Wenzel 狀態的傾向性。在臨界條件下， θ_W 等於 θ_{CB} ，且 $\theta_C = \theta_C^*$ ，將式 2-3 與式 2-7 進行代換可得到：

$$\cos\theta_C^* = \frac{\Phi_S - 1}{r - \Phi_S} \quad (2-8)$$

當 θ 小於 θ_C^* 時，液滴最穩定的狀態為 Wenzel 狀態；當 θ 大於 θ_C^* 時，液滴最穩定的狀態則是 Cassie 狀態。

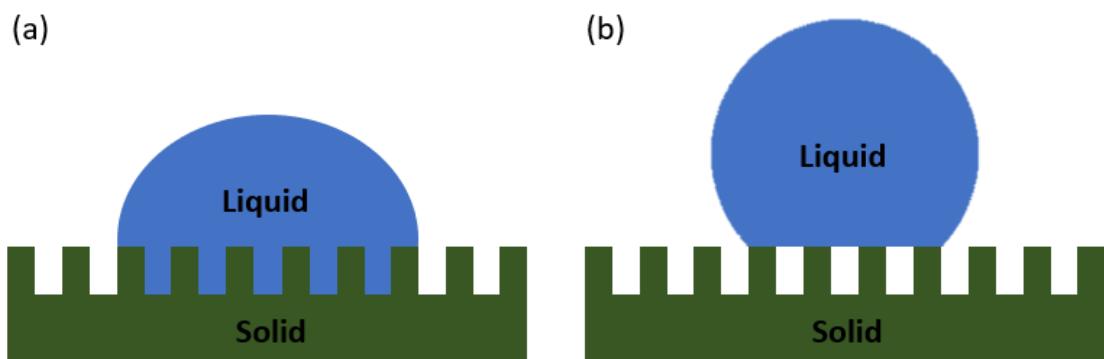


圖 2-3 液滴在非理想表面上之不同濕潤狀態 (a) Wenzel 狀態 (b) Cassie 狀態



2.2 動態接觸角

上述提到的 Young's equation 適用於液滴在理想表面上達到熱力學平衡時平衡接觸角的公式計算，然而在實際情況中，固體表面是粗糙且非理想的，測量到的接觸角數值通常與理論計算有所偏差。在許多研究中，接觸角的量測是透過攝影鏡頭拍攝液滴在固體表面上的側面輪廓影像，並使用影像分析軟體來擬合液滴輪廓曲線，以計算液滴與固體表面交界處所形成的夾角，也稱作靜態接觸角。由於固體表面存在著多種熱力學平衡狀態，測量的靜態接觸角可能並非唯一值，而是落在一個範圍內，這個範圍的最大值通常定義為前進接觸角(advancing contact angle, ACA)，最小值則定義為後退接觸角(receding contact angle, RCA)，反映出液滴在表面上可能停留於不同的介穩(metastable)狀態。

2.2.1 前進接觸角、後退接觸角與遲滯接觸角

在眾多量測前進與後退接觸角的方法中，埋針法(embedded-needle method)[13]與傾斜板法(tilting plate method)[14]為目前最為廣泛採用之技術。相較於僅反映液滴在熱力學平衡狀態下濕潤特性之靜態接觸角，動態接觸角量測可更有效捕捉液滴於固體表面運動過程中的界面行為，因而在探討濕潤動力學與液滴滑移機制時具有更高之代表性與應用價值。埋針法藉由微量注射幫浦與針頭將初始液滴置於待測固體表面上，保持固定速率緩慢控制液體注入，使液滴體積增加，當液滴體積逐漸增大達到臨界值而接觸線開始向外擴張時，所測得的最大接觸角即為前進接觸角，如圖 2-4(a)所示。當液滴注射至預設液滴大小時，視為注射終點，並以相同速率收回液滴，當液滴體積逐漸減小導致接觸線開始向內收縮時，所對應的最小接觸角即為後退接觸角，如圖 2-4(b)所示。傾斜板法將待測固體表面水平放置後，在其表面滴加一定體積的液滴，然後緩慢增加表面的傾斜角度，在液滴尚未發生滑動前，由於重力作用使液體質量向前端累積，導致前緣區域的局部體積逐漸增加，前端接觸角隨之上升；而後端則因質量減少，後端接觸角逐漸下降。當液滴處於即將



滑動的臨界狀態時，其前端的接觸角被定義為前進接觸角，而後端的接觸角則定義為後退角，如圖 2-5 所示。

遲滯接觸角(contact angle hysteresis, CAH)[15]一般定義為前進接觸角與後退接觸角之間的差值，反映液滴在固體表面上移動時所經歷的濕潤性差異與表面黏附特性。遲滯接觸角的存在主要源於表面粗糙度、化學不均勻性以及液滴與固體表面間的釘扎效應(pinning effect)。這些因素會導致接觸線在受到外力驅動時產生阻力，使液滴無法立即滑動，而需要克服一定的能障。換句話說，遲滯接觸角即為液滴滑動所需克服的靜摩擦力之表徵，對於液滴滯留或滑動行為具有決定性影響。

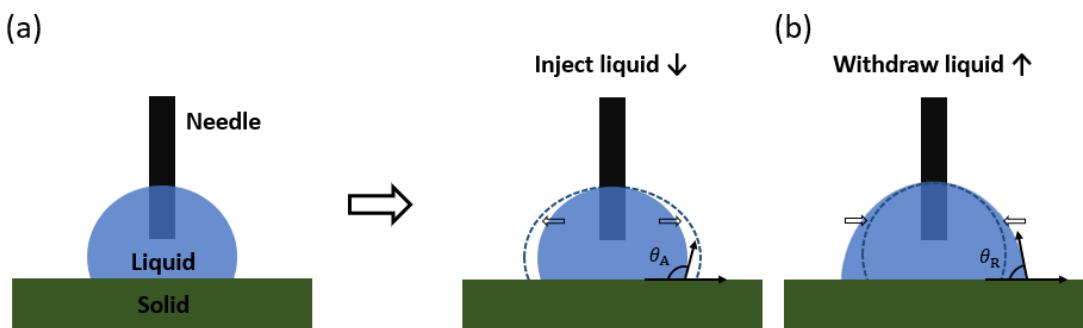


圖 2-4 (a)前進接觸角 (b)後退接觸角測量過程

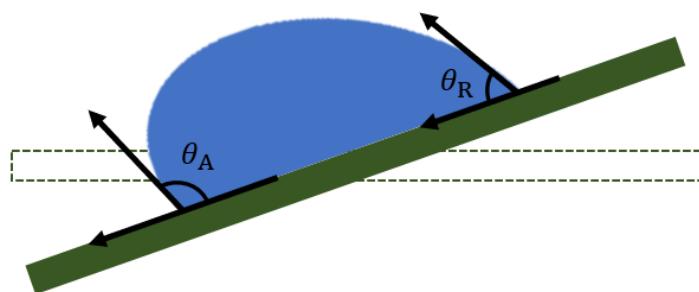


圖 2-5 傾斜板法

2.2.2 滑動角

當液滴置於傾斜的固體表面上，其是否產生滑動主要取決於液滴所受重力分量與表面黏附力之間的平衡關係。隨著傾斜角度逐漸增加，當重力分量足以克服黏



附作用時，液滴便會開始滑動或滾動。此一臨界傾斜角度即為滑動角(Sliding Angle)，是液滴動態脫附行為的重要參數，也可以反映固體表面的疏水性與液滴間的黏附力強弱。滑動角的量測方式通常為將固定體積的液滴置於樣品表面，並以穩定速率傾斜樣品平台，觀察液滴開始滑動之瞬間所對應的角度。該方法簡單、再現性良好，常與接觸角量測互補使用。一般而言，滑動角越小表示液滴越容易自表面滑落，顯示表面具有良好排水與自清潔特性。在超疏水表面設計中，往往以高接觸角（大於 150 度）配合低滑動角（小於 10 度）作為判斷標準，用以提升其在自清潔、抗冰與抗污染等功能性應用上的效果。

2.3 結冰現象與問題

結冰現象普遍存在於自然界與人類活動中，作為一種常見卻具關鍵影響的液-固相變過程，不僅牽涉能量與結構的重組，亦在自然生態與工程應用中扮演重要角色。結冰現象一方面，是地球氣候系統的重要組成，對人類賴以生存的自然環境，如冰川儲水、大氣循環、氣候調節[16, 17]等具有不可或缺的正面意義；另一方面，當結冰在非預期的情況下，特別是在各類人造設施表面堆積時，則可能導致一系列安全與功能性的問題，對人類生產活動造成嚴重影響。在實際工程應用中，結冰對於航空、航運、電力傳輸、交通運輸以及能源設備等系統構成了廣泛的威脅。在飛機飛行過程中，若機翼或感測器表面因進入過冷水滴區域而發生結冰，將導致氣動性能下降、重量增加甚至控制失靈，是航空安全中的重大隱患[1]；在寒冷地區的電力輸電系統中，覆冰不僅會增加導線與鐵塔的負荷，造成結構變形甚至倒塌，也可能因電氣擊穿導致停電事故[18]。風力渦輪機作為可再生能源的重要設備，也常因葉片結冰導致效率下降、運行不穩，甚至引發機械損壞[2]。除此之外，冰雪覆蓋亦會導致道路打滑、視線不清等交通事故，在全球許多地區造成巨大的經濟與人身損失[19]。世界多國長期面對冰雪災害的挑戰。例如北歐、俄羅斯、加拿大、美國北部與中國北方等高緯度地區，冬季常見暴雪與低溫天氣，導致交通癱瘓、基礎設施



受損與大量能源消耗，嚴重影響民生，亦對國家經濟穩定構成威脅。

2.4 液滴結冰機制

液滴的結冰行為不僅是一個單純的相變過程，更涉及表面能、熱動力學與界面流體力學等多重交互機制，因此展現出高度的非線性與動態複雜性。滴液結冰呈現階段性順序，如圖 2-6[20]所示，可分為五個代表性的階段[20-22]：液滴過冷(liquid supercooling)、成核(nucleation)、冰晶成長(crystal growth)、平衡凍結(equilibrium freezing)及固態過冷(solid subcooling)。首先，當液滴自初始溫度逐漸冷卻至低於其冰點時，並不會立即發生結冰，而是進入過冷狀態，即液滴在無外界擾動或成核點存在的情況下，能夠維持液態至相當程度的低溫。隨著時間推移與熱力學條件累積，液滴內部或其接觸界面上可能在某一瞬間出現冰晶的初始生成，進入成核階段，此一階段為整個結冰過程的關鍵轉換點，冰晶的出現將引發快速的相變反應。一旦成核啟動，冰晶將迅速沿著液滴內部擴展，進入晶體成長階段，而相變伴隨潛熱釋放，導致冰晶前沿區域局部升溫(recalcence)，進而影響冰晶的傳播速率與形貌。當冰晶完成初步成長並佔據液滴的大部分體積後，結冰進入平衡結冰階段。在此階段，液滴中殘餘的水與冰晶共存，整體結冰速率趨於緩和，冰晶的進一步成長主要受到熱傳導與介面移動的速率控制，而非如早期階段劇烈，釋放的潛熱會透過基材或對周圍空氣進行熱交換，使溫度保持接近冰點，進而穩定推動固態冰與液態水的界面移動直至整顆液滴凍結。當液滴完成凍結後，會進入所謂的固態過冷階段，其溫度仍可能繼續下降至冰點以下，顯示冰體本身亦具熱動力學上的不穩定性，其微觀結構可能出現重排、晶格變化甚至內部裂縫或張力累積[23]。

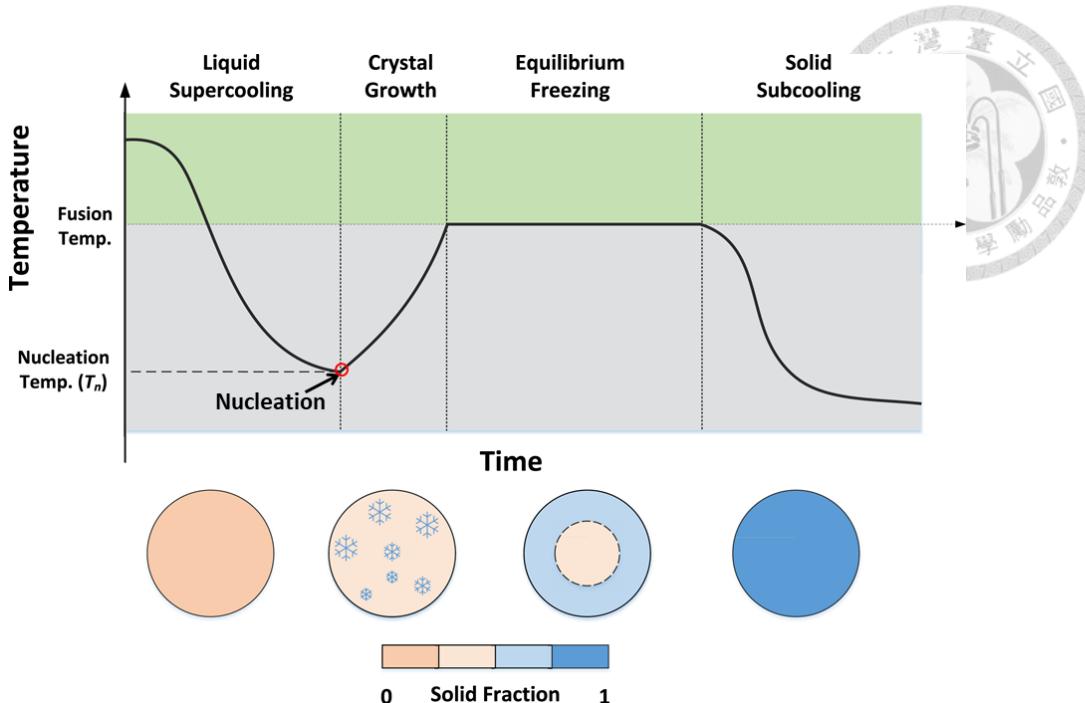


圖 2-6 液滴結冰階段曲線[20]

2.4.1 冰晶成核與成長

在液滴結冰的行為中，最為關鍵的過程莫過於冰晶的初始生成，即成核階段。冰晶成核是由液相進入固相的首要條件，決定了結冰是否會發生及其所需的過冷程度。依據成核發生的位置與條件，可大致分為均質成核(homogeneous nucleation)與異質成核(heterogeneous nucleation)兩種類型。

均質成核指冰晶生成於液體內部的任意位置，無任何雜質、界面或表面缺陷輔助。該過程完全受液體本身的熱力學與分子排列波動所驅動，因此需要克服較高的自由能障，通常僅在極高過冷度、理想純液體或特殊受控實驗條件下才可能發生。在假設穩定的晶核為球形的前提下，當形成半徑為 r 的晶核時，系統的總吉布斯自由能(Gibbs free energy)變化由晶核相與母相之間的體積自由能變化(ΔG_1)以及因形成晶核所增加的界面自由能(ΔG_2)所構成[24]：

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{sl} \quad (2-9)$$



其中， ΔG_v 為固-液兩相單位體積的吉布斯自由能變化， γ_{sl} 為晶核的固-液界面表面能。在某一個特定半徑 r^* 時，自由能達到極大值，這就是所謂的臨界半徑，即最小的穩定冰晶核大小。並假設 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ ，將式 2-9 進行微分處理後可得：

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (2-10)$$

並將式 2-10 帶入總自由能公式，即式 2-9 得：

$$\Delta G_{homo} = \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2-11)$$

ΔG_{homo} 為均質成核能障，當系統自由能高於均質成核能障時，可形成穩定的冰晶胚核。此時冰晶的尺寸可達到或超過臨界半徑，使得整體自由能不再上升，反而隨著冰晶體積擴大而下降，因此冰晶可自發性成長為宏觀結構。

異質成核則發生在液體與固體表面或其他異質介面之間。固體表面可提供穩定的幾何支撐與分子排列模板，使得冰晶形成所需自由能障顯著降低[25]。異質成核自由能的公式如下[26]：

$$\Delta G_{het} = f(\theta) \cdot \Delta G_{homo} \quad (2-12)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2-13)$$

ΔG_{het} 為異質成核能障， $f(\theta)$ 定義為幾何修正因子，且 $f(\theta) \in [0,1]$ ，其中 θ 是晶核在基材上的接觸角。當異質成核發生時，其並非在均勻的流體介質中進行，而是發生於固體基材或異物表面上，因此成核體的形貌不再為完整的球體，而是近似球帽狀的部分球形結構[26]。此幾何形狀上的改變將直接影響晶核形成時所涉及的表面自由能，進而改變整體的成核自由能障礙。為了量化此幾何形貌變化對能量的影響，通常引入幾何修正因子 $f(\theta)$ ，以評估晶核由球體轉變為球帽形態所導致的能量修正。而接觸角的大小在此扮演關鍵角色，當接觸角較小，表示晶核較容易在基材表面鋪展，幾何修正因子 $f(\theta)$ 趨近於 0，此時成核所需的自由能障礙大幅降低，異質成核較易發生；反之，當接觸角趨近 180 度，表面呈現超疏水性，則 $f(\theta)$ 趨近於 1，異質成核所需的自由能障礙接近於均質成核的情況，成核難度隨之上升。為了進一步



步說明均質成核與異質成核在自由能障礙上的差異，可參考吉布斯自由能變化圖，如圖 2-7[27, 28]。

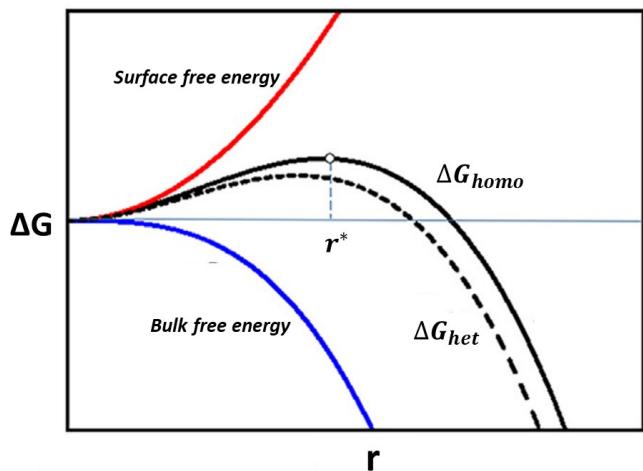


圖 2-7 均質成核與異質成核之吉布斯自由能變化圖[27]

2.5 主動抗冰技術

主動抗冰(active anti-icing)是指透過外部能源輸入，主動調節材料或系統表面的溫度，或改變其微觀環境條件，以有效抑制水分凝結與冰晶成長的技術。其主要優點包括反應迅速，能根據環境變化即時啟動抗冰機制；操作可控性高，可精準調整加熱功率與範圍；不受表面結構限制，適用於各類材質與形狀；除了具備抑制結冰的功能外，亦能主動去除已生成的冰層，提升整體除冰效能。目前主要分成熱能型、機械型與化學型三大類方法[29]。

2.5.1 热能型方法

電加熱法(Joule heating)是目前應用最廣泛的主動抗冰技術。其原理是利用導電材料通電時產生的焦耳熱來提高表面溫度，使其維持在冰點以上，進而防止冰晶生成，常用的加熱材料包括金屬絲、透明導電膜、奈米碳管、石墨烯與加熱電路等[30-32]。



光熱加熱法(photothermal heating)利用具光熱效應的材料吸收太陽光或紅外線，將其轉換為熱能以加熱表面，進而抑制冰的形成。此方法特別適用於無法提供電力的戶外環境，具備節能與可再生能源利用的優勢。Li 等人[33]開發一種新型利用太陽能的自動除冰道路系統，由碳奈米纖維聚合物與多壁碳奈米管作為材料，具高效導熱與低能耗特性，適用於低溫環境下道路、橋梁與機場除冰。

微波除冰最早由 Hansman 於 1982 年提出，應用於航空結構之防冰領域[34, 35]。此技術透過微波電磁能加熱冰水界面，以抑制冰層的形成。當冰層開始融化為液態水後，水相能有效吸收更多微波能量，進一步促進冰層與飛機表面之間的融解過程，從而顯著降低兩者之間的黏附力。

2.5.2 機械型方法

超音波除冰利用高頻聲波產生的機械振動與壓力波，作用於冰層與基材界面，使冰層產生微裂縫、脫離或破碎[35]。當超音波透過固體或含水界面傳遞時，會引起材料表面高頻震動，削弱冰層的附著力，並可能誘發空蝕效應(cavitation)，進一步破壞初期結晶結構或加速冰層剝離[36]。

電磁脈衝除冰(electro-impulse de-icing, EIDI)中，當短時間內施加高強度電磁脈衝在導電結構上時，會在其內部產生感應電流，進而對導體產生快速、瞬時的機械位移或振動。這種微秒等級的衝擊性震動會向附著在表面的冰層傳遞能量，使其從界面上剝離或破碎[37]。Wang 等人[38]應用 EIDI 系統在風力渦輪葉片上，並進行了電磁除冰實驗驗證。實驗結果顯示，除冰效率約可達 84%。

2.5.3 化學型方法

化學型主動抗冰技術是一種透過外加或內嵌化學物質，主動干預冰晶形成與附著過程的抗冰策略，在環境條件變化時主動釋放抗凍劑或改變表面性質，以延緩冰晶生成或促進冰層脫離[39]。Zhang 等人[40]製備出含有功能聚苯胺微膠囊的



抗冰塗層，微膠囊中包覆有硬脂酸正丁酯。在 -20°C 的條件下，含有僅 10 wt% 微膠囊的塗層，其水滴的結冰時間相比空白塗層延遲了約 12.6 倍。

2.6 被動抗冰技術

被動抗冰(passive anti-icing)是目前廣泛研究的低能耗抗冰策略[41]，其核心理念在於無需依賴外部能量輸入，而是透過材料本身的物理性質、化學組成與表面微觀結構設計來達成抗冰效果。被動抗冰技術的核心目標，在於延緩水滴的結冰時間、抑制冰晶的成核過程，或降低冰層與固體表面之間的附著力[42]。即使冰層仍可能在某些條件下形成，適當的表面設計亦能促使冰層自然脫落，降低其在表面上的滯留與累積，進而有效減少設備損壞的風險與後續維護的頻率與成本。

2.6.1 超疏水表面

超疏水表面(superhydrophobic surfaces)透過在材料表面構建微米與奈米級別的多尺度粗糙結構，並結合低表面能的化學塗層，如氟化矽烷或含氟烯烴聚合物等類似化合物，可有效提升表面的水滴接觸角，進而使接觸角超過 150 度，表現出極強的疏水性。當水滴落在超疏水表面時，並非與整個表面完全接觸，而是與結構頂端的接觸面接觸，懸浮於表面空氣與固體混合界面上的情況呈現 Cassie 狀態。這種狀態大幅降低了固液接觸面積，減少了異質成核的位置[43]，使冰晶不易生成；同時，空氣層具有極低的熱導率，可有效隔絕熱傳導，延緩水滴的冷卻速度；此外，Cassie 狀態下水滴的濕潤性差，容易滑動或跳離表面[44]，縮短其停留時間並降低結冰機率。Guo 等人[45]透過雷射加工結合化學修飾，於鈦合金表面製備具凹坑與條溝結構之超疏水層，接觸角分別為 155.9 度與 155.5 度。於 -5°C 下進行液滴結冰測試，結果顯示改質表面之結冰時間較未處理表面延長逾 75 倍。Hou 等人[46]利用選擇性電漿蝕刻技術，於矽基材表面設計並製備一系列微立方陣列結構。當結構中心間距為 70 微米時，可顯著延遲表面結冰高達 1295 秒，相較於原始基材表



面延長約兩個數量級。在中心間距為 30 微米的微立方陣列中，測得之表面冰附著強度最低可達 16 kPa，可歸因於結構中所困住的空氣層，於剪切力作用下形成微裂縫，進而降低臨界破裂應力，有效抑制冰層與基材間的結合。Zhang 等人[47]透過飛秒雷射處理，成功將玻璃纖維增強塑膠上的聚氨酯塗層由親水性轉變為超疏水性。雷射處理顯著降低固液接觸面積，有效提升抗結冰性能。相較於原始表面，液滴結冰溫度由 -4.5°C 降至 -9.2°C ，結冰時間由 65 秒延長至 269 秒，歸因於熱傳導速率與異質成核速率的降低。

儘管超疏水表面在理想條件下展現出良好的抗冰性能，其在實際應用環境中仍面臨諸多挑戰。尤其是在高濕度與極低溫的複雜氣候條件下，粗糙結構中的空隙容易被冷凝水或冰晶滲透，使原本處於 Cassie 狀態、懸浮於空氣層之上的水滴失去穩定支撐，引發穿刺現象(penetration)[47, 48]並與基材表面完全接觸，轉變為 Wenzel 狀態。在 Wenzel 狀態下，實際接觸面積顯著增加，表面能提升，不僅促進了異質成核，也使水滴更易凝結與結冰，進而大幅削弱超疏水表面的抗冰性能[49]。因此，實現水滴自發由 Wenzel 狀態回復至 Cassie 狀態的轉變，對於提升超疏水表面在抗結冰應用中的長效性與可靠性具有關鍵意義。

Yang 等人[50]發現草地狀超疏水表面上的冰滴在融化過程中會因重力作用自動脫落，顯示液滴經歷結冰與融冰的循環中可能發生自發性去濕潤轉變。若融冰後的水滴能自動脫離微結構，則可有效降低再次結冰的風險。Wang 等人[8]利用超快雷射蝕刻結合化學疏水處理，製備出具有高度穩定性之精密微奈米結構超疏水表面，並在結冰與融冰循環過程中，液滴能自發且穩定地由 Wenzel 狀態回復至 Cassie 狀態。此一轉變主要歸因於冰滴內部大量被凍結之氣泡在融化過程中受到馬蘭戈尼力(Marangoni forces)驅動，迅速衝擊表面微奈米結構之凹槽區域，進而促進氣液界面重新懸浮。實驗結果顯示，液滴於融冰後的接觸直徑與接觸角可分別恢復至 97.8% 與 98.5%，顯示該超疏水表面具備優異的抗冰凍循環穩定性。



2.6.2 光滑注液多孔表面

光滑注液多孔表面(Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, SLIPS)是一種仿生表面技術，其設計靈感來自豬籠草葉面[51]，透過將潤滑液注入具有微奈米結構的多孔基材中，形成穩定的液體界面。與超疏水表面不同，SLIPS 具備平滑且動態的液-液接觸界面，能有效抑制冰晶異質成核，延遲結冰時間，並顯著降低冰的附著力[52]。由於潤滑液能隨表面損傷自我重組，SLIPS 同時展現出一定的自修復能力與長期穩定性[53]。

第三章 實驗方法

3.1 實驗藥品與器材

1. 砂晶片，益銓科技
2. 光學玻璃，鴻晶精密玻璃
3. 硫酸(sulfuric acid)，景明化工，95%
4. 過氧化氫(hydrogen peroxide)，Merck Chemical Co.，30%
5. Norland 光學膠(Norland Optical Adhesives 65，NOA65)
6. 聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane，PDMS)，Sylgard 184，Dow Corning
7. SU-8 光刻膠，SU-8 2000 系列，Microchem.
8. 鐵氟龍溶液(polytetrafluoroethylene，PTFE)，AF1601S，Dupont，6 wt%
9. Glaco 防潑水劑，Soft 99 Co.
10. 十八烷基三氯矽烷(octadecyltrichlorosilane，OTS)，Sigma Aldrich，90+%
11. 異辛烷(isooctane)，Merck Chemical Co.，99%
12. 二氯甲烷(dichloromethane)，Merck Chemical Co.，99.5%
13. 三氯甲烷(trichloromethane)，Merck Chemical Co.，99-99.4%
14. 四乙基矽酸鹽(tetraethylorthosilicate，TEOS)，Merck Chemical Co.
15. 吐溫 80(Tween80)，Acros Organics
16. 鹽酸(hydrochloric acid)，Acros Organics，37%
17. 乙醇(ethanol)，景明化工，95%
18. 丙酮(acetone)，景明化工，99%
19. 高純度氮氣，豐明氣體
20. 超純水，本實驗室使用去離子水經由 PURELAB 純水系統(ELGA, LabWater)處理並進行二次蒸餾後維持電阻率在 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$





3.2 實驗裝置

3.2.1 實驗用操作儀器

1. 微量吸管 2-20 μL , Gilson
2. 微量吸管 5mL , Gilson
3. 3 mL 塑膠滴管 , G plus
4. 超音波震盪槽 Model M8800 , Branson
5. LED UV 烘箱 XLite 500 , 波長 365 奈米 , OPAS
6. 旋轉塗佈機 IAST0023-EA , Olink
7. 電磁攪拌加熱器 PC-420D , Corning
8. 電漿清洗機 , PDC-32G , Harrick Plasma
9. 高溫爐 , SSP-1200 , Barnstead themolyne
10. 雙手操作型空氣袋 , Z11,283-6 , Aldrich Chemical Co.

3.2.2 實驗測量分析儀器

1. 光學顯微鏡 BXFM , Olympus
2. 場發射掃描式電子顯微鏡 JIB-4500 , Joel
3. 3D 雷射共軛焦顯微鏡 VK-X210 , Keyence
4. 接觸角埋針法量測裝置(contact angle measurement) , 實驗室自行架設系統
5. 微量注射幫浦 Model NE-1000 , NEW ERA
6. 滑動角量測裝置(sliding angle measurement) , 實驗室自行架設系統
7. 馬達驅動旋轉平台 08MRA-3 , Unice E-O service Inc.
8. 電腦控制驅動器 08TMC-2 , Unice E-O service Inc.
9. 液滴結冰量測裝置 , 實驗室自行架設系統
10. K 型雙通道熱電偶溫度計 DTM-318 , 泰菱電子儀器



11. 溫濕度信號傳送器 HTS-600S，宜鈞電機
12. 熱電致冷晶片冷卻與加熱模組 CP-061HT，TE Technology Inc.
13. 热電溫控器 TC-720，TE Technology Inc.

3.2.3 其餘實驗用器材

乳膠手套；鋁箔紙；玻璃培養皿；塑膠免洗碗；加熱板；量筒 50 mL；燒杯 100 mL、300 mL；樣品瓶 50mL；封口膜(parafilm)，Bemis；塑膠廣口瓶；茶色瓶；鑷子；塑膠樣品盒；拭淨紙；吹塵球；膠帶；雙面膠帶；碼表；個人電腦；氣泡水平儀；方形坩堝；100 g 砝碼

3.3 樣品製備流程

3.3.1 半導體微影蝕刻製備具有微米結構 SU-8 母片

本研究採用黃光微影蝕刻製程製作微結構母片[54]，選用負光阻劑 SU-8 作為結構材料。微影製程包含數個關鍵步驟：塗佈負光阻劑、曝光前軟烤(soft bake)、曝光(exposure)、曝光後軟烤、顯影(development)、硬烤(hard bake)以及脫模層塗佈，如圖 3-1 所示。首先將光學玻璃裁切為特定尺寸，並置於含中性清潔劑的超音波清洗槽中震盪清潔 30 分鐘，接續以酒精與去離子水沖洗表面，確保無污染物殘留。清洗後利用高純度氮氣與加熱裝置去除水分，使玻璃表面達到乾燥狀態。待基材冷卻至室溫後，經由旋轉塗佈法(spin coating)將 SU-8 光阻劑均勻塗佈於玻璃上，藉由調整轉速控制膜厚。隨後於 100°C 條件下進行 2 分鐘曝光前軟烤，以促進溶劑揮發。冷卻後將預設結構圖樣之光罩與光阻樣品對位貼合，使用波長 350 – 400 nm 之紫外光源進行 20 秒曝光。曝光完畢後再次升溫至 100°C 進行曝光後軟烤程序，強化已曝光區域之交聯程度。以專用顯影劑移除未受紫外光照射區域的光阻，顯影後樣品經 150°C 硬烤處理，以完全固化 SU-8 樹脂並增強其機械穩定性。為確



保後續 PDMS 翻模過程中結構完整轉印，於母片表面旋轉塗佈脫模劑 PTFE，塗佈轉速設為 4000 rpm，以形成均勻分布的疏水層。

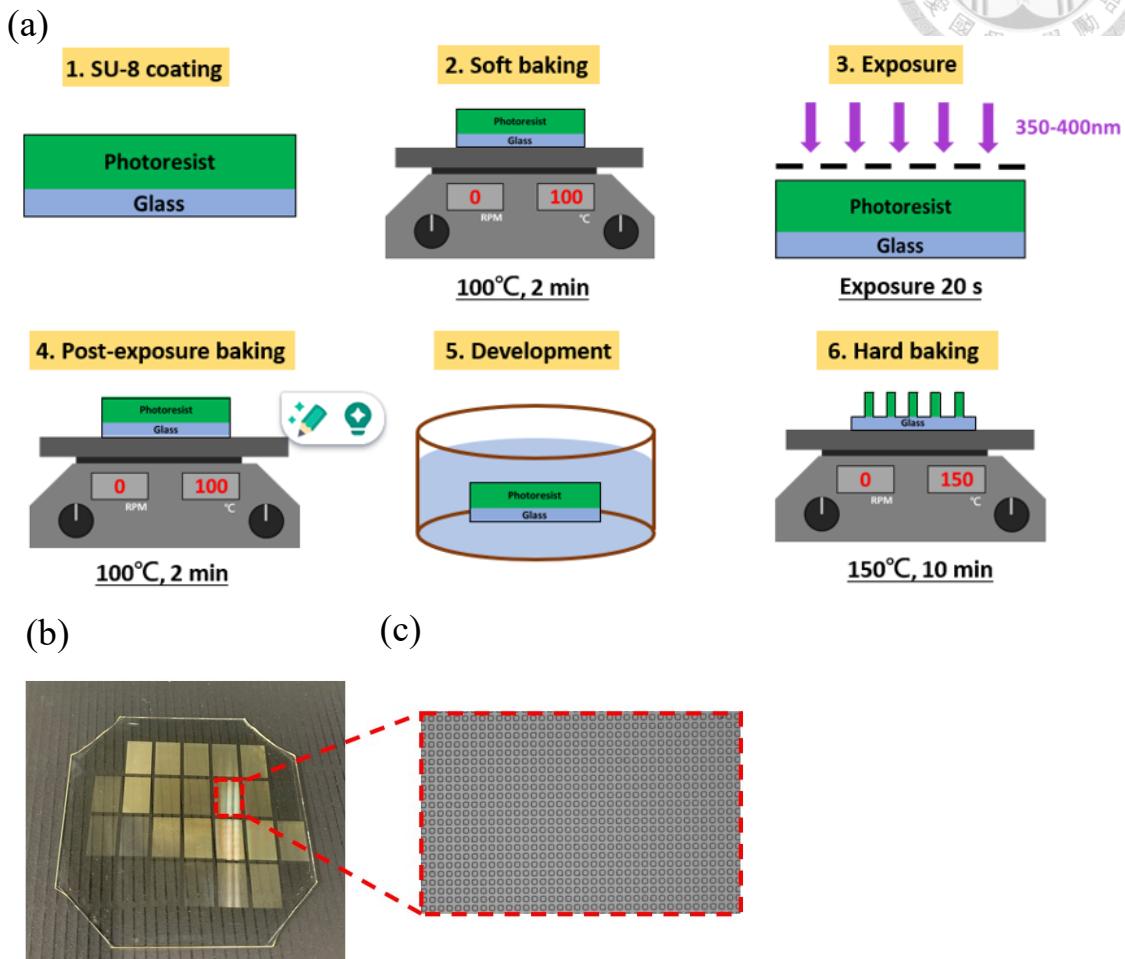


圖 3-1 (a)半導體微影蝕刻製程示意圖 (b)完成之 SU-8 母片 (c) SU-8 母片於 20 倍光學顯微鏡下拍攝圖

3.3.2 PDMS 印章模型製作

實驗開始前，先於培養皿底部鋪設鋁箔紙作為保護層以便於後續剝離操作。利用酒精與去離子水依序沖洗 SU-8 母片表面，以去除可能附著的污染物與微粒，清洗後立即以高純度氮氣乾燥，藉此避免水分殘留造成污染，乾燥完成後，將母片輕置於預先處理的培養皿中央備用。

PDMS 的配製過程中，量取 36 克預聚物 A 劑與 3.6 克交聯劑 B 劑，依照 10 :



1 的重量比進行混合，並置於乾淨塑膠免洗碗中，以手動方式攪拌約 10 分鐘，確保混合均勻。攪拌後靜置 30 分鐘，使因混合所產生的氣泡得以緩慢逸散。待肉眼觀察氣泡明顯減少後，將 PDMS 混合物緩慢倒入放有母片的培養皿中，避免產生新的氣泡。經真空幫浦脫氣處理約 1.5 小時，以進一步消除殘留氣泡。脫氣完成後，將樣品置於 130 °C 加熱板上進行熱固化，時間設為 3 小時。固化結束後，取出樣品置於室溫下自然冷卻，待 PDMS 完全冷卻後，小心將其從 SU-8 母片上剝離，即可獲得具備與母片表面微結構互補之 PDMS 印章[55]，流程圖如圖 3-2 所示。

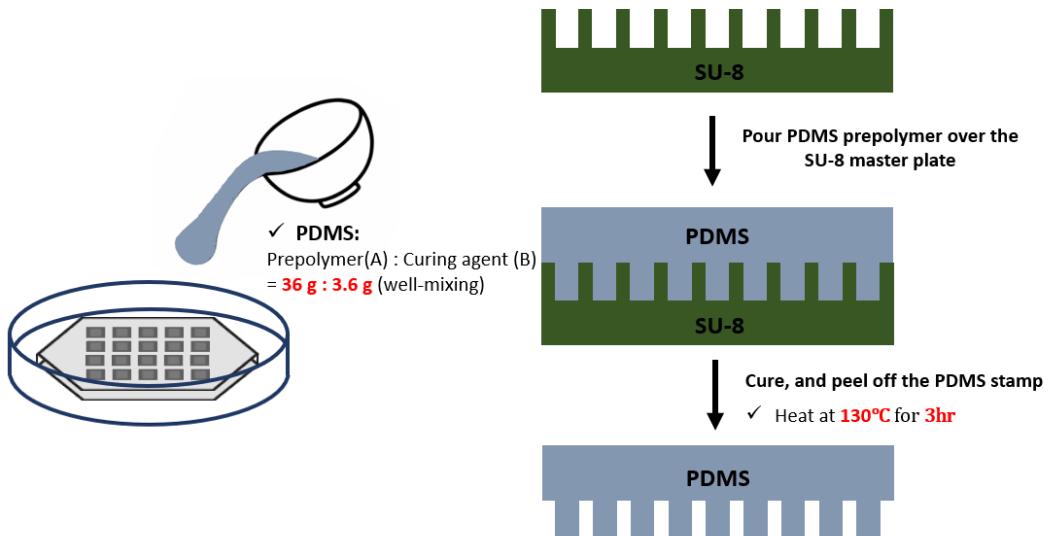


圖 3-2 PDMS 負模印章製作簡圖

3.3.3 軟壓印法及 UV 光固化法製備 NOA65 樣品

1. 砂晶片基材前置步驟

將矽晶片以鎢鋼筆裁切為 2 cm × 1.5 cm 的試片，作為後續實驗之基材。將 95%濃硫酸與 30%過氧化氫依體積比 7 : 3 混合，配製食人魚溶液(piranha solution)，用於去除基材表面之有機污染物。隨後將該溶液置於加熱板上加熱至 120 °C，待溫度穩定後，將已裁切之矽晶片浸泡於溶液中 30 分鐘，清洗完成後，取出矽晶片，並以大量去離子水徹底沖洗，以去除殘留酸液與雜質，處



理後之矽晶片暫置於裝有去離子水的潔淨樣品瓶中保存備用。

2. 軟壓印法製備單層微米柱狀結構之表面

在進行壓印前，先以美工刀裁切出包含所選定結構之 PDMS 區域，並使用酒精與去離子水清洗後，以氮氣吹乾。隨後以鑷子夾取備用之矽晶片，並以相同方式進行清洗與乾燥，然後置於玻璃培養皿中。使用塑膠滴管於矽晶片表面滴加約 0.1 mL NOA65 光固化膠，覆蓋預先準備之 PDMS 模具作為壓印印章，並以拭鏡紙擦除因壓印而溢出的多餘光固化膠。完成後將樣品連同培養皿置入紫外光固化機中，進行 UV 固化處理 3 小時。待光固化膠完全固化後，移除 PDMS 模具，即可獲得具微米柱狀結構之表面。

3. 單層微米粗糙度疏水表面

完成微結構複製後，在樣品表面滴加 1.0 mL、2 wt% 之鐵氟龍(PTFE)溶液作為疏水塗層，靜置 10 秒後，以旋轉塗佈機於 2000 rpm 旋轉 10 秒的參數得到厚度均勻的表面，隨後置於 70 °C 之加熱板上加熱 15 分鐘，以促使塗層均勻貼附於表面。上述塗佈與加熱程序重複進行三次，以完成單層柱狀結構表面之疏水處理，如圖 3-3(a)所示。

4. 雙層微奈米粗糙度超疏水表面

為進一步提升表面疏水性能，採用市售防潑水鍍膜劑 Glaco 作為超疏水塗層材料，其主要成分包含表面改質之二氧化矽奈米粒子與有機醇類溶劑。將 Glaco 以微量吸管滴加 1.0 mL 於已完成微結構製作之樣品表面，塗佈過程同樣採用旋轉塗佈方式(2000 rpm, 10 s)，使塗層均勻分佈，並進行熱處理(70 °C, 15 min)以蒸發稀釋溶劑並促進鍍膜與基材間緊密貼合。上述塗佈與加熱步驟

重複三次，以強化表面之超疏水效果，如圖 3-3(b)所示。

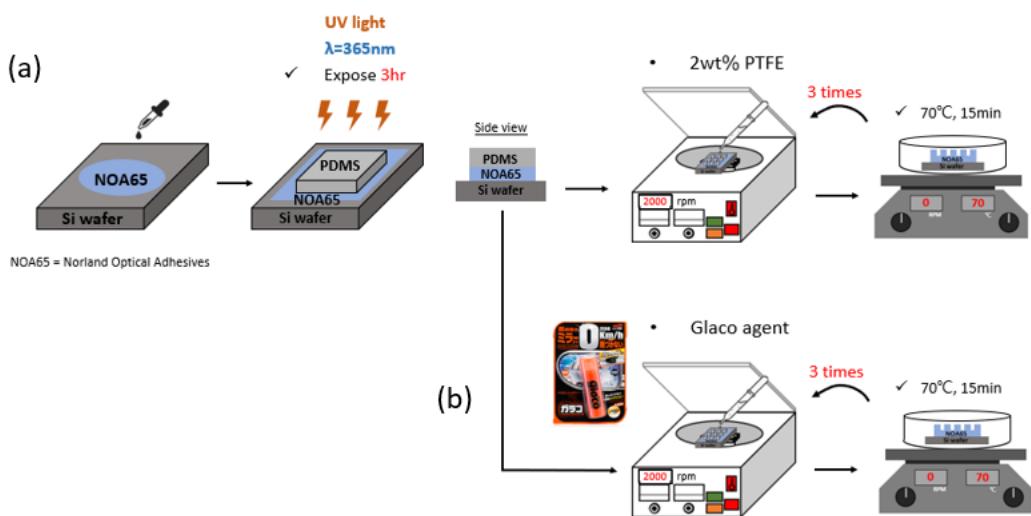


圖 3-3 軟壓印法及 UV 光固化法製備 NOA65 樣品示意圖。(a)單層微米粗糙度疏水表面 (b)雙層微奈米粗糙度超疏水表面

3.3.4 軟壓印法製備 Sol-Gel 樣品

1. 光學玻璃片基材前置步驟

樣品前處理步驟與 NOA65 樣品相同，差異在於將基材由矽晶片更換為相同尺寸之光學玻璃片。光學玻璃基材使用以 7:3 體積比配製之食人魚溶液（濃硫酸/雙氧水）於 120 °C 下清洗 30 分鐘，以去除表面有機污染物並提升其親水性，作為後續實驗之備用基材。

2. 軟壓印法製備單層微米結構之表面

本實驗中所使用之溶液為溶膠凝膠(sol-gel)溶液，作為軟壓印製程中的前驅材料。首先，依序將 1.325 g 無水乙醇、0.518 g 超純水、1.5 g 四乙基矽酸鹽(TEOS)與 0.6075 g 表面活性劑 Tween 80 加入塑膠廣口瓶中，於抽風櫃內以微量吸管緩慢滴加 0.15 mL 鹽酸作為催化劑。隨後，以磁力攪拌器在室溫下（約 25 °C）、240 rpm 條件下攪拌 3 小時，以促進水解與縮合反應。攪拌完成後，開啟瓶蓋靜置以釋放反應過程中產生之氣體，隨後進行柱狀結構之塗佈與壓



印製程。

首先，將光學玻璃基材進行電漿表面處理 3 分鐘，以提升表面親水性，以微量滴管吸取 $80 \mu\text{L}$ 前述溶膠凝膠溶液滴於其表面，靜置 30 秒以促進濕潤與擴散，接著以 4000 rpm 旋轉塗佈 10 秒，使溶液於基材上形成厚度均勻之塗層。與此同時，PDMS 印章亦進行電漿處理 20 秒後，以微量滴管吸取 $120 \mu\text{L}$ 溶液滴於其表面，靜置 30 秒後以 2000 rpm 旋轉塗佈 20 秒，以達成表面塗層之均勻分布。塗佈完成後，將 PDMS 印章黏貼於 100 g 砝碼下方，並輕壓於預先塗佈之光學玻璃表面，使其緊密貼合以排除介面間之氣泡與空氣，確保壓印過程之完整接觸，並將整體結構加熱至 150°C 並維持 1.5 小時，促使溶液中溶劑揮發並進行熱固化反應。熱處理完成後，關閉加熱裝置，讓樣品於室溫下自然冷卻，待完全冷卻後，小心剝離 PDMS 模具，製備出二氧化矽具規則柱狀結構，並進一步進行高溫鍛燒處理以強化結構穩定性並去除殘留雜質。樣品置於高溫爐中，以每分鐘 1°C 的速率升溫至 600°C ，並在該溫度下保持 30 分鐘，以促使未反應前驅物或揮發性有機物質完全分解與移除，進一步促進結構的致密化與表面固化。鍛燒完成後，關閉高溫爐並使樣品自然降溫至室溫，以備後續實驗使用。即可獲得具有二氧化矽單層柱狀結構之表面，如圖 3-4 所示。

3. 軟壓印法製備雙層微奈米柱狀結構之表面

為製備雙層結構之二氧化矽表面，本實驗進一步於柱狀結構上塗佈二氧化矽奈米粒子（粒徑約 102 奈米）。首先稱取 0.003 g 奈米級二氧化矽粒子，加入 1 mL 無水乙醇中，並置於超音波震盪槽中震盪 30 分鐘，以促使奈米粒子均勻分散形成穩定懸浮液。將前述尚未鍛燒之具規則柱狀結構樣品進行電漿表面處理 3 分鐘，以提升表面親水性與附著性。塗佈步驟採用滴塗法進行，使用微量滴管，每滴體積控制為 $1 \mu\text{L}$ ，總共滴加 12 滴（總體積 $12 \mu\text{L}$ ），並在每次滴加之間靜置，待前一滴液體自然揮發後再進行下一滴之塗佈，以確保溶液均勻覆蓋於柱狀結構表面。完成塗佈後，樣品同樣置入高溫爐中，以每分鐘



1 °C 的速率升溫至 600 °C，於該溫度下持溫 30 分鐘進行鍛燒，完成具微奈米結構之雙層柱狀結構之表面，如圖 3-5 所示。

4. 結構表面上之自組裝單分子膜反應

單層與雙層二氧化矽柱狀結構表面之疏水化處理採用矽烷化改質法。樣品經由食人魚溶液（濃硫酸與過氧化氫體積比為 7:3）於 120 °C 下浸泡 30 分鐘，以去除表面殘留有機污染物與鍛燒後形成之氧化層。處理後以大量超純水充分沖洗以去除殘留酸液，並以高純度氮氣吹乾。為使表面形成足夠數量之羟基官能基(- OH)，進一步將樣品短暫暴露於水蒸氣中約 5 秒，至表面形成一層薄水膜後，稍加氮氣吹乾，再進行電漿處理 3 分鐘以活化表面。矽烷修飾劑選用十八烷基三氯矽烷(octadecyltrichlorosilane, OTS)，並以已使用分子篩除水處理之異辛烷作為溶劑，配製成體積濃度為 0.12% v/v 之 OTS 溶液。配製與反應皆於手套袋中進行，並以高純度氮氣取代內部空氣，以避免水氣與矽烷反應造成溶液失效。將經過電漿處理活化之樣品置入 OTS 溶液中靜置反應 3 小時，進行自組裝單分子膜(self-assembled monolayer, SAM)成長。反應結束後，樣品依序以二氯甲烷、三氯甲烷及乙醇進行清洗，以終止表面反應並去除未鍵結之矽烷分子，最終以高純度氮氣吹乾，完成矽烷化修飾程序，如圖 3-6 所示。

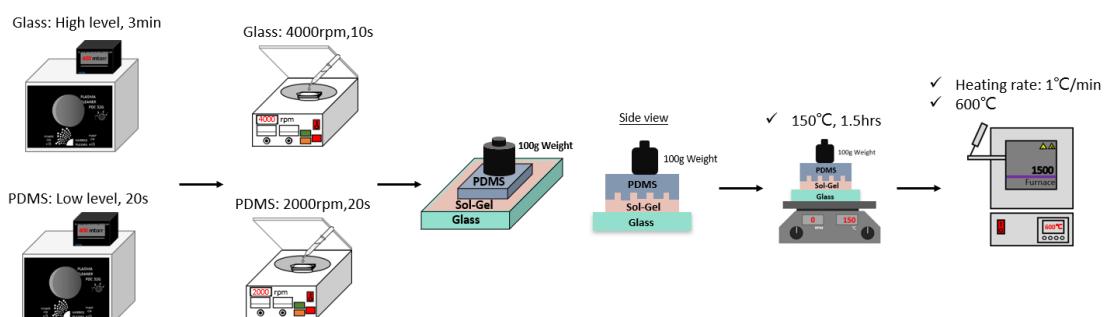


圖 3-4 軟壓印法製備單層微米柱狀結構表面示意圖

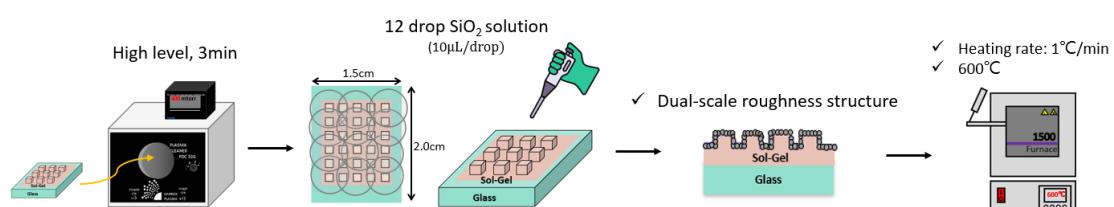


圖 3-5 軟壓印法製備雙層微奈米柱狀結構表面示意圖

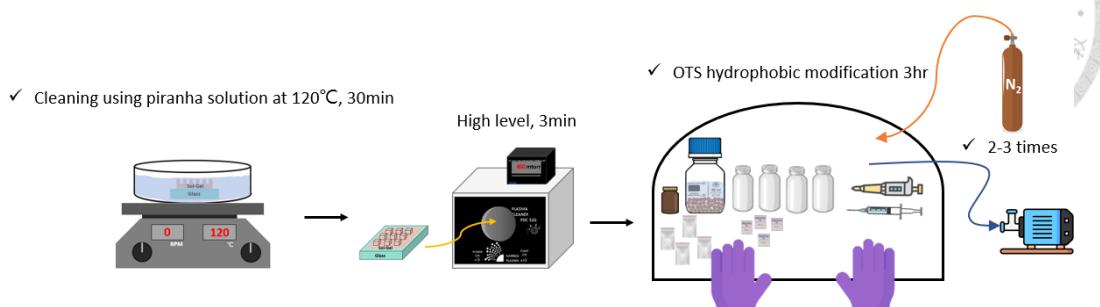


圖 3-6 砂烷化修飾疏水處理程序示意圖

3.4 前進接觸角、後退接觸角與滑動角測量

3.4.1 埋針法測量前進接觸角與後退接觸角

本實驗中所使用之動態接觸角量測系統為實驗室自行建構之光學量測平台，其配置如圖 3-7 所示。整體系統安裝於具備優異抗震能力的光學防震桌上，並利用高精度水平儀調整平台至完全水平，確保量測過程中樣品不受外力傾斜影響，進而提升接觸角數據之準確性與穩定性。為提供準直的照明條件，本系統使用高穩定性光纖光源作為光源，其光束經過針孔形成點光源，再透過一枚平凸透鏡產生平行光束。該平行光穿過樣品表面上的液滴，並由後方的接物鏡收集穿透後的光線，將液滴在固體表面的濕潤與移動狀況清晰地成像於一台攝影機(CCD camera)上。該攝影機具備足夠的時間解析度，能有效捕捉液滴在微量注射幫浦進行注水與回抽過程中形貌與移動界線的變化，所拍攝之影像資料即時傳輸至電腦，並由本實驗室自行撰寫之 MATLAB 影像處理程式進行動態影像分析，進一步計算液滴的前進接觸角與後退接觸角，以量化其表面潤濕性質。在每次測量前，均使用吹塵球仔細清除樣品表面殘留之灰塵與液滴，以避免污染對量測結果造成干擾。為求數據再現性，每塊樣品將選擇 3 至 5 個不同位置進行重複測量，並取其平均值與標準差作為最終報告之結果。



1. 前進接觸角測量

在進行前進接觸角測量前，首先進行可調式平台的微調確保光軸對準樣品表面且成像清晰穩定。校正完成後，將液滴置於待測樣品表面上，三相接觸點會緊貼於樣品表面。液滴由微量注射幫浦透過細針頭精準注射，初始注入體積為 $3 \mu\text{L}$ 的超純水，並以 $0.8 \mu\text{L}/\text{min}$ 的速率持續注入，直至液滴體積達 $8 \mu\text{L}$ 。注射過程中攝影機以每秒 10 幀(10 fps)的速度連續錄製液滴逐漸增大的動態過程，確保能捕捉液滴界線細微變化與接觸線移動行為。實驗觀察顯示，在液滴體積緩慢增加的初始階段，液滴的接觸半徑維持不變，接觸角逐漸上升，最終達到某一臨界值時，三相接觸線即產生滑動，並向外擴展，此刻所對應之接觸角即定義為前進接觸角。錄製的影像資料後續將輸入至實驗室自行撰寫之 MATLAB 影像處理與分析程式中，藉由灰階值偵測邊緣與曲線擬合演算法追蹤三相接觸線移動距離及其對應接觸角變化。量測中取首次觀察到接觸線明顯向外滑動前一影格所對應的接觸角值，作為該次量測之前進接觸角。

2. 後退接觸角測量

前進接觸角量測完成後，為進一步分析液滴在樣品表面的動態濕潤行為，接續進行後退接觸角之量測。將微量注射幫浦調整為反向抽液，並保持測量前進接觸角時速率($0.8 \mu\text{L}/\text{min}$)，以確保液滴變化過程緩慢且可控。此階段使用之液滴為前一量測所殘留之液滴，其初始體積約為 $8 \mu\text{L}$ ，抽液過程中液滴體積逐漸縮小，攝影機以每秒 10 幀(10 fps)的速度持續擷取影像。起初液滴的接觸半徑保持固定，隨著液滴體積進一步減少，接觸角同步下降。當角度降低至特定臨界值時，三相接觸線無法維持固定位置，並開始明顯向液滴中心方向退縮，即定義為後退接觸角。影像透過 MATLAB 程式進行曲線擬合，最終選取接觸線開始明顯向內滑動前一影格所對應之接觸角值，作為該次量測之後退接觸角。

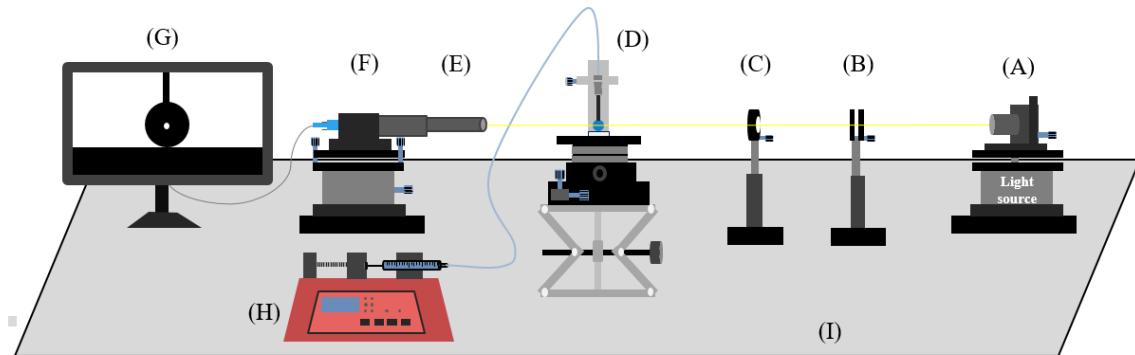


圖 3-7 本研究之埋針法動態接觸角量測自架裝置示意圖：(A)光纖光源、(B)針孔、(C)平凸透鏡、(D)待測樣品及注射針頭、(E)接物鏡頭、(F)攝影機、(G)連接電腦與螢幕、(H)微量注射幫浦、(I)光學防震桌

3.4.2 滑動角測量

本實驗採用由電腦軟體控制之旋轉馬達平台，透過固定的旋轉速率對樣品載台進行緩慢傾斜，以評估液滴於待測樣品表面之移動性。在每次量測之前，使用氣泡水平儀對載台進行校正歸零，並以雙面膠帶將樣品固定於載台中央，以避免樣品於傾斜過程中產生滑動或偏移，使用微量吸管將 $8.0 \mu\text{L}$ 之純水液滴置於樣品表面，並以每秒 0.6 度之傾斜速率緩慢旋轉載台。當觀察到液滴開始滑動時，紀錄該瞬間平台所對應之傾斜角度，定義為該樣品之滑動角。每組樣品共選取五個不同位置進行重複量測，所得數據取其平均值與標準差作為最終報告呈現結果。

3.5 液滴結冰實驗

3.5.1 靜態結冰實驗

本研究之靜態結冰實驗於自行搭建的系統裝置中進行，該裝置如圖 3-8 所示，主要由溫度控制系統與影像擷取系統所組成，目的在於評估不同表面結構對水滴結冰行為之影響。冷卻平台為一片裝設於熱電致冷模組(Peltier module)上的冷卻板，



其溫度透過 PID 溫控器進行精確控制，為即時觀察水滴結冰過程，實驗使用攝影機以水平角度對準樣品側視方向進行錄影，影像擷取頻率設定為每秒 10 帖，捕捉液滴形貌與凍結界面變化之動態行為。

為避免環境對結冰實驗之干擾，實驗室環境全程維持空調運轉，環境溫度與相對溼度分別控制在 $20\pm2^{\circ}\text{C}$ 與 $60\pm10\%$ 範圍內。在低濕度實驗下，另於冷卻平台外部加裝透明壓克力罩形成封閉腔體，並持續通入乾燥氮氣以進行置換與除濕，將腔體內相對濕度控制於 20%以下，以避免水滴在結冰前出現不必要之冷凝或霜化現象，確保實驗條件穩定可控性。而高濕度實驗下會將透明保鮮膜包覆在平台上防止平台及樣品發生冷凝。在結冰實驗開始之前，將待測樣品用透明膠帶固定於冷卻平台，在樣品的邊緣貼上 K 型熱電偶溫度計紀錄表面溫度，並校正樣品的水平，隨後啟動冷卻系統，使樣品溫度降至預設目標，並維持穩定至少 5 分鐘以確保熱平衡。接著使用微量吸管將 $3.0 \mu\text{L}$ 體積之純水水滴垂直滴置於樣品表面，並立即開始錄影以記錄液滴從接觸至結冰的整個過程。結冰時間定義為液滴滴下後至其完全失去流動性，且隨著凍結前緣向上推進出現冰滴尖端為止，影像資料後續匯入影像分析軟體進行分析。為確保資料再現性，每組樣品重複測試至少三次，並取其平均值與標準差作為分析依據。

3.5.2 動態結冰實驗

動態結冰實驗之環境條件與靜態結冰實驗相同，皆於室溫 $20\pm2^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 $60\pm10\%$ 下進行，並於裝設壓克力罩與氮氣除濕系統之密閉腔體內操作，箱內相對溼度控制在 $20\pm10\%$ 以下。不同於靜態實驗將液滴置於預冷表面上進行觀察，本實驗設計目的在於探討水滴於樣品表面經歷結冰與融冰循環(freezing-melting cycle)後對濕潤行為的潛在影響。首先將 $3.0 \mu\text{L}$ 之純水水滴垂直滴加於樣品表面，並調整攝影機焦距與對焦位置，使其可清晰記錄側視視角下之液滴形貌變化，並將冷卻平台調至 20°C ，完成初始溫度校正。完成影像設定後，啟動冷卻系統，將冷卻平

台設定溫度設為 -25°C ，使液滴於平台快速降溫過程中逐漸結冰。待液滴完全凍結後，立即將冷卻平台設至 20°C ，使冰滴解凍回復為液態。透過上述單次結冰與融冰循環過程，記錄液滴形貌變化與濕潤行為之演變，並擷取液滴凍結與解凍前後之影像，用以後續分析接觸角變化、接觸線位移與可能出現之濕潤狀態變異等指標。

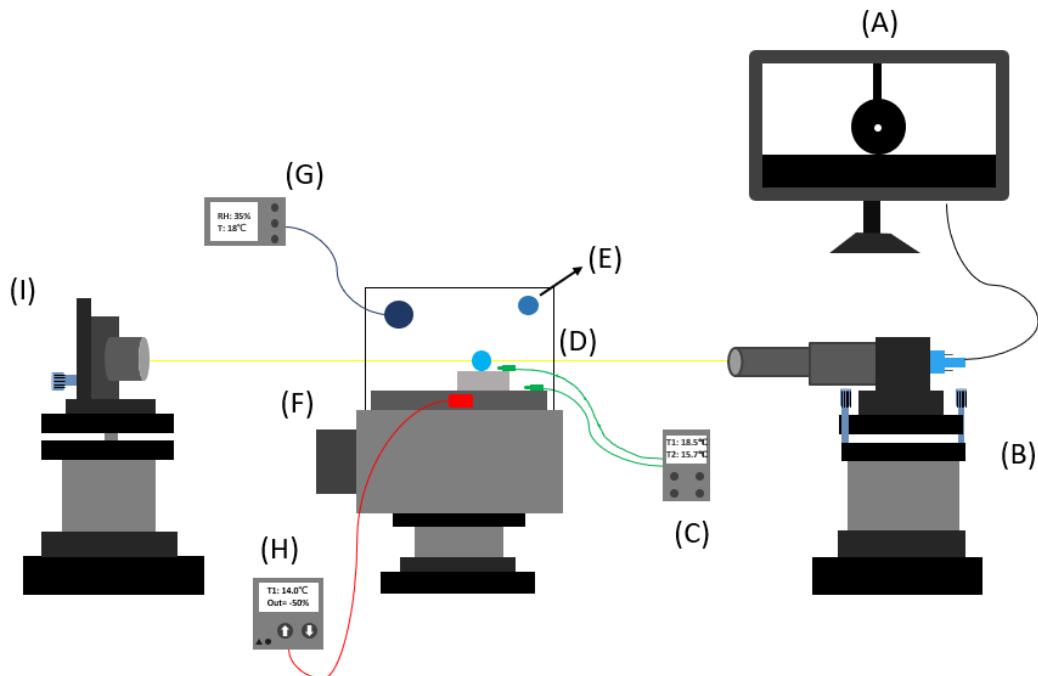


圖 3-8 本研究之液滴結冰量測自架裝置示意圖：(A)個人電腦與螢幕、(B)攝影機、(C)K型雙通道熱電偶溫度計、(D)壓克力罩、(E)氮氣進氣口、(F)熱電致冷晶片冷卻與加熱模組、(G)溫濕度信號傳送器、(H)熱電溫控器、(I)鹵素燈光源

第四章 結果與討論



4.1 NOA65 表面的抗冰行為探討

4.1.1 NOA65 表面的規格與接觸角量測

本研究首先設計並製備一系列具方柱陣列結構之基材。各方柱尺寸為 $a \times a \mu\text{m}^2$ ，柱間距為 $d \mu\text{m}$ ，柱高則為 $h \mu\text{m}$ 。所有樣品之表面形貌皆透過掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察，以掌握微結構排列與完整性。為獲得更高尺寸的準確度，方柱之柱寬 a 、間距 d 與高度 h 均以三維雷射共軛焦顯微鏡(3D laser confocal microscopy)進行量測。NOA65 樣品之 SEM 影像如圖 4-1 所示；方柱結構之規格示意圖則詳見圖 4-2、表 4-1 及表 4-2。為區分塗佈鐵氟龍(PTFE)之單層結構表面與 Glaco 防潑水劑之雙層結構表面，本文將分別以 T_h^{a-d} 與 G_h^{a-d} 之方式加以標示，以利後續分析與比較。由於實驗製程中包含微米方柱結構之壓印步驟，最終樣品經由 SU-8 母片翻印至 PDMS 印章後，再以 PDMS 印章轉印至 NOA65 以形成柱狀結構。此多重翻印過程可能導致實際所得結構與原始母片設計存在差異。為簡化後續描述與討論，本文中所提及之結構尺寸參數仍依據原始理論設計規格進行表述。

本章節旨在探討不同柱高基材及表面性質變化對於濕潤性質之影響，進一步分析其對抗冰行為的潛在助益。藉由系統性地調控基材之微結構高度與表面改質方式，觀察水滴於樣品表面之濕潤行為，並評估其在低溫環境下延緩結冰的能力。

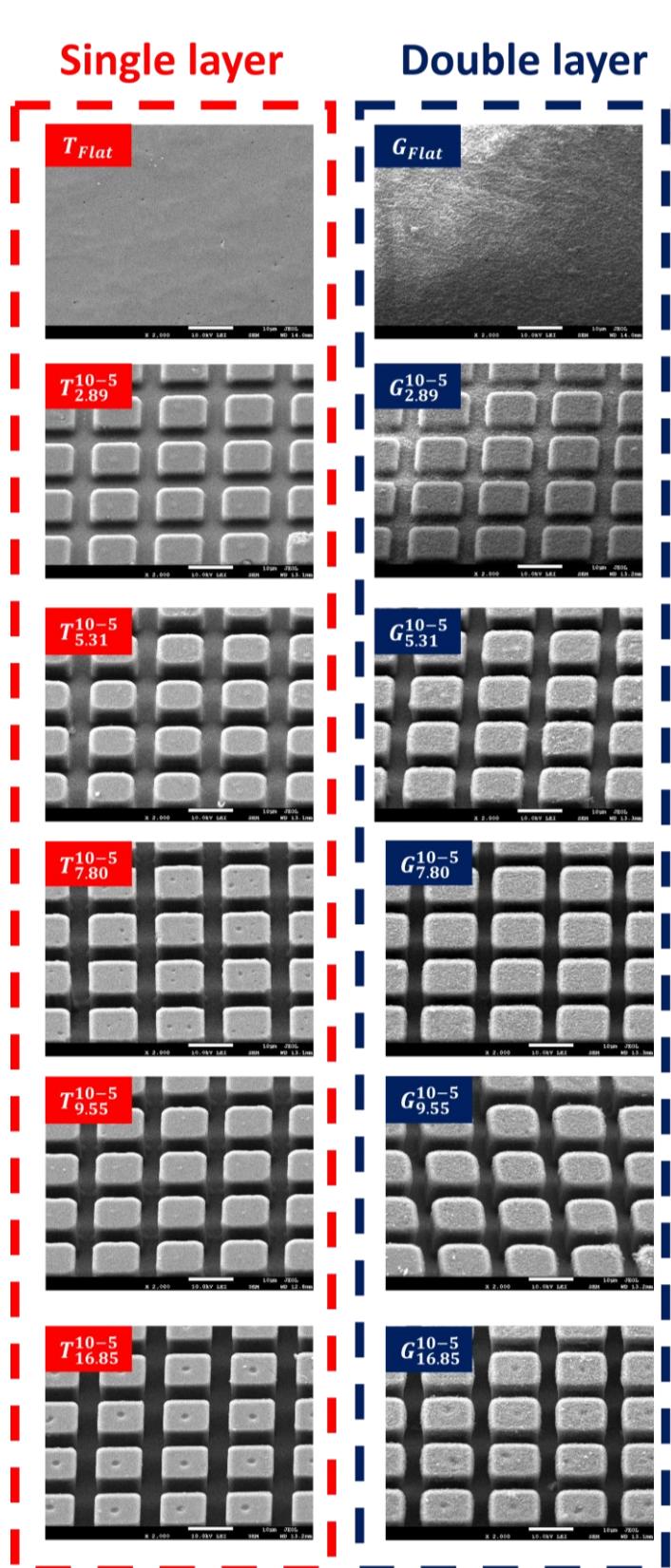


圖 4-1 設計之方柱陣列 NOA 基材表面 SEM 影像圖。紅色與藍色框內分別代表塗佈 PTFE 的單層結構以及 Glaco 防潑水劑的雙層結構表面。

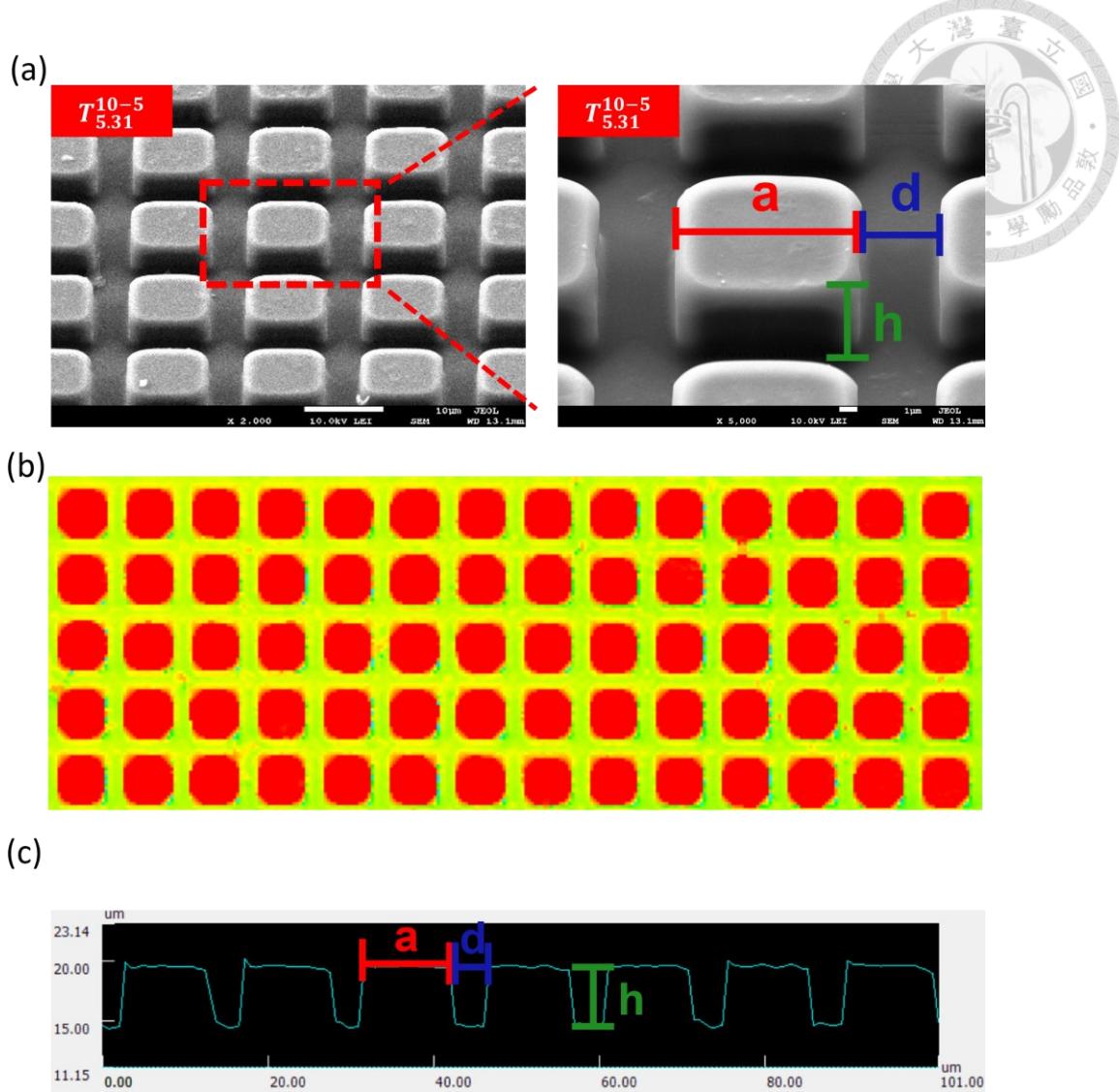


圖 4-2 方柱陣列 NOA 基材表面(a)SEM 影像圖(b)三維雷射共軛顯微鏡俯視圖

(c)對應之尺寸分析圖。以上圖皆為 $T_{5.31}^{10-5}$ 基材。

表 4-1 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面詳細結構尺寸

基材	a_h	a_v	d_h	d_v	h_h	h_v
$T_{2.89}^{10-5}$	9.70±0.20	9.84±0.14	4.89±0.21	4.82±0.10	2.42±0.11	2.41±0.06
$T_{5.31}^{10-5}$	9.75±0.18	9.85±0.25	4.88±0.21	4.88±0.24	4.88±0.05	4.86±0.07
$T_{7.80}^{10-5}$	10.03±0.15	9.97±0.15	4.75±0.18	4.86±0.19	7.66±0.20	7.74±0.21
$T_{9.55}^{10-5}$	9.89±0.04	9.81±0.14	4.79±0.05	4.89±0.11	9.10±0.33	9.18±0.42
$T_{16.85}^{10-5}$	9.65±0.17	9.72±0.14	4.97±0.17	4.94±0.13	16.22±0.15	16.23±0.14

註：小標 h 及 v 分別代表水平與垂直量測統計之結果，單位皆為 μm

表 4-2 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面詳細結構尺寸

基材	a_h	a_v	d_h	d_v	h_h	h_v
$T_{2.89}^{10-5}$	9.86±0.09	9.81±0.07	4.84±0.09	4.89±0.06	2.42±0.05	2.40±0.18
$T_{5.31}^{10-5}$	9.85±0.06	9.96±0.17	4.75±0.06	4.71±0.18	5.04±0.08	5.02±0.84
$T_{7.80}^{10-5}$	9.72±0.26	9.85±0.19	4.88±0.27	4.89±0.17	7.86±0.52	7.82±0.34
$T_{9.55}^{10-5}$	9.95±0.65	9.81±0.29	4.64±0.68	4.83±0.30	9.27±0.15	9.26±0.17
$T_{16.85}^{10-5}$	9.90±0.11	9.94±0.26	4.71±0.13	4.70±0.30	16.38±0.24	16.23±0.19

註：小標 h 及 v 分別代表水平與垂直量測統計之結果，單位皆為 μm

由實驗結果圖 4-3 可觀察到，當柱高較低($h=2.89\mu\text{m}$)時，其後退接觸角相較於平坦表面略有下降，顯示液滴與表面之間接觸密合，處於 Wenzel 濕潤狀態。隨著柱高增加($h>5.31\mu\text{m}$)，動態接觸角顯著提升，前進角與後退角分別上升至約 150 度與 130 度，液滴則轉變為穩定的 Cassie 狀態，懸浮於柱狀結構頂部。進一步以滑動角進行佐證，發現當柱高超過 5.31 微米時，靜置水滴可於約 35 度傾斜角下滑落，顯示該結構具備良好的疏水性與低水滴附著力。



當表面塗佈材料由鐵氟龍(PTFE)改為市售 Glaco 防潑水劑後，由於該防潑水劑以疏水改質之二氧化矽奈米粒子組成，於原有微結構表面形成一層均勻覆蓋之奈米塗層，進而構築出具雙層階層結構之表面。受此結構影響，樣品之整體疏水性質顯著提升，所有樣品之前進接觸角與後退接觸角均超過 150 度，滑動角亦低至約 2 度，顯示典型超疏水表面特性，由圖 4-4 所示。同時液滴於各表面皆處於穩定之 Cassie 狀態，懸浮於微結構頂部而非完全潤濕基材，進一步驗證其優異的濕潤性控制效果。

由於抗冰系統運作於冰點以下的環境，為進一步確認樣品表面在低溫條件下之潤濕性，本實驗於樣品表面溫度降至 1°C (環境溫度維持在 25°C) 時，進行動態接觸角量測，以評估其接近冰點時的濕潤行為，作為後續抗冰性能分析之依據。實驗結果顯示，無論為單層或雙層結構表面，當表面溫度降至 1°C 時，前進角與後退角皆顯著低於室溫下的數值，整體動態接觸角呈下降趨勢。此一現象可歸因於低溫下空氣中的水氣抑或是液滴蒸發的蒸氣凝結，於表面形成微小液滴並滲入微結構中，導致液滴與表面接觸面積增加，從而降低疏水性。在單層結構中，表面粗糙度主要來自微米級柱狀結構，當冷凝液滴滲入其間，液滴易受限於結構間隙中，強化濕潤行為，進一步降低接觸角。相較之下，雙層結構於微柱表面額外覆蓋奈米級疏水矽粒子塗層，雖然在室溫下展現優異超疏水性，於低溫條件下仍然無法完全阻止冷凝所引發之濕潤狀態轉變。表面態由穩定的 Cassie 狀態逐漸過渡至部分 Cassie 狀態，甚至轉為 Wenzel 狀態。然而，雙層結構因具備更高的階層性與表面能障礙，其接觸角下降幅度相對較小，顯示其在抑制冷凝濕潤及維持疏水性方面，優於單層結構。

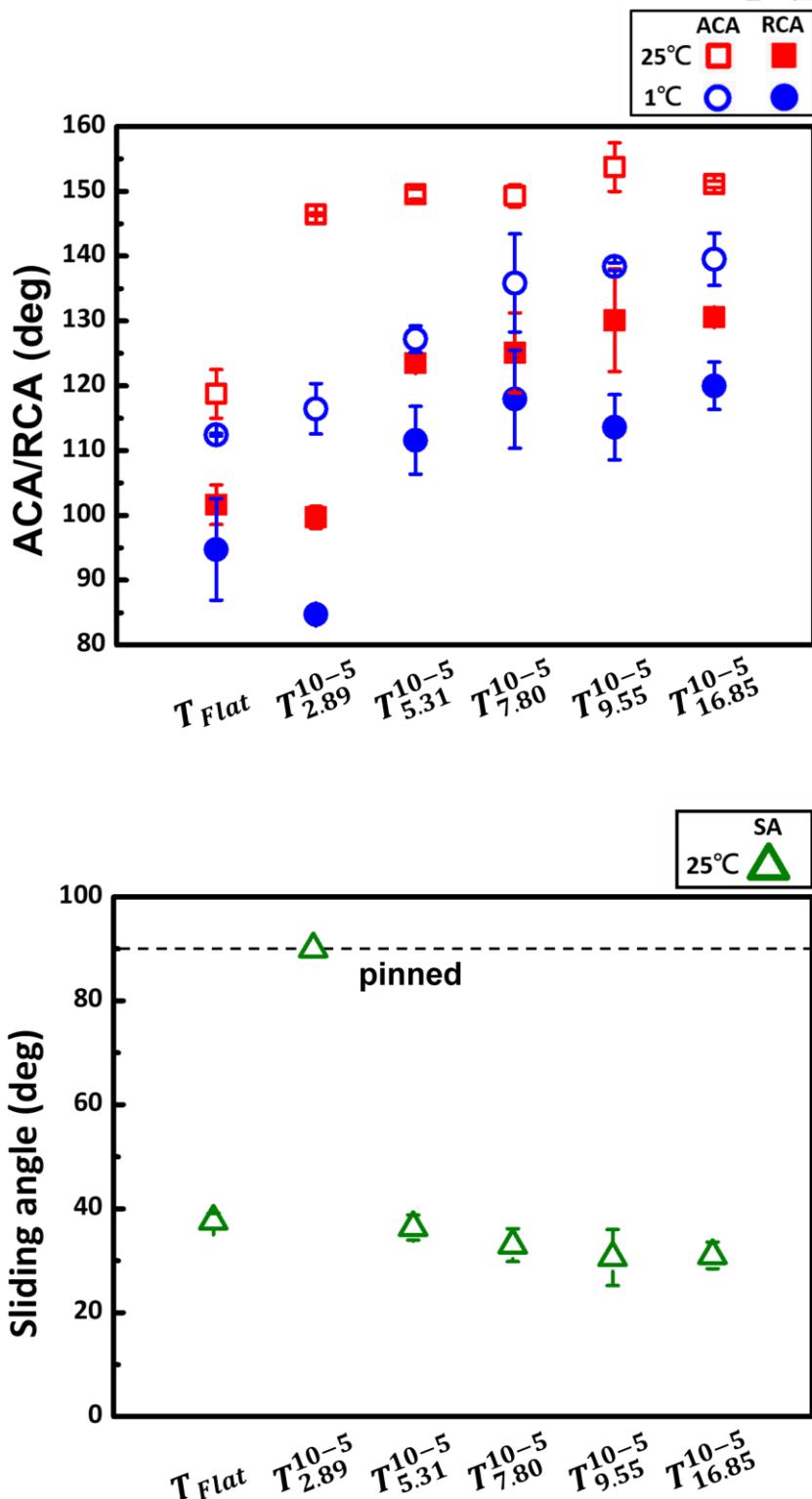
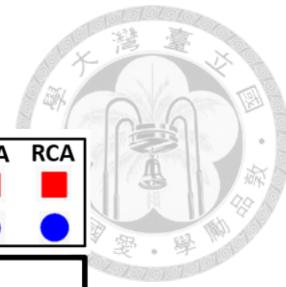


圖 4-3 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖

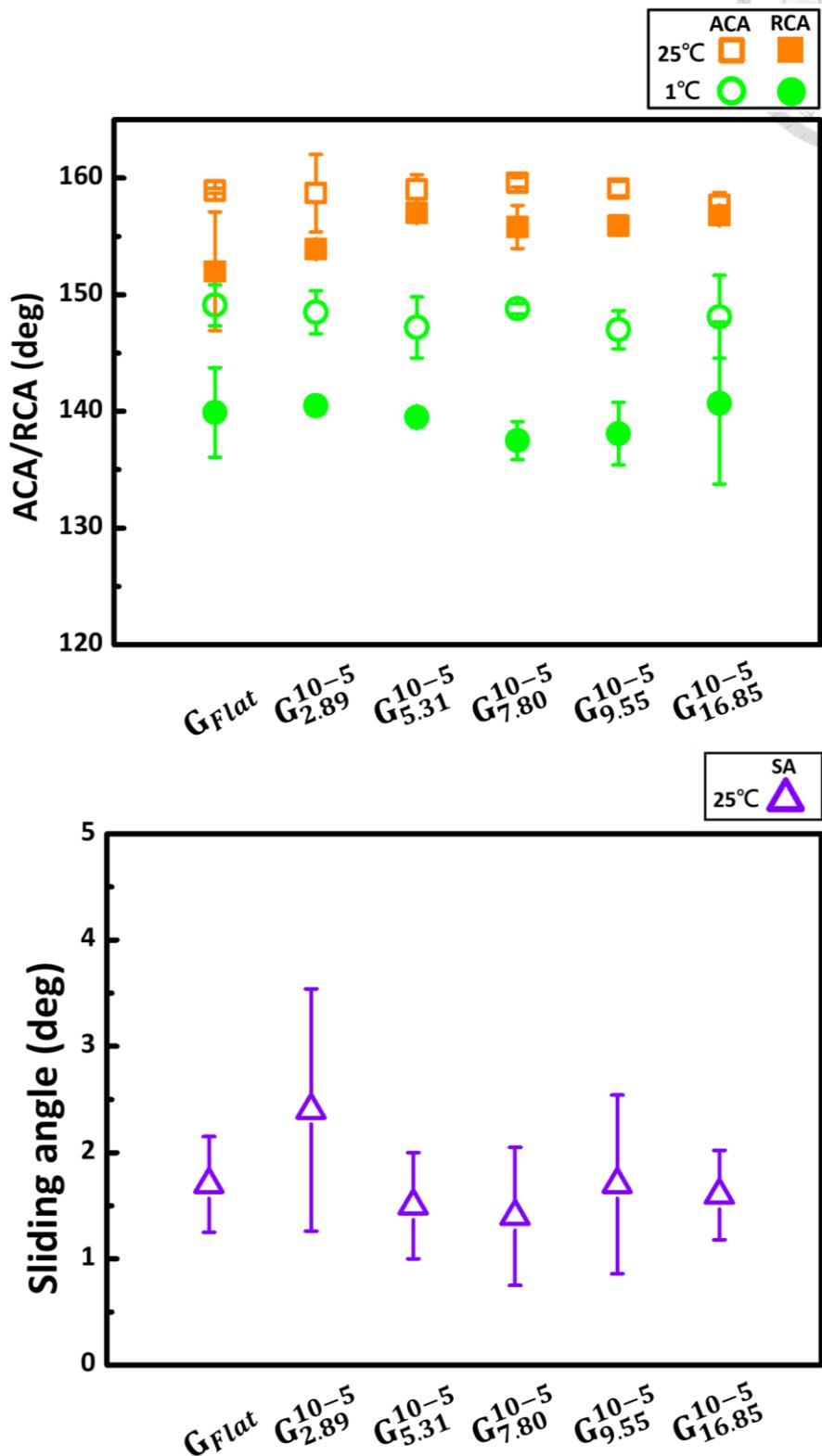


圖 4-4 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的動態接觸角與滑動角之關係圖



4.1.2 NOA65 表面之定溫結冰分析

實驗結果顯示，當液滴接觸於溫度經設計並實測為-15°C 的樣品表面並在高濕度的環境中，單層柱狀結構與雙層結構的液滴結冰時間相差不大。儘管雙層表面在室溫下可維持良好的超疏水性，顯著降低液滴與固體表面的接觸面積，並形成穩定氣墊層以延緩冰晶生成，然而在高濕環境中，空氣中的水氣可能滲入其微結構間隙，導致原本穩定的 Cassie 狀態破壞，濕潤模式趨於不穩定，進而削弱其抗冰性能。在高濕度條件下進行的定溫結冰實驗中亦觀察到，表面發生大量冷凝與結霜現象。當水氣在低溫表面迅速凝結並形成霜層後，該霜層會持續吸附周圍水氣，使冰晶快速生長。當冰晶進一步與表面液滴接觸時，便可能作為異質成核中心，促使液滴迅速產生冰核並完成結冰，導致原本依賴微結構延遲結冰的效果明顯降低。

相對地，在低溫且低濕度的條件下，由於空氣中水氣含量有限，冷凝現象顯著減少，有助於抑制異質成核，進而延緩液滴的結冰過程。實驗結果顯示，塗佈 Teflon 的單層疏水表面在相對濕度較低的情況下，水滴可維持超過 2000 秒而無明顯結冰現象，展現出優異的抗冰延遲能力。相比之下，採用防潑水劑 Glaco 製備之雙層超疏水表面雖具有高接觸角與表面粗糙度，但平均約在 400 秒即出現冰核形成與凍結現象，由圖 4-5 所示。此結果與文獻中普遍認為超疏水表面可透過氣墊效應與極小接觸面積有效延緩結冰的觀點略有出入，顯示實際抗冰性能仍受到結構與塗層穩定性的影響。

Glaco 防潑水劑所形成之雙層粗糙結構雖經過三次旋轉塗佈，但因為主要依賴物理吸附作用，奈米粒子分布可能不均，且在較高且間距狹窄的微米柱之間可能存在塗層覆蓋不全區域，進一步提升水氣滲入與凝結風險，成為潛在的異質成核點；而 Teflon 為單層均勻塗佈之緻密疏水塗層，能有效包覆整體柱狀結構，降低微觀濕潤風險，有助於維持穩定的疏水狀態與氣墊層。

另一方面，此一現象亦可由塗層材料的導熱性與微結構冷凝行為加以說明。Glaco 塗層中所含的奈米二氧化矽顆粒具有較高的熱傳導係數（約 1.4 W/m·K），



遠高於 Teflon (約 0.25 W/m·K)，材料整理的熱傳係數表如表 4-3。因此在冷卻過程中，Glaco 表面可更迅速地將冷能從冷卻平台傳導至液滴底部，使液滴接觸區更快達到冰點，進而加速成核與結冰反應。

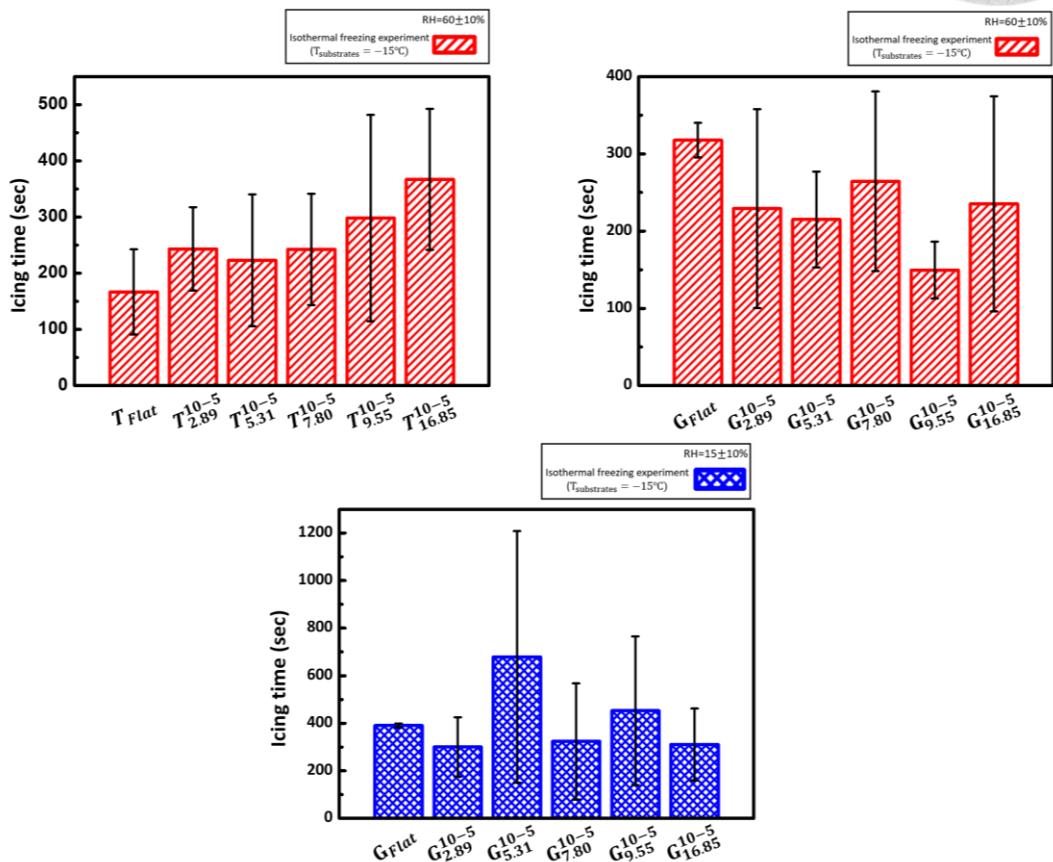


圖 4-5 NOA65 表面在不同濕度的定溫結冰時間

表 4-3 各材料的熱傳導係數表

材料名稱	熱傳導係數 (W/m·K)
矽晶片	141-153
光學玻璃	0.5-1.3
NOA65 光學膠	0.15-0.25
奈米二氧化矽粒子	1.4
鐵氟龍	0.24-0.30

參考文獻:[56, 57]與各商品網站提供



4.1.3 NOA65 表面之變溫結冰分析

為了探討液滴於表面結冰與融化過程中的濕潤狀態轉變與表面疏水性變化，本研究設計並執行了冰凍與融化的循環實驗，系統性觀察液滴在降溫與升溫過程中接觸角與接觸直徑等關鍵參數的演變。根據 NOA65 單層微結構表面 T_h^{a-d} (圖 4-6 與圖 4-7) 之結果可見，液滴在結冰與融冰過程中皆呈現相似的階段性變化。

在降溫階段，隨冷卻基板溫度逐漸下降，液滴接觸角明顯降低，接觸直徑則相對擴大，顯示表面疏水性逐步劣化。針對不同柱高結構的表面，其濕潤行為亦呈現差異。對於柱高較低($h = 2.89 \mu\text{m}$)者，液滴原處於 Wenzel 濕潤狀態，因表面粗糙度有限，降溫過程中濕潤狀態變化相對穩定。而在柱高較高($h > 5.31 \mu\text{m}$)，於室溫下可維持 Cassie 狀態的表面上，則觀察到明顯的濕潤狀態轉變。該轉變伴隨液滴接觸角逐漸下降與接觸直徑明顯增加，反映出氣墊層於低溫下失穩，液滴滲入微結構間隙中。此外，在液滴結冰過程中，外觀由透明逐漸轉為不透明，冰核首先於液滴底部與冷卻基材接觸處生成，形成冰殼後，結冰前沿向上推進，將尚未結冰的水擠壓至頂部，進而產生特徵性的冰尖(ice tip)。

在升溫階段，所有 NOA65 單層微結構表面 T_h^{a-d} 上的冰滴在冰點以下皆未出現顯著變化。直到溫度升至 0°C ，才開始觀察到明顯的融化現象。隨著融冰進行，接觸角與接觸直徑重新變化，表面張力亦重新分布。然而，即便冰滴完全融化，液滴濕潤性質相較於初始狀態仍難以完全恢復，顯示出顯著的不可逆性。特別是柱高較高($h > 5.31 \mu\text{m}$)的樣品，融冰後液滴接觸直徑反而進一步擴大，接觸角持續下降，顯示液滴與固體間的接觸更加緊密。此一現象說明在結冰過程中發生的液滴嵌入(impalement)為不可逆轉之過程，冰晶即使完全融解，液滴亦無法自發性回復至原本的 Cassie 狀態。

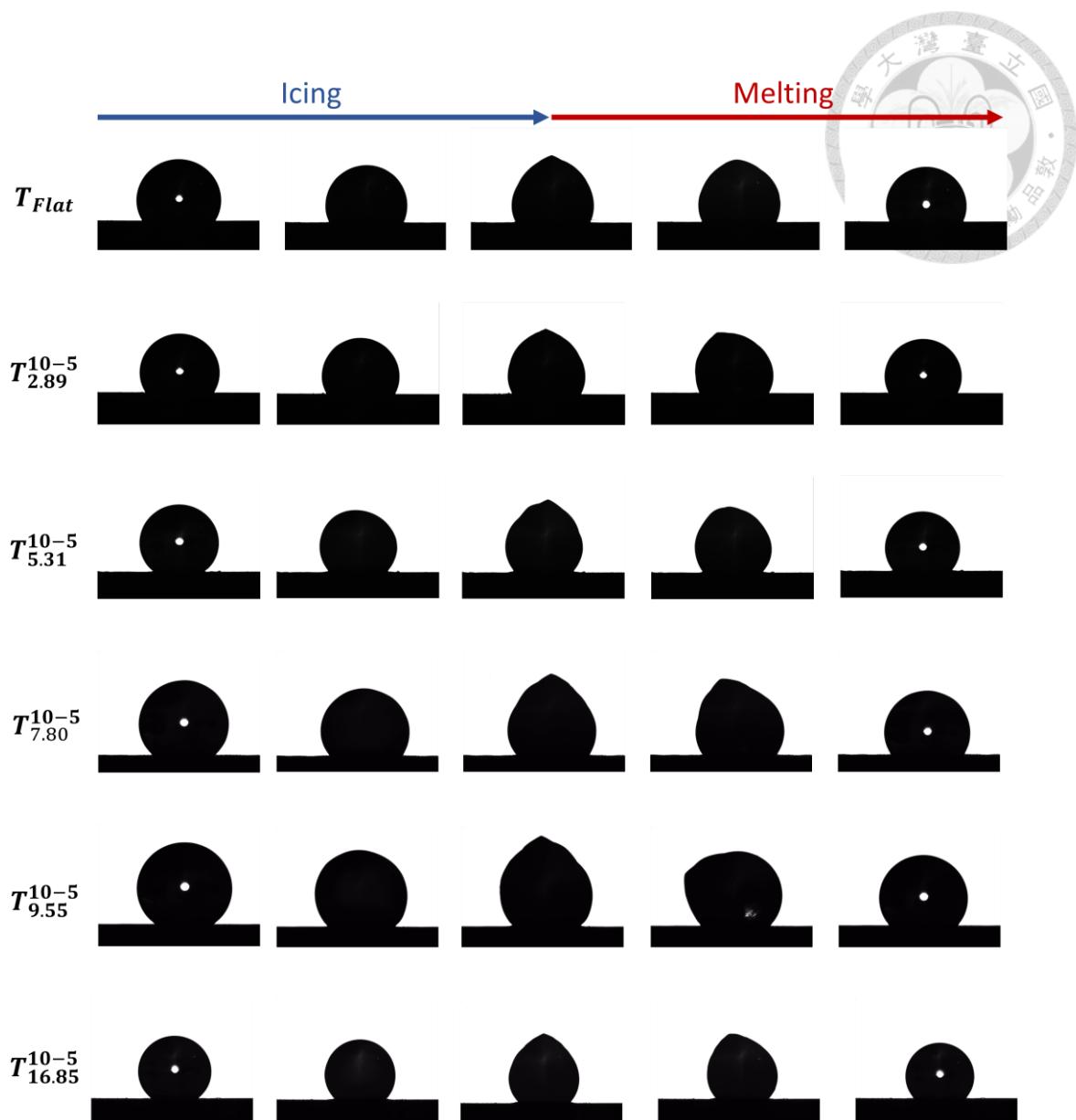


圖 4-6 NOA65 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰行為

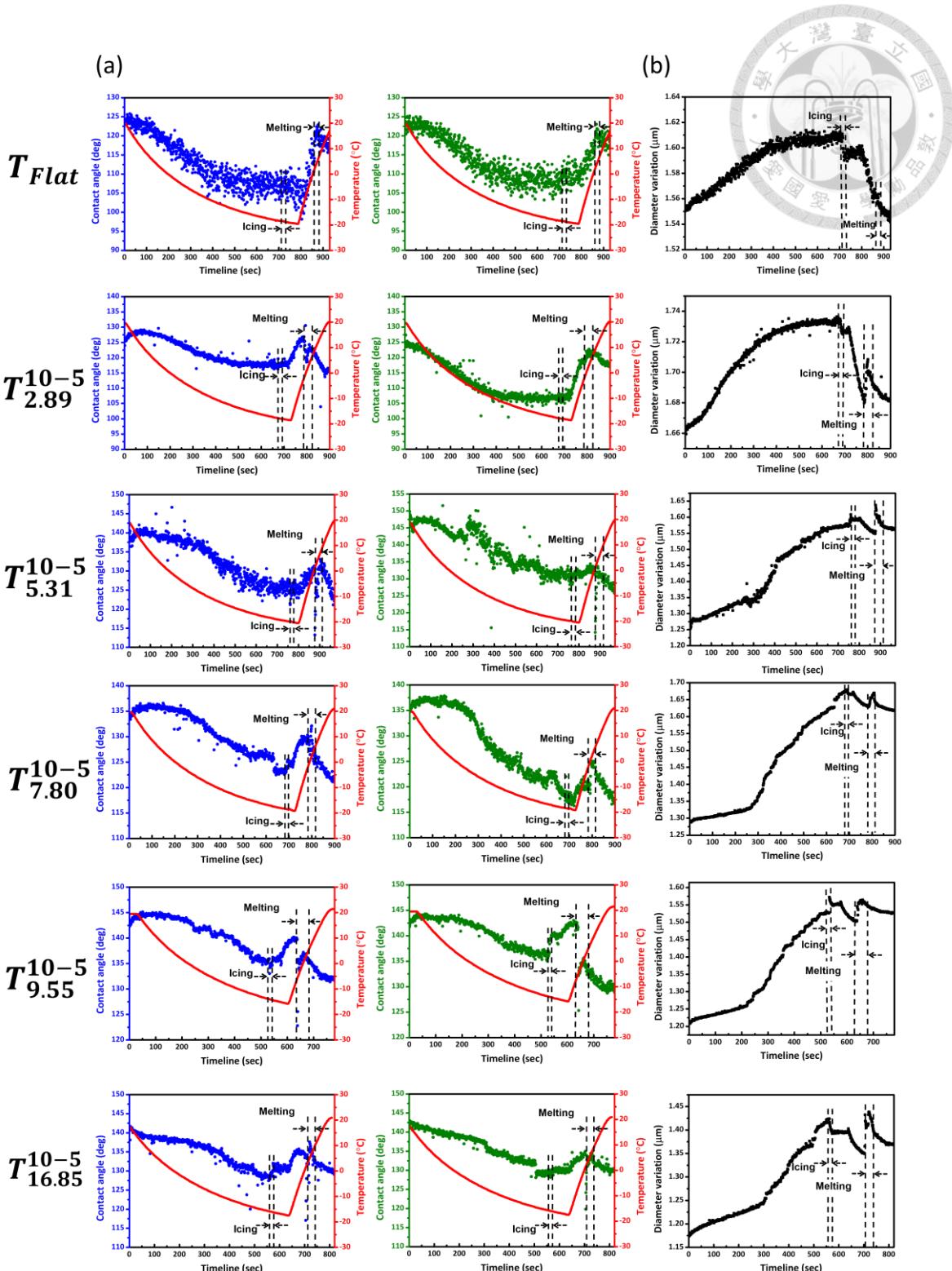


圖 4-7 單層微米結構粗糙度疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化
(b)液滴接觸直徑變化



在 NOA65 雙層微奈米結構表面 G_h^{a-d} 上（圖 4-8 與圖 4-9），初始液滴接觸角皆高於 150° ，顯示其具備優異的超疏水性。在降溫過程中，實驗環境相對濕度維持於 20% 以下，因此液滴一方面經歷冷卻，另一方面亦持續發生蒸發現象。蒸發產生的水氣就近於液滴周圍凝結，導致液滴接觸角逐漸降低，並伴隨接觸直徑明顯擴張。進一步降溫至結冰階段時，冷凝水氣在液滴周圍形成霜層並與原有液滴結合，產生類似肩膀狀的冰橋(ice bridge)結構，同時液滴內部開始凍結並形成特徵性的冰尖，如圖 4-10 所示。此階段液滴接觸角快速下降，由約 140 度驟降至 100 度以下，個別樣品甚至觀察到最低下降至 20 度的極端值。此種現象在單層結構表面上並未出現，突顯雙層結構在結冰條件下濕潤行為的特殊性與複雜性。

在升溫階段，當表面溫度逐漸上升並達到 0°C 時，冰滴的底部首先開始發生融化現象。這一過程中，冰滴主體與基底之間原本由冰橋所連接的結構逐漸崩解，導致冰滴與基底的接觸面積減少，進而影響冰滴的穩定性。隨著冰橋的斷裂，冰滴頂部的冰尖失去支撐因重力作用產生晃動現象，同時冰滴底部開始融化，在液體內部產生熱對流，熱對流促使較暖的液體上升，較冷的液體下沉，進一步加劇冰滴內部的流動與晃動這種晃動不僅反映了冰滴結構的動態變化，也加速了冰滴內部能量的重新分布。部分由底部融化產生的水分會重新併入液滴主體，使得液滴體積增加，隨著霜層的消融與蒸發，部分水分將以水蒸氣的形式逸散至環境或微結構之間。此過程中，液滴接觸角快速回升，接觸半徑則顯著縮小，反映出結冰後之濕潤狀態於融冰後可自發性恢復為近似 Cassie 狀態。此外，於後續更換樣品並進行新一輪測量時，觀察到液滴能夠自然滑落於雙層微奈米結構表面，進一步驗證其在經歷冰凍與融冰循環後，表面具備良好的疏水恢復能力及低附著性。

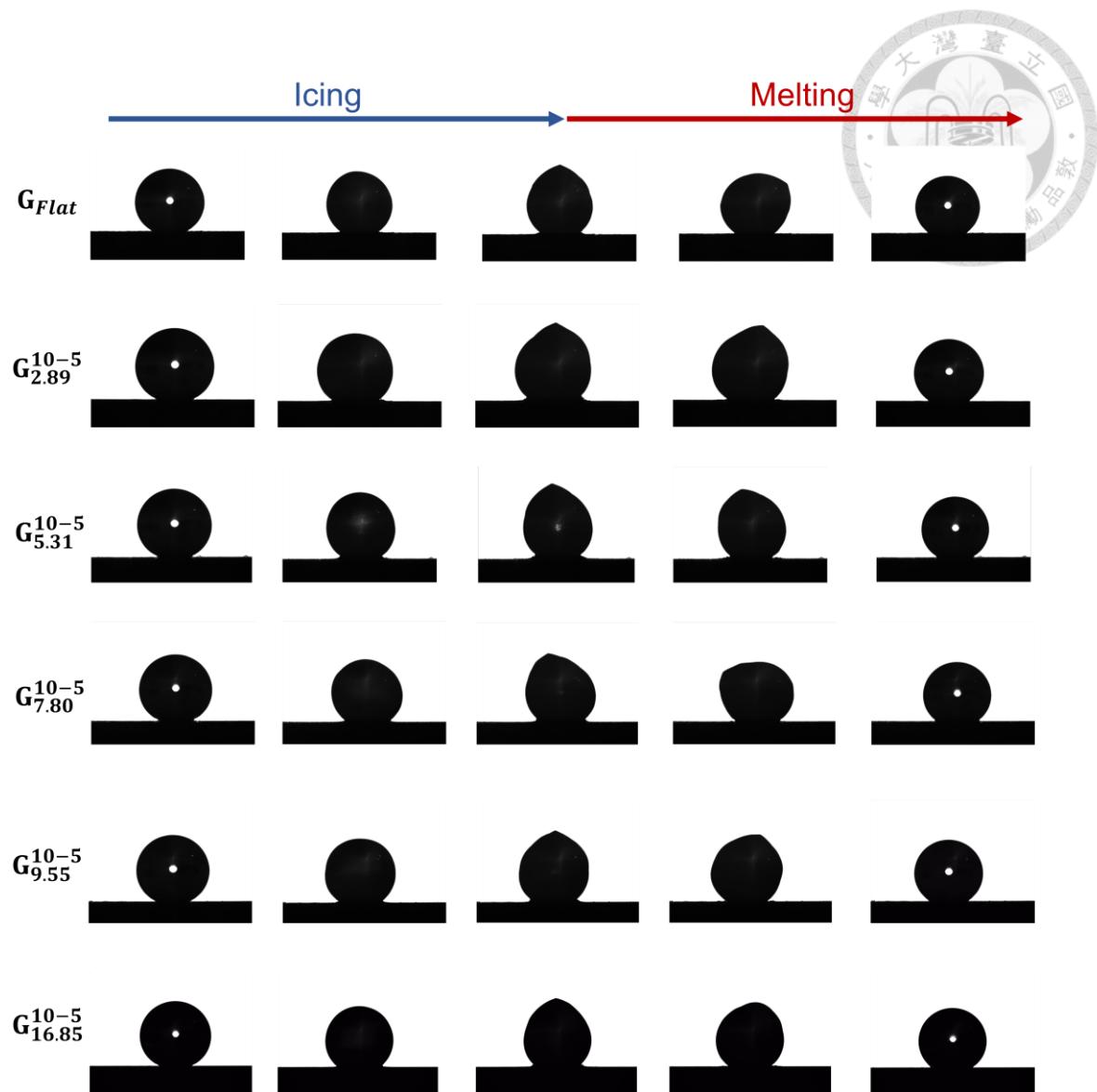


圖 4-8 NOA65 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰行為

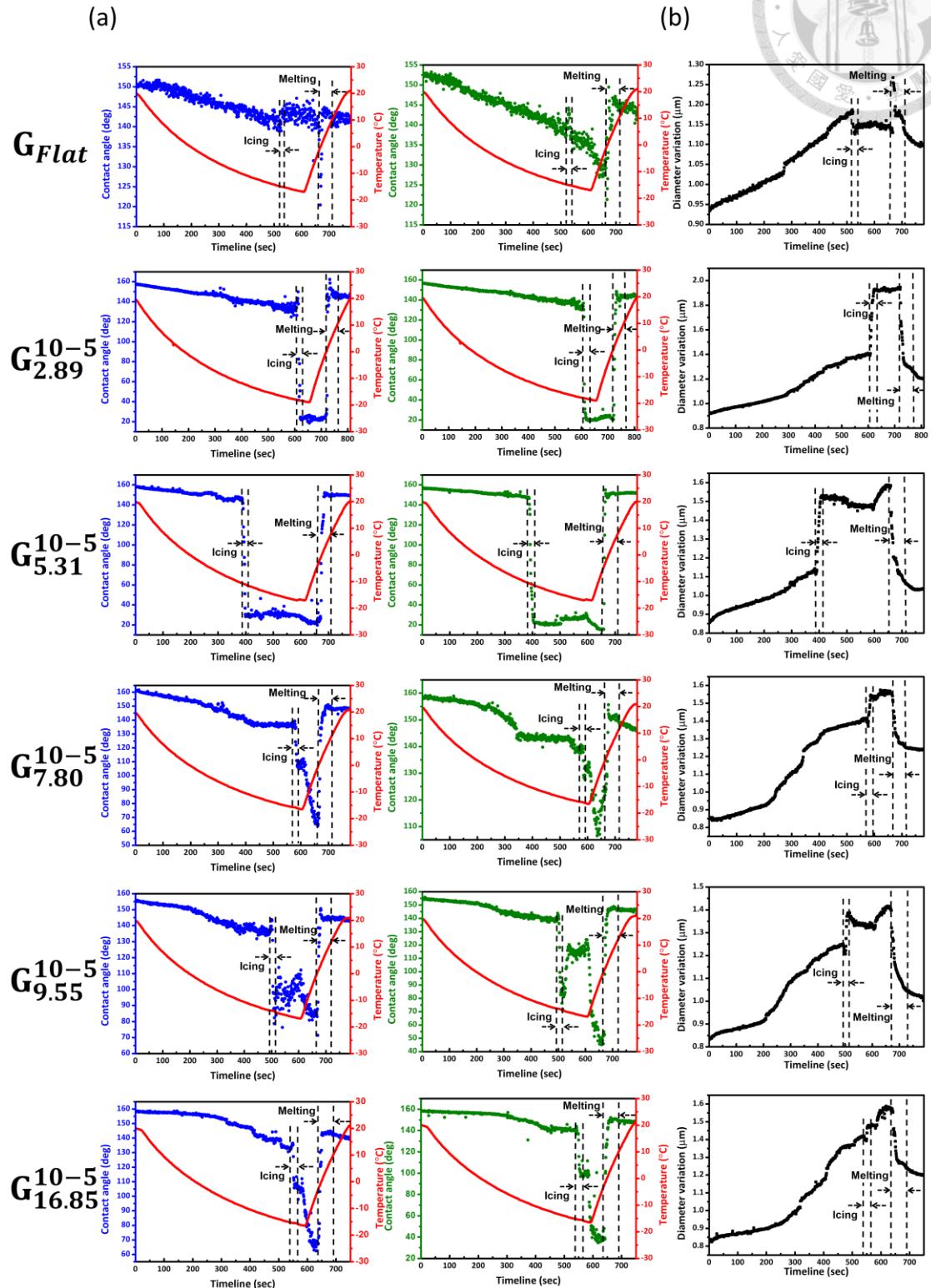


圖 4-9 雙層微奈米結構粗糙度超疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴直徑變化

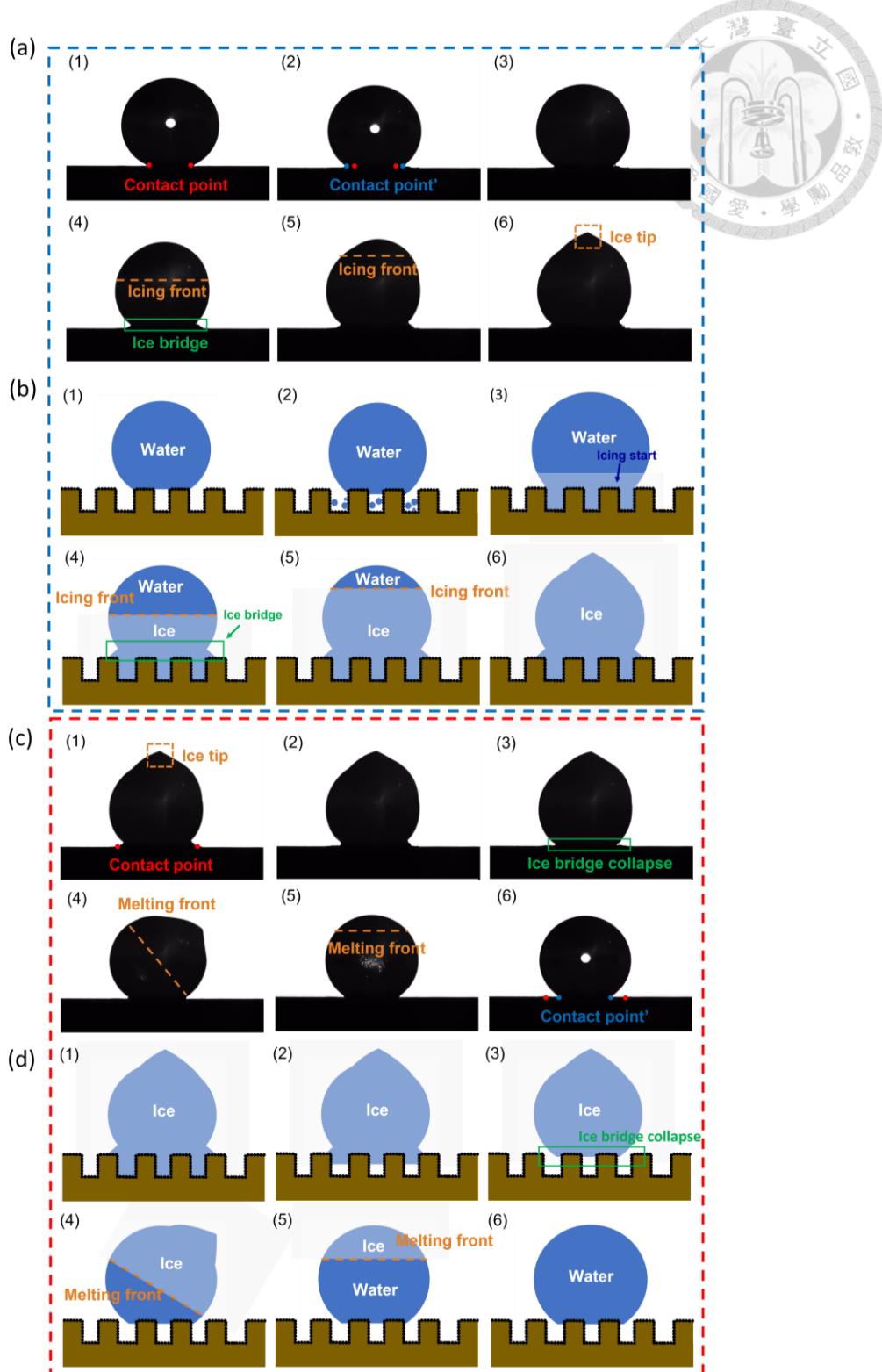


圖 4-10 雙層微奈米粗糙度結構 $G_{2.89}^{10-5}$ 結冰與融冰循環圖。藍色框與紅色框分別代表結冰與融化過程。(a)、(c)實際變溫結冰行為側視圖 (b)、(d) $G_{2.89}^{10-5}$ 變溫結冰行為示意圖



綜合本研究於不同溫度條件與濕度環境下所進行之變溫與定溫實驗結果，NOA65 雙層微奈米結構表面(G_h^{a-d})展現出具潛力之抗冰與去濕潤能力。特別是在變溫實驗中，觀察到該表面具備自發性去濕潤(spontaneous dewetting)行為，即使經歷結冰與融冰循環後，液滴仍能維持高接觸角並恢復至 Cassie 狀態。此一結果顯示該表面結構於極端條件下仍具備良好之濕潤性回復能力與結構穩定性。相較之下，傳統超疏水表面在冰融循環後，常因液滴自 Cassie 態轉變為 Wenzel 態，導致液滴與固體表面接觸面積增加，使水滴滯留在表面，造成黏附性提升與疏水性喪失。此現象不僅降低表面之抗冰性能，亦可能造成殘留液滴成為下一輪冰晶異質成核的觸發點，顯著縮短其實際應用壽命。因此，NOA65 雙層表面於變溫實驗中所展現之穩定 Cassie 特性與液滴脫附能力，對超疏水表面應用於抗冰領域具有重要意義。NOA65 雙層表面是由微米尺度之柱狀結構與奈米尺度粗糙度所組成，形成層疊式空氣層結構，能有效減少液滴與固體間之實際接觸面積，提升氣墊支撐穩定性。實驗影像結果亦顯示，即便於結冰過程中液滴接觸角下降，最終仍能自發回復至高接觸角狀態，表面未發生明顯濕潤性質轉變，顯示其結構能維持在非濕潤的 Cassie 狀態，具一定的超疏水與抗黏附表現。

然而，於定溫結冰實驗中，在兩種不同相對濕度條件($60 \pm 10\%$ 與 $15 \pm 10\%$)下，NOA65 雙層粗糙度表面之抗冰時間均低於 NOA65 單層表面，顯示其在低溫穩定環境下之抗冰表現尚有不足。此一現象與其在變溫實驗中所展現之自發性去濕潤行為不一致，推測可能受下列兩項因素影響。其一，NOA65 雙層表面之疏水改質是使用市售型 Glaco 防潑水劑進行塗佈，其疏水劑與表面為物理吸附結合，易受冷凝水氣滲入表面奈米孔隙所干擾。在冷凝條件下，水氣可能聚集於奈米粒子間，形成眾多潛在異質成核位點，促使冰晶形成並削弱整體抗冰能力。其二，Glaco 塗層中所含之二氧化矽奈米粒子熱傳導係數較高，相較於使用鐵氟龍等低導熱材料者，該表面更容易將低溫迅速傳導至液滴與固體交界處，使凝結水氣快速霜化，進一步促使水滴加速凍結，縮短了抗冰時間。由此可知，雖具去濕潤優勢，但因材料性質



與塗層方式所限，雙層表面在定溫穩態下之防冰效能仍有進一步優化空間。

為改善上述限制，本研究進一步於後續章節中導入 sol-gel 系統表面作為對照與優化材料，並且為了進一步減小液滴與結構表面的接觸面積，設計的方柱結構尺寸將從原本的 10 微米縮小至 5 微米。Sol-gel 表面利用高溫鍛燒技術，使奈米二氧化矽粒子與玻璃基材間形成穩定的燒結結合，進而固定於事先壓印製成之單層微米結構表面上。最終的疏水改質則統一採用十八烷基三氯矽烷(OTS)進行矽烷化處理，以共價鍵方式接枝於表面矽氧基團，克服物理吸附的不穩定性。透過結構與化學組成的調整，本研究期望在維持表面穩定超疏水性能的同時，提升其在定溫條件下的抗冰延遲效果，進而實現兼具抗冰、抗濕潤與耐久性的多功能表面設計。



4.2 Sol-gel 表面的抗冰行為探討

4.2.1 Sol-gel 表面的規格與接觸角量測

本章節同樣製備一系列具方柱陣列結構之基材。各方柱尺寸為 $a \times a \mu\text{m}^2$ ，柱間距為 $d \mu\text{m}$ ，柱高則為 $h \mu\text{m}$ 。所有樣品之表面形貌皆透過掃描式電子顯微鏡(SEM)與三維雷射共軛焦顯微鏡(3D laser confocal microscopy)進行量測。為區分單層結構表面與雙層結構表面，本文將分別以 S_h^{a-d} 與 SD_h^{a-d} 之方式加以標示，以利後續分析與比較。

研究採用溶膠凝膠法(sol-gel process)以四乙氧基矽烷(TEOS)為前驅物，配製溶膠溶液，經由水解與縮合反應形成具有矽氧鍵結構之產物。於完成塗佈後，樣品先行進行預加熱處理，使部分溶劑揮發，促進結構初步穩定；隨後進行高溫鍛燒(600°C)，以進一步移除殘餘有機物並固化柱狀結構，同時也使塗佈於單層柱狀結構上的奈米二氧化矽粒子燒結並緊密附著於微柱表面，完成雙層微奈米粗糙度之製備。在此製程中，由於溶劑揮發與材料收縮，柱狀結構普遍出現內縮現象，導致其尺寸縮小與高度顯著降低。儘管已針對溶液配方、塗佈厚度、加熱速率與鍛燒時間等參數進行多次優化調整，仍觀察到部分樣品出現結構缺陷，包括柱體坍塌、壓印輪廓不完整，甚至底部裂縫之情形。此外，柱子頂部亦可能因收縮與表面張力作用而呈現中間凹陷的凹杯狀形貌，相關影像可參見圖 4-11。與原始 PDMS 印章中所設計之柱狀幾何相比，經鍛燒後的 sol-gel 柱體其方柱尺寸明顯縮小、柱間距擴大，且柱高亦大幅減少，詳見圖 4-12 與表 4-4、表 4-5 所列數據。儘管實際成品與理論設計有差異，為保持後續數據標示與結構參數的一致性，本文仍以原始設計規格進行標示，以利不同樣品間之比較與分析。

本章節聚焦於探討基材微結構高度與表面性質變化對濕潤行為之影響，並進一步解析其對延緩結冰現象的潛在貢獻。透過系統性調整柱狀結構的高度，觀察水滴於不同樣品表面所展現之濕潤行為，並評估其在低溫條件下抑制冰核生成之效能。

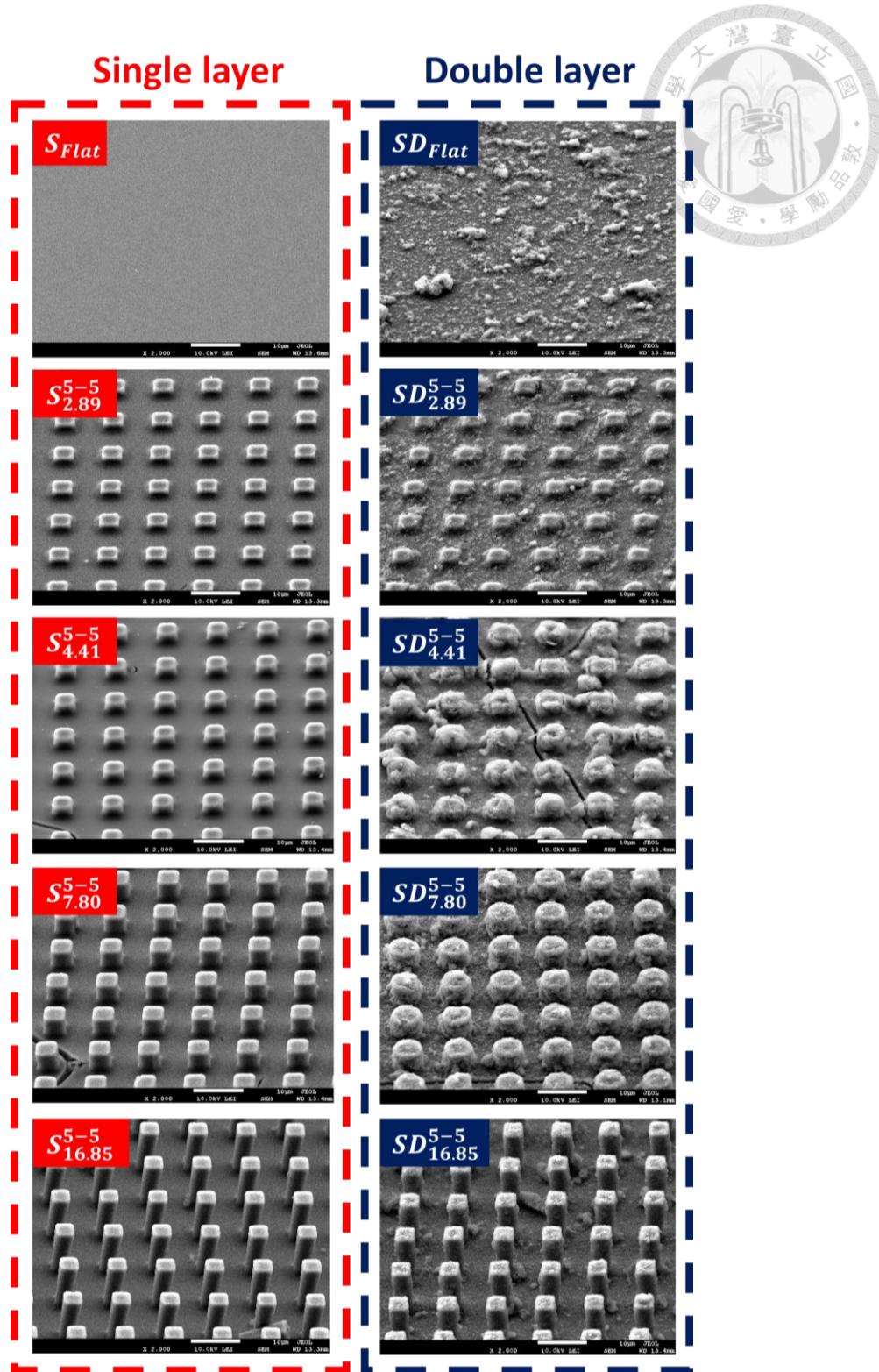


圖 4-11 設計之方柱陣列 sol-gel 基材表面 SEM 影像圖。紅色與藍色框內分別代表 sol-gel 單層粗糙度表面及奈米二氧化矽雙層粗糙度表面。兩者皆經過 OTS 砂烷化修飾。

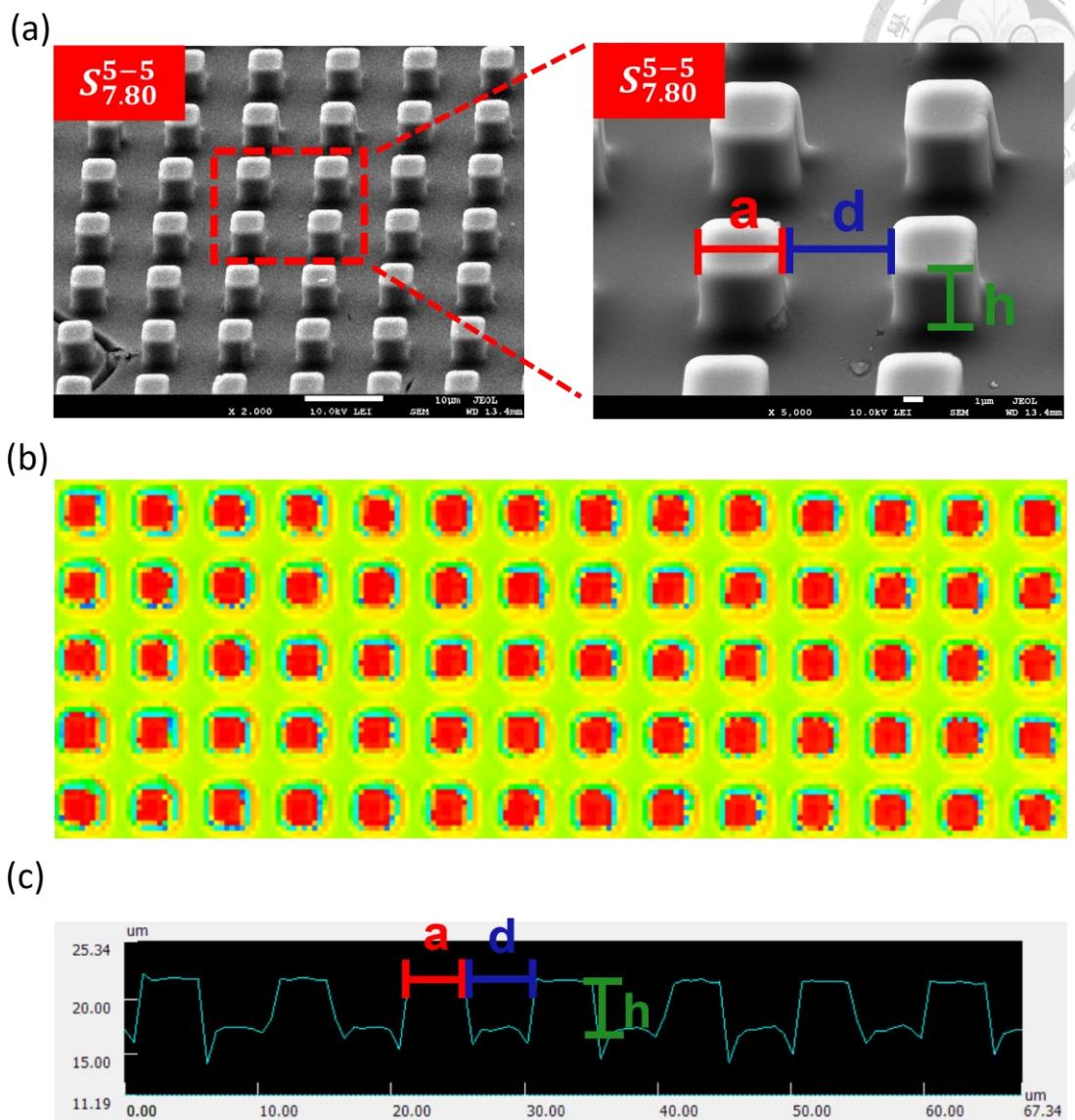


圖 4-12 方柱陣列 sol-gel 基材表面(a)SEM 影像圖(b)三維雷射共軛焦顯微鏡俯視圖(c)對應之尺寸分析圖。以上圖皆為 $S_{7.80}^{5-5}$ 基材。

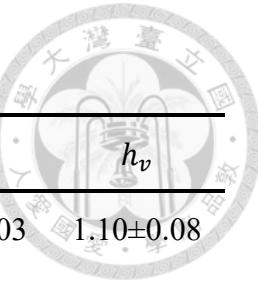


表 4-4 Sol-gel 單層微米粗糙度表面詳細結構尺寸

基材	a_h	a_v	d_h	d_v	h_h	h_v
$S_{2.89}^{5-5}$	4.33 ± 0.15	4.79 ± 0.16	5.57 ± 0.12	5.17 ± 0.06	1.09 ± 0.03	1.10 ± 0.08
$S_{4.41}^{5-5}$	4.33 ± 0.23	4.54 ± 0.19	5.63 ± 0.20	5.46 ± 0.19	2.96 ± 0.10	2.93 ± 0.14
$S_{7.80}^{5-5}$	4.87 ± 0.06	4.75 ± 0.08	5.12 ± 0.07	5.24 ± 0.09	5.61 ± 0.16	5.53 ± 0.10
$S_{16.85}^{5-5}$	4.00 ± 0.06	3.98 ± 0.12	6.00 ± 0.05	6.01 ± 0.11	10.37 ± 0.07	10.31 ± 0.12

註：小標 h 及 v 分別代表水平與垂直量測統計之結果，單位皆為 μm

表 4-5 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度表面詳細結構尺寸

基材	a_h	a_v	d_h	d_v	h_h	h_v
$SD_{2.89}^{5-5}$	4.49 ± 0.13	4.47 ± 0.20	5.48 ± 0.12	5.55 ± 0.18	1.08 ± 0.12	1.08 ± 0.04
$SD_{4.41}^{5-5}$	4.68 ± 0.19	4.60 ± 0.16	5.28 ± 0.18	5.39 ± 0.16	2.78 ± 0.27	2.67 ± 0.28
$SD_{7.80}^{5-5}$	5.13 ± 0.08	5.13 ± 0.08	4.88 ± 0.07	4.88 ± 0.10	5.53 ± 0.10	5.45 ± 0.24
$SD_{16.85}^{5-5}$	3.91 ± 0.07	3.90 ± 0.26	6.09 ± 0.07	6.08 ± 0.13	10.27 ± 0.13	10.32 ± 0.12

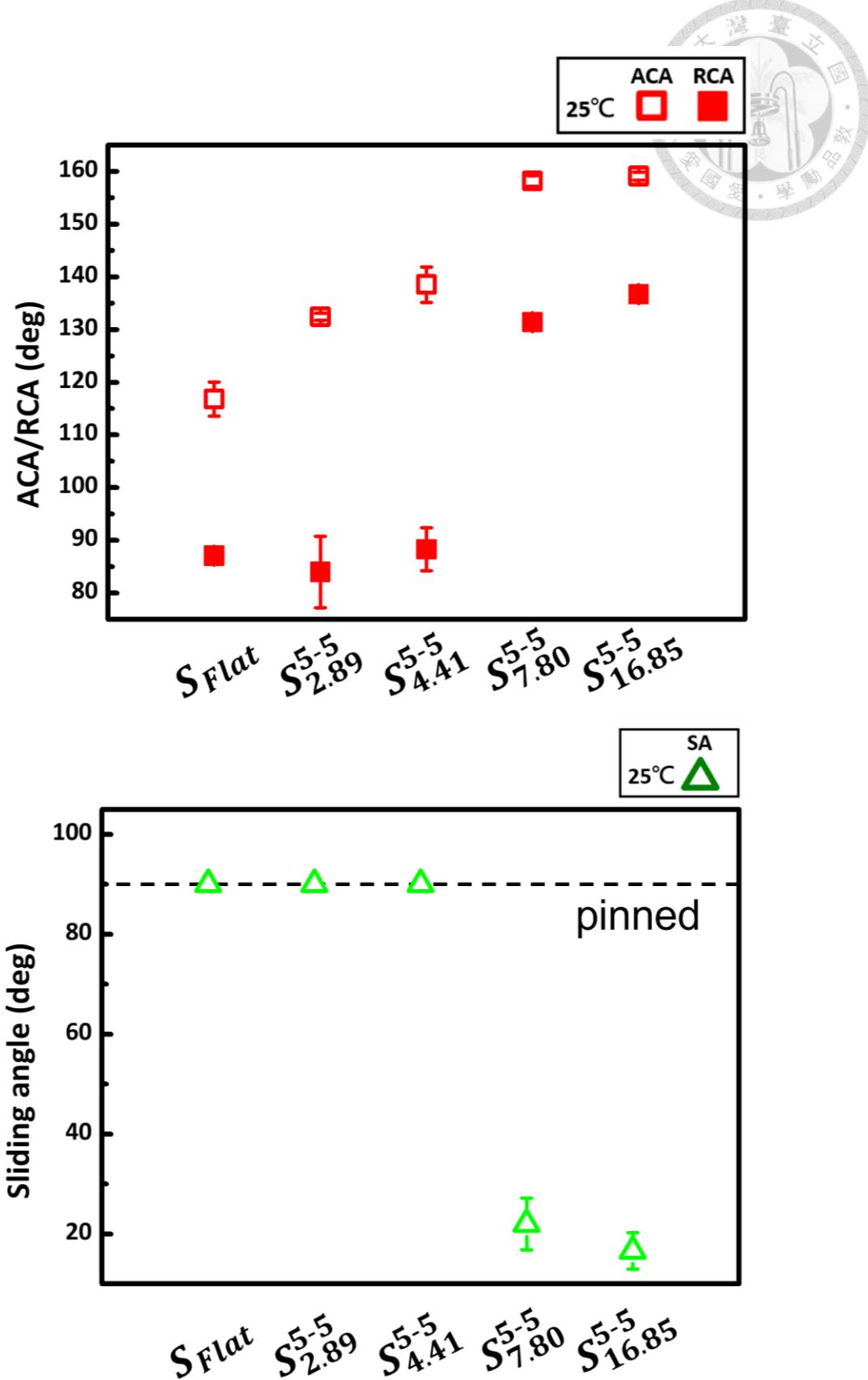
註：小標 h 及 v 分別代表水平與垂直量測統計之結果，單位皆為 μm

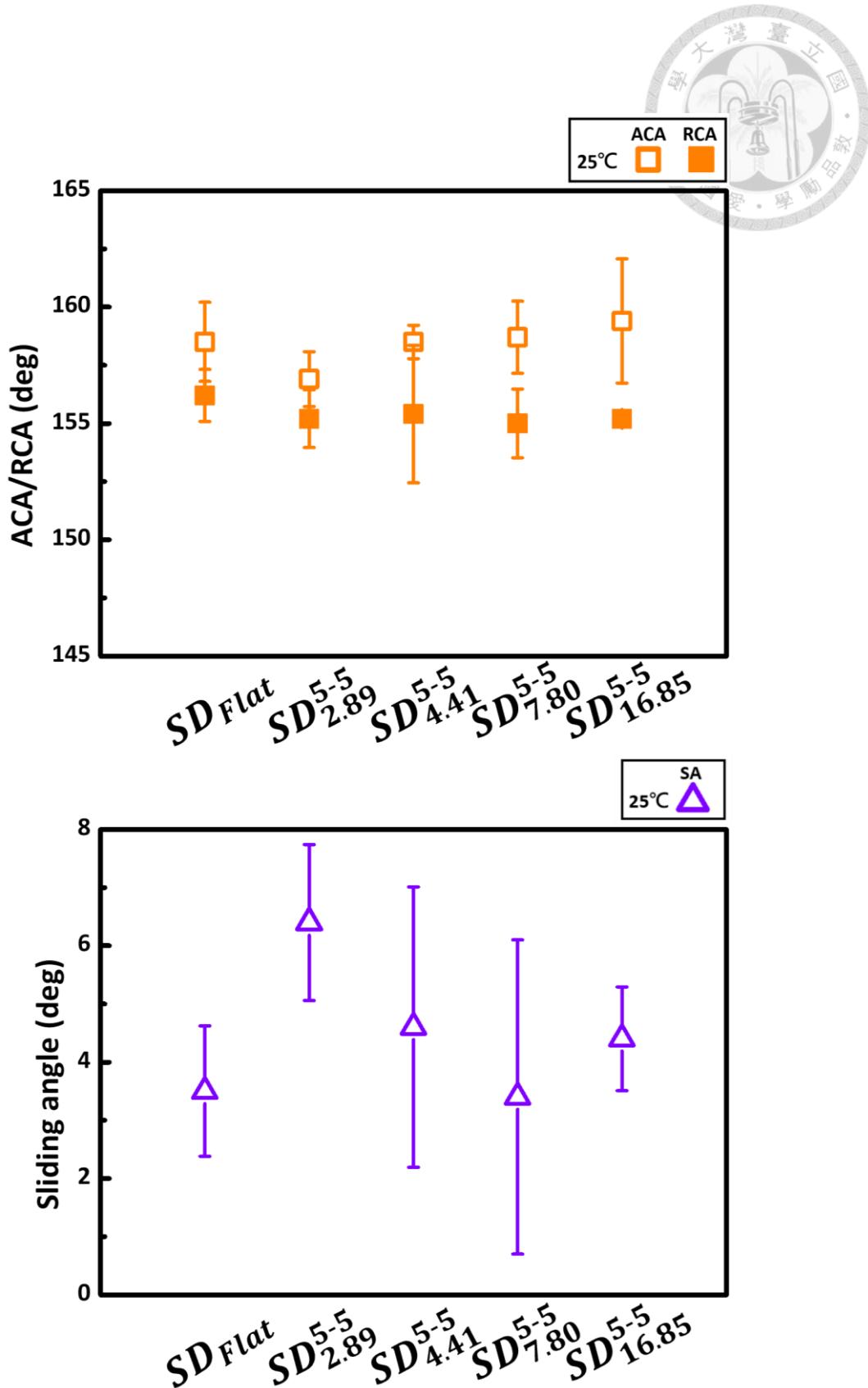
針對以 sol-gel 法製備之單層微柱粗糙度表面進行動態接觸角量測(圖 4-13 所示)，平面疏水基材的前進接觸角為 116.8 ± 3.22 度，後退接觸角為 87.1 ± 1.35 度。隨著柱高逐步提升，可觀察到前進角略為上升，而後退角則變化幅度不大，液滴置放於表面時會完全陷入柱體間隙，與表面形成穩定且緊密的接觸，即便將樣品傾斜至 90 度，液滴仍不滑落，顯示液滴處於典型的 Wenzel 濕潤狀態。此一狀態下，液滴與固體間的接觸面積大，界面黏附力強，造成液滴難以因重力脫離表面。當柱高提升至設計規格 $7.8 \mu\text{m}$ (實際量測高度為 $5.53 \mu\text{m}$)以上時，前進角顯著提升至 150 度以上，後退角亦提升至 130 度以上，並出現約 20 度的滑動角，顯示液滴已可在



表面上自由滑動。此時液滴僅接觸柱頂，懸浮於柱體與其下方空氣所形成的複合界面上，表面已進入 Cassie 濕潤狀態，實現低黏附、可滑動的疏水行為。

進一步將單層微柱表面鋪覆平均粒徑為 102.1 ± 11.6 nm 之奈米級二氧化矽粒子，使柱頂與柱間間隙形成次級奈米粗糙度，成功製備出具備階層式結構雙層微奈米粗糙表面。經由十八烷基三氯矽烷(OTS)進行矽烷化處理後，所有樣品表面的前進與後退接觸角均大幅提升至 155 度以上，滑動角則降低至約 5 度，由圖 4-14 所示，顯示表面已具備典型超疏水性，並兼具高接觸角與低黏附性的特徵。此結果驗證雙層結構搭配化學改質對於實現穩定超疏水表面之關鍵性效果。







4.2.2 Sol-gel 表面之定溫結冰分析

實驗中將冷卻平台設定於 $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以模擬低溫環境下液滴的結冰行為。為進一步掌握樣品實際表面溫度，另於平台上黏貼一片與實驗基材相同尺寸之光學玻璃，作為樣品溫度的模擬基板，並將 K 型熱電偶固定於玻璃片上以量測溫度，此模擬樣品表面溫度約為 $-19.5 \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此條件下，sol-gel 平坦表面之結冰時間為 967.9 ± 1359.7 秒 ($n=9$)，顯示標準差顯著高於平均值。觀察實驗過程可知，當液滴 $3\mu\text{L}$ 由微量吸管滴加至樣品表面時，可能產生兩種情況：其一為液滴迅速受冷並立即結冰；其二則因水滴為純水且在低濕度環境中不易成核，導致液滴進入過冷狀態並延遲結冰。整體結冰時間表現出高度隨機性與劇烈波動，為標準差大幅增加的主因。此外，針對單層微柱結構表面進行分析發現，結冰時間隨柱高增加而呈下降趨勢，推測原因可能為在低溫條件下，原本室溫下處於 Cassie 態的液滴因氣墊層失穩而發生濕潤狀態轉變，逐漸轉為 Wenzel 態。隨著柱高提升，液滴與固體表面的實際接觸面積增大，使得隨機成核機率亦隨之上升，導致結冰時間顯著縮短，在柱高設計為 $16.85\text{ }\mu\text{m}$ (實測為 $10.31\text{ }\mu\text{m}$) 之樣品上，平均結冰時間僅為 30.5 ± 4.0 秒。

Sol-gel 雙層微奈米結構表面實驗結果顯示在結冰延遲方面表現顯著優於相對應的單層結構表面。雙層表面藉由奈米級二氧化矽粒子所形成之次級粗糙度，進一步提升整體表面粗糙度，使液滴即使處於低溫環境下，仍可維持較高的接觸角與較小的實際接觸面積，進而延緩結冰的發生。與單層結構相同，雙層結構在滴加液滴後亦觀察到兩種典型現象，液滴迅速結冰與液滴進入過冷狀態後延遲成核。值得注意的是，在部分樣品中甚至出現長時間未結冰的現象（實驗上限為 5000 秒，故未結冰者以 5000 秒計入平均），顯示此類表面具備顯著的抗冰延遲潛力。以平坦 sol-gel 雙層表面為例，其平均結冰時間達 3020.8 ± 2424.0 秒 ($n=5$)，較對應的單層平面延長近三倍，明確證實雙層粗糙結構在低溫、低濕條件下對抑制冰晶成核具有實質效益。然而，進一步比較不同柱高的雙層結構樣品時發現，結冰時間並非隨柱高



提升而持續延長。相反地，當柱高超過特定臨界值後，結冰延遲效益反而急遽下降，推測此現象可能與氣墊層穩定性有關。於柱高較低時，表面結構有利於形成並維持穩定的 Cassie 狀態氣墊層，有效隔絕液滴與固體表面的直接接觸，如設計柱高 $4.41\text{ }\mu\text{m}$ (實測為 $2.67\mu\text{m}$)，其平均結冰時間高達 4521.5 ± 957.0 秒 ($n = 5$)，並在 5 次實驗中統計到 4 次未結冰情況。然而，隨柱高增加，結構穩定性下降，使氣陷層容易在低溫條件下遭液滴穿透，液滴轉為部分 Cassie 或 Wenzel 態，導致實際接觸面積上升，冰晶成核機率提高，進而使延遲效果減弱，如柱高設計為 $16.85\text{ }\mu\text{m}$ (實測為 $10.31\mu\text{m}$)，其平均結冰時間為 364.0 ± 363.5 秒 ($n=9$)，結冰時間結果由圖 4-15 所示。綜合上述結果，雙層微奈米結構可顯著提升 sol-gel 基材在低溫環境下之抗冰性能，但其效益高度依賴表面結構參數，特別是柱高與粗糙度層次的穩定性。

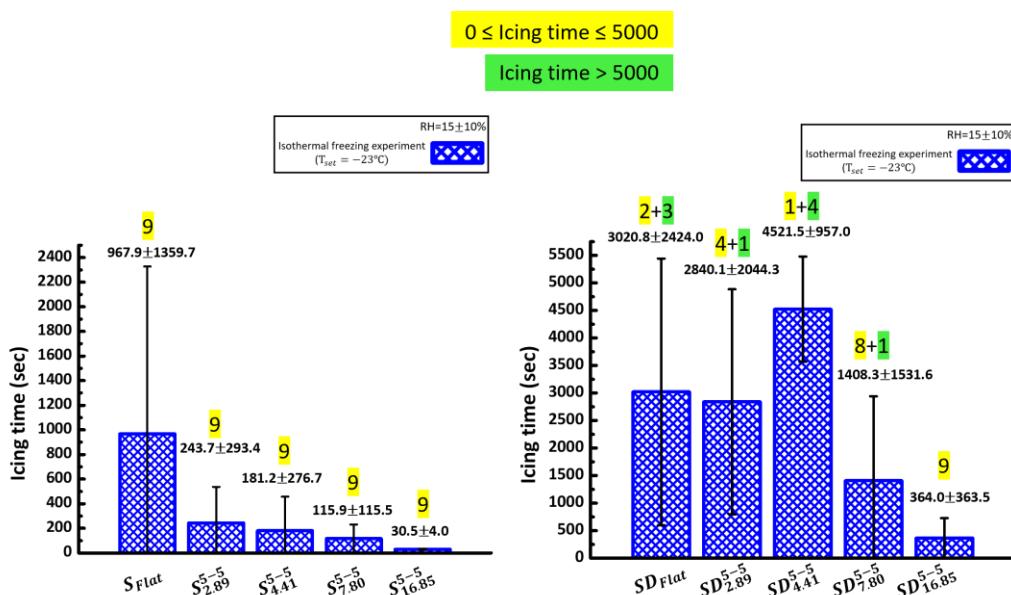


圖 4-15 Sol-gel 表面的定溫結冰時間



4.2.3 Sol-gel 表面之變溫結冰分析

在平坦表面及柱高 $2.89 \mu\text{m}$ (實測為 $1.09 \mu\text{m}$) 之微結構上，液滴於室溫條件下的靜態接觸角約為 100 度，在結冰過程中，液滴輪廓與接觸直徑幾乎無明顯變化，顯示其原本即處於與基材密合的 Wenzel 濕潤狀態，結構的結冰過程與接觸角、直徑變化分別由圖 4-16 與圖 4-18 所示。當柱高提升至 $7.80 \mu\text{m}$ (實測為 $5.53 \mu\text{m}$) 以上時，液滴在室溫下可穩定維持 Cassie 態，展現高接觸角與約 20 度的低滑動角，顯示良好的疏水性。隨著溫度逐步降低並進入過冷狀態，液滴逐漸發生濕潤性質轉變，其特徵包括接觸角顯著下降與接觸直徑明顯擴張，液滴底部液體滲入微結構間隙並最終被鑲嵌於柱間，呈現典型的 Wenzel 慢行為。此現象反映在冰晶生成與成長過程中，原本支撐液滴的氣體層易受壓縮或溶解，導致氣液界面不穩定，促使液體填充微結構間空隙，進而破壞原有的氣墊層。此外，在融冰過程中，這類高柱結構樣品並無法自發回復至 Cassie 態，濕潤態轉變呈現不可逆性。此現象已在多篇文獻中[58]有所報導，指出一旦液滴於結冰過程中產生濕潤轉換，除非表面具備極高超疏水性與特殊幾何設計，否則將難以恢復原有的非潤濕狀態，造成冰晶與基材間附著力顯著提升，並使表面抗冰與自清潔功能明顯下降。

實驗結果發現隨著微結構柱高增加，動態結冰時間呈現延長趨勢，由圖 4-17 所示。高柱狀結構樣品因液滴初始處於 Cassie 態，有效維持氣體層，抑制熱傳導並降低冰核形成速率，進而延緩整體結冰時間。當柱高進一步提升，液滴與固體的實際接觸面積在 Cassie 態下進一步減少，能障提高，有助於阻止冰晶成核與擴散。此結果與 NOA65 基材在相似結構設計下所觀察之無明顯結冰延遲現象形成對比，顯示材料表面化學性質與微結構之間存在複雜的交互效應，對結冰行為產生顯著影響。

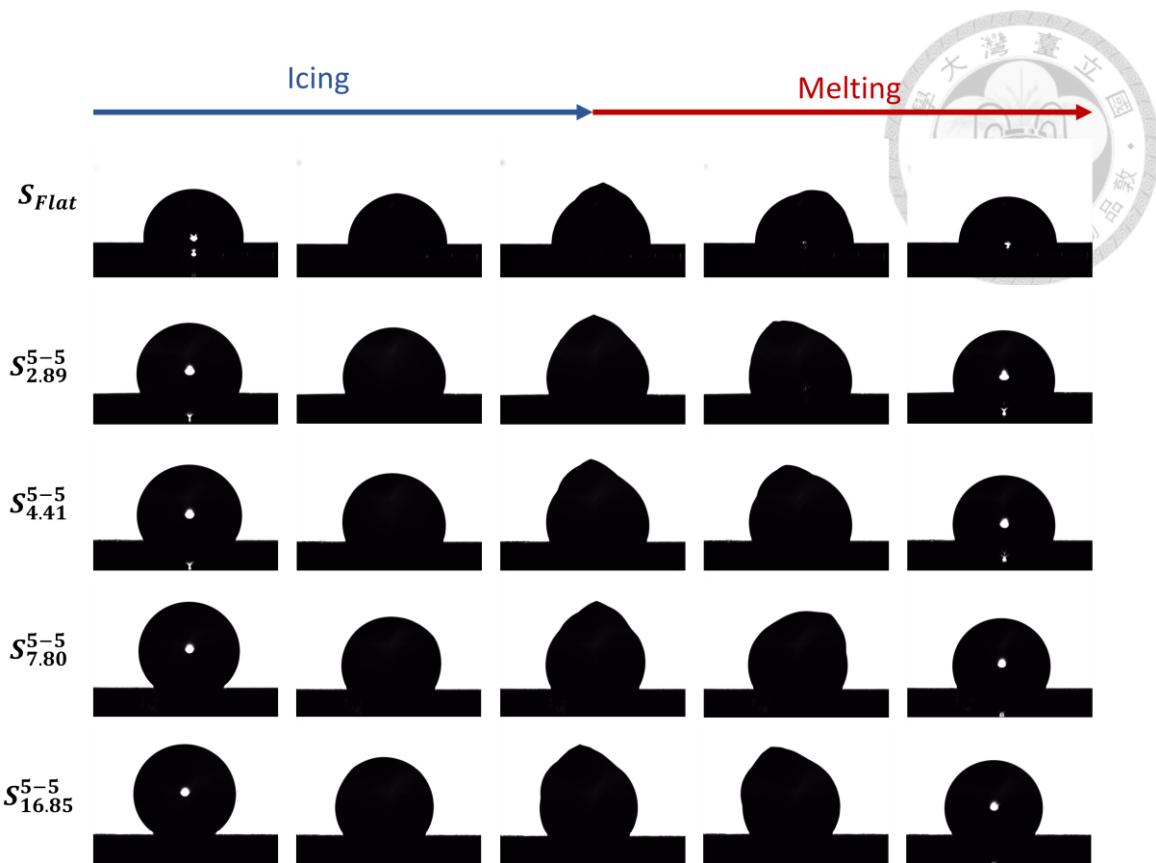


圖 4-16 Sol-gel 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰行為

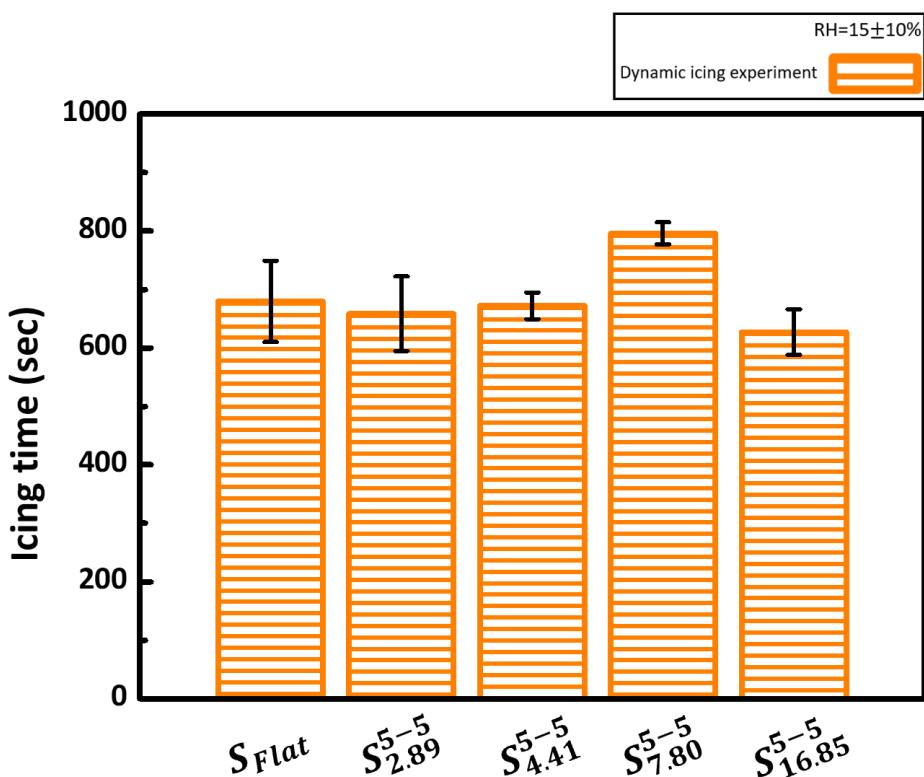


圖 4-17 Sol-gel 單層微米粗糙度疏水表面的變溫結冰時間

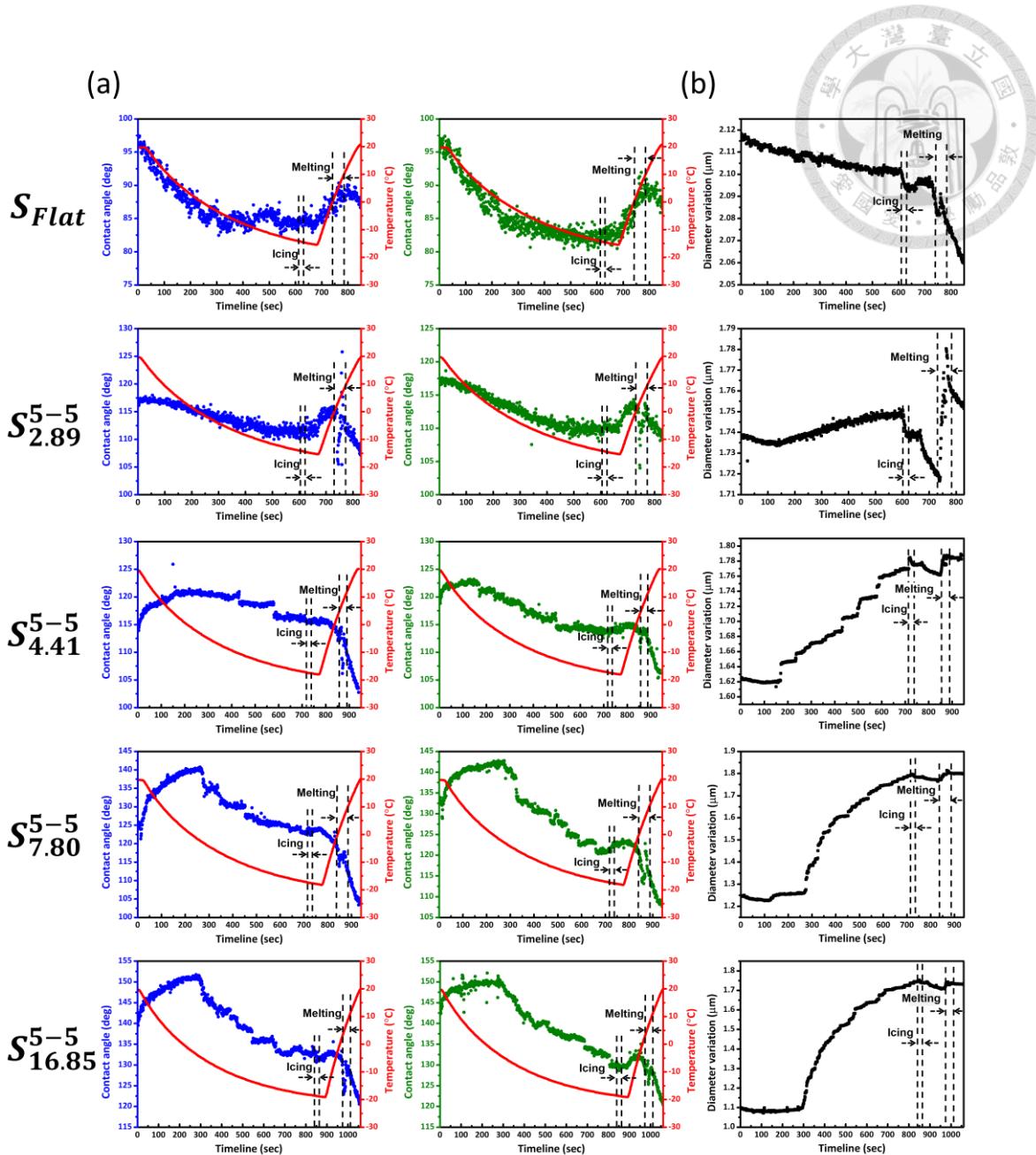


圖 4-18 Sol-gel 單層微米結構粗糙度疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴接觸直徑變化



在本研究中，觀察到 Sol-gel 製備之雙層粗糙度樣品（圖 4-19、圖 4-21 及圖 4-22 所示）在初始結冰階段皆呈現明顯的超疏水行為，液滴初始接觸角均高於 150° ，顯示液滴大多處於 Cassie 態，即水滴懸浮於由微奈米結構與空氣所構成的複合界面上。然而，隨著冷卻平台溫度逐漸下降，液滴的濕潤行為出現明顯的變化。在低濕環境中，液滴本體會持續發生蒸發，導致液滴體積逐漸縮小，蒸發產生的水氣在冷卻條件下極易重新凝結，尤其是凝結在溫度更低的樣品表面。由於表面具有微奈米雙層結構，液滴底部的微細孔隙與凹陷處形成冷凝的優選位置，使得蒸氣中的水分子傾向優先在柱體底部與間隙中凝結。這些冷凝水滴起初體積微小，但會隨時間累積，最終形成可觀的冷凝水量，逐步影響液滴與基材間的界面性質。當微結構中逐漸填滿冷凝水滴時，原本穩定的 Cassie 態開始失穩，液滴底部的空氣層被水取代，進入部分 Cassie 態(partial Cassie state)甚至是 Wenzel 態。這種濕潤狀態的轉變意味著液滴與基材接觸面積增加，界面熱傳導效率提升，從而為後續冰核的生成提供更有利條件。冰晶延伸途徑會在液滴與結構之間建立冰橋結構，類似一座從柱頂延伸進入液滴的固體橋樑。冰橋的形成一方面強化液滴與表面的機械連結，另一方面也會促進整體結冰速率，而這種局部結冰誘發整體凍結的過程，在一般單層微米結構與平坦表面中皆不易觀察到。當冰橋形成後，接觸角出現急遽下降，每塊樣品程度不一，個別樣品甚至從大約 150° 驟降至 20° ，同時接觸直徑明顯上升，顯示液滴在凍結過程中由於冰橋牽引與濕潤態改變，出現接觸面積放大的趨勢。

進一步觀察融冰階段，當冷卻平台逐漸升溫並接近 0°C 時，原本形成的冰橋結構會因為熱應力與界面張力變化而失穩，發生冰橋崩解的現象，下方的冰層也開始融化，而上方的冰尖由於缺乏支撐，受重力影響出現晃動的現象。此外，馬蘭戈尼效應 (Marangoni effect) 在融冰過程中亦扮演重要角色，冰晶融化時產生的溫度梯度會引發表面張力不均，進而驅動液體內部流動，使液滴產生內部對流，而冰滴內的氣泡以及溶解在冰層的空氣也會在融化時被釋放出來，朝大氣或是柱結構逸散。這些效應共同導致液滴重新收縮，接觸直徑下降，接觸角上升，根據實驗觀察，



冰晶完全融化後，液滴輪廓明顯抬升，接觸角從一度下降至 20 度可重新回升至 140 度左右，顯示液滴逐漸恢復部分疏水狀態，由原本結冰時的 Wenzel 態自發性去濕潤變回 Cassie 態，顯示濕潤狀態具有一定的可逆性，且與微結構幾何特性密切相關。實驗結果顯示此濕潤態的自發性回復行為，在不同柱高的微結構中表現出顯著差異。當柱高較低時，設計高度 $4.41\text{ }\mu\text{m}$ （實測高度為 $2.67\text{ }\mu\text{m}$ ）以下結構氣墊容量有限，結冰時溶解至低溫液滴的氣泡相對較少，在自發性去濕潤行為後，接觸角回升幅度有限。然而，隨著柱高增加至設計高度 $7.80\text{ }\mu\text{m}$ （實測高度為 $5.45\text{ }\mu\text{m}$ ）以上，結構表面更容易在融冰後回復至高接觸角與低接觸直徑的高疏水狀態。

在變溫條件下的結冰實驗中，雙層粗糙度表面所觀察到的平均結冰時間約 800 秒，相較於對應的單層結構延長近 100 秒，由圖 4-20 所示。此結果顯示，雙層結構中奈米二氧化矽粒子所形成的複雜微奈米階層結構，能有效困住更多氣體，形成穩定的氣墊層。該氣墊層不僅延緩了液滴由 Cassie 狀態向 Wenzel 狀態的轉變，使得液滴與表面接觸面積增加的速度降低，同時也由於氣體具低熱導率，在液滴與基材之間形成熱阻屏障，進一步降低熱傳導效率，最終導致冰核生成所需時間明顯延長，整體展現更優異的抗冰性能。

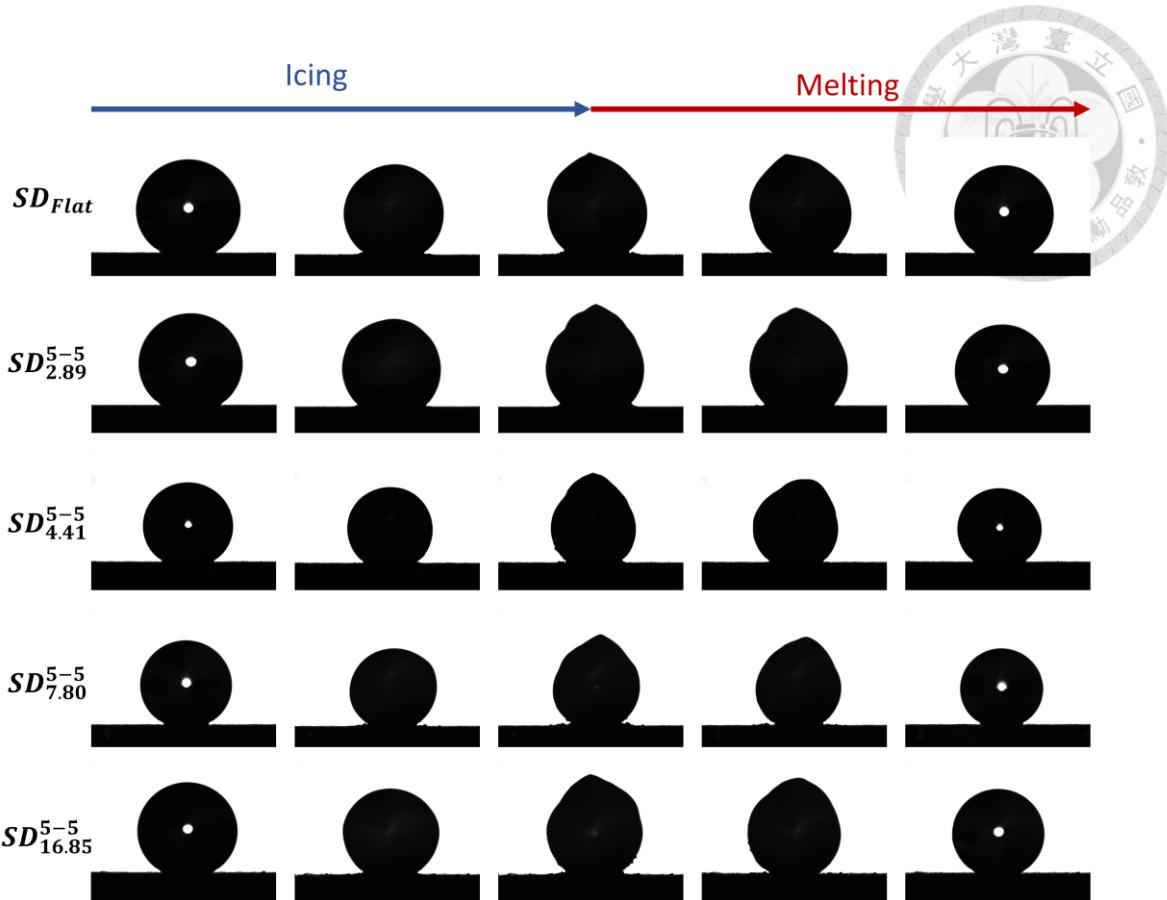


圖 4-19 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰行為

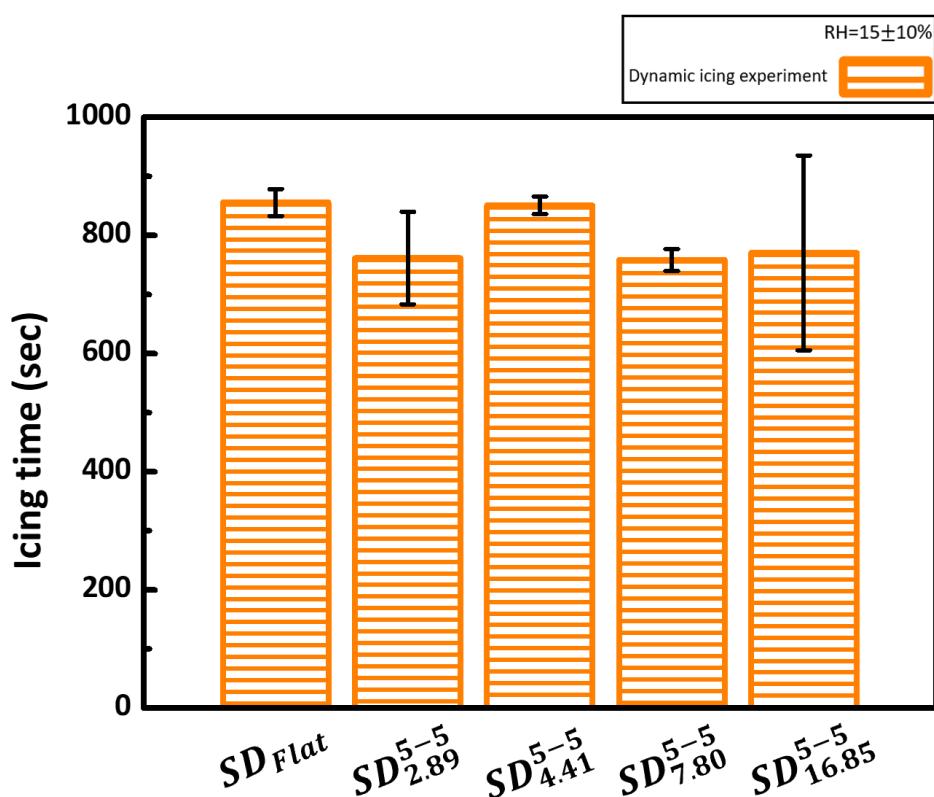


圖 4-20 Sol-gel 雙層微奈米粗糙度超疏水表面的變溫結冰時間

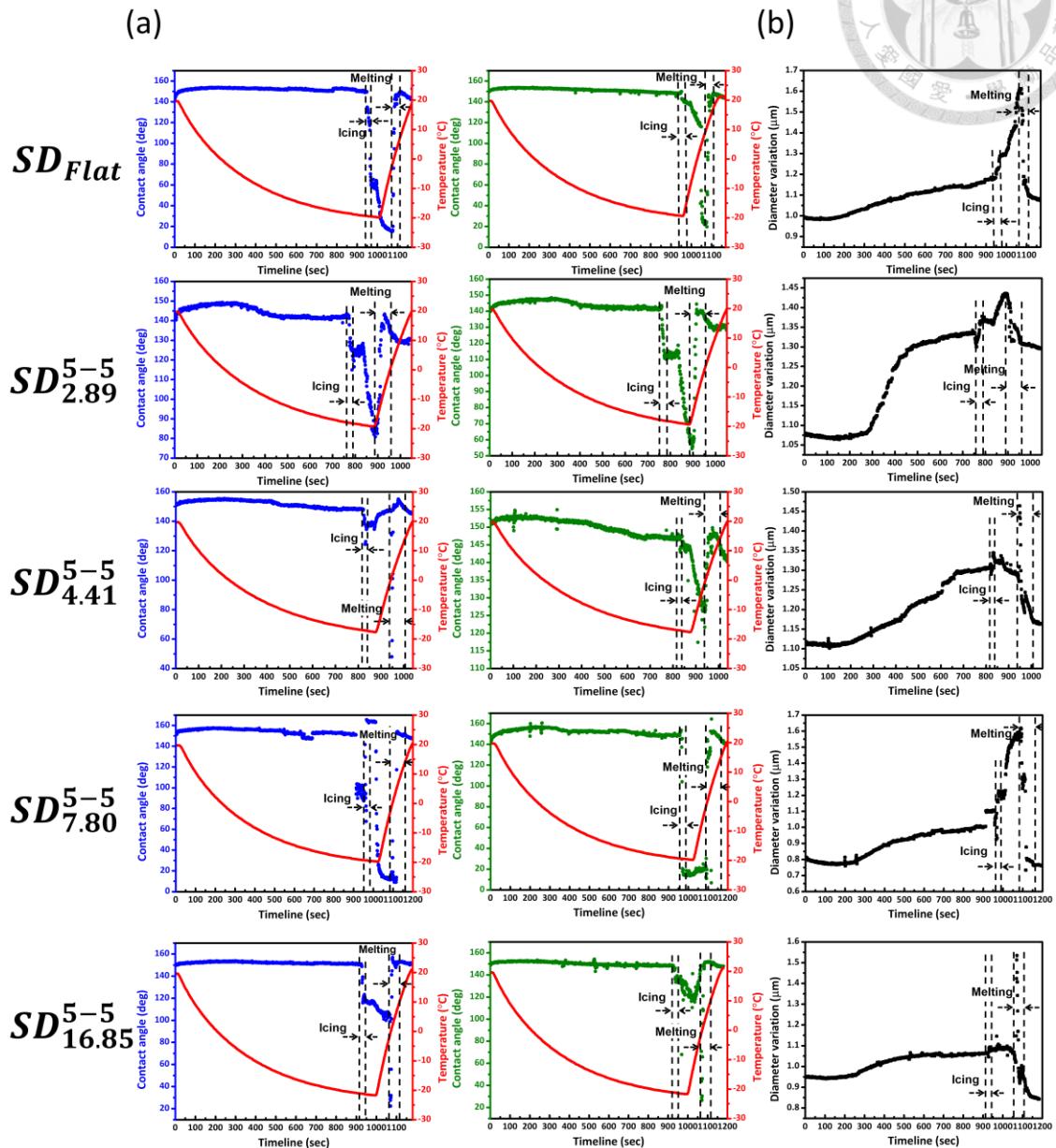


圖 4-21 Sol-gel 雙層微奈米結構粗糙度超疏水表面變溫結冰分析(a)液滴左右兩邊之接觸角變化 (b)液滴接觸直徑變化

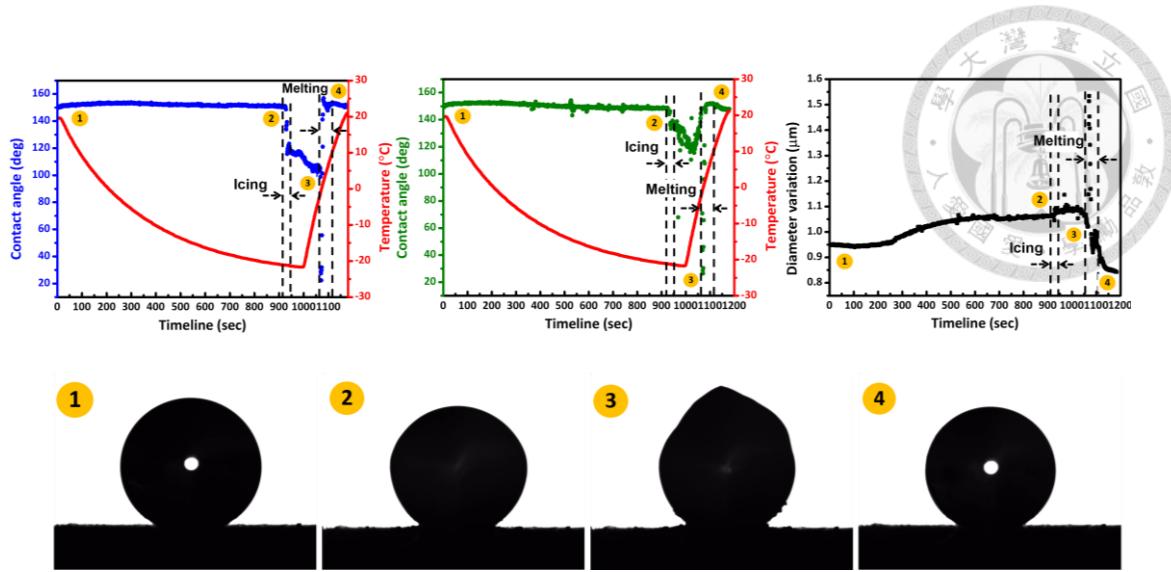


圖 4-22 變溫結冰詳細過程與接觸角、直徑之變化對應圖。此為 $SD_{16.85}^{5-5}$ 結構。



第五章 結論

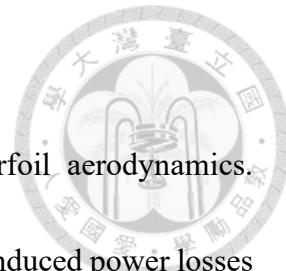
本研究系統性探討不同微結構設計與表面改質對液滴濕潤行為與抗冰性能之影響，並比較 NOA65 與 sol-gel 兩種基材在單層與雙層粗糙度結構下的表現。研究發現經市售型 Glaco 防潑水劑塗佈所製備 NOA65 雙層表面具優異超疏水性，室溫下前進與後退接觸角皆超過 150 度，滑動角低於 5 度，並在表面溫度降至 1 °C 時，接觸角略微下降，仍然展現良好之抗冷凝濕潤性。NOA65 雙層表面於變溫結冰實驗中可觀察到 Cassie 至 Wenzel 態之轉變與冰橋形成現象，使接觸角呈現斷崖式的驟降，且具有融冰後接觸角回升的自發性去濕潤行為。定溫實驗結果揭示，在高濕度條件下，NOA65 基材之單層與雙層粗糙度表面其結冰時長並無顯著差異，僅單層樣品中可觀察隨柱高增加而有延遲結冰之趨勢，顯示微結構高度對冰核生成具有一定抑制效果。在低濕度條件下，NOA65 雙層表面 G_h^{a-d} 雖結構複雜，但平均結冰時間僅為 400 多秒，而 NOA65 單層表面 T_h^{a-d} 在經過 2000 秒的低溫狀態沒有出現結冰的現象，凸顯高複雜結構與超疏水特性並非唯一關鍵，材料表面狀態與熱傳導係數對於抗冰表現具有關鍵影響。

Sol-gel 基材表面經由穩定的共價鍵結矽烷化改質，提供優異的化學穩定性與長效的疏水性能，為抗冰應用提供良好的表面基礎。在變溫結冰實驗中，sol-gel 雙層微奈米結構表面同樣觀察到冰橋形成與自發性去濕潤等典型現象，並隨柱高增加顯現出結冰延遲時間增長的趨勢，顯示結構幾何與表面氣墊層穩定性對抗冰行為具關鍵影響。然而，在定溫結冰實驗中，單層結構 S_h^{a-d} 呈現出與變溫情形不同的趨勢。隨柱高提升，氣墊層更易受到破壞，導致濕潤狀態由 Cassie 態轉變為 Wenzel 態，使液滴與固體接觸面積顯著增加，進而提升冰晶成核機率，導致結冰時間反而縮短， S_{Flat} 結冰時間為 967.9 ± 1359.7 秒， $S_{16.85}^{5-5}$ 結冰時間縮短為 30.5 ± 4.0 秒。相較之下，雙層結構因具備額外的奈米粒子層，可有效降低液滴實際接觸面積，整體抗冰性能顯著優於對應之單層結構， SD_{Flat} 結冰時間為 3020.8 ± 2424.0 秒，是 S_{Flat} 的



3 倍增益。隨著柱高增加，雙層結構在一定範圍內仍可延續結冰延遲趨勢，但當柱高超過臨界值後，氣墊層穩定性降低，液滴更容易穿透微結構與奈米層之間的氣層，直接接觸下方固體表面，造成結冰時間再次明顯下降， $SD_{4.41}^{5-5}$ 結冰時間高達 4521.5 ± 957.0 秒，而 $SD_{16.85}^{5-5}$ 結冰時間則減為 364.0 ± 363.5 秒。

本研究證實單純高疏水性與微/奈米結構不足以實現長效抗冰行為，當結合微/奈米結構設計與穩定、均一的表面改質，才能有效延緩冰晶生成以及實現自去濕潤現象為未來低能耗、長效型被動抗冰材料之設計提供了重要理論依據與技術路徑。

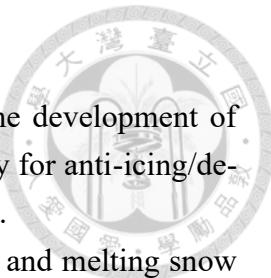


參考文獻

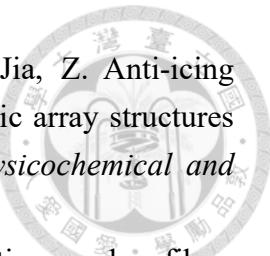
1. Bragg, M. B.; Broeren, A. P.; Blumenthal, L. A. Iced-airfoil aerodynamics. *Progress in Aerospace Sciences* **2005**, *41* (5), 323–362.
2. Gao, L.; Hu, H. Wind turbine icing characteristics and icing-induced power losses to utility-scale wind turbines. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, *118* (42), e2111461118.
3. Walker, C. L.; Khattak, A. J.; Umer Farooq, M.; Cecava, J.; Anderson, M. R. Investigation of winter weather crash injury severity using winter storm classification techniques. *Transportation Research Interdisciplinary Perspectives* **2024**, *24*, 101073.
4. Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* **1944**, *40* (0), 546–551, 10.1039/TF9444000546.
5. Lafuma, A.; Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nature Materials* **2003**, *2* (7), 457–460.
6. Lv, J.; Song, Y.; Jiang, L.; Wang, J. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3152–3169.
7. Wang, D.; Sun, Q.; Hokkanen, M. J.; Zhang, C.; Lin, F. Y.; Liu, Q.; Zhu, S. P.; Zhou, T.; Chang, Q.; He, B.; et al. Design of robust superhydrophobic surfaces. *Nature* **2020**, *582* (7810), 55–59.
8. Wang, L.; Tian, Z.; Jiang, G.; Luo, X.; Chen, C.; Hu, X.; Zhang, H.; Zhong, M. Spontaneous dewetting transitions of droplets during icing & melting cycle. *Nature Communications* **2022**, *13* (1), 378.
9. Young, T. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65–87.
10. Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* **1936**, *28* (8), 988–994.
11. Cassie, A. B. D. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society* **1948**, *3* (0), 11–16, 10.1039/DF9480300011.
12. Quéré, D. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research* **2008**, *38* (Volume 38, 2008), 71–99.
13. Huhtamäki, T.; Tian, X.; Korhonen, J. T.; Ras, R. H. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature protocols* **2018**, *13* (7), 1521–1538.
14. Liu, Y.-M.; Wu, Z.-Q.; Yin, D.-C. Measurement of contact angle under different gravity generated by a long-arm centrifuge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *588*, 124381.
15. Johnson, R. E. Contact angle, wettability, and adhesion. *Advances in chemistry*



- series* **1964**, *43*, 112.
- 16. Barnett, T. P.; Adam, J. C.; Lettenmaier, D. P. Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. *Nature* **2005**, *438* (7066), 303–309.
 - 17. Serreze, M. C.; Barry, R. G. Processes and impacts of Arctic amplification: A research synthesis. *Global and planetary change* **2011**, *77* (1-2), 85–96.
 - 18. Solangi, A. R. Icing effects on power lines and anti-icing and de-icing methods. *2018*.
 - 19. Qiu, L.; Nixon, W. A. Effects of adverse weather on traffic crashes: systematic review and meta-analysis. *Transportation Research Record* **2008**, *2055* (1), 139–146.
 - 20. Akhtar, S.; Xu, M.; Mohit, M.; Sasmito, A. P. A comprehensive review of modeling water solidification for droplet freezing applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, *188*, 113768.
 - 21. Hindmarsh, J.; Russell, A.; Chen, X. Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a suspended freezing water droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2003**, *46* (7), 1199–1213.
 - 22. Meng, Z.; Zhang, P. Dynamic propagation of ice-water phase front in a supercooled water droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2020**, *152*, 119468.
 - 23. Petrenko, V. F.; Whitworth, R. W. Physics of ice. **1999**.
 - 24. Gibbs, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American journal of science* **1878**, *3* (96), 441–458.
 - 25. Mullin, J. W. Crystallization. **2001**.
 - 26. Fletcher, N. H. Size effect in heterogeneous nucleation. *The Journal of chemical physics* **1958**, *29* (3), 572–576.
 - 27. Liu, C.; Cheng, Q.; Li, B.; Liu, X.; Rao, Z. Recent advances of sugar alcohols phase change materials for thermal energy storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2023**, *188*, 113805.
 - 28. Xu, Z.; Wang, G.; Li, S.; Li, D.; Zhou, W.; Yang, C.; Sun, H.; Liu, Y. Thermodynamic mechanisms governing icing: Key insights for designing passive anti-icing surfaces. *iScience* **2025**, *28* (2).
 - 29. Pourbagian, M.; Habashi, W. G. Aero-thermal optimization of in-flight electro-thermal ice protection systems in transient de-icing mode. *International Journal of Heat and Fluid Flow* **2015**, *54*, 167–182.
 - 30. Yang, S.; Li, Q.; Du, B.; Ying, Y.; Zeng, Y.; Jin, Y.; Qin, X.; Gao, S.; Wang, S.; Wang, Z. Photothermal superhydrophobic copper nanowire assemblies: fabrication and deicing/defrosting applications. *International Journal of Extreme*

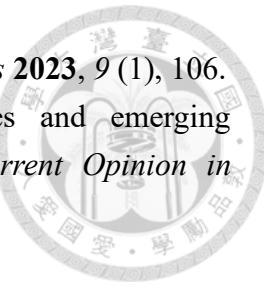


- Manufacturing* **2023**, *5* (4), 045501.
- 31. Zhao, Z.; Chen, H.; Liu, X.; Wang, Z.; Zhu, Y.; Zhou, Y. The development of electric heating coating with temperature controlling capability for anti-icing/de-icing. *Cold regions science and technology* **2021**, *184*, 103234.
 - 32. Su, X.; Lai, Y.; Liu, Y.; Ma, D.; Wang, P. Research of deicing and melting snow on airport asphalt pavement by carbon fiber heating wire. *Advances in Materials Science and Engineering* **2020**, *2020* (1), 5209350.
 - 33. Li, H.; Zhang, Q.; Xiao, H. Self-deicing road system with a CNFP high-efficiency thermal source and MWCNT/cement-based high-thermal conductive composites. *Cold Regions Science and Technology* **2013**, *86*, 22–35.
 - 34. Shah, A.; Niksan, O.; Jain, M. C.; Colegrave, K.; Wagih, M.; Zarifi, M. H. Microwaves see thin ice: A review of ice and snow sensing using microwave techniques. *IEEE Microwave Magazine* **2023**, *24* (10), 24–39.
 - 35. Hansman Jr, R. J. Microwave ice prevention system. 1982.
 - 36. Suslick, K. S. Sonochemistry. *science* **1990**, *247* (4949), 1439–1445.
 - 37. Jiang, X.; Wang, Y. Studies on the electro-impulse de-icing system of aircraft. *Aerospace* **2019**, *6* (6), 67.
 - 38. Wang, Y.; Jiang, X. Design research and experimental verification of the electro-impulse de-icing system for wind turbine blades in the xuefeng mountain natural icing station. *IEEE Access* **2020**, *8*, 28915–28924.
 - 39. Zhao, Y.; Peng, Y.; Zhao, Q.; Chen, Y.; Chu, X. Preparation of a green sustained-release microcapsule-type anti-icing agent for asphalt pavement and its application demonstration project. *ACS omega* **2023**, *8* (5), 4906–4920.
 - 40. Zhang, Q.; Chen, Y.; Liu, R.; Luo, J. Efficiently all-weather anti-icing and de-icing coatings enabled by polyaniline microcapsules encapsulated phase change materials. *Chemical Engineering Journal* **2024**, *499*, 156122.
 - 41. Rekuviene, R.; Saeidiharzand, S.; Mažeika, L.; Samaitis, V.; Jankauskas, A.; Sadaghiani, A. K.; Gharib, G.; Muganlı, Z.; Koşar, A. A review on passive and active anti-icing and de-icing technologies. *Applied Thermal Engineering* **2024**, *250*, 123474.
 - 42. He, Z.; Wang, J. Anti-icing strategies are on the way. *The Innovation* **2022**, *3* (5).
 - 43. He, H.; Guo, Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development. *Iscience* **2021**, *24* (11).
 - 44. Richard, D.; Clanet, C.; Quéré, D. Contact time of a bouncing drop. *Nature* **2002**, *417* (6891), 811–811.
 - 45. Guo, C.; Zhang, M.; Hu, J. Icing delay of sessile water droplets on superhydrophobic titanium alloy surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, *621*, 126587.



46. Hou, W.; Shen, Y.; Tao, J.; Xu, Y.; Jiang, J.; Chen, H.; Jia, Z. Anti-icing performance of the superhydrophobic surface with micro-cubic array structures fabricated by plasma etching. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *586*, 124180.
47. Zhang, Y.; Li, X.; Lu, L.; Guan, Y. Anti-icing polyurethane coating on glass fiber-reinforced plastics induced by femtosecond laser texturing. *Applied Surface Science* **2024**, *662*, 160077.
48. Wang, L.; Jiang, G.; Tian, Z.; Chen, C.; Hu, X.; Peng, R.; Zhang, H.; Fan, P.; Zhong, M. Superhydrophobic microstructures for better anti-icing performances: open-cell or closed-cell? *Materials Horizons* **2023**, *10* (1), 209–220.
49. Lu, Y. Temperature dependent anti-icing performance of the microstructure surface: wettability change and ice nucleation. *Coatings* **2023**, *13* (9), 1485.
50. Yang, Q.; Zhu, Z.; Tan, S.; Luo, Y.; Luo, Z. How micro-/nanostructure evolution influences dynamic wetting and natural deicing abilities of bionic lotus surfaces. *Langmuir* **2020**, *36* (15), 4005–4014.
51. Wong, T.-S.; Kang, S. H.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.; Aizenberg, J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature* **2011**, *477* (7365), 443–447.
52. Zehui, Z.; Zelinlan, W.; Guang, L.; Dengke, C.; Kaiteng, Z.; Yantong, Z.; Jichen, C.; Shize, S.; Xiaolin, L.; Huawei, C. Liquid-like slippery surface with passive-multi active strategy integration for anti-icing/de-icing. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *474*, 145541.
53. Sakuraba, K.; Kitano, S.; Kowalski, D.; Aoki, Y.; Habazaki, H. Slippery liquid-infused porous surfaces on aluminum for corrosion protection with improved self-healing ability. *ACS applied materials & interfaces* **2021**, *13* (37), 45089–45096.
54. del Campo, A.; Greiner, C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *Journal of micromechanics and microengineering* **2007**, *17* (6), R81.
55. Wang, C.; Chen, Y. S.; Chen, L. J. Evaporation-induced deposition morphology of suspension droplets on hydrophobic surfaces manipulated by controlling the relative humidity. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2023**, *202*, 123709.
56. Krishna, A.; Aravinda, L.; Murugan, A.; Kumar, N. S.; Sankar, M. R.; Reddy, K. N.; Balashanmugam, N. A study on wafer scalable, industrially applicable CNT based nanocomposites of Al-CNT, Cu-CNT, Ti-CNT, and Ni-CNT as thermal interface materials synthesised by thin film techniques. *Surface and Coatings Technology* **2022**, *429*, 127926.
57. Simoncelli, M.; Mauri, F.; Marzari, N. Thermal conductivity of glasses: first-

- principles theory and applications. *npj computational materials* **2023**, *9* (1), 106.
58. Nosonovsky, M.; Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14* (4), 270–280.

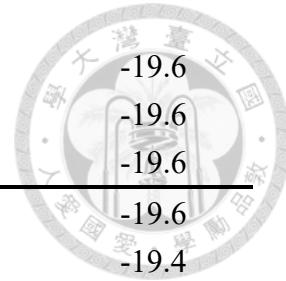


附錄



表 A-1 單層 sol-gel 表面定溫實驗下詳細實驗數值

Substrates	Experiment No.	Icing time (sec)	T_{set} (°C)	T_{glass} (°C)
S_{Flat}	1	24.9	-23.0	-19.5
	2	3771.6	-23.0	-19.6
	3	626.1	-23.0	-19.6
	4	21.2	-23.0	-19.5
	5	421.2	-23.0	-19.5
	6	3160.6	-23.0	-19.7
	7	27.4	-23.0	-19.7
	8	144.2	-23.0	-19.8
	9	514.3	-23.0	-19.8
$S_{2.89}^{5-5}$	1	374.9	-23.0	-19.4
	2	26.3	-23.0	-19.4
	3	952.1	-23.0	-19.4
	4	34.0	-23.0	-19.4
	5	391.8	-23.0	-19.4
	6	40.1	-23.0	-19.7
	7	34.8	-23.0	-19.7
	8	321.6	-23.0	-19.5
	9	17.5	-23.0	-19.5
$S_{4.41}^{5-5}$	1	14.7	-23.0	-19.4
	2	20.0	-23.0	-19.4
	3	30.2	-23.0	-19.4
	4	829.0	-23.0	-19.5
	5	81.9	-23.0	-19.4
	6	45.9	-23.0	-19.5
	7	532.9	-23.0	-19.6
	8	27.6	-23.0	-19.5
	9	48.2	-23.0	-19.5
$S_{7.80}^{5-5}$	1	44.6	-23.0	-19.4
	2	66.6	-23.0	-19.4
	3	62.7	-23.0	-19.4
	4	417.3	-23.0	-19.4
	5	79.1	-23.0	-19.4
	6	200.0	-23.0	-19.5

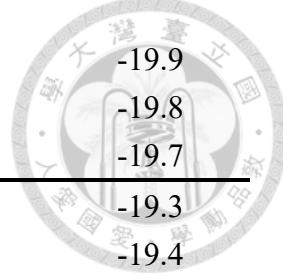


$S_{7.80}^{5-5}$	7	51.0	-23.0	-19.6
	8	50.7	-23.0	-19.6
	9	71.0	-23.0	-19.6
$S_{16.85}^{5-5}$	1	33.3	-23.0	-19.6
	2	27.8	-23.0	-19.4
	3	36.3	-23.0	-19.4
	4	25.9	-23.0	-19.4
	5	29.7	-23.0	-19.6
	6	28.9	-23.0	-19.8
	7	33.0	-23.0	-19.4
	8	24.4	-23.0	-19.4
	9	35.5	-23.0	-19.6

註： T_{glass} 為模擬表面溫度貼附在冷卻平台的光學玻璃溫度

表 A-2 雙層 sol-gel 表面定溫實驗下詳細實驗數值

Substrates	Experiment No.	Icing time (sec)	T_{set} (°C)	T_{glass} (°C)
SD_{Flat}	1	22.6	-23.0	-19.4
	2	>5000	-23.0	-19.5
	3	>5000	-23.0	-19.5
	4	81.6	-23.0	-19.6
	5	>5000	-23.0	-19.5
$SD_{2.89}^{5-5}$	1	3866.2	-23.0	-19.5
	2	45.8	-23.0	-19.5
	3	>5000	-23.0	-19.4
	4	734.6	-23.0	-19.4
	5	4553.9	-23.0	-19.5
$SD_{4.41}^{5-5}$	1	>5000	-23.0	-19.4
	2	>5000	-23.0	-19.7
	3	>5000	-23.0	-19.4
	4	2607.4	-23.0	-19.4
	5	>5000	-23.0	-19.4
$SD_{7.80}^{5-5}$	1	173.7	-23.0	-19.4
	2	2906.0	-23.0	-19.4
	3	>5000	-23.0	-19.4
	4	1041.4	-23.0	-19.4
	5	59.5	-23.0	-19.4
	6	541.6	-23.0	-19.5



<i>SD</i> _{7.80} ⁵⁻⁵	7	1200.0	-23.0	-19.9
	8	124.2	-23.0	-19.8
	9	1628.1	-23.0	-19.7
<hr/>				
<i>SD</i> _{16.85} ⁵⁻⁵	1	539.4	-23.0	-19.3
	2	102.6	-23.0	-19.4
	3	62.0	-23.0	-19.4
	4	140.8	-23.0	-19.3
	5	455.5	-23.0	-19.4
	6	1199.7	-23.0	-19.6
	7	63.5	-23.0	-19.6
	8	76.9	-23.0	-19.6
	9	582.0	-23.0	-19.6

註： T_{glass} 為模擬表面溫度貼附在冷卻平台的光學玻璃溫度