

國立交通大學  
材料科學與工程學系  
碩士論文

陽極氧化鋁結構之介電溼潤應用

**Electrowetting of Hydrophobic Anodic Aluminum Oxide**



研究生：陳琪

指導教授：吳樸偉 博士

中華民國 一 百 年 八 月

陽極氧化鋁結構之介電溼潤應用

# Electrowetting of Hydrophobic Anodic Aluminum Oxide

研究生：陳琪

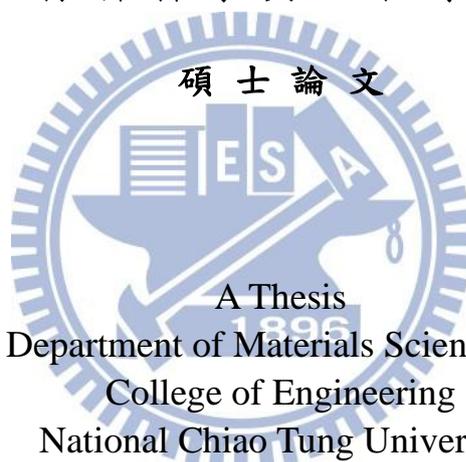
Student : Chi Chen

指導教授：吳樸偉 博士

Advisor : Dr. Pu-Wei Wu

國立交通大學

材料科學與工程學系



碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Materials Science and Engineering

August 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一 百 年 八 月

# 陽極氧化鋁結構之介電溼潤應用

研究生：陳 琪

指導教授：吳樸偉 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

## 摘要

本研究製備出不同孔洞直徑及深度的陽極氧化鋁 (Anodic Aluminum Oxide ; AAO)，並利用其奈米結構加上低表面能分子的修飾，展現出明顯的介電溼潤 (Electrowetting on Dielectric ; EWOD) 效應。AAO 具備有序排列且垂直的孔洞、機械性強、性質穩定、製作成本便宜等特性，藉由鋁的陽極氧化製程控制時間、電壓等因素，可獲得不同粗糙度之結構，孔洞直徑為 14~342nm，深度為 0.5 $\mu$ m 及 2 $\mu$ m 的 AAO。以單分子層吸附的方式，將 FAS-17 吸附於 AAO 奈米結構表面，可增大起始接觸角及免除鋁表面官能基的殘留，達到疏水甚至超疏水結構。將水珠滴於疏水 AAO 結構上，外加交流電壓，隨著電壓增加觀察水珠形貌的改變，可發現 AAO 結構因電位能改變而由疏水性轉為親水性。由於目前非常少文獻探討 EWOD 在孔洞內空氣被限制住的結構，因此本實驗藉由製備不同深度的 AAO 探討孔內空氣壓力與介電溼潤的關係，也利用改變升降電壓的速率探討 EWOD 的回復性。

# Electrowetting of Hydrophobic Anodic Aluminum Oxide

Student: Chi Chen

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

## Abstract

A two-step anodization process is employed to fabricate a self-organized nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) on aluminum film. The resulting AAO structure displays adjustable thickness and pore size contingent on the processing parameters.

For Electrowetting on Dielectric(EWOD) testing, the as-prepared AAOs with different morphologies are first surface-modified by fluoroalkylsilane (FAS-17) to render desirable hydrophobicity. Subsequently, an AC electrical field is imposed across a droplet and the AAO sample in which the solid/liquid interface experiences a dramatic change in charge density, resulting in the switching of wettability from hydrophobic state to hydrophilic one. We investigate the EWOD effects on a variety of AAO samples with various thickness and pore diameters. To understand the wettability transition, a capillary-pressure balance model is proposed to estimate the depth of water penetrating into the AAO pore channels.

## 致謝

在這兩年碩士生活中，首先我要感謝我的指導教授吳樸偉博士。在研究上不斷的給予我指導和協助，訓練做研究的態度與方法，讓我可以在這兩年成長，順利完成學業！再來是感謝實驗室的各位學長姐們，俊翰學長總是不厭其煩的教導與協助，特別回來學校和我討論給予我鼓勵，勝結學長實驗上的傳承，境好學姐讓我看到了學習時應有態度，致芳、育淇、玉塵、雲閔學長熱心的幫助；以及同學們，筱琳、亮余、晨宏、冠傑在我需要幫忙時伸出援手，尤其是婉瑩幫我分擔解憂及真心陪伴，總能無所顧忌的和你分享喜怒哀樂，謝謝你們讓我碩士生活豐富開心！還有學弟們，意德、哲璋、孟翰、尊偉、議文、柏翰你們帶來歡樂與熱心幫助。

接著要感謝范士岡教授實驗室儀器上的借用，范士岡教授給予我幫助及解決實驗上的問題，正臣及莉玲細心的教導我使用儀器，還有其他同學的熱情對待，讓我充滿了感激。

感謝士杰給予我最大的包容，帶給我無盡的歡笑。最後謝謝我父母及家人一路上給我的支持，不斷的給我加油打氣，擁有你們是我此生最幸運的事。

# 目錄

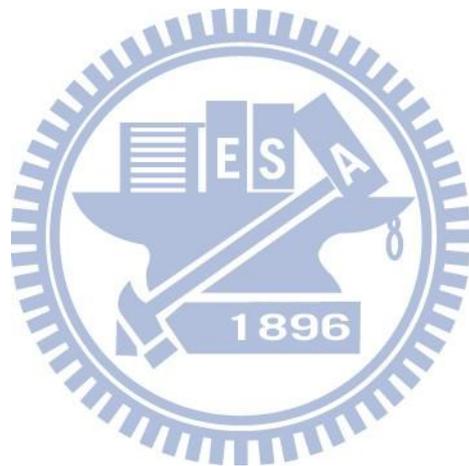
摘要.....	i
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	viii
第 1 章 前言.....	1
第 2 章 文獻回顧.....	4
2-1 超疏水現象.....	4
2-1-1 接觸角與 Young' s Equation.....	6
2-1-2 滾動角 .....	7
2-1-3 粗糙表面的接觸角.....	8
2-1-4 複合結構 .....	9
2-2 超疏水表面的製作.....	11
2-2-1 融化-固化法 .....	11

2-2-2 溶膠凝膠法 .....	12
2-2-3 微影法 .....	13
2-2-4 陽極氧化鋁之濕潤性 .....	14
2-3 陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide) .....	15
2-3-1 陽極氧化鋁之發展 .....	15
2-3-2 陽極氧化鋁之製作參數 .....	16
2-3-3 陽極氧化鋁之成長機制 .....	19
2-3-4 鋁的陽極電化學反應 .....	21
2-4 改變親疏水性 .....	23
2-4-1 光激發 .....	23
2-4-2 熱驅動 .....	25
2-4-3 電溼潤 .....	26
2-4-4 介電溼潤 .....	27
2-5 EWOD 的回覆性 .....	30

2-6 EWOD 的應用 .....	34
第 3 章 疏水與超疏水多孔性氧化鋁結構的製備 .....	38
3-1 實驗藥品與儀器 .....	38
3-1-1 實驗藥品 .....	38
3-1-2 實驗儀器 .....	39
3-2 實驗流程與步驟 .....	41
3-3 陽極氧化鋁的成長與 EWOD 測試 .....	42
第 4 章 實驗結果與討論 .....	44
4-1 製備不同孔徑尺寸及深度之 AAO .....	44
4-2 AAO 表面親水特性 .....	49
4-3 Wenzel/Cassie 模型 .....	52
第 5 章 AAO 結構之介電溼潤現象 .....	59
5-1 AAO 結構的介電溼潤效應 .....	59
5-2 介電層厚度之影響 .....	65



5-3 電壓升降速率之影響 .....	70
5-4 回覆性探討 .....	73
第 6 章 總結 .....	77
第 7 章 參考文獻 .....	80



# 圖目錄

圖 1.1 利用電位能改變表面張力.....	2
圖 2.1 蓮葉表面之微觀結構.....	4
圖 2.2 表面張力與重力效應和尺度的關係圖.....	5
圖 2.3 接觸角與表面張力示意圖.....	6
圖 2.4 滾動角量測示意圖.....	7
圖 2.5 Wenzel 和 Cassie 示意圖.....	8
圖 2.6 複合結構表面.....	9
圖 2.7 雙層混和結構示意圖.....	10
圖 2.8 融化-固化法製作超疏水表面.....	11
圖 2.9 溶膠凝膠法製作超疏水表面.....	12
圖 2.10 微影法製作超疏水表面.....	13
圖 2.11 利用不同粗糙度之 AAO 影響其親疏水性.....	14
圖 2.12 不同電解液對 AAO 孔洞形成之影響.....	17
圖 2.13 孔洞間距與陽極處理電壓關係圖.....	18
圖 2.14 AAO 成長示意圖.....	20
圖 2.15 AAO 結構剖面與上視圖.....	20
圖 2.16 Aluminum 的 Pourbaix diagram.....	21
圖 2.17 不同操作環境下對 Aluminum 的陽極氧化行為之示意圖.....	23

圖 2.18 利用光激發改變親疏水性.....	23
圖2.19 光介電溼潤結構示意圖.....	24
圖2.20 利用熱驅動改變親疏水性.....	25
圖 2.21 電溼潤原理示意圖.....	26
圖 2.22 介電溼潤原理示意圖.....	27
圖 2.23 奈米碳管 EWOD 後之結構表面.....	30
圖 2.24 CNT 因毛細力造成結構倒塌.....	30
圖 2.25 矽奈米線表面結構與 EWOD 之 OM 圖.....	31
圖 2.26 液滴為不同濕潤狀態之回覆現象.....	32
圖 2.27 凹口結構表面之 SEM 圖.....	33
圖 2.28 凹口結構於 EWOD 之液滴變化.....	33
圖2.29 利用EWOD分離不同電性微粒示意圖.....	34
圖2.30 血糖偵測光學系統.....	34
圖2.31 血糖反應成色過程.....	35
圖2.32 利用EWOD驅動液滴示意圖.....	36
圖2.33 利用EWOD製作奈升液滴之CCD示意圖.....	36
圖 2.34 菲利浦公司利用 EWOD 理論製作出電子紙.....	37
圖 3.1 電溼潤量測儀示意圖.....	40
圖 3.2 實驗流程圖.....	41

圖 3.3 EWOD 量測示意圖.....	43
圖 4.1 使用硫酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖.....	44
圖 4.2 使用草酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖.....	45
圖 4.3 使用磷酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖.....	45
圖 4.4 陽極氧化時間對不同電解液之 AAO 成長厚度之關係圖.....	46
圖 4.5 (a)硫酸(b)草酸(c)磷酸製作之 AAO 剖面圖.....	47
圖 4.6 不同粗糙度 AAO 之 AFM 分析圖.....	48
圖 4.7 氧化鋁表面吸附行為示意圖.....	49
圖 4.8 殘留官能基對接觸角影響示意圖.....	50
圖 4.9 FAS-17 在氧化鋁表面單分子層組裝的機制圖.....	50
圖 4.10 疏水處理後 AAO 之 EDX 分析圖.....	51
圖 4.11 平板 FAS-17 之 OM 分析圖.....	52
圖 4.12 不同孔洞大小 AAO 之 OM 圖.....	53
圖 4.13 測量滾動角之 OM 圖.....	54
圖 4.14 AAO 結構示意圖.....	55
圖 5.1 不同粗糙度 AAO 於 EWOD 時之 $V^2$ 與 $\cos\theta$ 關係圖.....	60
圖 5.2 不同粗糙度 AAO 於 EWOD 時之 $V$ 與 $\theta$ 關係圖.....	60
圖 5.3 AAO 為封壁結構之剖面圖.....	61
圖 5.4 封壁結構於 EWOD 之液滴變化示意圖.....	61

圖 5.5 不同厚度 AAO 於 EWOD 時的  $V^2$  與  $\cos\theta$  關係圖.....66

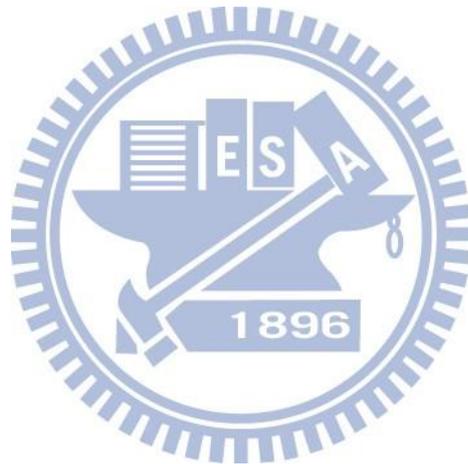
圖 5.6 不同厚度之 AAO 於 140V 之接觸角變化.....68

圖 5.7 使用硫酸製作  $2\mu\text{m}$  AAO 於 EWOD 角度變化之 OM 圖.....79

圖 5.8  $0.5\mu\text{m}$  與  $2\mu\text{m}$  AAO 於 EWOD 時液滴底部面積之比較.....71

圖 5.9 EWOD 後試片無破壞之 SEM 圖.....74

圖 5.10 EWOD 重複性分析.....76



# 第一章 前言

超疏水現象在自然界中最為人知的即為蓮花效應，蓮葉表面的超疏水特性使得不易沾染汙物，或者沾附的汙物經雨水沖洗後極易被雨水帶走，使葉面清新潔淨。於是科學家思考是否可以利用「仿生學」的概念，開發出類似蓮葉，表面具有“超疏水”與“自清潔”特性的合成材料。

1997 年，德國波昂大學的植物學家Wilhelm Barthlott 發現了自然界中蓮花的疏水性與自我潔淨的關係，蓮葉表面是由微米細微突起的表皮細胞構成，表皮細胞上又覆蓋著具有不可溼潤性的蠟質結晶，並針對此種結構特性提出註冊商標Lotus effect[1]。至此以後，如何製備超疏水材料紛紛引起人們的探討。製造超疏水表面主要有兩個方式：

(1)化學方法：Wilhelm Barthlott 教授針對 120 種疏水植物做一系列的分析[2]，發現這類植物在表面皆附著蠟質結構。若在化學結構中含有矽或氟原子，因其表面自由能低[3, 4]而較疏水。相對的若材料含有 C=O、COOH、OH 等會形成氫鍵則變為親水。因此要製備疏水材料可在材料表面塗佈上低表面能的物質，來降低表面自由能，材料表面能越低，遵循能量最低態導致材料表面因此較不傾向和液滴接觸，造成疏水表面。

(2)物理方法：提高表面微米及或奈米級的粗糙度[5-8]，由於固體表面的粗糙度使得液滴所接觸的表面不只有固體，而是由固體和空氣阻成的混合介

面。因為將空氣保留在突起物間的底部，液滴與粗糙孔隙間的空氣無黏著溼潤的現象，減少和液滴接觸的面積因此減少了液滴和固體表面的吸附力量。為了製作大量類似蓮葉的結構，半導體微影技術是被廣泛運用於製作微米的柱狀陣列，然而該技術所需的設備精密且製作繁複，不符合經濟效益。而使用電化學法制備奈米級孔洞的多孔性氧化鋁(AAO)具有製成簡單、可大面積製作及重複性等優勢。

1975年，Lippmann[9]開啟了利用電能操控微液滴的概念，發現汞電極和電解質水溶液間的表面張力會隨著施予汞電極的電位大小而改變，提出可藉由電場改變表面張力，如圖1.1[10]。

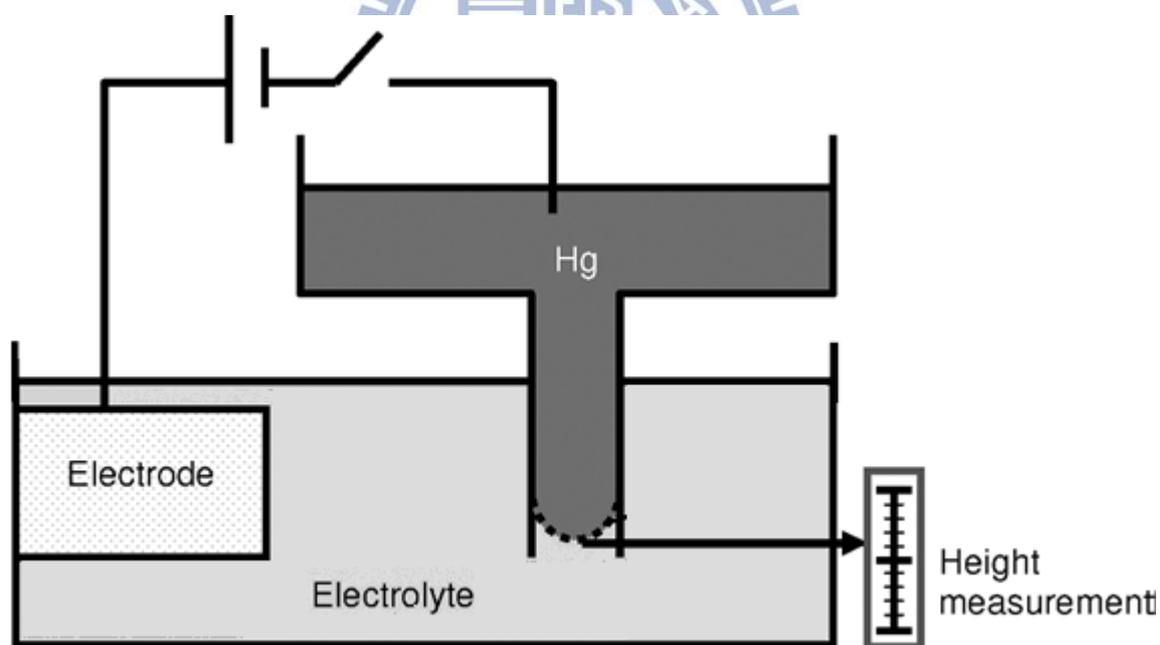


圖1.1 利用電位能改變表面張力之實驗示意圖 [10]。

至1990年，Matsumoto等人[11]首次將此原理應用於微系統中。為了避免電流直接通過液體造成液體電解，會在電極與液體間加上一層介電材料，

更適用於生物檢體的應用，稱為介電溼潤(Electrowetting on Dielectric. EWOD)。美國杜克大學Fair等人研究團隊及加州大學洛杉磯分校Kim等人之研究團隊提出了數位微流體系統的概念[12]，用排列電極方式，介由施加電壓改變了晶片表面能使得液滴移動。介電溼潤也可用於藉由電極之排列設計與電路之控制，進行數種液滴操控之設計，包括液滴產生、分離、合併與傳輸。

本研究利用 AAO 的多孔形貌及在表面上塗佈氟化物來製作出超疏水仿蓮葉的材料，由於目前介電溼潤文獻關於孔內空氣不相通（封壁結構）的結構相當有限，液滴於封壁結構會隨著 EWOD 壓縮結構內氣體，氣體被局限在液滴與結構之間，相較於開放結構中液滴將完全濕潤於結構表面，封壁結構中液滴與結構中仍然擁有空氣存在，使得在電壓下降過程中液滴擁有良好之回復現象。因此本實驗針對封壁結構探討其介電溼潤的行為。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 超疏水現象

科學家觀察到蓮葉具有疏水的特性，落在葉面上的雨水會因表面張力的作用形成水珠，亦即水滴在此種表面不會散開，而會形成水珠，只要葉面稍微傾斜，水珠就會滾離葉面。因此，經過一場傾盆大雨，蓮葉的表面總是能保持乾燥；此外，滾動的水珠會順便把一些灰塵污泥的顆粒一起帶走，達到潔淨的效果，這就是蓮花總是能一塵不染的原因。蓮花效應是由於蓮葉具有特殊的微觀結構，表面由約5~15微米的細小突起表皮細胞所構成，表皮細胞上又覆蓋著一層約數奈米的疏水蠟質結晶，如圖2.1。當水與表面接觸時，因表面張力而形成水珠，而微結構可減少水和葉面的接觸面積使得更疏水。

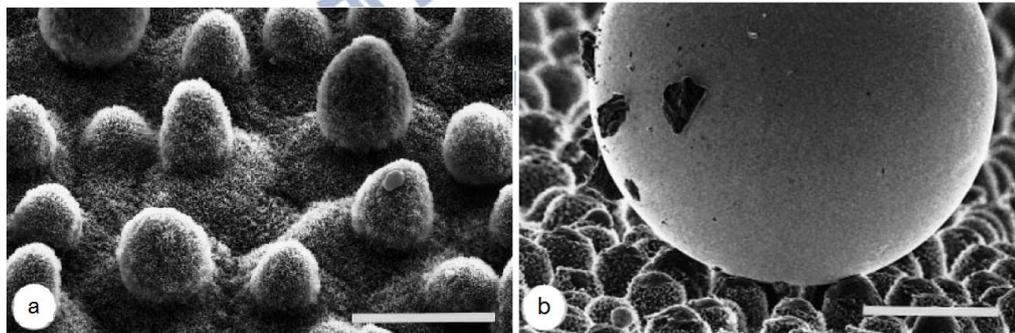


圖2.1 (a)蓮葉表面的微觀結構，bar=20 $\mu\text{m}$ 。

(b)水銀與蓮葉表面的接觸情形，bar=1 $\mu\text{m}$ [1]。

影響液滴成形的因素，包含了液滴體積、表面張力、重力、粗糙表面等等，首先先探討表面張力。表面張力的存在是為了達到熱力學中的能量

最低態，液體內部每個分子會受到周遭分子的吸引。但是在液體表層分子，外側接受不到其他分子的吸引力，因此表層分子能量較內層分子高。液體為了降低總能量，儘量縮減表面積，爭取球面形狀，呈現出「表面張力」。

會影響液滴的另一個重要因素為重力，重力為地心引力對任何物體的作用力，凡地球上的物體均受此引力影響，此現象通稱為重力效應。對於液滴來說，重力會影響到液滴成形後的最大高度、寬度及與固體接觸面積等。雖然重力會造成液滴高度下降，但表面張力卻會使液滴凝聚而使高度增高，隨著液滴尺寸縮小，兩者產生不同的影響。表面張力在巨觀的世界中是相當微弱可忽略的力，然而當系統尺寸縮小到微米範圍時，系統的重力效應因體積所以隨尺寸三次方關係急遽縮減，而表面張力隨尺寸一次方關係漸減，如圖2.2所示。

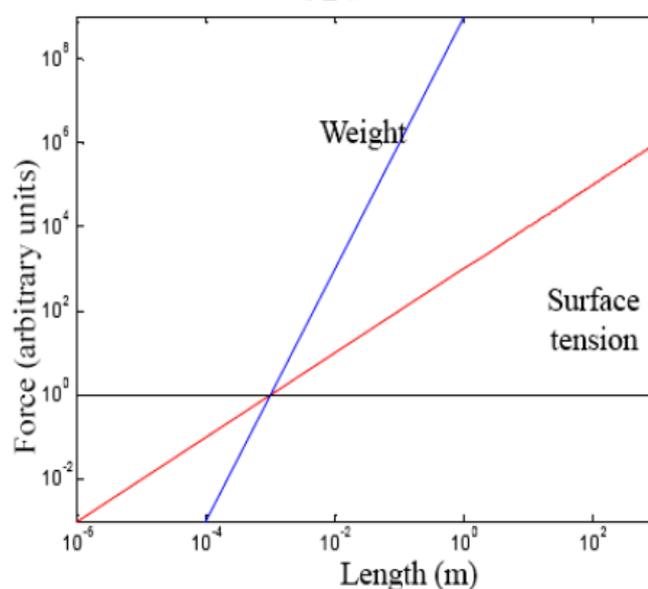


圖 2.2 表面張力與重力效應和尺度的關係圖[13]。

在圖2.2中McMahon等人[13]描述一懸掛於平板底部而未掉落之液滴，其表面張力與重力與液滴最大半徑( $R$ )間的關係，橫軸為液滴半徑，縱軸為液滴平衡時所受之力。當液滴半徑小於臨界值時(約1mm)，表面張力效應大於重力。由此可見表面張力對微流體系統的重要性[14]。

### 2-1-1 接觸角與 Young's Equation

接觸角分為靜態接觸角(Static Angle)與動態接觸角，動態接觸角又可分成前進角(Advancing Angle)與後退角(Receding Angle)。接觸角測量是表面溼潤現象一個方便又有用的指標，從量測接觸角可以獲得表面能、表面粗糙度以及表面均勻性等的表面性質。當液滴滴於固體表面時，表面張力會存在於固氣、液氣、還有液固上，在三相間的分界點，彼此的表面張力在水平方向達到平衡，液、固間的接觸角(Contact Angle; CA) $\theta$ 因而產生。其力平衡關係可由 Young's Equation[15]得到：

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl} \quad \text{公式 2.1}$$

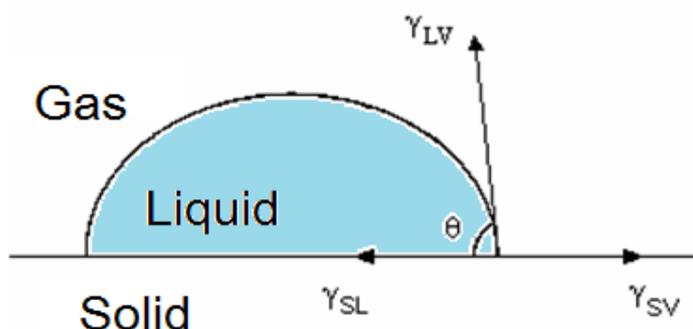


圖 2.3 接觸角與表面張力示意圖。

如圖 2.3 所示， $\gamma$  為介面間的表面張力，下標 S 為固相，L 為液相，V 為氣相，Young 提出的固液氣三相系統是考慮一液滴在一個理想平坦且表面性質均一(homogeneous)的固體表面。

靜態接觸角為將液滴直接滴於代測物體表面時的接觸角，前進角為將液滴置於待測物表面後，以微量滴管定量將液滴持續加大，液滴欲開始往外移動時的接觸角。而後退角則是以微量滴管定量將液滴變小，液滴欲開始往內縮時的接觸角，兩者的差值即為遲滯角(Hysteresis Angle)，對典型的超疏水表面而言，其本身僅具有極低的吸附力，也就是所謂的低接觸角遲滯。

#### 2-1-2 滾動角

滾動角也是可做為表面溼潤的另一指標，當將液滴置於待測表面後，緩緩的將試片傾斜，當傾斜的角度越大時，由於受到地球引力的作用，會使得液滴沿斜面方向下滑的分力增加，當傾斜角大到臨界值時，液滴會從固體表面滑落，此傾斜角即定義為滾動角( $\alpha$ )，如圖 2.4 所示。一般超疏水的定義為：接觸角大於  $150^\circ$ ，滾動角小於  $10^\circ$ [16-18]。

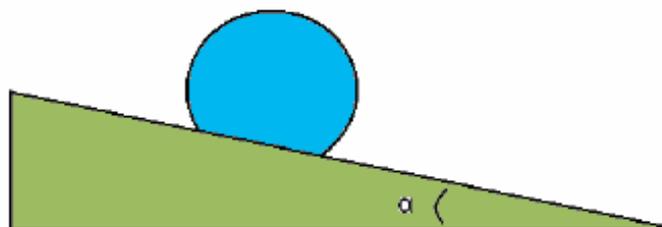


圖 2.4 滾動角量測示意圖。

### 2-1-3 粗糙表面的接觸角

當液滴滴於粗糙表面時，Young's Equation 會被修正。Wenzel 在 1936 年和 Cassie 及 Baxter 在 1944 年提出另外兩種理論來解釋粗糙結構上的接觸角。

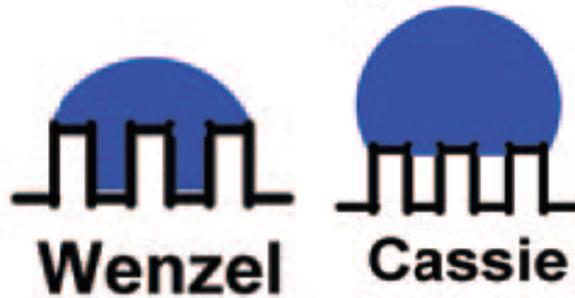


圖 2.5 Wenzel 和 Cassie 示意圖[19]。

Wenzel[20, 21]假設當液滴置於粗糙面時，會進入結構裡面完全和固體表面接觸，液滴的接觸面積比平坦表面來的大，所以修正 Young's Equation 得到其接觸角  $\theta_w$ ：

$$\cos \theta_w = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta_0 \quad \text{公式 2.2}$$

$$r = \frac{\text{粗糙表面的實際面積}}{\text{投影面積}}$$

$\theta_w$  為液滴置於粗糙面時的接觸角， $r$  值恆大於 1， $\theta_0$  是平板平板時的接觸角。

Wenzel 的方程式顯示了微結構化表面將會放大表面張力。如果有粗糙度的影響下，親水的材料會變的更親水；反之疏水的材料會變的更疏水。

Cassie[22]認為液滴並液體不會進入結構中，在液珠下將有空氣存在，所以在和液體接觸的面上其實是由固體和氣體共同組成，即固/液和液/氣介

面的複合式介面，其接觸角  $\theta_c$  表示為：

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{公式 2.3}$$

$\theta_c$  為液滴至於粗糙面時的接觸角， $f_1$   $f_2$  分別為兩種介質佔表面的面積比例 ( $f_1+f_2=1$ )，大多數超疏水表面是由粗糙的固體表面和空氣所組成，液氣的接觸角為  $180^\circ$ ，故可簡化上式為：

$$\cos \theta_c = f_s(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad \text{公式 2.4}$$

$\theta_0$  為平坦表面時的接觸角， $f_s$  為固體接觸液體的面積比例。

#### 2-1-4 複合結構

當表面不只擁有一個粗糙度時即為複合結構，植物學家 Barthlott[1]發現蓮葉表面是由微米級的表皮細胞與奈米級的凸起蠟晶體所構成的，奈米與微米結構組成的複合表面造成其擁有超疏水特性，Herminghaus[23]由蓮葉混合結構表面，如圖 2.6 所示。

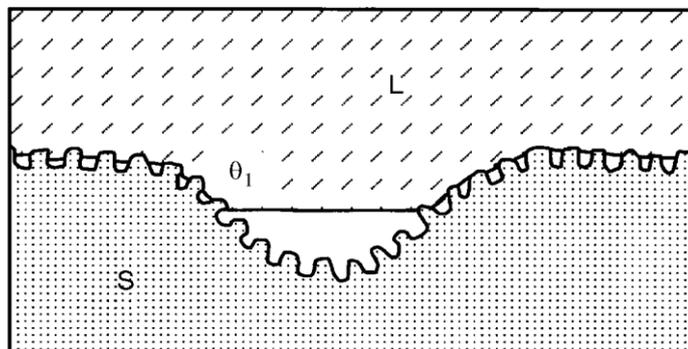


圖 2.6 複合結構表面[23]。

利用 Cassie 方程式理論進一步推導出多層結構表面之接觸角計算式：

$$\cos \theta_{n+1} = (1 - f_n) \cos \theta_n - f_n \quad \text{公式 2.5}$$

$f_n$  為液滴為 Cassie state 中第  $n$  層的  $f_s$  值,  $\theta_n$  為液滴第  $n$  層結構的接觸角度,  $n$  為結構層級數目, 若接觸表面為疏水性表面, 則  $\theta_{n+1}$  將大於  $\theta_n$ , 因此當結構層次越多則表示接觸角越大, 此接觸角度計算式其實和 Cassie 方程式相同, 重複利用 Cassie 方程式由第一層計算第二層之接觸角、第二層計算第三層之接觸角以此類推。以雙層混和結構(Double roughness)為例, 先使用 Cassie 方程式計算出第一層結構之接觸角, 再利用此接觸角計算第二層即可得到最終之接觸角。清華大學陳理定教授實驗室[24]利用化學蝕刻矽晶圓與塗佈氟化物疏水處理製作出雙層混和結構, 可使平板矽晶圓使用氟化物疏水處理之接觸角  $112.4^\circ$  提升到  $165.2^\circ$ 。由於利用複合式結構相較於單結構可以製作出更疏水之表面, 文獻[24-28]中皆使用雙層混和結構製備出超疏水表面。

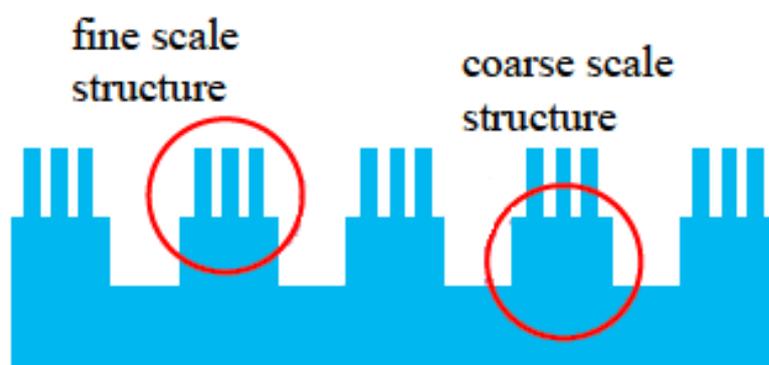


圖 2.7 雙層混和結構示意圖[24]。

## 2-2 超疏水表面的製作

超疏水材料從部分疏水研究報導亦指出，若將此處理技術應用在船艦與飛行器之外殼上，則可降低因阻力所造成的燃料消耗及廢氣污染。蓮花效應概念主要應用在防污防塵上，可利用在塗料、建材、衣料等等，使其具有自潔與拒水防塵的目的。因此相當多研究開發出類似蓮葉，在以下的各範中將針對表面具有“超疏水”與“自清潔” [16, 29-34]特性的合成材料進行簡介。

### 2-2-1 融化-固化法

Onda et al. (1996) [35]利用一種蠟的材料alkylketene dimmer (AKD)從熔融態到固化的過程可在基材表面自發形成不規則塊狀的AKD，以 $30\mu\text{m}$ 大小的球狀突起為基本組成單元，每個突起由多個約 $1\mu\text{m}$ 片狀結構不規則排列所組成，該表面與水的接觸角可高達 $174^\circ$ ，此實驗證明了可不改變表面化學性質，單純增加表面粗糙度就可使疏水表面轉變為超疏水表面。其他文獻[36, 37]皆為利用AKD之疏水性質進行之接觸角研究。

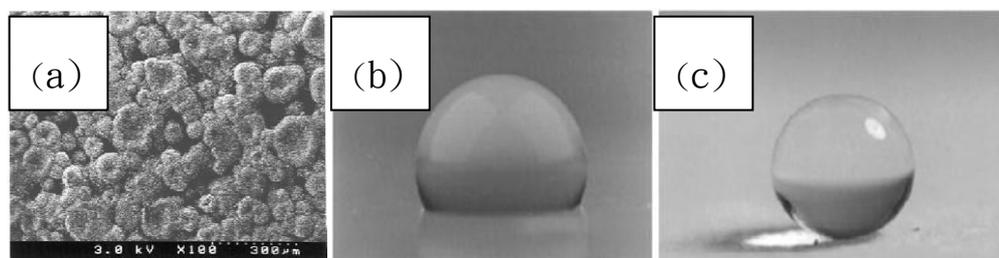


圖2.8 a為利用AKD製成的超疏水表面。

b為水滴於平板AKD( $109^\circ$ )， c為水滴於塊狀AKD( $174^\circ$ ) [24]。

## 2-2-2 溶膠凝膠法

Shang et al. (2004) [38]使用溶膠凝膠法經由不同配方控制水解及縮合反應，製造出各種形狀數百奈米的二氧化矽粒子，將之塗佈在玻璃表面，由此法製成的表面帶有許多氫氧基通常為親水，所以再經由末端為 $-CF_3$ 的SAM 做改質，發現由直徑約為 100nm 的圓形粒子組成的表面接觸角可達到  $150^\circ$ 。文獻中[38-40]同樣使用溶膠凝膠法製備超疏水結構，但此方法因為製程控制複雜度較高、時間較長、粒子間鍵結面積太少、容易受到外力損壞，硬度、模厚等機械性質較差。

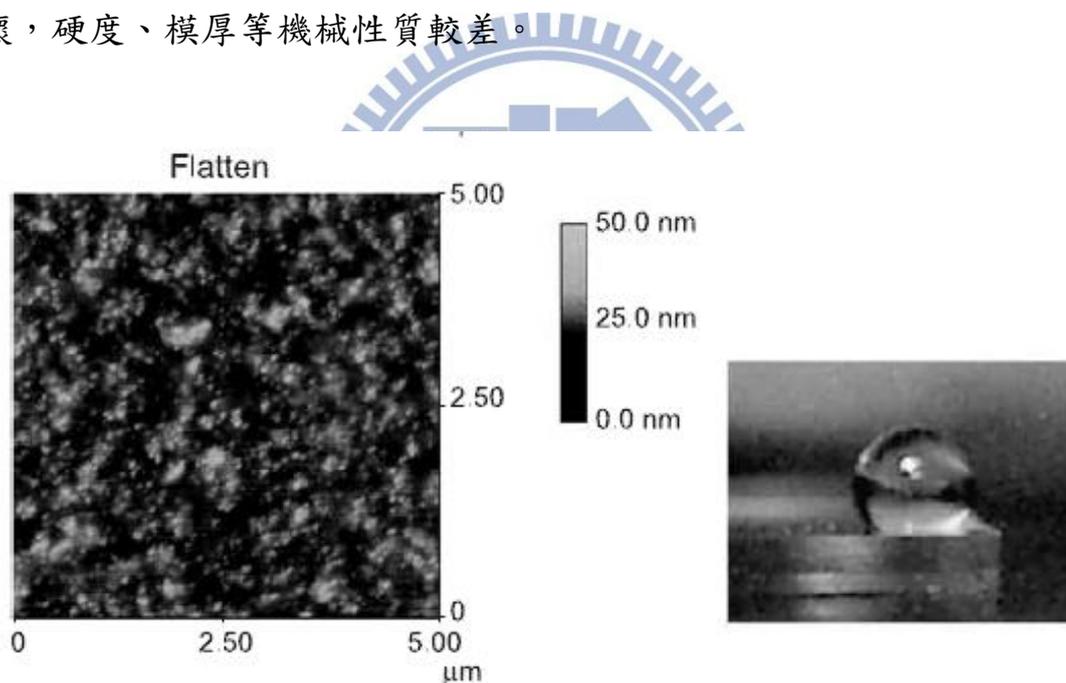


圖 2.9 Sol-Gel 形成超疏水表面結構[38]。

### 2-2-3 微影法(Lithography)

微影法[41] [42]是先將基材上一層光阻，利用有圖案的光罩來進行曝光顯影後，基材表面的微結構圖案即可形成，可利用不同圖案來製作出多樣性的表面微結構，如圓形、正方形及十字型，微結構深度都可以有效的來控制，目前討論接觸角與粗糙度之間關聯性的文獻多採用此方式來製備出各式各樣的粗糙表面。雖然微影製程可以提供最佳化的奈米圖案，但畢竟製作成本高，過程瑣碎複雜費時，需使用多種的化學藥劑配合等缺點。

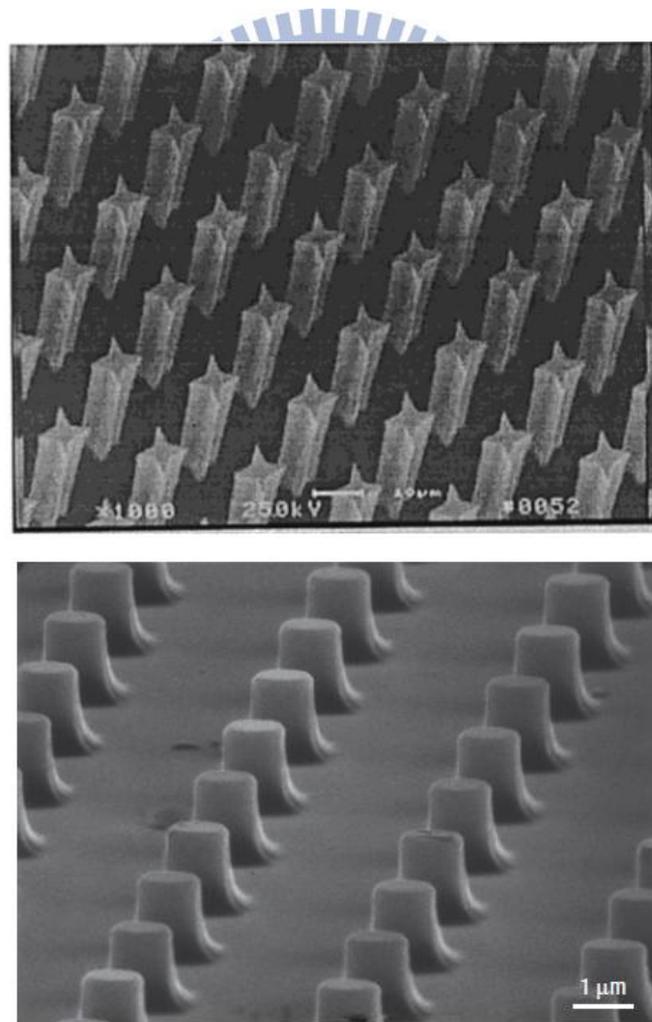


圖 2.10 微影法製成結構圖[41]。

## 2-2-4 陽極氧化鋁之濕潤性

Ran 等人[19]利用二次陽極氧化法製成多孔性陽極氧化鋁，Anodic aluminum oxide(AAO)，AAO 之製程原理與方法將在下一節描述。製作出 AAO 孔洞大小分別為 85~420nm 之試片，利用不同 Wenzel 和 Cassie 理論探討其液滴濕潤現象，若為 Wenzel state 則符合  $\cos \theta_W = r \cos \theta_0$  公式，因平板氧化鋁接觸角為  $85 \pm 3^\circ$ ，孔洞小則粗糙因子  $r$  大，因此小孔洞結構之接觸角較小，孔洞直徑為 85nm 時為 Wenzel state 且起始接觸角為  $70^\circ$ 。若為 Cassie state 則符合  $\cos \theta_C = f_s(\cos \theta_0 + 1) - 1$  公式，大孔洞結構因粗糙因子  $f_s$  大，表示液滴底部空氣比例大使得接觸角大，孔洞半徑 420nm 則為 Cassie state 且擁有  $132^\circ$  之起始接觸角。

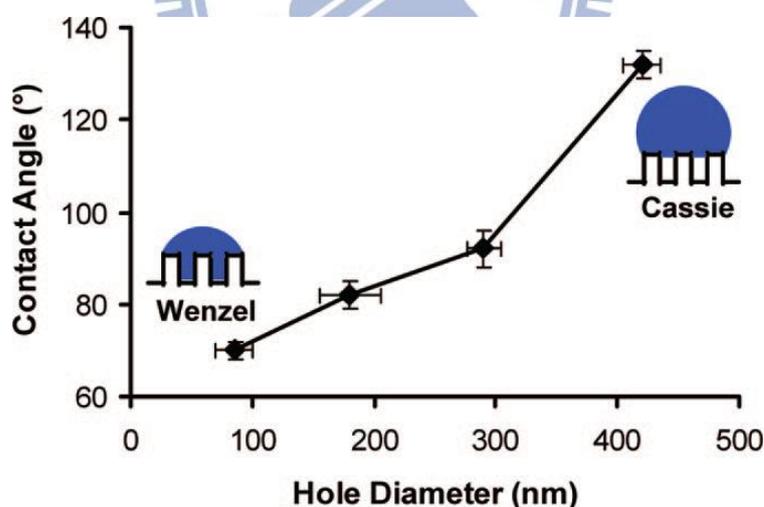


圖 2.11 利用不同粗糙度之 AAO 影響其親疏水性 [19]。

Redon 等人[43]發現 AAO 之親疏水影響的因素除了結構粗糙度外還有表面殘留官能基，由於為了讓 AAO 孔洞擴孔需使用磷酸溶液進行腐蝕作用，未擴孔之 AAO 孔徑為 15nm，接觸角為  $68.1^\circ$ ，當浸泡了磷酸溶液進行擴孔，

AAO 孔徑為 26nm，由於表面殘留極性官能基使得接觸角並未因粗糙度而提高，相反的其接觸角減小至  $65.8^\circ$ ，因此表面官能基殘留的改善為研究結構粗糙度相當重要的部分。

## 2-3 陽極氧化鋁

### 2-3-1 陽極氧化鋁之發展

於高純度鋁表面上利用陽極處理方式，使其表面生成一多孔性氧化鋁層，由於 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成之初具有陣列排列的蜂窩狀組織，且其生成之孔洞可小至10nm 以下，高密度的陣列孔洞( $10^9\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ )成為其特性之一，因此利用 AAO 具有六邊型高規則孔洞陣列的結構，孔道比值均勻，常被用來當作模板。或是轉印製作成高密度排列的奈米尺寸材料，目前市售的光碟片容量約為 $2\times 10^7/\text{cm}^2$  bits，若改以奈米技術製作光碟片，則記憶容量將可提高至 $10^{10}/\text{cm}^2$  bits 以上[44]。雖然許多材料在經過腐蝕液侵蝕後，表面也會產生奈米孔洞，如純鋁置於10wt%(HF)中，表面即會產生奈米孔洞，但此奈米孔洞之孔徑大小不均一，且無陣列式的排列，所以其研究價值較低，相對的 AAO 具備了以下的特點：

1. 容易控制孔洞幾何結構，孔洞大小均一
2. 可大面積製做，製做容易，成本低
3. 氧化鋁材質具高耐熱性、高機械強度
4. 容易與矽基板或藍寶石基板等材料整合

陽極處理是一種電化學製程，將鋁置入適當濃度的酸性電解液中作為陽極進行氧化反應，另外以白金或石墨為陰極，使金屬鋁氧化形成氧化鋁，陰極則產生出氫氣。陽極反應朝向於金屬鋁表面的裂縫或缺陷處產生，逐漸形成一層六角型結構的規律孔洞。

鋁在空氣中可以自發性的反應形成一層厚度約  $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$  的天然非晶態氧化鋁膜來免於被侵蝕，但長期曝露之結果，氧化層仍會剝落，喪失保護作用。因此陽極處理的目的即利用其易氧化之特性，藉電化學方法控制氧化層之生成，同時增加表面的機械性質。

### 2-3-2 陽極氧化鋁之製作參數

鋁經過陽極處理後產生具有高密度規則陣列和奈米尺寸孔洞的氧化鋁，陽極氧化鋁的孔洞特徵，例如孔徑、孔洞間距、甚至是生成為氧化鋁的品質均與電化學參數有關[45-50]，分別探討如下：

1. 電解液：採用不同的電解液依主要的化學成分不同、濃度大小均影響孔洞形成的大小與間距。不同的酸性電解液因為具有不同的導電度，影響初始孔洞形成的密度。

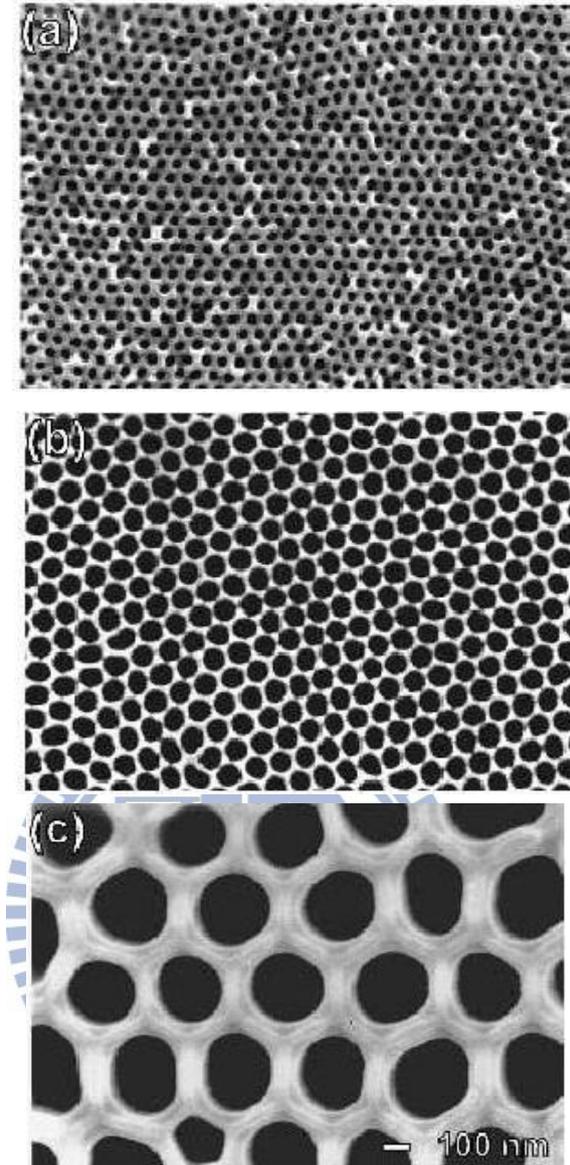


圖 2.12 不同電解液搭配電壓形成孔洞大小[51]。

(a)0.3M 硫酸 溫度 10°C 電壓 25V (b)0.3M 草酸 溫度 1°C 電壓 40V

(c)0.3M 磷酸 溫度 3°C 電壓 160V。

2. 陽極處理電壓：為了得到高規律性的孔洞，通常使用定電壓陽極處理，高電壓時會增進氧化鋁融解速度以形成更大孔洞。如圖 2.13 顯示出不同解液時孔洞間距與電壓具有線性的關係，也顯示出不同電

壓需和電解液種類濃度互相搭配，才可製作出孔洞大小均依且形狀為圓形的蜂巢狀堆積孔洞陣列。

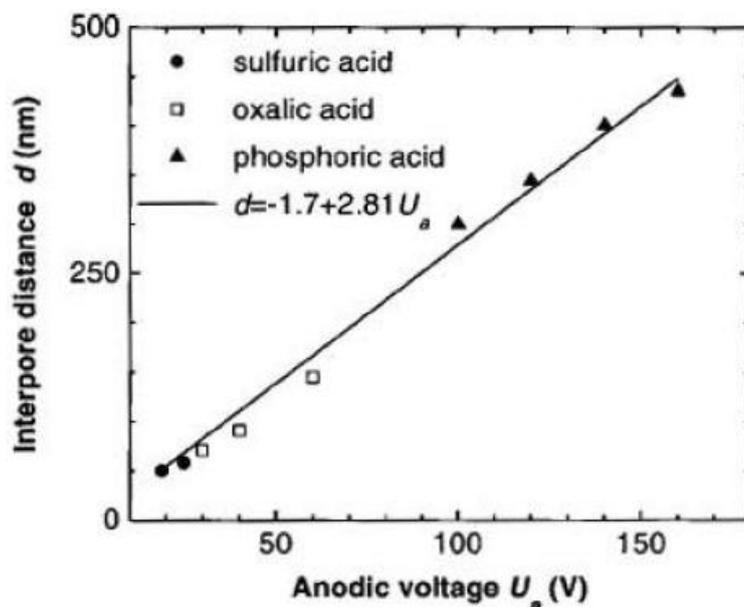


圖 2.13 孔洞間距與陽極處理電壓關係[51]。

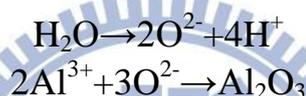
3. 溫度: AAO 在低溫下生成速度較慢，可是相對的硬度和耐磨度較佳，排序規律性也會更好，因此為了確保氧化層的蜂窩狀組織具有規則性且孔洞的深度夠長，於生長多孔性基座時，常降低電解液的溫度，導致陽極處理時間通常耗時數小時以上。
4. 鋁基材表面的粗糙度：陽極反應和材料表面粗糙度有關，因此粗糙度會影響孔洞排列的規律性，當陽極處理時間很長時，此效應會逐漸變小。因此相當多研究建議先進行長時間的陽極處理，再使用酸性溶液移除不規則的氧化鋁孔洞，相對的在鋁基材表面留下規則的凹槽，當再進行第二次陽極處理後，即可生成排列較整齊的孔洞陣列[52, 53]。

### 2-3-3 陽極氧化鋁之成長機制

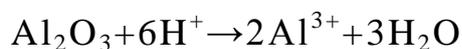
根據 Thamida 等人的研究[45, 54]，探討陽極氧化鋁的成長機制，首先在陽極氧化的初期，由於電荷轉換金屬鋁產生鋁離子  $\text{Al}^{3+}$ ，受到電場影響向液面移動。



因水裂解反應產生的  $\text{O}^{2-}$  也因電場而導入鋁電極的表面，和鋁氧化形成一氧化鋁層。當氧化鋁層形成時，因為金屬鋁表面凸起處會擁有較大的電場，所以將具有較高的氧化鋁形成速率，造成整體氧化物厚度不均的現象。



而暴露在空氣中時就已形成的氧化鋁在鋁金屬表面，且由於鋁表面的氧化物在微觀上厚度不均，在氧化鋁較薄處鋁離子更容易擴散至溶液表面形成氧化鋁，且因鋁形成氧化鋁會造成體機膨脹使得表面不規則，在氧化鋁較薄處因為電阻較小，因此擁有較強的電場，集中的電場有效的將 Al-O 鍵極化並產生局部焦耳熱效應，加速  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被  $\text{H}^{+}$  溶解的速率，於膜面產生最初的孔洞。



在孔洞下方的氧化鋁由於厚度較小，因此電阻也較小，因而電場和電流大多集中在此。侵蝕的同時，強大的電場會持續將鋁溶出鋁離子，將  $\text{O}^{2-}$  帶往孔洞下方的阻障層形成氧化鋁，使得氧化鋁的生成速率大為增加。如圖 2.14

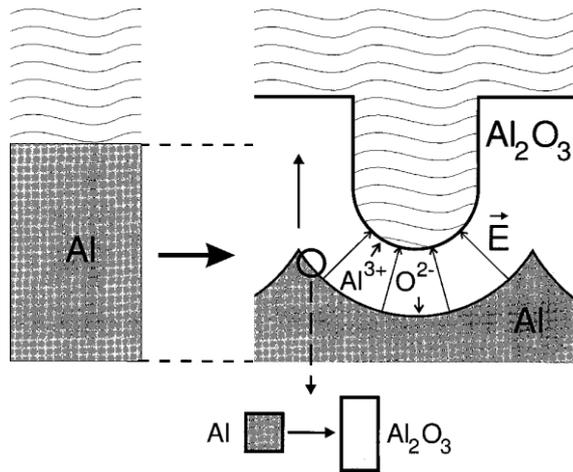


圖 2.14 鋁在氧化過程中體積膨脹示意圖。

左邊為未氧化的金屬鋁，右邊為氧化過程形成孔洞結構的氧化鋁[45]

最後，當溶解速率和生成速率達到一動態平衡維持固定的厚度時，將進入穩定的成長階段。在穩定成長下，電流值穩定，電壓與溫度等條件維持恆定，氧化膜的結構參數即固定，隨著陽極處理時間越久，底部的孔洞因互相擠壓而趨向六方最密的規則排列，此為孔洞之間自我組織化所導致。如圖 2.15，其具有六角型排列的單晶細胞(Cell)、圓形孔洞垂直鋁基材生長及底部半圓下凹的阻障層(Barrier layer)緊接著鋁基材。

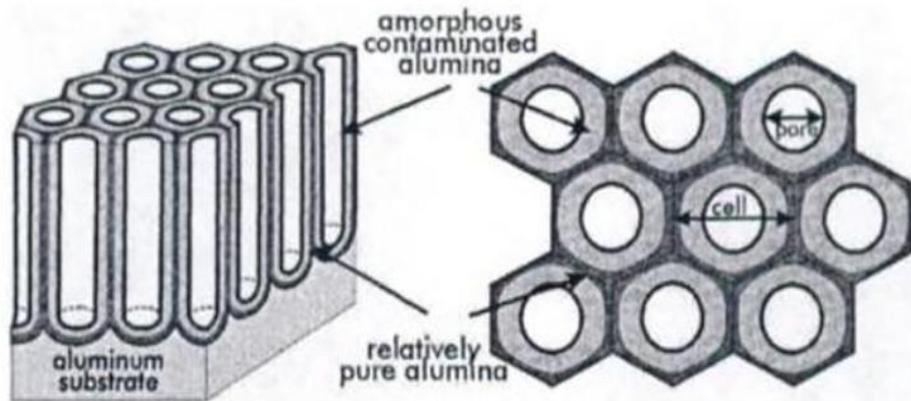


圖 2.15 陽極氧化鋁結構，左為剖面示意圖，右為上視圖[55]。

### 2-3-4 鋁的陽極電化學行為

一般金屬在水電解液中的氧化反應會有三種型態，一是氧化成陽離子到水溶液中，二是氧化成陰離子態到水溶液中，三是形成氧化物或氫氧化物。這些反應會與溶液的 pH 值及對施加電壓有關，而這些關係可以由 Pourbaix diagram 表示出來。鋁在不同 pH 值電解液下的電化學行為的 Pourbaix diagram 如圖 2.16 所示，在偏酸性環境中 (pH < 4 以下)，鋁會處於一個腐蝕的狀況會形成  $\text{Al}^{3+}$  解離到電解液中。而在偏中性環境之下 (pH = 4~8.3)，則會形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氧化物在鋁的表面形成鈍態層。在鹼性環境之下 (pH > 8.3)，則會形成  $\text{AlO}_2^-$  的陰離子態，此時由於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的融解速度大於其成長速度，所以不會有氧化鋁鈍態層的形成。因此在製作 AAO 的陽極氧化環境會控制在  $\text{Al}^{3+}$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  共同反應區間。

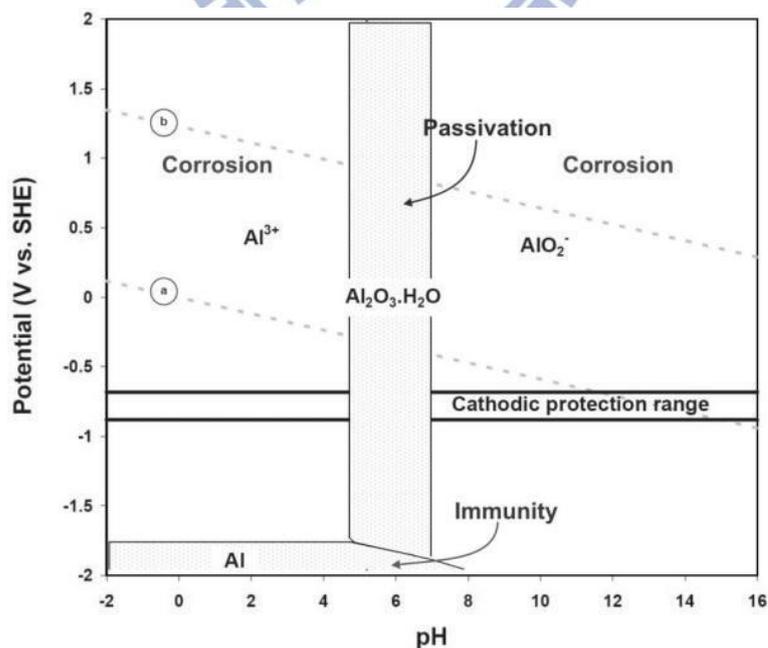


圖 2.16 Al 的 pourbaix diagram[56]。

經由 Pourbaix diagram 可以明確的表達出在不同 pH 值下鋁的電化學行為，鋁的陽極處理在不同電壓則會有不同的行為表現，圖 2.17 表示出鋁的不同陽極處理之電壓與電流的簡單示意圖。在一個偏中性的電解液環境( $\text{pH} > 4$ )，鋁表面會形成氧化鋁的鈍態薄膜，此薄膜幾乎沒有孔洞或者只有少許的孔洞，稱之為 Barrier type film (BTF)。由於鈍態層隔絕金屬鋁與電解液的接觸，在此狀態下幾乎不會有氧化反應發生，因此呈現很低的電流表現。在稍低的 pH 值 ( $\text{pH} < 4$ ) 環境的電解液狀態，會形成 Pore type film (PTF) 的氧化鋁，由於氧化鋁的形成是由鋁與溶液中的  $\text{OH}^-$  及  $\text{O}_2$  反應而得，隨後由於氧化鋁形成的放熱反應會幫助溶液中的  $\text{H}^+$  侵蝕氧化鋁表面形成孔洞，在這不斷的氧化還原交替作用下即會形成 PTF 的狀態。在特定的電解液下 (如過氯酸)，則可以對鋁進行電化學拋光 (Electropolishing)，此時鋁不會形成氧化物而是直接解離成鋁離子到溶液中，在鋁陽極表面會形成高離子濃度的黏滯層，由於黏滯層限制了鋁陽極的  $\text{Al}^{3+}$  溶出的速度，達到一個均勻且慢速解離狀態，在此會形成一個極限電流的區間並達到電解拋光的效果。在強酸狀態下，施加電位後鋁會直接解離成  $\text{Al}^{3+}$  到電解液形成腐蝕的行為，此時因為快速的解離因此呈現大電流的反應。

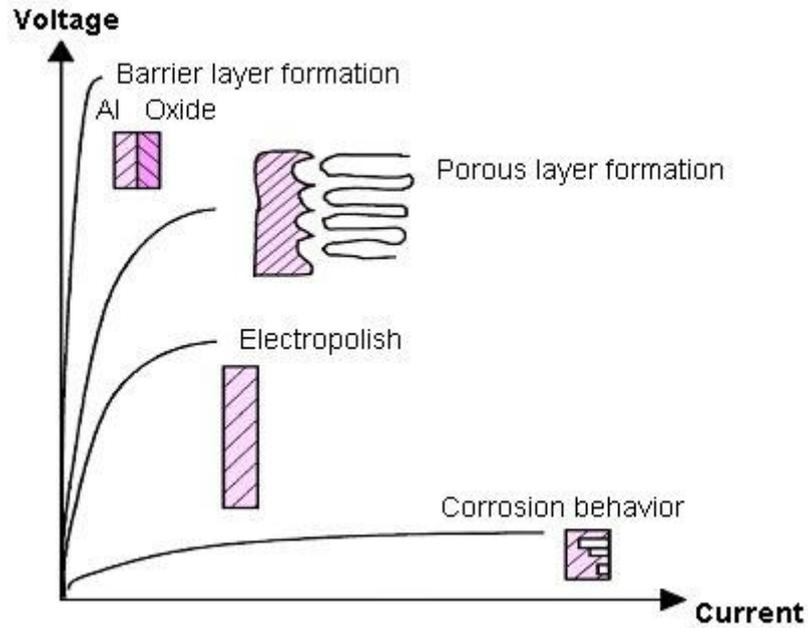


圖 2.17 不同操作環境下對鋁的陽極氧化行為之簡單示意圖[57]。

## 2-4 改變親疏水性

### 2-4-1 光激發

2000 年 Rosario 等人[58]利用會因照光導致分子極性轉換的疏水高分子 Spiropyran monolayer，製作 Spiropyran 疏水層的製程也相當複雜。在照射紫外光後，表面親疏水性產生改變，圖 2.18。若使用可見光照射時，即可回復到疏水表面，達到親疏水性的轉換。

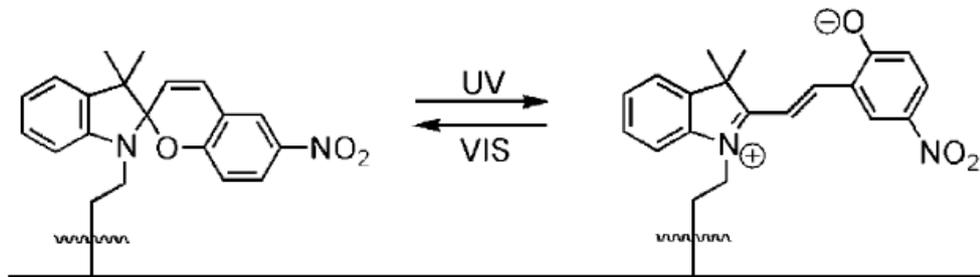


圖 2.18 Spiropyran 經照光後的極性轉換。

2002年Wu等人[59]，以光能驅動的方式來操控液滴，利用光導體(photoconductor)被特定波長的光照射後可由半導體轉變為導體的特性，達到驅動介電質上的電溼潤效應，造成材料親疏水性的改變，稱為光介電溼潤(opto-electrowetting)。如圖2.19，當照光時光導體由半導體轉變為導體，使介電層產生電溼潤效應，改變接觸角。

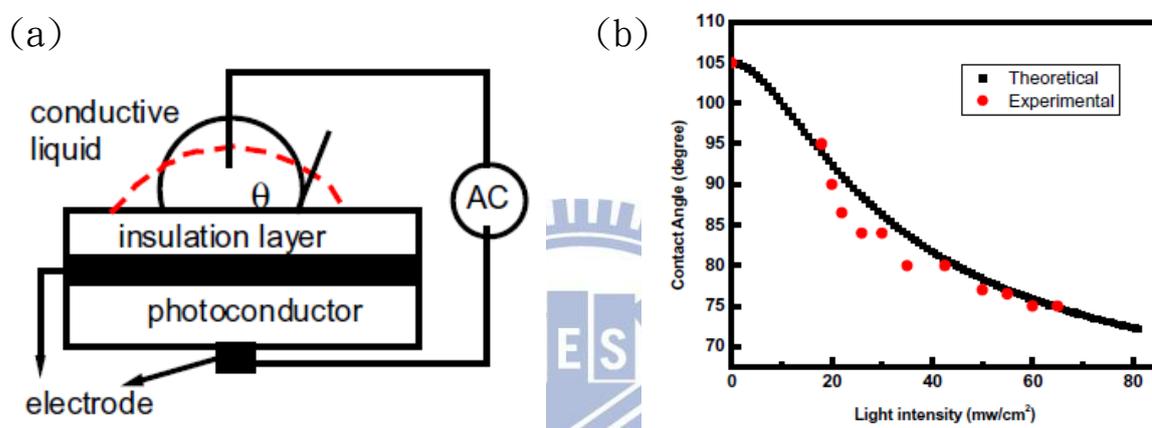


圖2.19 (a)光介電溼潤結構示意圖，

(b) 因照光強度造成接觸角的改變[55]。

2003年Wu等人[60][61]利用光線達成液滴的產生、傳送、分離與結合的四種操控。此種系統需外加精密光學儀器，未來不易發展為可攜性實驗室晶片。

## 2-4-2 熱驅動

表面張力是一種熱力學的性質，它是溫度的函數。一般而言，液、氣介面的表面張力會隨著溫度的增加而減少，因加熱造成分子內部擾動增加，分子間吸引力會降低，使得液體之表面張力減小，以一大氣壓下的液態水為例，當溫度從  $0^{\circ}\text{C}$  變化到  $100^{\circ}\text{C}$  時，其表面張力約從  $0.076\text{N/m}$  減小到  $0.059\text{N/m}$ 。熱驅動即是利用此一原理，使用微加熱器造成液體有溫度的梯度，因此也就產生了表面張力的梯度，藉此驅動液體流動。2003 年 Darhuber 等人[62]利用加熱可減少液滴的表面張力，使液滴隨著基板加熱器設計分佈產生移動現象， [63-65]同樣利用熱驅動來操控液滴。熱驅動的裝置由於必須產生大溫差才可以驅動液滴，很有可能因加熱溫度過高而導致液滴的蒸發甚至到達沸騰，對於生物檢體上容易造成破壞會有高能量損耗以及流速慢等問題。

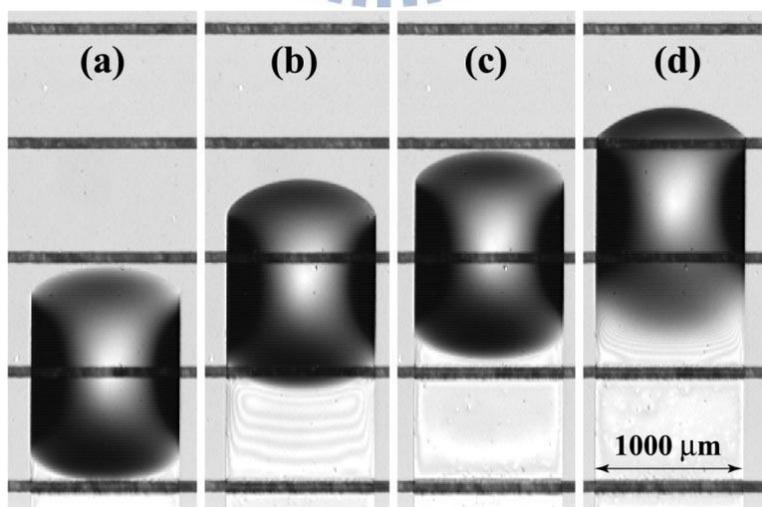


圖2.20 PDMS液滴在熱電阻 $R=1.2\text{k}\Omega$ 移動顯示圖。

(a) $t = 0$ , (b) 44, (c) 88 (d) 132s[62]。

### 2-4-3 電溼潤(Electrowetting)

大約在一百年前，Lippmann 發現當外加電荷時，可以藉由改變液固間表面張力造成液滴接觸角的改變。當在固體和液體之間施加一外加電壓時，電荷和電偶極會重新分配升高了固體的表面能量，使得固體會傾向和水接觸來降低表面能，造成溼潤性的增加。

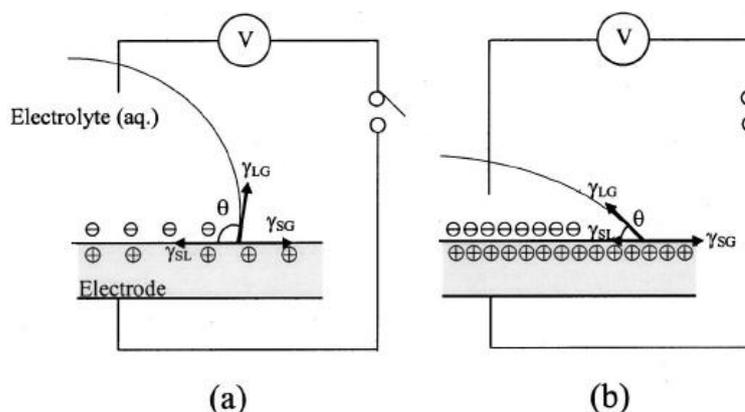


圖 2.21 電溼潤的原理 (a)未施加電壓時的電荷分布，  
(b)外加電壓時的電荷分布情形[66]。

當施加電壓時，電極和電解質溶液，可產生一個可極化的介面，同性電荷累積，形成一排列緊密的電雙層，或稱為 Helmholtz 電容。根據電位能和表面能的平衡，外加電壓和  $\gamma_{SL}$  的關係可由 Lippmanns' Equation 表示：

$$\gamma_{sl}(V) = \gamma_{sl}(0) - \frac{C}{2} V^2 \quad \text{公式 2.6}$$

公式中  $\gamma_{sl}(V)$  為通電時液固間表面張力， $\gamma_{sl}$  為起始之液固間表面張力。電溼潤在應用時由於液滴和電極直接接觸，所以施加電壓時很容易造成液滴的電解，限制了施加電壓的上限值。並且須採用可與基材介面產生極化的液體，也限制的液體的選擇性。

## 2-4-4 介電溼潤(Electrowetting on Dielectric)

到 2002 年科學家發現可在電極和液體之間加入一層絕緣的介電層，因為避免了水滴和電極的直接接觸，因此可以有效的降低水解現象。當外加電壓時，電荷改變介電層的表面自由能，導致表面親疏水性和液滴接觸角的改變，此現象稱為介電溼潤“Electrowetting on Dielectric”(EWOD)，和傳統直接使用金屬表面電極做為區分。

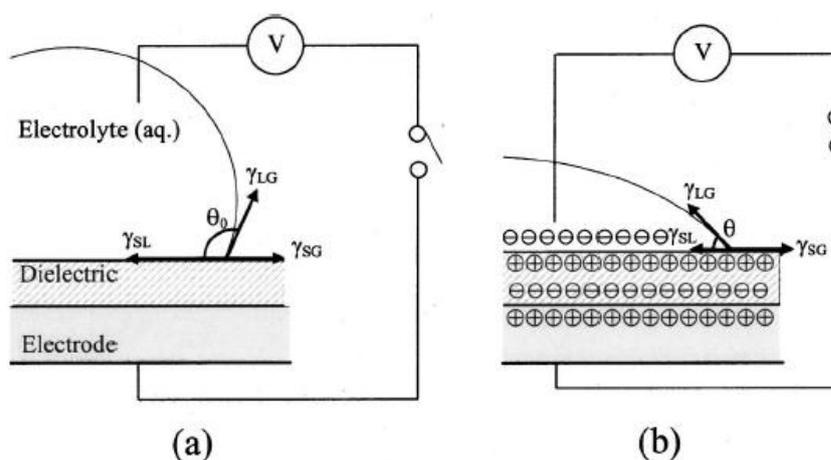


圖 2.22 介電溼潤的原理，

(a)未施加電壓 (b)施加電壓時的電荷分布。[66]

當外加電壓改變了介面間的能量，會因為能量守恆的概念由 Lippmann

Equation 表示：

$$\gamma_{sl}(V) = \gamma_{sl}(0) - \frac{C}{2}V^2 \quad \text{公式 2.6}$$

$\gamma_{sv}(V)$ 為施加電壓時的固液介面的表面張力， $V$ 為施加電壓值， $C$ 為介電層單位面積的電容值( $F/m^2$ )。

接著將 Young's equation 帶入 Lippmann's equation 中，可得到電壓和接觸角的關係式[67]：

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl} \quad \text{公式 2.1}$$

$$\cos \theta_v = \cos \theta_o + \frac{CV^2}{2\gamma_{lv}} \quad \text{公式 2.7}$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad \text{公式 2.8}$$

$$\cos \theta_v = \cos \theta_o + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} V^2 \quad \text{公式 2.9}$$

$\epsilon_0$  為真空環境中的介電常數， $\epsilon_r$  為介電材料的介電常數， $d$  為介電材料厚度。

公式適用於平坦且均質的表面，可知接觸角變化量和施加電壓大小成正比，與介電層厚度成反比。因此，若想提高液滴之接觸角變化量，可選用高介電常數之介電材料，提升施加電壓值，或將介電層厚度降低。但在 2002 年 Moon 等人[66]發現若介電層厚度過薄，其介電強度不夠會導致電流直接穿過液滴，造成液滴電解，所以介電層厚度需和電壓強度互相配合。

倘若表面為粗糙表面則須將公式 2.8 做修正，液滴滲入結構則稱為 Wenzel 模型，液滴未滲入結構且液滴底部與結構間存在空氣則稱為 Cassie 模型。Bahadur 等人在 2007 年針對電場對液滴處於 Cassie 和 Wenzel 模型時接觸角的影響，提出了兩個修正公式[68]：

$$\cos \theta_C^E = -1 + fs \left( 1 + \cos \theta + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} V^2 \right) \quad \text{公式 2.10}$$

$$\cos \theta_W^E = r_m \left( \cos \theta + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} V^2 \right) \quad \text{公式 2.11}$$

其中上標 E 為通有電場的情形下， $f_s$  和  $r_m$  分別為 Cassie 和 Wenzel 模型的粗糙因子，在傳統介電溼潤公式中加上粗糙因子參數，對介電溼潤產生放大的效果。

介電溼潤在液體介面的電荷是靠感應電荷產生的，所以在液體選擇上，沒有任何限制，不需考慮介面間的極化現象，並且可選用疏水性的介電層，增加起始接觸角，使得介電溼潤時接觸角的變化範圍增加。Lee 等人[69]針對電溼潤現象進行實驗研究，施加電壓於介電層與疏水層上之液滴，應證介電溼潤現象是一種具有可逆性，可反覆操作的反應。

介電溼潤僅需施加電壓即可進行流體的控制，除電路外並不需要外加任何設備，控制方式簡單、且液滴變動速度快，易於開發至可攜式系統。因此本實驗採用此方式進行 AAO 因能量轉換的親疏水性研究。

## 2-5 EWOD 的回覆性

2009 年 Han 等人[70]利用直徑寬度 50~200nm，間距 300nm，高 1~2 $\mu\text{m}$  的奈米碳管(CNT)經過氟化物疏水處理後雖然接觸角可高達 160 $^\circ$ ，可是在電溼潤後明顯發現 CNT 結構因毛細力造成倒塌，如圖 2.23、2.24。因此無法重複使用，故需選用機械性質較強的原件，而[71, 72]也擁有同樣的倒塌結果。

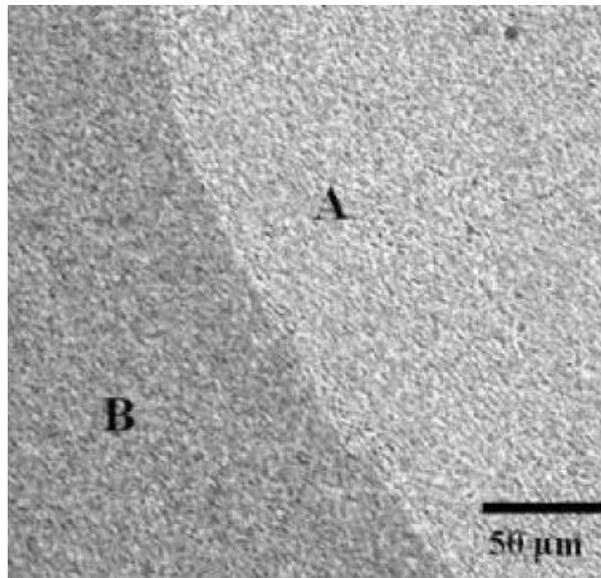


圖 2.23 A 區為 EWOD 後倒塌的區域，B 區為原始 CNT 結構[49]。

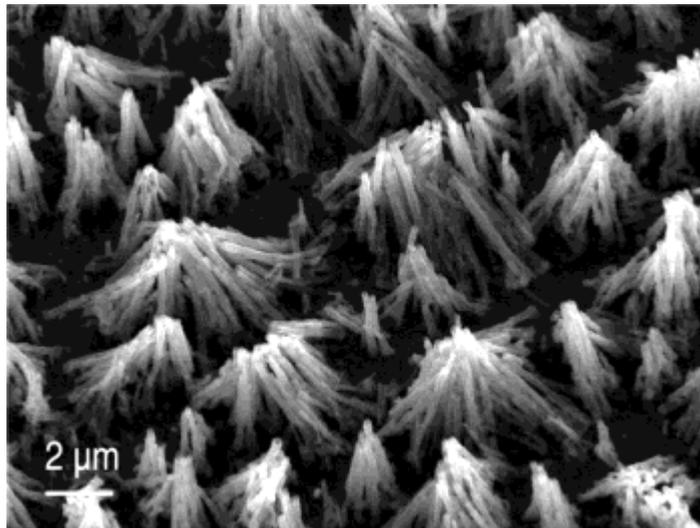


圖 2.24 CNT 因毛細力造成結構倒塌[51]。

為了改善因毛細力造成結構破壞，2007年Thomy等人[27]在油浴下進行EWOD測試，也就是將矽油取代空氣的部分進行EWOD，由於水和矽油為互斥的介質，使用油浴的情況下可提高液滴之接觸角、減少液體和結構表面的遲滯現象[67]，且因水與矽油之表面張力不同(DI water和矽油的表面張力值分別為72.75和19.1mN/m)，造成當矽油靠近水滴時，會主動包覆上水液滴的周圍表面，對於介電溼潤驅動液滴有減少阻力、降低操作電壓的效果[73]。Thomy[64]利用直徑寬度為20~150nm，高為30 $\mu\text{m}$ 矽的奈米線，圖2.25，表面由氟化物疏水處理後，使用100mM KCl為測試液滴在油浴下進行EWOD，當電壓從0V上升到150V<sub>TRMS</sub>，接觸角由164°下降到106°，當電壓150V<sub>TRMS</sub>下降回0V時，接觸角可完全回復成164°， $\Delta\theta$ 高達37°，如圖2.25。此結構即可重複使用1000次不破壞。

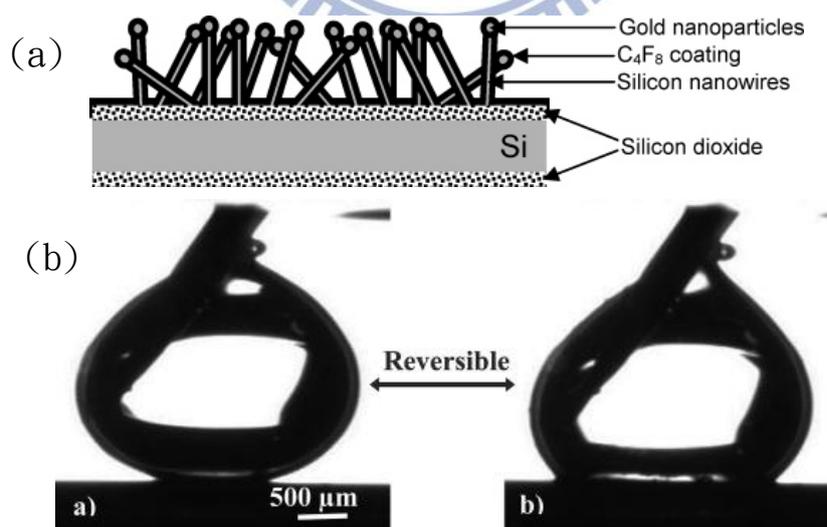


圖 2.25 (a)矽的奈米線之表面結構，

(b)矽的奈米線在 EWOD 時擁有可回覆性[52]。

2010 年 Im 等人 [74] 使用直徑  $10\mu\text{m}$ ，厚度為  $13\mu\text{m}$  之疏水的 poly(dimethylsiloxane) microlens array 進行 EWOD，水珠一開始為 Cassie state，當施加電壓時水珠開始 wetting，因此往結構下方擠壓空氣，圖 2.26(b)，當水珠在達到 Cassie 轉換 Wenzel 的轉換點前，水珠都為可回覆，接觸角會隨電壓下降而變大。而當 Cassie 轉換成 Wenzel 時，水珠會和固體表面完全接觸，圖 2.26(c)，液固接觸面無空氣存在因此完全無回覆性。

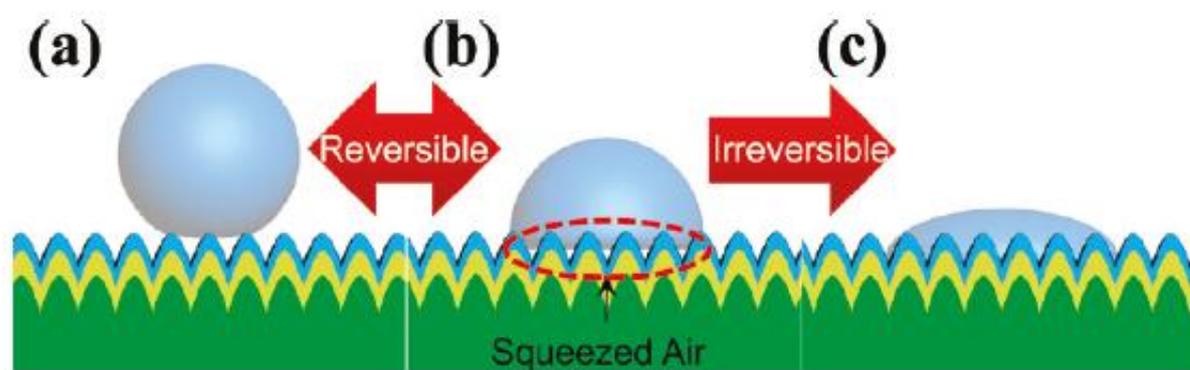


圖 2.26 水珠為不同濕潤狀態之回覆現象 [74]。

以上四篇文獻結構皆為凸起結構，結構內空氣彼此間是相通的，因此當達到 Wenzel state 時，由於結構內已無空氣存在導致水珠卡住在結構內，接觸角無法回覆。2009 年 Bahadur 等人 [75] 利用矽晶圓做出不同粗糙度的正方形凹口結構，如圖 2.27 所示，表面經鐵氟龍疏水處理後進行 EWOD。實驗由 Cassie 轉換成 Wenzel 的實驗電壓值比理論值大，證實了結構內局限住的空氣會抵抗水珠的滲入，而當水珠進入了結構會因孔壁阻擋導致水珠無回覆性(圖 2.28)。

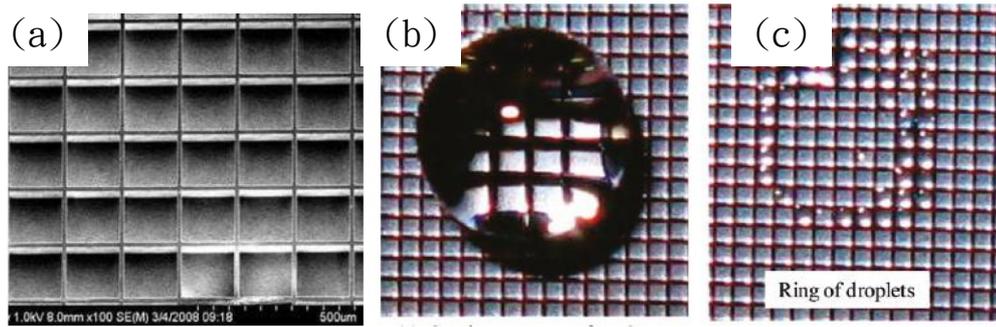


圖 2.27(a) 凹口結構粗糙因子為  $f_s=0.15$ ， $r=2.6$ ，高度為  $85.5\mu\text{m}$ [54]。

(b)為 EWOD 前的 Cassie state[54]。

(c)為 EWOD 後的結構表面，可見水珠滲入結構內無法回覆。

由於封閉結構液體雖滲入結構內但底部擁有氣體，因此無法適用於傳統介電溼潤公式，目前文獻中[19, 76]探討液滴滲入封閉結構之深度公式為，利

用毛細力與氣體抵抗壓力之力平衡求得液滴滲入之實際深度：

$$F_c = \pi \gamma a \cos \theta \quad \text{公式 2.12}$$

$F_c$  為毛細力， $\gamma$  為液體之表面張力， $a$  為孔洞直徑， $\theta$  為平板表面之接觸角。

$$F_p = P_a \frac{L_0}{L_0 - H} \pi \frac{d^2}{4} \quad \text{公式 2.13}$$

$F_p$  為壓縮氣體產生造成的抵抗力， $P_a$  為氣體未壓縮時孔洞內之氣體壓力，

$L_0$  為孔洞總深度， $H$  為液底滲入結構內之深度。

由力平衡所得液體滲入結構之深度  $H$  為：

$$H = \left( 1 - \frac{P_a a}{4\gamma \cos \theta} \right) L_0 \quad \text{公式 2.14}$$

但此公式只能在液體之平板表面接觸角也就是孔壁內之接觸角小於  $90^\circ$  的

情況下適用，而目前無文獻探討孔壁角度大於  $90^\circ$  條件之計算公式。

## 2-6 EWOD 的應用

在生物試劑的檢測中,細胞、分子、微粒的分離控制是重要的,2003年 Kim團隊[77]成功的利用電泳性質在液體中分離帶不同電性的微粒,如圖 2.29。利用上方電極將不同電性微粒分裂左右端,再利用介電溼潤的機制將液珠分離,使得不同電性的微粒處於不同液珠中。

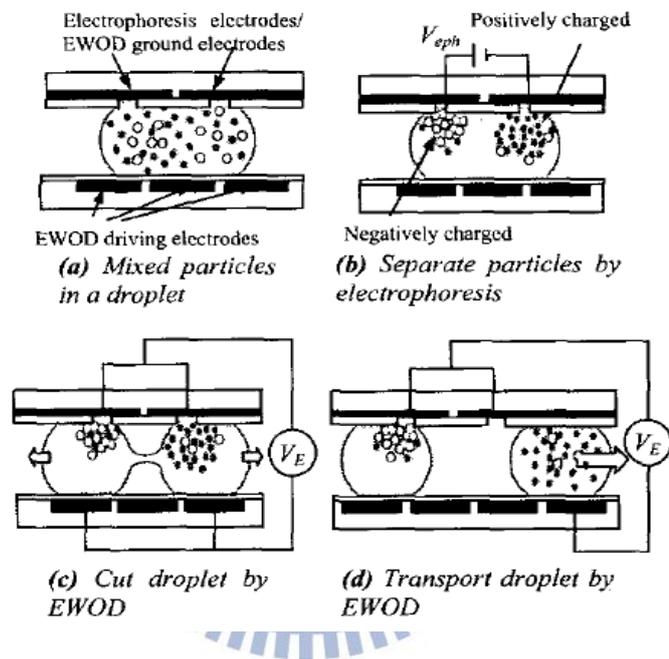


圖2.29 利用EWOD分離不同電性微粒示意圖[77]。

Duke大學的Fair研究團隊[78]利用上述EWOD分離技術來偵測血糖濃度,在矽油包覆的環境中,將血糖、血糖氧化酶與Trinder成色劑(4-amino antipyrine, 4-AAP; N-ethyl-N-sulfopropyl-m-toluidine)混合後,利用光學儀器偵測顏色的變化量來判斷血糖濃度大小,如圖所示,可在一分鐘內完成血糖檢測,此外還藉由EWOD成功的驅動血清、尿液、唾液、汗水與眼淚[79]。

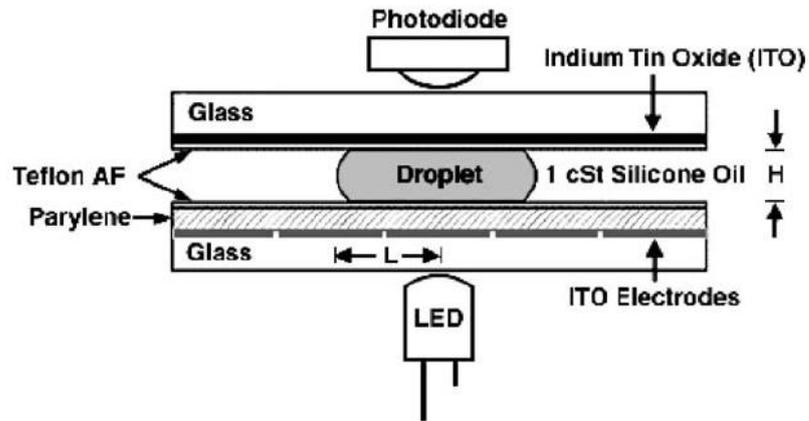


圖2.30 血糖偵測光學系統[59]。

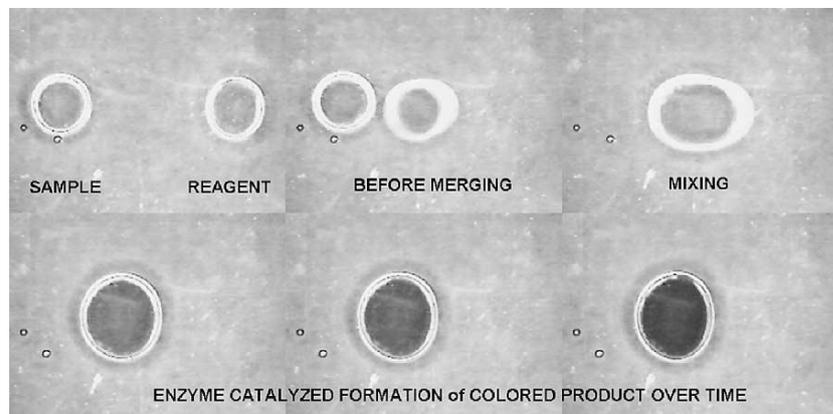


圖2.31 血糖反應成色過程，液滴濃度為800mg/dL[59]。

2010年Choi 等人[80]利用原子沉積法在金電極上製作出127nm的氧化鋁薄膜，表面塗佈Teflon進行疏水處理後，利用氧化鋁具有高介電常數( $\epsilon_r=10$ )的特性，因此只需3V的低電壓即可驅動2 $\mu$ L的液珠，如圖2.32，低操作電壓可降低供應能源的消耗與減低生物樣品因能量過高造成破壞的可能性。

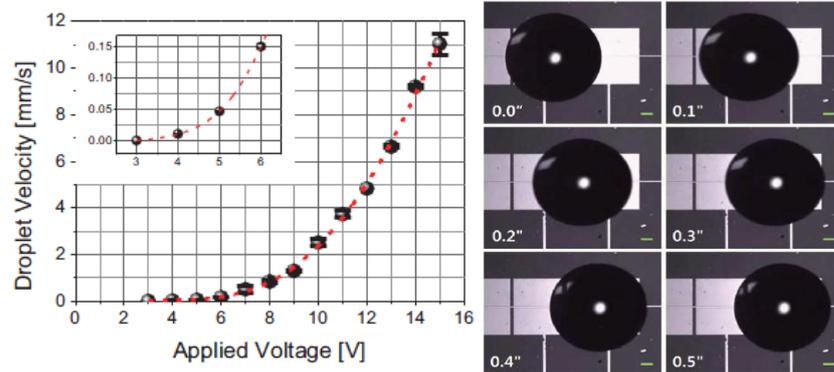


圖2.32 左為操作電壓與驅動液滴速度關係圖。

右為使用10V電壓，0.1秒/張之Charge Coupled Device(CCD)圖[60]。

液珠分離的基礎也可應用於液珠產生的機制，可藉由介電溼潤法將流體從儲存槽中拉出,利用出口兩端電極切斷形成一微液滴。Pollack等人[73]利用不同電極設計，成功產生出最小3nL的奈升液滴。Fair等人利用儲存槽電極與四個控制電極來產生一微小的液珠，可成功產生55~75nL的奈升液滴，而體積誤差在3%內，並且產生奈升液滴的時間只需7秒鐘，如圖2.33，此方法產生液滴大小的一致性相當高，因此可進行微流體的定量分析，並且當檢測樣品由液滴取代流體，將降低樣品成本，也可以提高檢測的準確性與靈敏度。

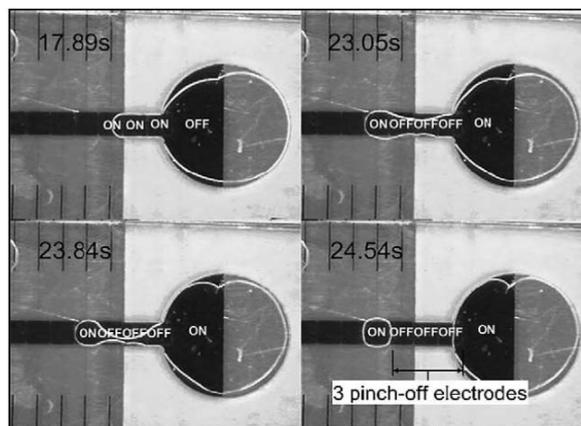


圖2.33 為利用EWOD製作奈升液滴之CCD示意圖[81]。

菲利浦公司(Philips)在 2003 年以電溼潤理論研發出電子紙[82-84]，內部含有具色彩的非極性油墨、極性水溶液及疏水介電層表面。當未施加電壓時，非極性油滴和疏水介電層的親和度大於水而使油滴平鋪於疏水表面，呈現油墨顏色。施加電壓時疏水性介電層電荷分布會增加親水性而驅使油滴被擠壓到角落，達到色彩轉換。

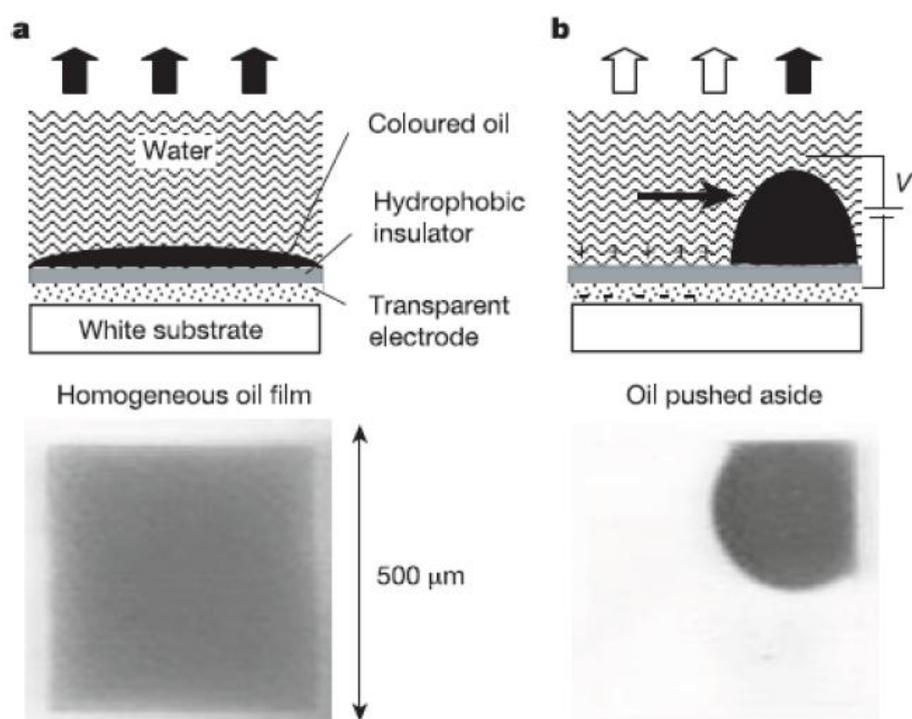


圖 2.34 電子紙原理示意圖[63]。

# 第三章 疏水與超疏水多孔性氧化鋁 結構的製備

## 3-1 實驗藥品與儀器

### 3-1-1 實驗藥品

表 3.1 實驗藥品清單。

實驗藥品	濃度 (wt%)	廠牌	實驗用途
$H_2SO_4$	97	Showa	AAO 電解液
$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99.5	Sigma-Aldrich	AAO 電解液
$H_3PO_4$	85	Showa	AAO 電解液
$HClO_4$	70	Showa	電解拋光液
$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	98.5	Showa	電解拋光液
$C_2H_5OH$	99	Sigma-Aldrich	電解拋光液
$CrO_3$	99	Showa	AAO 腐蝕液
$CH_3OH$	95	Echo	疏水處理溶劑
Perfluorodecyl- triethoxysilane (FAS-17)	97	Alfa Aesar	疏水處理液

### 3-1-2 實驗儀器

#### 1. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope ; SEM)

掃描式電子顯微鏡(JEOL LSM-6700, JEOL LSM-6500)主要用於觀測材料的表面形貌。在本實驗中，為了增加 AAO 的導電度，會先將試片濺鍍上白金以利觀測。

#### 2. 能量散射分析儀(Energy Dispersive X-ray ; EDS)

附掛於 SEM (JEOL LSM-6500)，可以對微區材料做成分判定與比例分析。

#### 3. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy ; AFM)

探針貼近試片表面時，探針與試片之間的作用力大小反應於懸臂的形變上，藉由導入雷射光束並探測懸臂形變量，將訊號送至回饋控制電路處理並輸出至 Z 掃描器，可以得到等作用力的高度輪廓，加以 X-Y 掃描器做探針和試片間相對性位移，描繪出試片微區的表面形貌。經由表面形貌數據的統計，可以萃取出表面粗糙度、粒徑大小等參數

#### 4. X 光繞射儀(X-ray Diffractometer ; XRD)

X 光繞射儀就是利用偵測器收集繞射訊號強度，得到待測樣品的繞射圖譜(Diffraction Pattern)，此繞射圖譜一般來說是以繞射強度對繞射角作圖，將此繞射圖譜經過結晶面標定過程後，

便可得到待測樣品的結晶結構，最大特點為非破壞性量測。本實驗使用 X 光繞射儀(Bede-D8)，用來量測 AAO 之結晶性。

## 5. 電溼潤量測儀

由一組變焦鏡頭、平行光源、光學三軸平台和電壓供應器所組成，用於微液滴和表面接觸角側拍模式。裝置示意圖如圖 3.2。

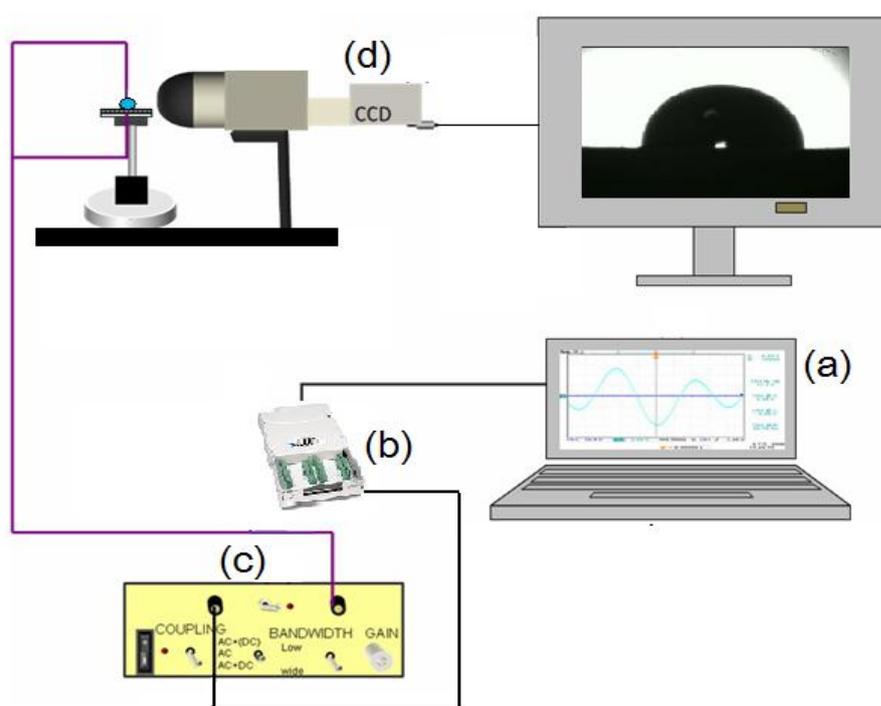


圖 3.1 電溼潤量測儀示意圖。

(a)電腦寫出電壓訊號程式 (b) 數位訊號轉成類比訊號

(c)高壓放大器 (d)液滴拍攝平台。

### 3-2 實驗流程與步驟

圖 3.2 為製作疏水 AAO 的各步驟製成示意圖，在 3-3 章節會逐步說明。

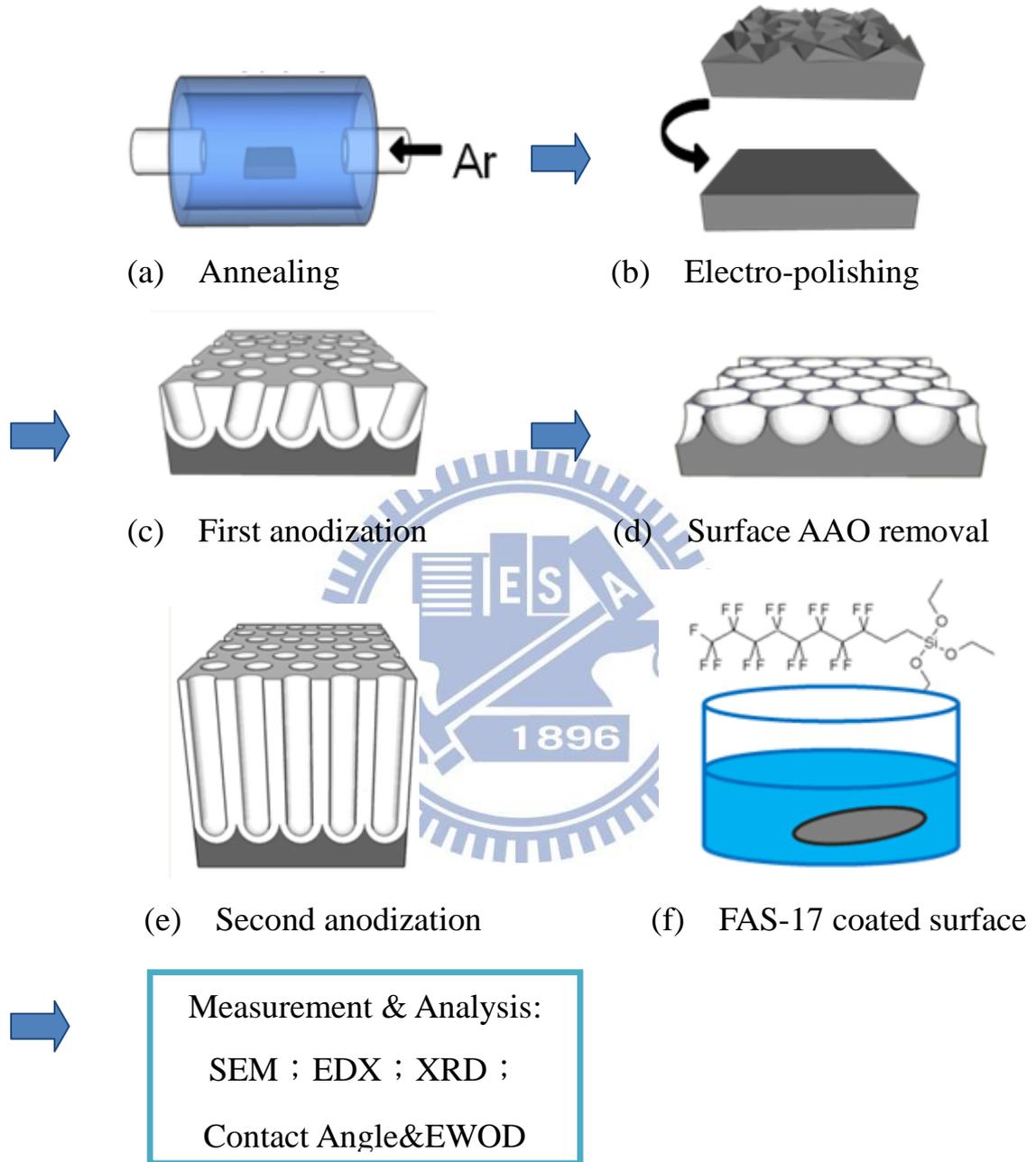


圖 3.2 實驗流程圖。

(a)退火處理 (b)電化學拋光 (c)第一次陽極氧化 (d)去除表面 AAO

(e)二次陽極氧化 (f)FAS-17 疏水處理。

### 3-3 陽極氧化鋁的成長與 EWOD 測試

為了成功製作出孔徑及孔深度一致的 AAO 試片，AAO 製備的必須經由良好的製程控制以維持，詳細的製程參數如表 3.2 所示。

表 3.2 製作 AAO 的各個製程參數

Annealing	in Ar at 570 °C for 1 hr
Electropolishing	HClO <sub>4</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH and C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (15:15:70 vol%) at 10 °C and 35 V for 10 min
First anodization	1. 0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 20 V and 0 °C for 30 min 2. 0.3 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> at 40 V and 10 °C for 30 min 3. 0.3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> at 175 V and 0 °C for 30 min
Surface oxide removal	1.8 wt% CrO <sub>3</sub> and 6 wt.% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> at 60 °C for 30 min
Second anodization	1. 0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at 20 V and 0 °C for 135min 2. 0.3 M C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> at 40 V and 10 °C for 30min 3. 0.3 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> at 170 V and 0 °C for 30min
Ream	5 wt% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

首先以純度為 99.5 wt%、半徑 14 mm，厚度 0.2 mm 的鋁箔作為初始材料，在 570 °C 的 Ar 惰性氣體環境中進行退火處理一小時後，表面再經過電化學拋光(Electropolish)處理以減低表面缺陷得到接近鏡面的光滑平面。電化學拋光所使用的電解液為 Perchloric acid (HClO<sub>4</sub>)，Ethylene glycol monobutylether (HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)及 Ethanol(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)，體積比為 15:15:70 vol.%的混合液。以鋁箔為陽極，白金片為陰極在施加電壓 35 V、溫度 10 °C 的環境下進行電化學拋光。經電化學拋光後的試片經由去離子水及乙醇的清洗後再進行成長 AAO 的陽極處理。

經由不同電解液進行陽極處理可以得到不同的孔徑尺寸的 AAO，本實

驗使用 0.3M 硫酸、0.3 M 草酸及 0.3 M 磷酸電解液製作不同孔徑的 AAO。分別在硫酸、草酸電解液及磷酸電解液下施加陽極電壓下進行陽極處理。AAO 製程採用二階段陽極氧化法可以得到較有序排列的孔洞結構，兩階段陽極氧化製程由 Masuda 等所提出，首先進行第一階段陽極氧化後得到的多孔氧化鋁孔洞排列會比較亂序（圖 3.2c）。將試片浸泡在 1.8 wt%  $\text{CrO}_3$  及 6 wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液裡，在 60 °C 環境下將其初始 AAO 移除後會得到較為有序排列的凹坑圖案（圖 3.2d），再進行第二階段的陽極氧化製程，孔洞將會依循第一階段產生的凹坑來成長得到較為有序的排列（圖 3.2e）。控制陽極處理時間可以控制 AAO 的膜厚。另外可以 5 wt% 磷酸水溶液環境下將 AAO 孔壁經由溶解的方式擴孔得到更大的孔洞半徑。

介電溼潤(EWOD)量測裝置圖如圖 3.3 所示。本實驗皆使用 2 $\mu\text{L}$  去離子水進行量測，液滴半徑大小為 0.78mm，因此皆忽略重力效應對液滴接觸角的影響。當除去重力影響因素，落於結構上的水珠此時只受表面張力影響。施以頻率為 1000 次 /秒的交流電，正極接鋁板導電層，負極連接由金屬鎳做成之針狀電極，使之與液滴接觸。

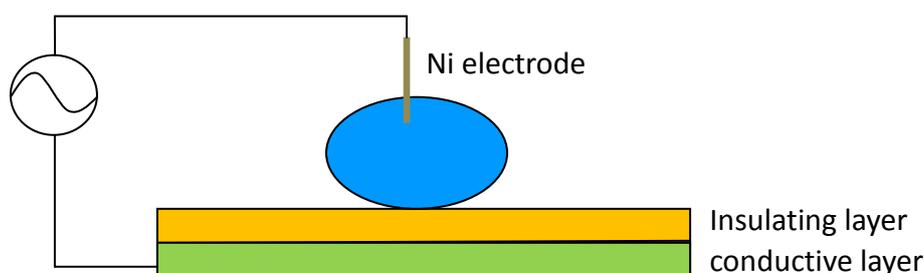


圖 3.3 EWOD 量測示意圖。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 製備不同孔徑尺寸及深度之 AAO

利用不同電解質溶液電壓及溫度的控制，製作出深度約為  $2\mu\text{m}$ ，但不同孔徑分佈與密度的 AAO。

硫酸系統(圖 4.1)使用環境為  $0^\circ\text{C}$ ，施加電壓  $20\text{V}$ ，陽極氧化時間為  $135$  分鐘，厚度為  $2.2\mu\text{m}$ ，簡稱 S-14，S 表示電解液為硫酸，14 表示孔徑大小為  $14\text{nm}$ ，孔洞密度為  $4.07\times 10^{14}\text{pore}/\text{m}^2$ ；將 S-14 浸泡  $5\text{wt}\%$  之硫酸溶液進行擴孔處理，擴孔溫度為  $25^\circ\text{C}$ ，時間  $10\text{min}$ ，簡稱 S-20，S 表示電解液為硫酸，20 表示孔徑大小為  $20\text{nm}$ ，孔洞密度為  $4.00\times 10^{14}\text{pore}/\text{m}^2$ 。

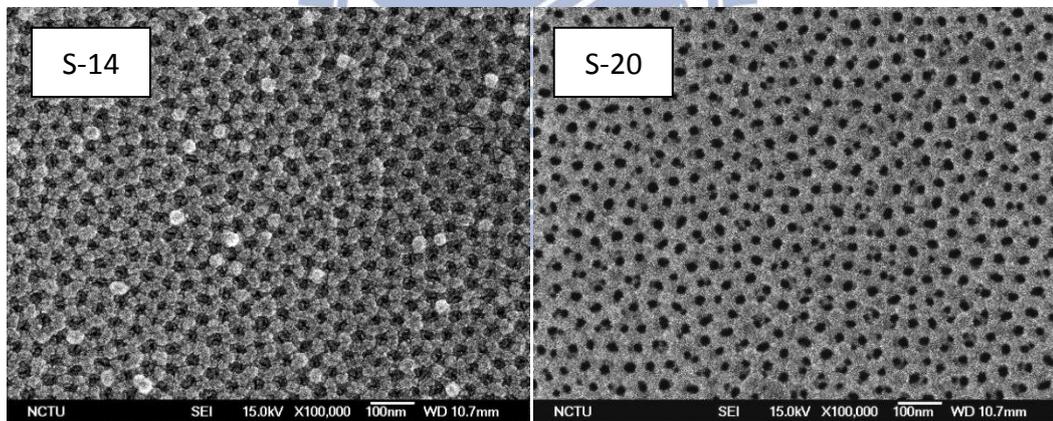


圖 4.1 使用硫酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖。

草酸系統(圖 4.2)使用環境為  $10^\circ\text{C}$ ，施加電壓  $40\text{V}$ ，陽極氧化時間為  $30$  分鐘，厚度為  $2.2\mu\text{m}$ ，簡稱 O-33，O 表示電解液為草酸，33 表示孔徑大小為  $33\text{nm}$ ，孔洞密度為  $1.11\times 10^{14}\text{pore}/\text{m}^2$ ；將 O-33 浸泡  $5\text{wt}\%$  之硫酸溶液進行擴孔處理，擴孔溫度為  $25^\circ\text{C}$ ，時間  $40\text{min}$ ，簡稱 O-60，O 表示電解液為

草酸，60 表示孔徑大小為 60nm，孔洞密度為  $1.21 \times 10^{14}$  pore/m<sup>2</sup>。

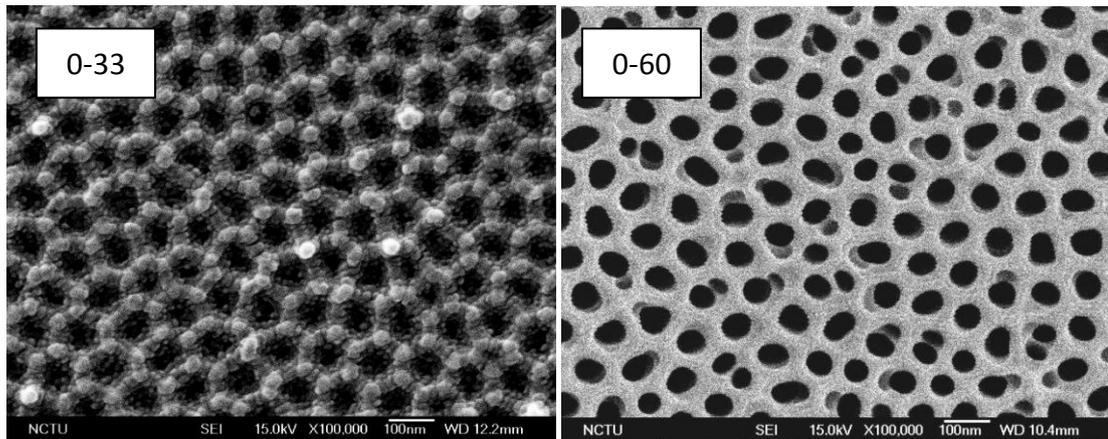


圖 4.2 使用草酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖。

磷酸系統(圖 4.3)使用環境為 0°C，施加電壓 175V，陽極氧化時間為 30 分鐘，厚度為 2.7μm，簡稱 P-180，P 表示電解液為磷酸，180 表示孔徑大小為 180±20nm，孔洞密度為  $7.62 \times 10^{12}$  pore/m<sup>2</sup>；將 P-180 浸泡 5wt% 之硫酸溶液進行擴孔處理，擴孔溫度為 60°C，時間 45min，簡稱 P-340，P 表示電解液為磷酸，340 表示孔徑大小為 340nm，孔洞密度為  $3.05 \times 10^{13}$  pore/m<sup>2</sup>。

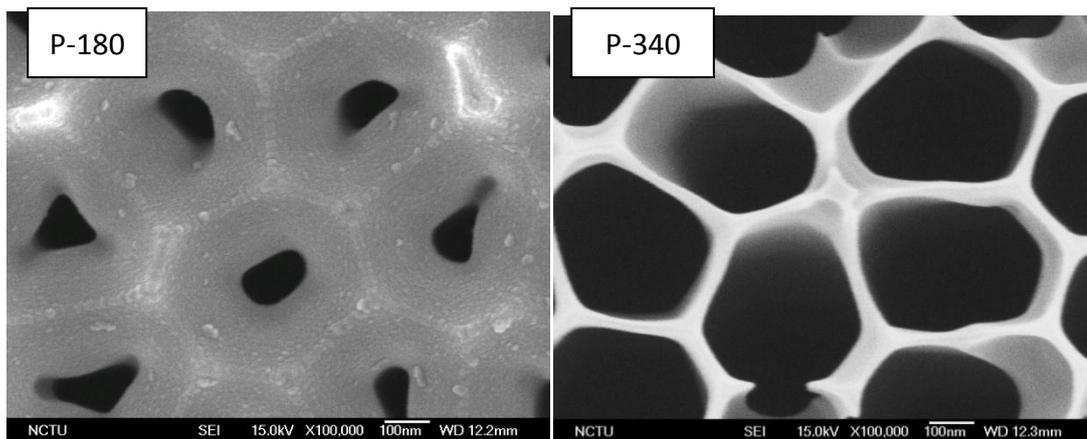


圖 4.3 使用磷酸為電解液製作 AAO 之 SEM 圖。

不同電解液因為擁有不同的導電度因此影響初始孔洞形成的密度。而

不同的施加電壓會影響電場及焦耳熱程度，也相對影響氧化鋁的生成及溶解速度。本實驗使用硫酸電解液之操作電壓為 20V，相對於草酸 40V 與磷酸 175V 的操作電壓低，因此使用硫酸電解液之孔洞底部氧化鋁的溶解速度較慢，且孔洞底部率半徑較小。AAO 成長速率會隨孔洞形成深度而逐漸趨緩，因孔洞越深則使得孔洞和液面距離越遠，造成濃度梯度，孔洞和溶液介面的離子濃度降低，使得 AAO 成長速率下降。如圖 4.4。本實驗使用時間參數製備出不同厚度之 AAO，選用差距較大之  $0.5\mu\text{m}$  與  $2\mu\text{m}$  為接下來 EWOD 分析試片。

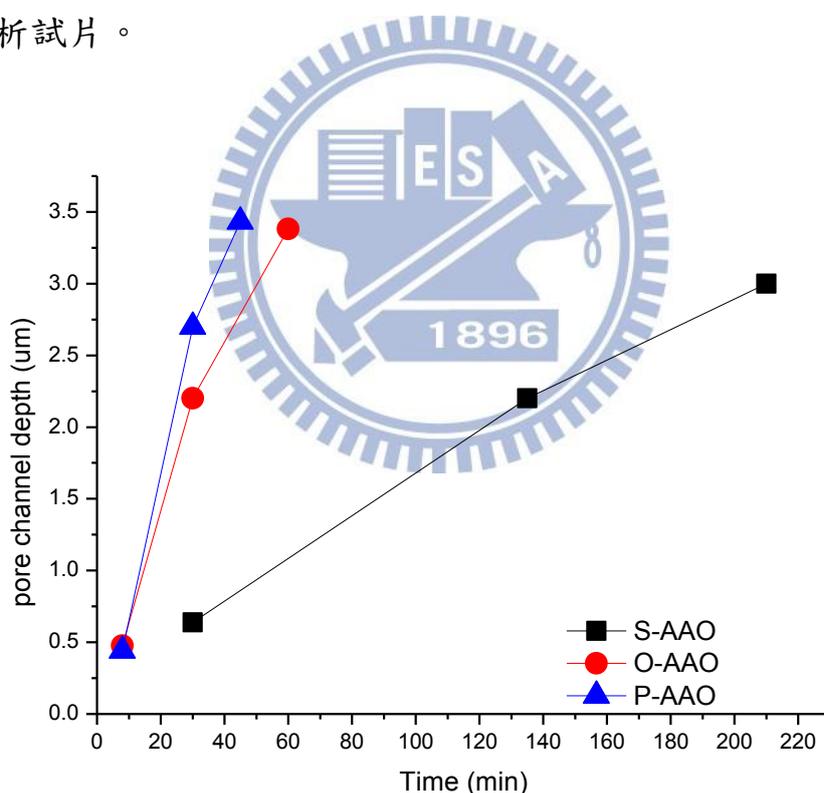


圖 4.4 陽極氧化時間對不同電解液之 AAO 成長厚度之關係圖。

三種酸控藉由制時間參數，製作 AAO 厚度分別約為  $0.5\mu\text{m}$  及  $2\mu\text{m}$  之試片，圖 4.5 為 SEM 剖面圖。

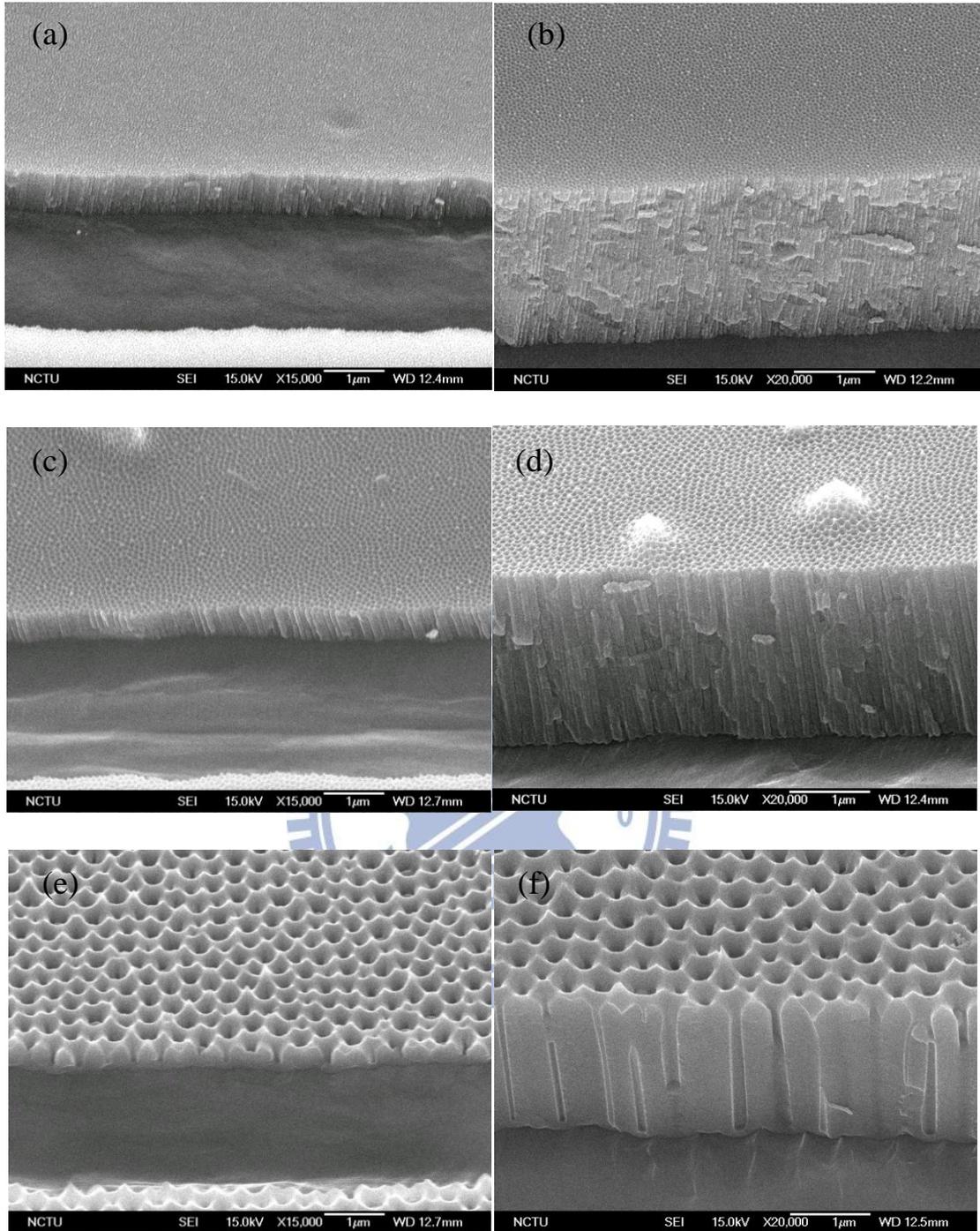


圖 4.5(a)(b)使用硫酸為電解液。(a)為  $0.5\mu\text{m}$ ；(b)為  $2.2\mu\text{m}$ 。

(c) (d)使用草酸為電解液。(c)為  $0.5\mu\text{m}$ ；(d)為  $2.2\mu\text{m}$ 。

(e)(f)使用磷酸為電解液。(e)為  $0.5\mu\text{m}$ ；(f)為  $2.7\mu\text{m}$ 。

利用 XRD 檢測，原始鋁片表現出 Al 之特徵峰，如圖 4.6(a)。由磷酸 0°C，175V，1hr 製作出 AAO 於鋁片上，XRD 無 AAO 之波峰證實其為非晶相，如圖 4.6(b)。

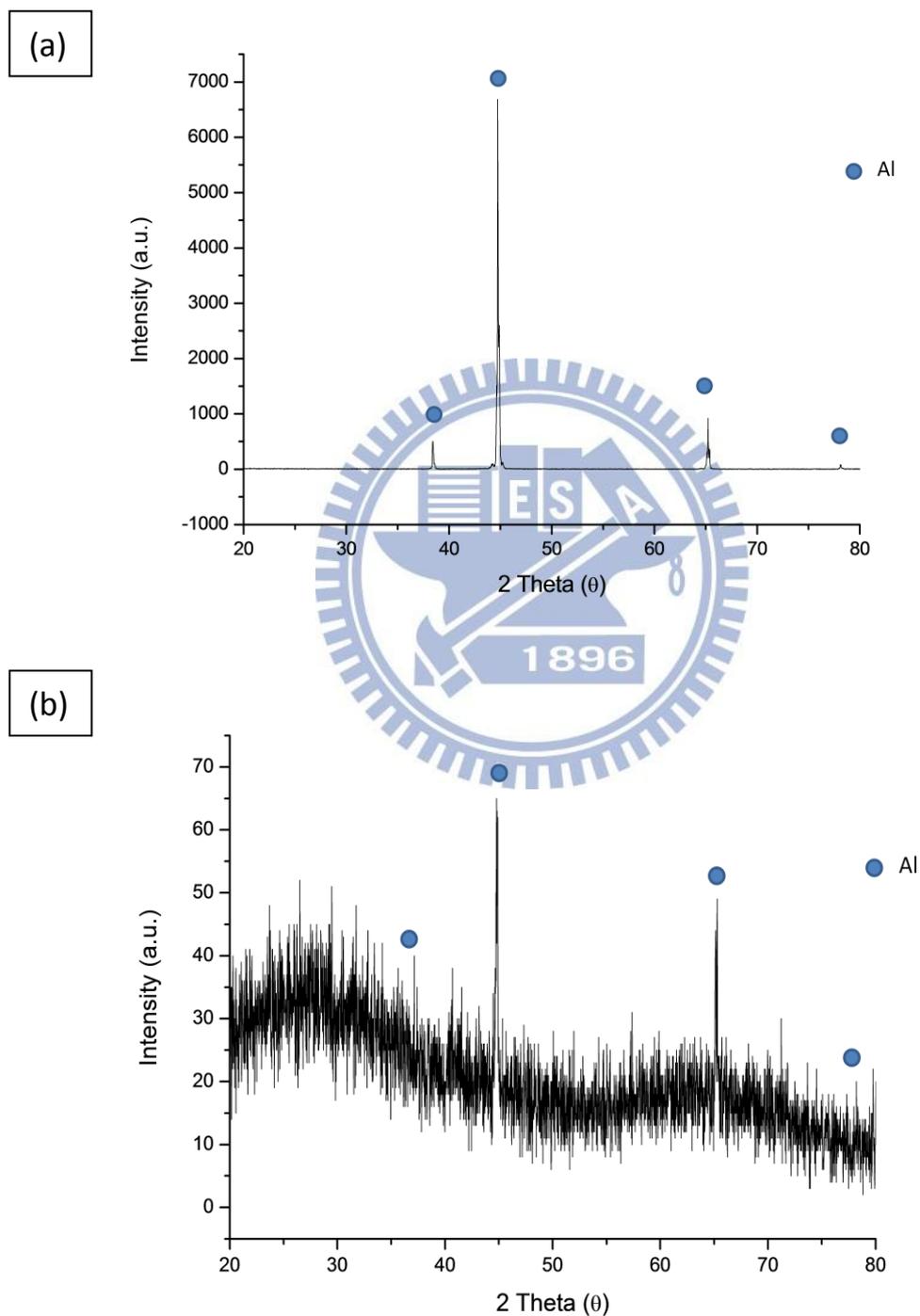


圖 4.6 XRD 觀察 (a)原始鋁平板表面 (b)AAO 於鋁平板上。

## 4-2 AAO 表面疏水性改質

氧化鋁在大氣中自然放置時，會和大氣中的水分子利用化學吸附到 OH 基，使得氧化鋁表面帶有穩定的極性 OH 基，接著利用氫鍵吸附水分子，達到親水表面，如圖 4.7。在 AAO 的製作過程中使用酸性電解液，擴孔時浸泡磷酸，這些過程都會殘留 OH、COOH 等極性親水基團於基板上，影響親疏水性[43]，如圖 4.8。Chunbo Ran[19]利用不同孔徑及孔洞厚度的 AAO 進行表面疏水性的研究，當 AAO 孔徑越大因表面的空氣所佔比例越大導致表面越疏水，如 2-2-4 章節中提及粗糙度對接觸角之影響，但孔徑需要大到 450nm 才能達到  $132^\circ$  的接觸角，因此本實驗利用疏水處理增大表面的起始接觸角。

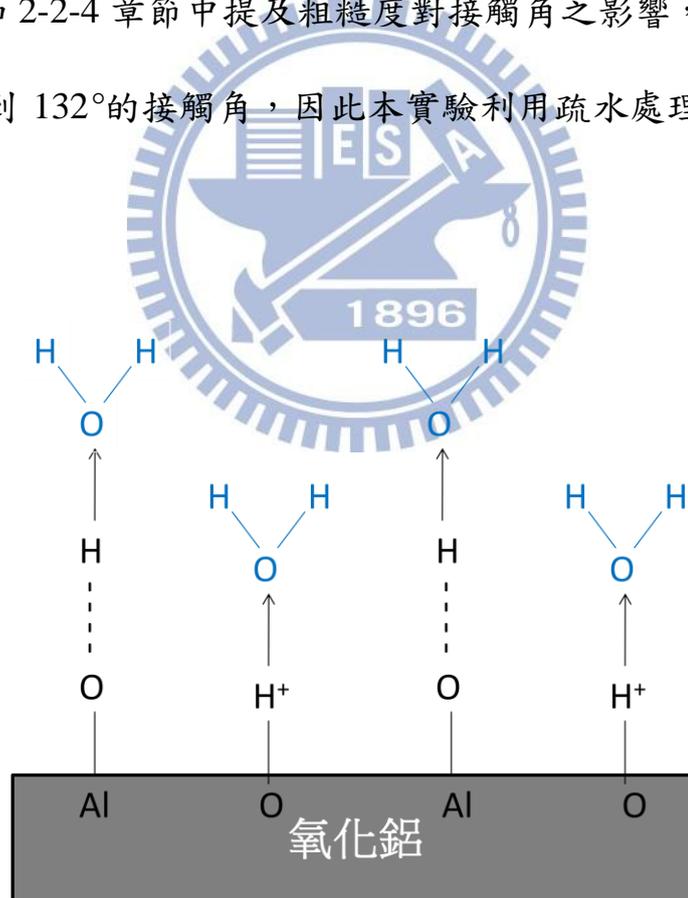


圖 4.7 氧化鋁表面的吸附行為。

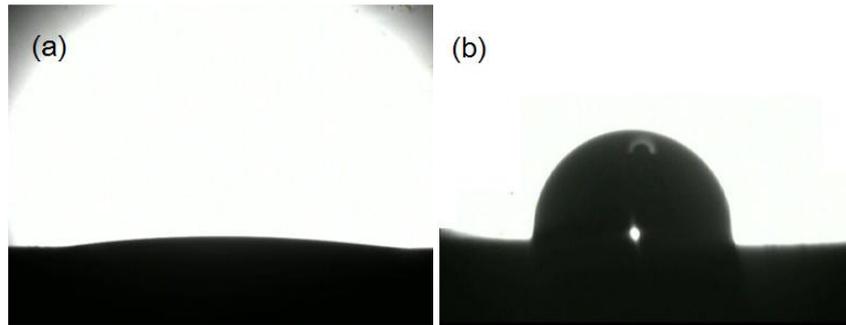


圖 4.8 表面殘留極性官能基對接觸角之影響。

- (a) 為使用磷酸製備厚度為  $2\mu\text{m}$  後，擴孔 45min(PB-340)，僅使用酒精沖洗後，接觸角為  $5^\circ$
- (b) 為使用磷酸製備厚度為  $2\mu\text{m}$  後，擴孔 45min(PB-340)，接著酒精浸泡 3hr 及烘箱  $100^\circ\text{C}$  1hr 去除表面殘留官能基，接觸角達  $97^\circ$

為了增強電溼潤效應,首先必須製備出疏水的結構。利用單分子自組裝的方式,在 AAO 表面修飾上一層低表面能的物質 FAS-17 (Perfluorodecyltriethoxysilane)[85-87]，藉由降低固體之表面能使得固體傾向減少和相對較高能量之液滴接觸，形成疏水表面，如圖 4.9 所示。

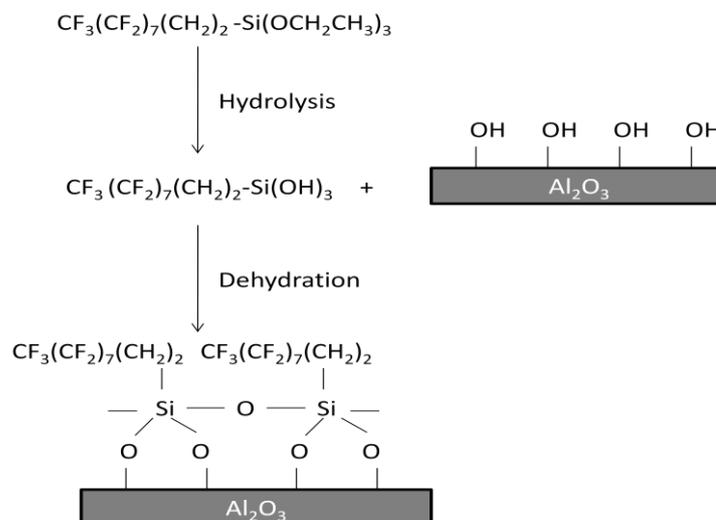


圖 4.9 FAS-17 在氧化鋁表面單分子層組裝的機制圖。

為了確認疏水物質 FAS-17 有吸附在 AAO 表面上,將疏水處理後的 AAO 試片進行 EDX 分析,如圖 4.10 所示,可在孔壁表面得到氟的特徵峰,表示疏水性物質確實吸附至結構表面上。

Element	weight%	atomic%
O	34.90	46.16
F	8.43	9.39
Al	56.67	44.45
Total	100.00	100.00

表 4.1 疏水處理後 AAO 之元素含量比例。

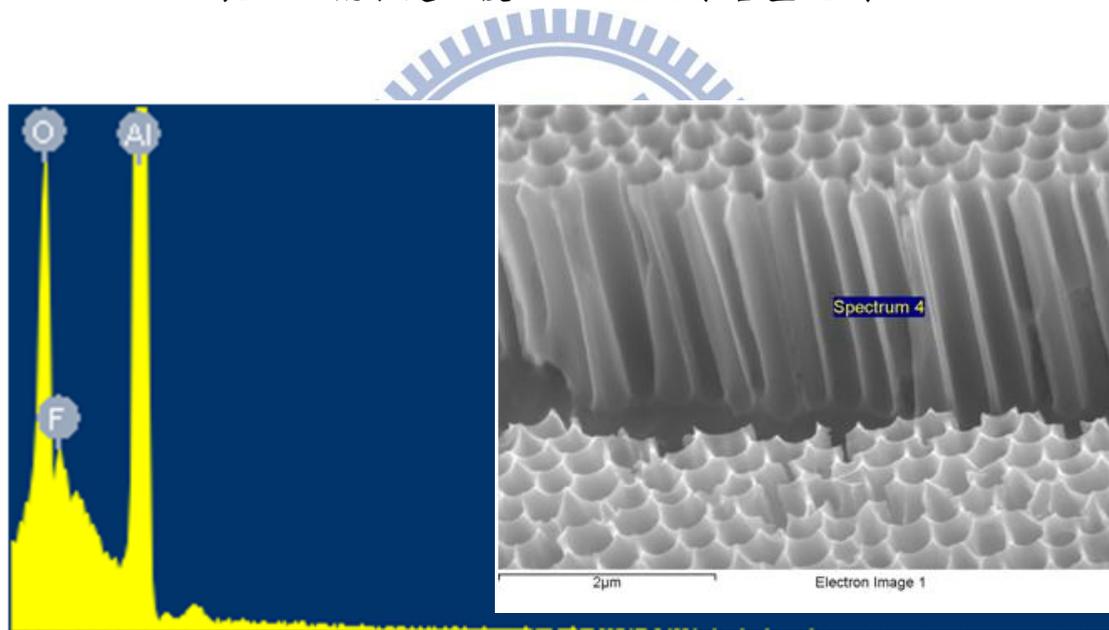


圖 4.10 疏水處理後 AAO 之區域 EDX 分析圖。

### 4-3 AAO 之親疏水性

在本實驗中，所採用的液滴體積皆為  $2\mu\text{L}$ ，為了探討表面粗糙度對接觸角的影響，首先將 FAS-17 塗佈於市售的緻密平板氧化鋁板上，測得其平板接觸角  $\theta_0$  為  $92.29^\circ$ (圖 4.11)，圖中標示量測接觸角方法套用於本論文所有接觸角測量圖。

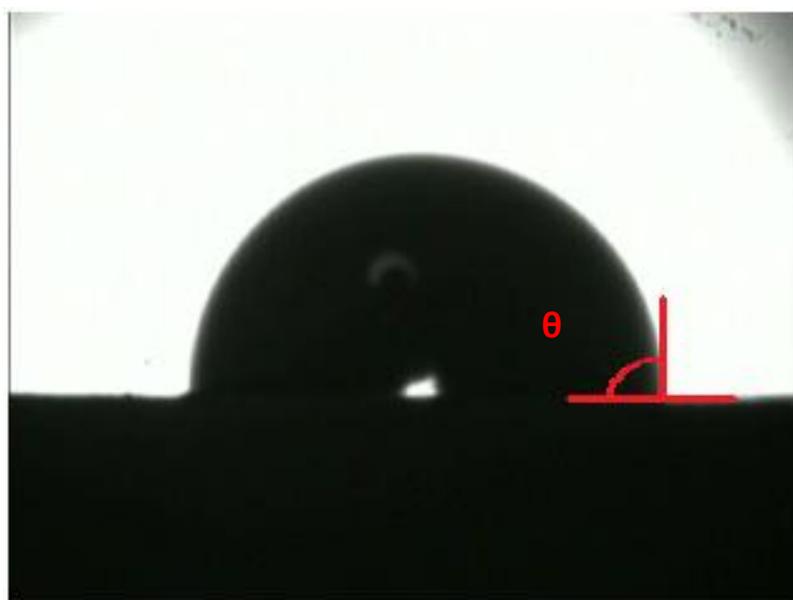


圖 4.11 平板氧化鋁表面塗佈 FAS-17 疏水處理之接觸角 OM 圖。

接著將厚度皆為  $2\mu\text{m}$  之 AAO : S-14、S-20、O-33、O-60、P-180、P-340 分別經由 FAS-17 疏水處理，起始接觸角分別為  $96.47^\circ$ 、 $109.08^\circ$ 、 $98.88^\circ$ 、 $115.69^\circ$ 、 $100.94^\circ$ 、 $153.16^\circ$ (圖 4.12)。

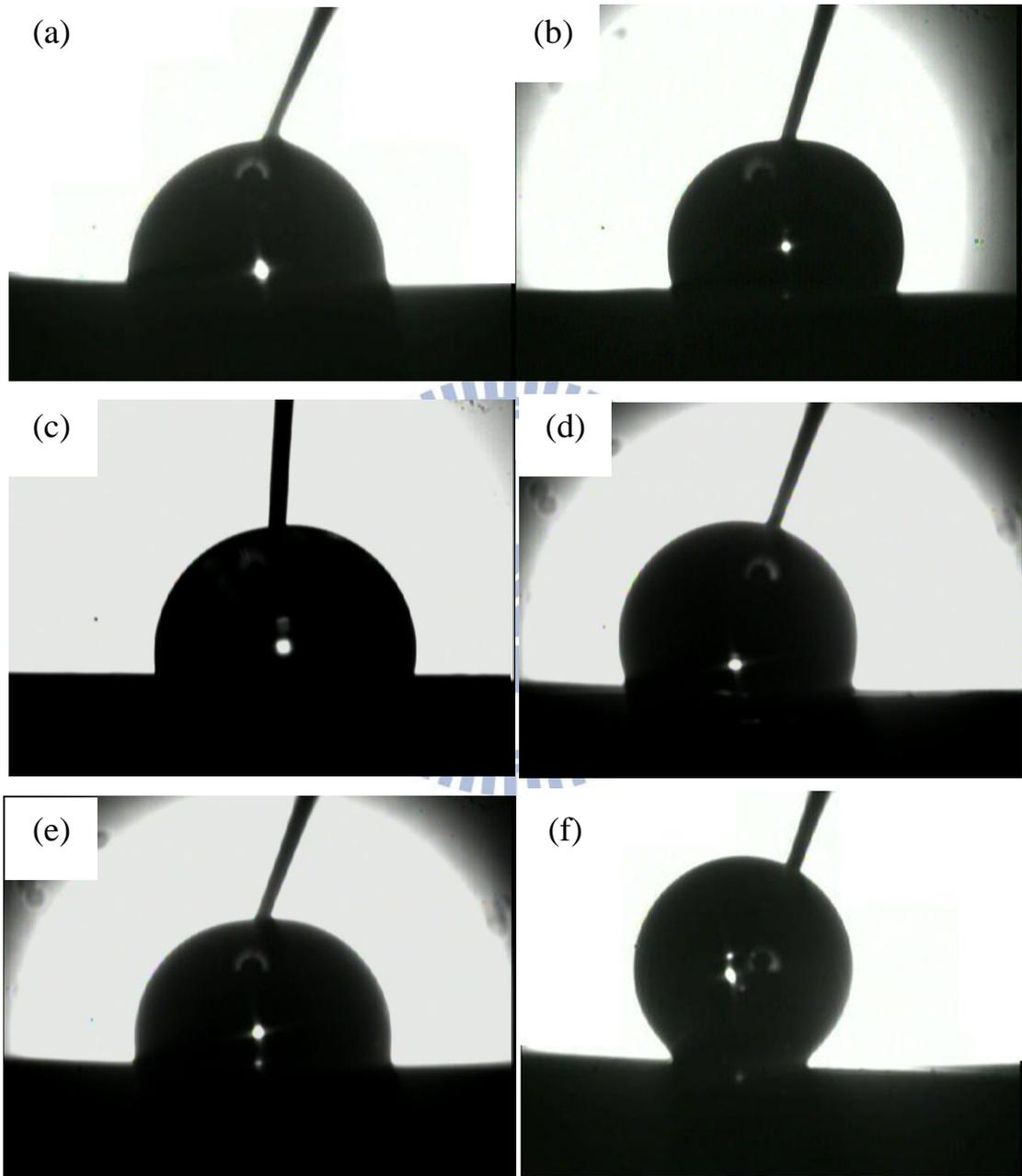


圖 4.12 不同孔洞大小 AAO 之接觸角 OM 圖，

(a) S-14，(b) S-20，(c) O-33，(d) O-60，(e) P-180，(f) P-340。

為了確認試片皆為 Cassie state，並藉由滾動角測試。發現 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 液滴和試片表面的親和力相當大，甚至當試片反轉 180° 呈倒立狀態時，液滴仍然吸附於試片表面無滾落跡象，呈現 Wenzel state，如圖 4.13(a)~(e)。而相對的 P-340，如圖 4.13(f)，擁有小於 10° 的滾動角，因此證實為 Cassie state，且為超疏水表面。

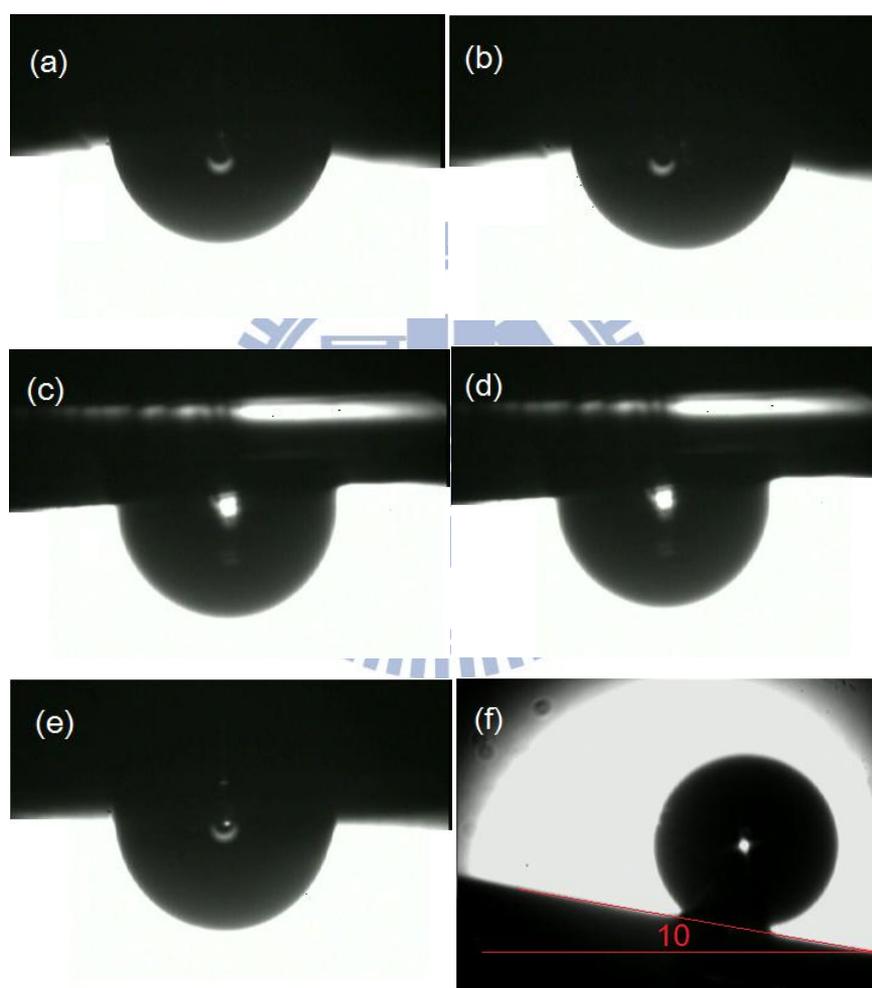


圖 4.13 測量滾動角之 OM 圖

(a) S-14，(b) S-20，(c) O-33，(d) O-60，(e) P-180 無滾動角，

(f) P-340，滾動角為 10°。

由滾動角證實 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 皆為 Wenzel state，P-340 則為 Cassie state。因此利用 Wenzel 和 Cassie 公式分別可計算出試片處於兩種狀態時的理論接觸角，

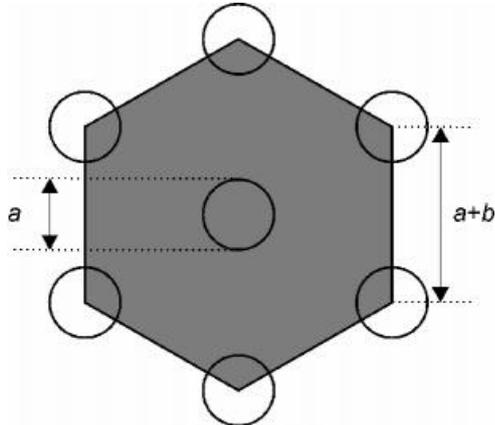


圖 4.14 AAO 結構示意圖，a 為孔洞直徑，a+b 為連心距。

首先先將 AAO 結構(圖 4.14)套入 Wenzel 公式中，計算出處於 Wenzel state 之理論接觸角：

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0 \quad \text{公式 2.2}$$

$$r = \frac{\text{粗糙表面的實際面積}}{\text{投影面積}} = \frac{\sqrt{3}(a+b)^2 + 2\pi aH}{\sqrt{3}(a+b)^2} \quad \text{公式 4.1}$$

a 為孔洞直徑、a+b 為孔洞間之連心距、H 為孔洞厚度。

與套入 Cassie 公式中，計算出處於 Cassie state 之理論接觸角為：

$$\cos \theta_c = f_s (\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad \text{公式 2.4}$$

$$f_s = \frac{\text{固體所佔面積}}{\text{投影面積}} = \frac{2\sqrt{3}(a+b)^2 - \pi a^2}{2\sqrt{3}(a+b)^2} \quad \text{公式 4.2}$$

六種規格 AAO 試片 a、b 值、理論接觸角及實際實驗值接觸角如表 4.2、4.3。

表 4.2 2 $\mu\text{m}$  厚度 AAO 之 a、b 值

	a (nm)	b (nm)
S-14	14	51
S-20	20	50
O-33	33	90
O-60	60	93
P-180	180	390
P-340	340	363

表 4.3 利用公式計算出理想 Wenzel 與 Cassie 接觸角

Pore size	Geometric dimensions		Theoretical CA		Experimental results $\theta$
	r	fs	$\theta_w$	$\theta_c$	
S-14	40.03	0.93	180°	96.41	97.00°
S-20	72.62	0.82	180°	103.23°	109.08°
O-33	30.54	0.87	180°	99.69°	98.88°
O-60	51.30	0.58	180°	116.05°	115.69°
P-180	9.58	0.79	112.50°	104.11°	100.94°
P-340	19.82	0.12	142.45°	151.90°	153.16°

從表 4.3 計算結果得到，六組 AAO 皆為 Cassie state，但和滾動角結果相對照，只有 P-340 符合，而 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 由滾動角測試得知實際上是 Wenzel state。原因是 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 液滴有滲入孔洞內但卻未完全填滿，因 AAO 結構為空氣不相通的長柱狀孔洞，當水滴滴於結構時，孔洞內氣體因此被局限在結構內。且受限於 AAO 孔壁的阻擋，使得液滴無法擴散到鄰邊孔洞中，因此達到實際是 Wenzel state 卻擁有近似於 Cassie 的接觸角，此現象符合文獻[75]封閉結構之實驗結果。由於 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 液體未完全填滿孔洞，因此表 4.3 中所

用  $r$  值將不被參考，因液滴未填滿所有孔洞。目前文獻中[19, 76]探討液滴滲入封閉結構之深度公式為，利用毛細力與氣體抵抗壓力之力平衡求得液滴滲入之實際深度：

$$F_c = \pi\gamma a \cos \theta \quad \text{公式 2.12}$$

$F_c$  為毛細力， $\gamma$  為液體之表面張力， $a$  為孔洞直徑， $\theta$  則為平板表面之接觸角。

$$F_p = P_a \frac{L_0}{L_0 - H} \pi \frac{d^2}{4} \quad \text{公式 2.13}$$

$F_p$  為壓縮氣體產生造成的抵抗力， $P_a$  為氣體未壓縮時孔洞內之氣體壓力， $L_0$  為孔洞總深度， $H$  為液底滲入結構內之深度。

由力平衡所得液體滲入結構之深度  $H$  為：

$$H = \left( 1 - \frac{P_a a}{4\gamma \cos \theta} \right) L_0 \quad \text{公式 2.14}$$

此公式只能在液體之平板表面接觸角也就是孔壁內之接觸角小於  $90^\circ$  的情況下適用，由於本實驗之 AAO 表面擁有 FAS-17 疏水處理，造成氧化鋁平板經 FAS-17 疏水處理表面接觸角為  $92.29^\circ$  大於  $90^\circ$ ，因此無法使用此方程式求得液體滲入結構之深度  $H$ 。

為了探討本實驗中液滴進入了多少到結構內，因此利用公式 2.2：

$\cos \theta_w = r \cos \theta_0$ ，可由試片之起始接觸角與平板接觸角推得有效的 r 值，

再由公式 4.1： $r = \frac{\sqrt{3}(a+b)^2 + 2\pi aH}{\sqrt{3}(a+b)^2}$  即可算出真實水進入結構內之深度(H)，結

果如表 4.4，因此假設液滴進入結構且孔洞內部仍然有空氣。

表 4.4 液滴進入 2 $\mu\text{m}$  AAO 結構內之深度。

2 $\mu\text{m}$	粗糙因子 r	H( $\mu\text{m}$ )
S-14	3.092	0.174
S-20	8.328	0.427
O-33	3.928	0.369
O-60	11.052	1.081
P-180	4.826	1.904

為了比較 AAO 孔洞厚度所造成之影響，除了上述 2 $\mu\text{m}$  厚度之 AAO，另外將 AAO 試片 S-14、O-33、P-180 利用陽極氧化的時間參數調整厚度為 0.5 $\mu\text{m}$ ，由滾動角測試 0.5 $\mu\text{m}$  試片發現皆同樣為 Wenzel state，因此比照表 4.4 之算法計算出有效的 r 值與真實水進入結構內之深度(H)，O、P 皆已填滿孔洞。

表 4.5 液滴進入 0.5 $\mu\text{m}$  AAO 結構內之深度。

0.5 $\mu\text{m}$	起始接觸角	粗糙因子 r	H( $\mu\text{m}$ )
S	98.34°	3.684	0.233
O	104.86°	6.530	0.922
P	102.39°	5.460	2.534

AAO 厚度 0.5 $\mu\text{m}$  之 S、O、P 管內氣體/管柱比例分別為:53.3%、0%、0%。厚度為 2 $\mu\text{m}$  之 S、O、P 管內氣體/管柱比例分別為:92.1%、83.2%、29.48%。

## 第五章 AAO 結構之介電溼潤現象

### 5-1 AAO 結構的介電溼潤效應

首先利用陽極氧化法製作出 AAO 厚度皆為  $2\mu\text{m}$ ，但不同粗糙度之試片，分別為 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180、P-340 六組進行 EWOD，其  $V^2$  和  $\cos\theta$  關係圖為圖 5.1。

根據公式 2.11，介電溼潤公式  $\cos\theta_W^E = r_m \left( \cos\theta + \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} V^2 \right)$ ，由  $\cos\theta$  和  $V^2$  作圖則斜率為  $r_m \left( \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} \right)$ ，在同組試片下  $\frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2\gamma_{lv}d}$  為定值，因此會隨電壓變化的則是粗糙因子  $r_m$ ，在圖 5.1 中因粗糙度  $r$  值造成起始點不同。由於 AAO 為封壁結構造成液滴滲入結構但底部仍然擁有氣體，需考慮孔洞內氣體對液滴壓縮時的影響[87]，因此不適用傳統介電溼潤公式(公式 2.10)。

因此於圖 5.2 表示電壓與接觸角關係圖，橫軸為施加電壓  $V$ ，縱軸為液滴接觸角  $\theta$ 。由圖發現 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 皆為連續性變化，而 P-340 在通電之初即可看見明顯的斜率變化，因 P-340 起始為 Cassie state，當通電後造成液滴滲入結構內轉變成 Wenzel state，此刻擁有明顯的接觸角變化，當液滴為 Wenzel state 以後繼續施加電壓，斜率變化則和 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 之 Wenzel state 擁有同樣的連續性變化。

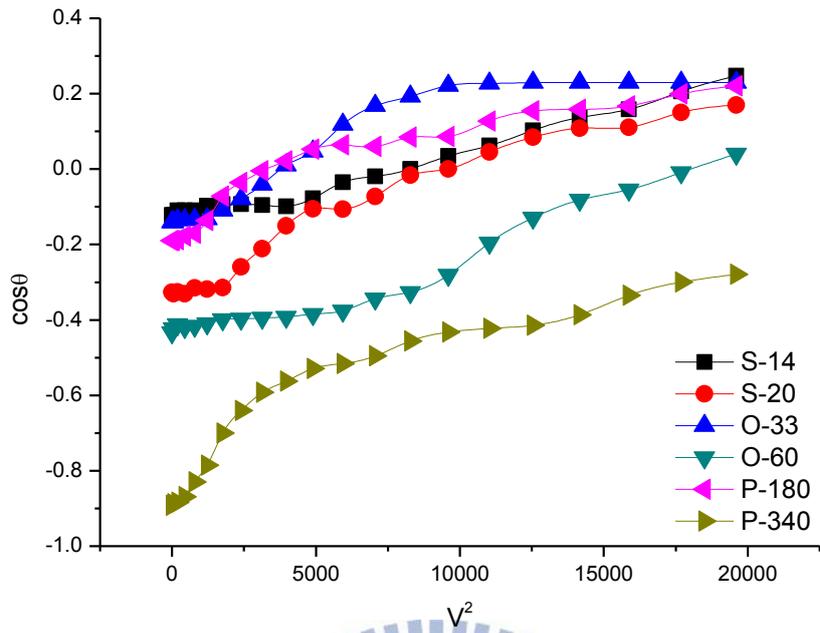


圖 5.1 不同粗糙度 AAO 於 EWOD 時的  $V^2$  與  $\cos\theta$  關係圖。

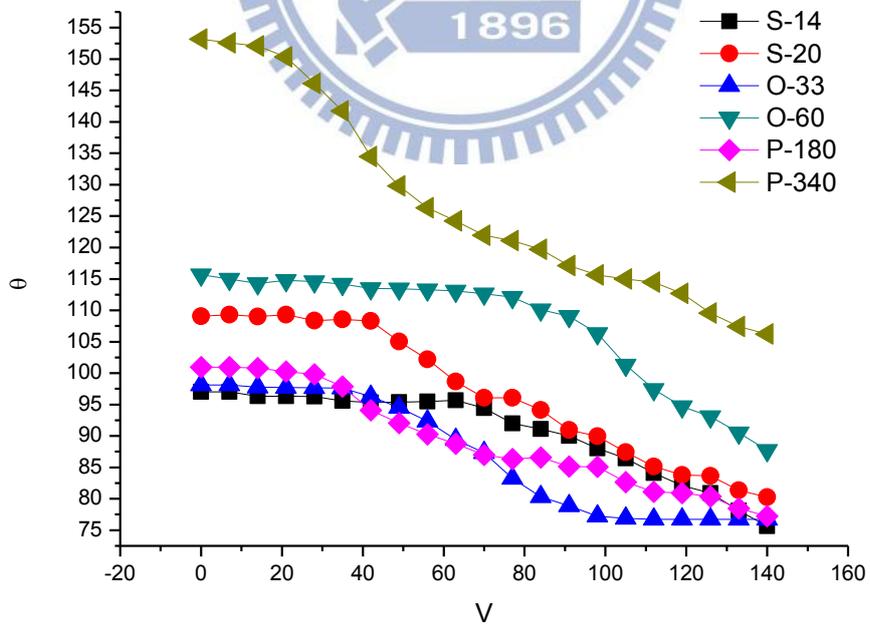


圖 5.2 不同粗糙度 AAO 於 EWOD 時的  $V$  與  $\theta$  關係圖。

藉由 SEM 可觀察本實驗中 P-340 利用二次陽極氧化法製作 AAO 為封壁結構，如圖 5.3，封閉結構使得氣體在 EWOD 時會被局限在液體與結構之間，當 EWOD 驅動液滴時，局限在結構中的氣體將會因被壓縮而抵抗液滴的滲入，因此在傳統的介電溼潤公式中需再加上空氣阻力的探討因素，使得傳統 EWOD 公式不適用於此結構使用。

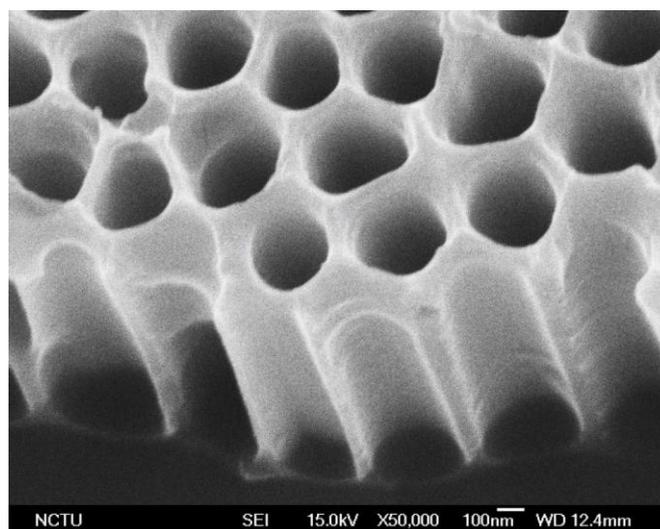


圖 5.3 AAO 為封壁結構之剖面圖。

因在 EWOD 時之液滴變化不適用理論介電溼潤公式，因此針對封壁結構在此以示意圖探討其液滴變化，為圖 5.4。

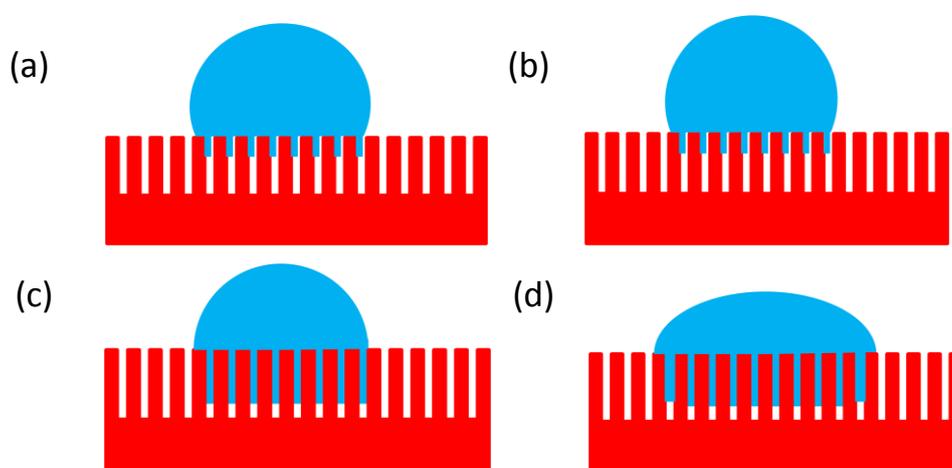


圖 5.4 封壁結構於 EWOD 之液滴變化示意圖。

圖 5.4(a)為液滴滴於 AAO 結構表面上之起始接觸角，液滴進入結構但未填滿孔洞。當開始施加電壓於結構時，由於外部擾動造成液滴接觸角產生變化(b)[88]，液滴不會向下壓縮也不向外延展。持續施加電壓液滴開始壓縮管內氣體，達到圖 5.4 (c)之階段。當持續壓縮氣體達到飽和，液滴無法向下擠壓因而向外延展，液滴開始滲入外側空洞為圖 5.4(d)。

當液滴開始向下擠壓氣體時，管內空氣壓力會抵抗液滴而產生向下壓縮現象。假設孔內空氣為理想氣體，因此符合理想氣體公式：

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

再將空氣壓縮後的氣體壓力乘上操作面積，即為壓縮氣體時所需之力  $F_p$ ：

$$F_p = P \times A$$

將本實驗 Wenzel state 之 S-14 與 P-180 帶入公式計算，由表 4.3 即可知 S-14 起始空氣高度為 2026nm，P-180 為 166nm，起始壓力為 1atm，可求得壓縮單一孔內氣體 1nm 之深度所需的力。

$$\text{S-14 : } P_2(\text{atm}) = \left(1 \times \frac{2026}{2025}\right)$$

$$F_p(\text{atm. nm}^2) = \frac{2026}{2025} \times \left(\frac{\pi}{4} \times 14^2\right) = 154(\text{atm. nm}^2) = 1.56 \times 10^{-11}(\text{N/個})$$

$$\text{P-180 : } P_2(\text{atm}) = \left(1 \times \frac{166}{165}\right)$$

$$F_p(\text{atm. nm}^2) = \frac{166}{165} \times \left(\frac{\pi}{4} \times 180^2\right) = 25601(\text{atm. nm}^2) = 2.59 \times 10^{-9}(\text{N/個})$$

上述計算出將壓縮單一孔洞內氣體 1nm 之深度所需的力，為了求得液滴底部總孔洞內氣體的總力  $F_p^{\text{total}}$ ，於是乘上以 2 $\mu\text{L}$  液滴滴於試片表面時，液滴

接觸到的孔洞個數。

$$\text{S-14 : } F_p = 1.56 \times 10^{-11} (\text{N/個})$$

$$F_p^{\text{total}} = (1.56 \times 10^{-11}) \times (5.03 \times 10^8) = 7.85 \times 10^{-3} (\text{N})$$

$$\text{P-180 : } F_p = 2.59 \times 10^{-9} (\text{N/個})$$

$$F_p^{\text{total}} = (2.59 \times 10^{-9}) \times (9.14 \times 10^6) = 2.37 \times 10^{-2} (\text{N})$$

由上述計算可清楚得知，壓縮小孔洞 S-14 所需的力較小，因此表示 S-14 孔洞小易壓縮。

為了證明上述結果，由 OM 圖測量液滴於 EWOD 時，液滴底部面積與液滴高度的變化，表 5.1 中底部有標記顏色的數據為開始變動之起始點，液滴高度中 S-14 標記點為 0.699mm，0.699mm 對應電壓為 49V，表示 S-14 液滴高度在 49V 時產生變化下降至 0.699mm，此表皆以此表示數據。由表 5.1 即可了解 AAO 封壁結構於施加電壓時的液滴變化現象，由於起始液滴滴於結構表面時，會因液滴滴落高度、速度等因素造成些微的影響，使得液滴未施加電位時進入結構內的量會有所差異，為了去除這影響因素，在此由觀察液滴開始因電位影響而開始壓縮氣體至因壓縮氣體達到飽和開始向外擴散為止，液滴能承受越大電壓表示液滴可以壓縮至越深入的結構內。表 5.1 可見 S-14 可承受 25V 之電壓，而 S-20、O-33、O-60、P-180 皆為 20V，P-340 為 0V，可證實 S-14 較易壓縮，液滴可滲入結構較深處。

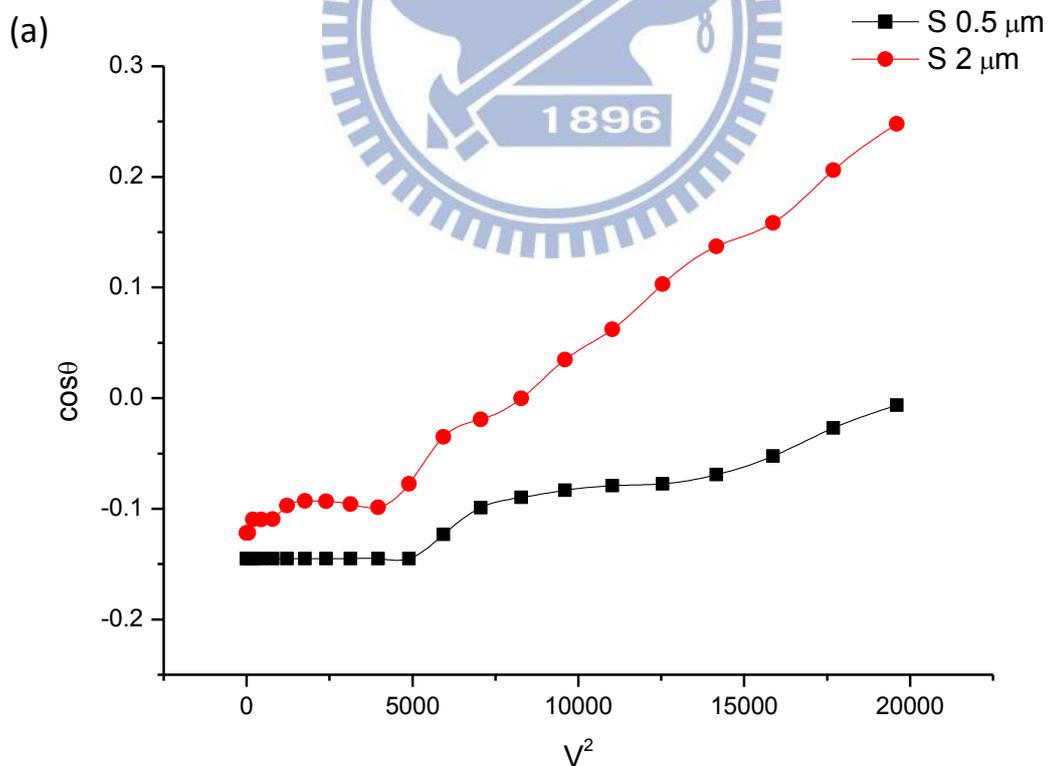
表 5.1 量測液滴於 EWOD 時之變化。

電壓(V)	2 $\mu$ m											
	液滴高度(mm)						底部面積(mm)					
	S-14	S-20	O-33	O-60	P-180	P-340	S-14	S-20	O-33	O-60	P-180	P-340
0	0.706	0.772	0.736	0.856	0.736	1.001	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.651
7	0.706	0.772	0.736	0.856	0.736	1.001	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.651
14	0.706	0.772	0.736	0.856	0.736	1.001	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.651
21	0.706	0.772	0.736	0.856	0.730	0.989	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.663
28	0.706	0.772	0.736	0.850	0.730	0.977	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.675
35	0.706	0.772	0.730	0.844	0.724	0.965	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.724
42	0.706	0.766	0.730	0.844	0.718	0.929	1.254	1.170	1.266	1.110	1.236	0.832
49	0.699	0.760	0.730	0.844	0.712	0.917	1.254	1.170	1.266	1.110	1.254	0.868
56	0.699	0.748	0.724	0.844	0.699	0.892	1.254	1.170	1.266	1.122	1.278	0.880
63	0.699	0.724	0.724	0.838	0.687	0.874	1.254	1.170	1.278	1.122	1.327	0.965
70	0.687	0.699	0.718	0.832	0.669	0.862	1.254	1.212	1.278	1.134	1.363	0.989
77	0.675	0.693	0.699	0.832	0.651	0.850	1.254	1.218	1.302	1.152	1.387	1.025
84	0.663	0.639	0.681	0.820	0.651	0.838	1.290	1.315	1.315	1.194	1.423	1.037
91	0.657	0.615	0.663	0.820	0.639	0.832	1.302	1.363	1.351	1.218	1.435	1.061
98	0.639	0.603	0.651	0.790	0.615	0.820	1.327	1.363	1.399	1.242	1.435	1.073
105	0.627	0.591	0.651	0.760	0.579	0.808	1.339	1.375	1.423	1.266	1.447	1.085
112	0.603	0.579	0.639	0.724	0.543	0.802	1.351	1.399	1.435	1.290	1.471	1.097
119	0.591	0.567	0.609	0.712	0.537	0.796	1.387	1.399	1.495	1.315	1.508	1.122
126	0.567	0.567	0.597	0.699	0.531	0.784	1.399	1.399	1.501	1.327	1.520	1.134
133	0.555	0.555	0.579	0.687	0.519	0.772	1.405	1.411	1.508	1.327	1.532	1.146
140	0.531	0.549	0.579	0.663	0.519	0.760	1.411	1.417	1.508	1.327	1.532	1.158

## 5-2 介電層厚度之影響

本實驗已成功利用陽極氧化製備出不同厚度之 AAO 結構，分別由  $0.5\mu\text{m}$  和  $2\mu\text{m}$  厚度之 AAO 進行 EWOD 比對，以  $1.4\text{V/s}$  的速率從  $0\text{V}$  增加電壓到  $140\text{V}$ ，接著以同樣的速率下降至  $0\text{V}$ 。由圖 5.5 所示，由  $V^2$  對  $\cos\theta$  作圖，觀察到  $2\mu\text{m}$  介電溼潤現象較明顯，其接觸角隨電壓的變化較快。

根據傳統介電溼潤公式(公式 2.9)： $\cos\theta_v = \cos\theta_0 - \frac{\epsilon_0\epsilon_r}{2\gamma_{lv}d} V^2$ ，理論上厚度較薄的介電層，會有較明顯的介電溼潤效應。此結果和本實驗不符合，因介電溼潤公式未考慮到孔洞內氣體壓力的因素，本實驗結構內空氣無法排出。



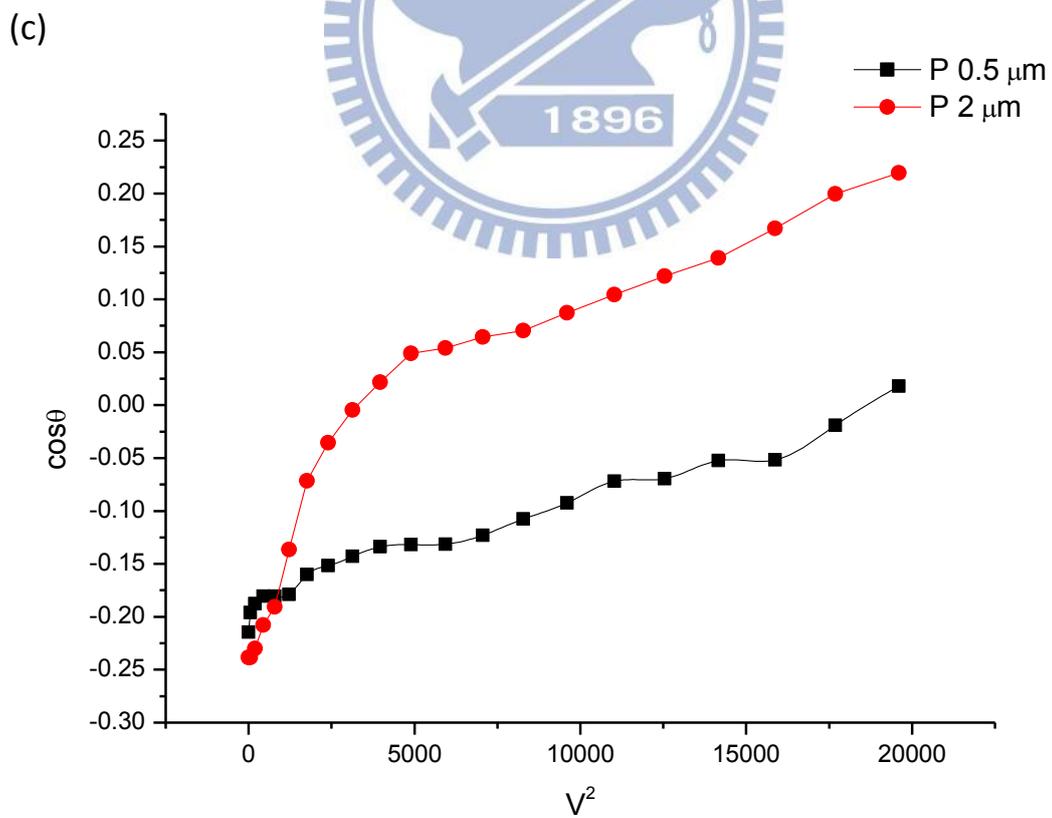
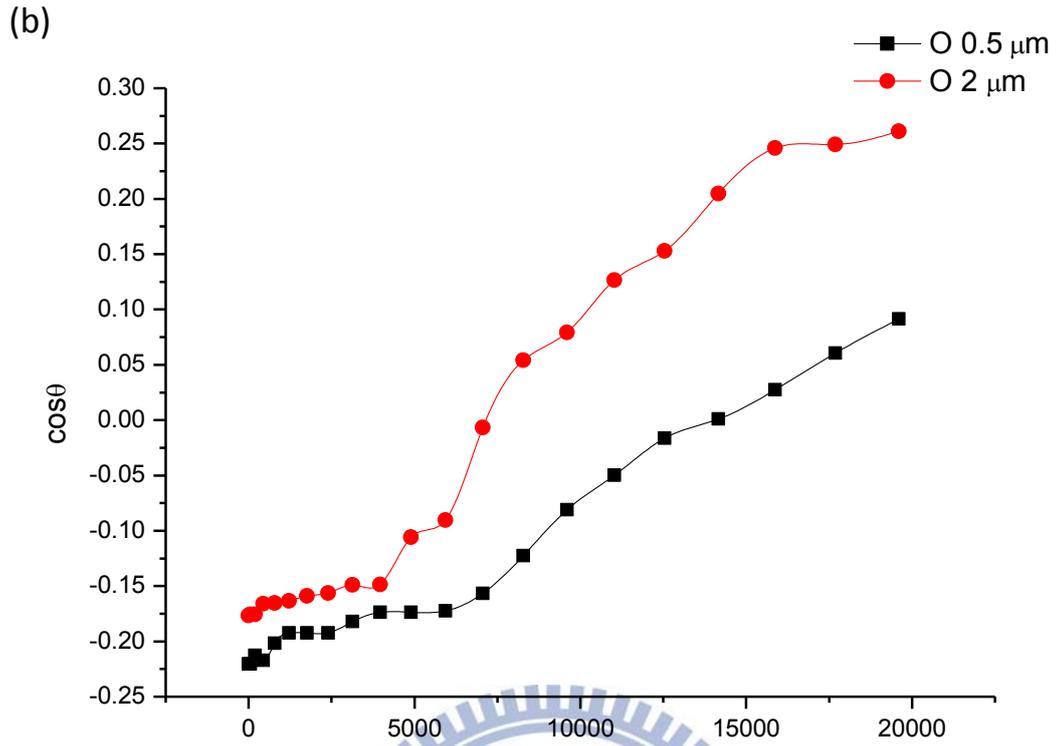


圖 5.5 不同厚度 AAO 於 EWOD 時的  $V^2$  與  $\cos\theta$  關係圖。

由表 4.4、4.5 計算起始之液體進入結構深度 H 值可知，AAO 孔洞厚度為 0.5 $\mu\text{m}$  管內氣體量小於 2 $\mu\text{m}$ ，甚至已填滿孔洞，因此造成 0.5 $\mu\text{m}$  AAO 於 EWOD 時氣體難壓縮、趨近飽和之現象。將圖 5.6 液滴壓縮之 CA 變化量整理於表 5.2，壓縮之 CA 變化量定義為起始 CA 減去濕潤 CA。觀察到不同厚度之 S-14、O-33、P-180 試片起始接觸角與 EWOD 濕潤接觸角變化量，2 $\mu\text{m}$  的接觸角壓縮變化量明顯比 0.5 $\mu\text{m}$  來的大，相反的厚度越薄接觸角變化量越小。

表 5.2 不同孔洞厚度在 EWOD 時之接觸角影響。

孔洞厚度	0.5 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
電解液	S-14	S-14
起始 CA	98.34°	97.00°
濕潤 CA	90.36°	75.64°
壓縮之 CA 變化量	7.98°	21.36°

孔洞厚度	0.5 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
電解液	O-33	O-33
起始 CA	104.86°	98.88°
濕潤 CA	90.74°	76.73°
壓縮之 CA 變化量	14.12°	22.15°

孔洞厚度	0.5 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$
電解液	P-180	P-180
起始 CA	102.39°	100.94°
濕潤 CA	88.07°	77.24°
壓縮之 CA 變化量	14.32°	23.70°

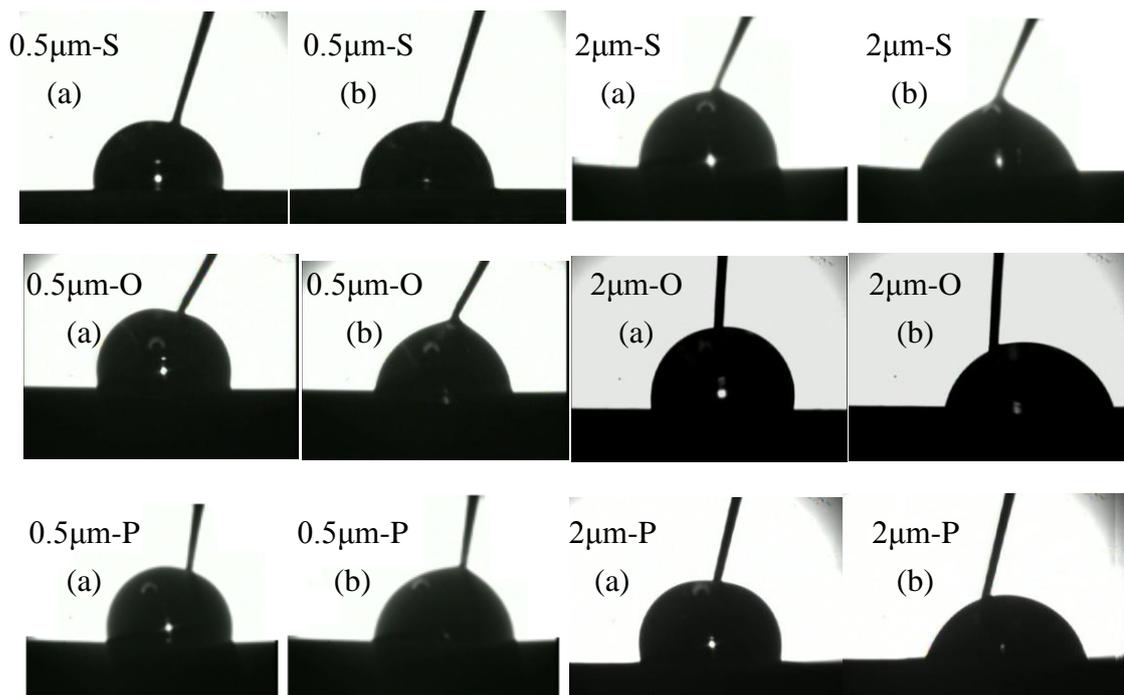


圖 5.6 不同厚度之 AAO 於 140V 之接觸角變化

(a)皆為 0V 之起始接觸角，(b)皆為 140V 之濕潤接觸角。

### 5-3 電壓升降速率之影響

探討電壓伸降速率是否會對試片的回復性、EWOD 趨勢有所影響，研究是否可藉由降低電壓升降速率，使液滴接觸角於回復時擁有較長時間使之作用，因此將同一試片以 0.7v/s 及 1.4v/s 兩種速率進行觀測，如表 5.3。

表 5.3 伸降電壓速率對接觸角回復性之影響。

0.5 $\mu$ m					
	S-14	O-33	O-33	P-180	P-180
電壓升降速率 (V/s)	1.4	1.4	0.7	1.4	0.7
起始 CA	98.34°	104.86°	107.34°	102.95°	102.46°
濕潤 CA	90.36°	90.74°	79.62°	88.07°	80.39°
回復後 CA	94.92°	102.58°	98.64°	95.04°	89.54°
無法回復之 CA	3.42°	2.28°	8.70°	7.91°	12.92°

2 $\mu$ m					
	S-14	O-33	O-33	P-180	P-180
電壓升降速率 (V/s)	1.4	1.4	0.7	1.4	0.7
起始 CA	97.00°	98.88°	101.31°	100.94°	104.72°
濕潤 CA	75.64°	76.73°	77.14°	77.24°	80.78°
回復後 CA	96.55°	97.00°	99.3°	92.20°	92.86°
無法回復之 CA	0.45°	1.88°	2.01°	8.74°	11.86°

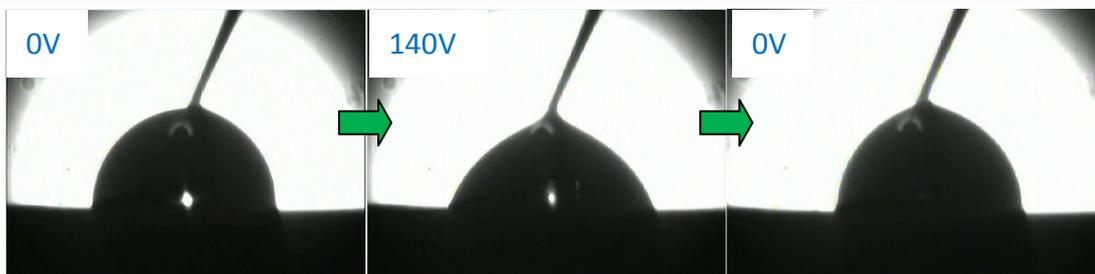


圖 5.7 使用硫酸製作 2 $\mu$ m 之 AAO，使用 0.7v/s 升壓速率之 OM 圖。

角度變化為 97.00°、75.64°、96.55°。

經由 EWOD 測試發現 AAO 試片皆擁有回復性，因此可證實表 4.4、4.5 結果之表示孔洞內皆有氣體存在。本實驗定義試片之回復性是利用起始接觸角和 EWOD 後電壓回復 0V 時的接觸角相減，得到的值為無法回復的角度，無法回復的角度越大則表示試片回復性越差。

表 5.3 發現電壓伸降速率為 0.7V/s 之回復性相較於速率 1.4V/s 來的差，因為升降電壓速率越慢造成提供電壓的時間越長，有充分時間使液滴完全 wetting 於試片，造成液滴陷入更深的孔洞內，甚至增加了卡在孔洞內的機會，因此導致電壓升降速率越慢回復性越差。

進而比較厚度 0.5 $\mu\text{m}$  與 2 $\mu\text{m}$  之差異，發現 0.5 $\mu\text{m}$  回復性差，原因為 0.5 $\mu\text{m}$  相較於 2 $\mu\text{m}$  起始接觸角時，液滴易進入結構甚至填滿孔洞(表 4-4)，因此導致在通電時，液滴向外側延展，0.5 $\mu\text{m}$  孔洞液滴馬上掉入空孔內使得更多空孔被填滿，孔洞內空氣量少因此導致在回復時，容易造成液滴卡住、回復不完全之現象。可看到圖 5.8 中，2 $\mu\text{m}$  之 AAO 液滴在 140V 介電溼潤下的底部直徑和回復到 0V 時底部直徑差異為 S：0.205mm、O：0.229mm、P：0.265mm，液滴底部面積在回覆後有明顯的減少。而相對的 0.5 $\mu\text{m}$  之 AAO 於 140V 介電溼潤下的液滴底部直徑和液滴回復到 0V 時底部面積直徑差異為 S：0.030mm、O：0.199mm、P：0.145mm，電壓回復時液滴底面面積較無法回復。因此表示 0.5 $\mu\text{m}$  AAO 的液滴深入結構，降低了回復性。

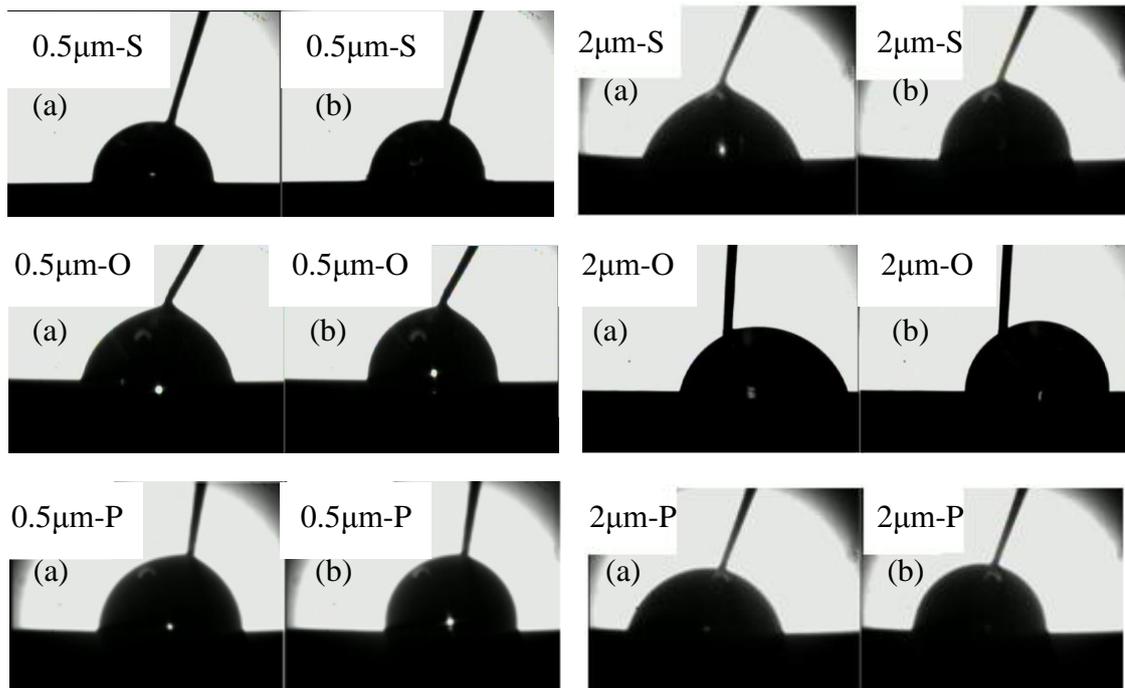


圖 5.8 0.5 $\mu\text{m}$  與 2 $\mu\text{m}$  AAO 於 EWOD 時液滴底部面積之比較。

(a)皆為 140V 之液滴呈現濕潤狀態，(b)為回復成 0V 之液滴 OM 圖。

特別的是使用硫酸之 AAO，由 5-1 了解到硫酸製作最小孔洞之 AAO 試片中，空氣最易壓縮造成液體滲入較深，和電極距離近在同樣電壓下感應的電量會隨著電極間距而增加，因此在靠近底部的部分會累積較大的電量，已大於介面所能乘載的電容值後，造成表面氟及氧化鋁介電層被破壞，當水接觸到了鋁就產生了電解。當升壓速率為 0.7V/s 時，一個 EWOD 循環的時間需要 6 分 40 秒，相對於升壓速率為 1.4V/s 只需要 3 分 20 秒來說，提供電壓的時間很長、提供較大能量，對於使用硫酸之 AAO 由於能量過大造成液滴的電解現象，當電壓升到 126V 液滴即開始快速抖動即於液滴內產生氣泡，因此在此皆不探討升壓速率為 0.7V/s，於使用硫酸之 AAO 的實驗結果。

為了確認升壓速率為 1.4v/s 是否為 2 $\mu$ m 之試片最適用之速率，由於比較過 1.4V/s 與 0.7V/s，升壓速率較快回復性較佳，因此想利用升壓速率改善回復性。進而選用了三種升壓速率分別為 2.8V/s、1.4V/s、0.7V/s 對 2 $\mu$ m 之 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180 進行測試，如表 5.4。發現使用 1.4V/s 升壓速率回復性最佳，而使用升降速率為 2.8V/s 其回復性並無改善，判斷原因為升壓速率過快，造成液滴底部面積回復過快，使得滲入孔洞內液體無法回復殘留在結構中，因此選用 1.4V/s 為最適當升壓速率。

表 5.4 2 $\mu$ m AAO 選用不同升壓速率對回復性之影響。

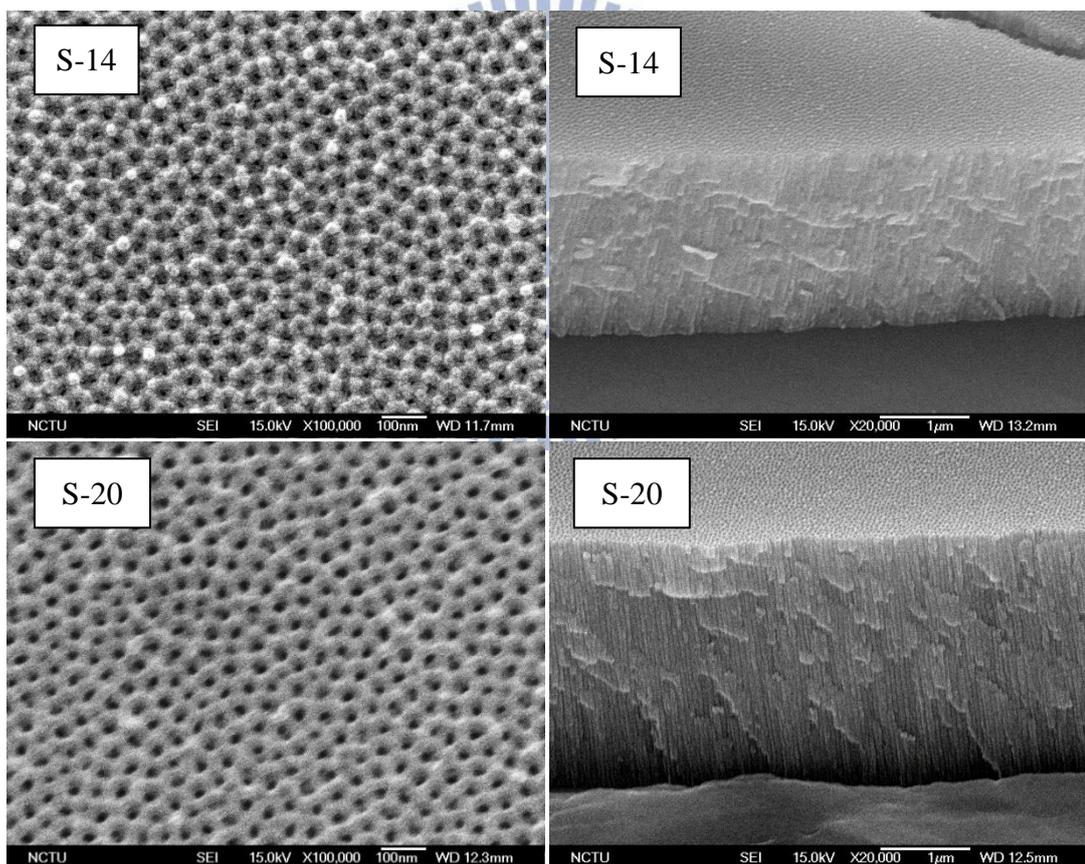
2 $\mu$ m						
	S-14 2.8	S-14 1.4	S-14 0.7	S-20 2.8	S-20 1.4	S-20 0.7
起始 CA	96.49°	97.00°	電解水產生，因此不與討論	100.86°	109.08°	106.11°
濕潤 CA	85.93°	75.64°		69.38°	80.24°	69.63°
回復後 CA	92.72°	96.55°		74.92°	106.21°	87.00°
無回復 CA	3.77°	0.45°		25.94°	2.87°	19.11°

2 $\mu$ m						
	O-33 2.8	O-33 1.4	O-33 0.7	O-60 2.8	O-60 1.4	O-60 0.7
起始 CA	102.43°	98.88°	101.31°	114.4°	115.69°	113.54°
濕潤 CA	81.48°	76.73°	77.14°	87.59°	87.7°	85.51°
回復後 CA	96.18°	97.00°	99.30°	97.36°	100.45°	94.81°
無回復 CA	6.25°	1.88°	2.01°	17.04°	15.24°	18.73°

2 $\mu$ m			
	P-180 2.8	P-180 1.4	P-180 0.7
起始 CA	112.2°	100.94°	104.72°
濕潤 CA	85.87°	77.24°	80.78°
回復後 CA	92.15°	92.20°	92.86°
無法回復之 CA	20.05°	8.74°	11.86°

## 5-4 重復性探討

由 5-3 以知 AAO 擁有回復性，但若想要實際應用還需要擁有可重複使用不被破壞的能力，為了檢測試片是否可重複使用，本實驗使用 AAO 厚度為  $2\mu\text{m}$ ，六組不同孔洞大小的試片 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180、P-340 測試三循環的 EWOD 測試。首先先將試片進行一次 EWOD 後，利用 SEM 檢測試片是否有破壞，結果如圖 5.9，可見試片結構完好，因此判定可進行重複性的測試。



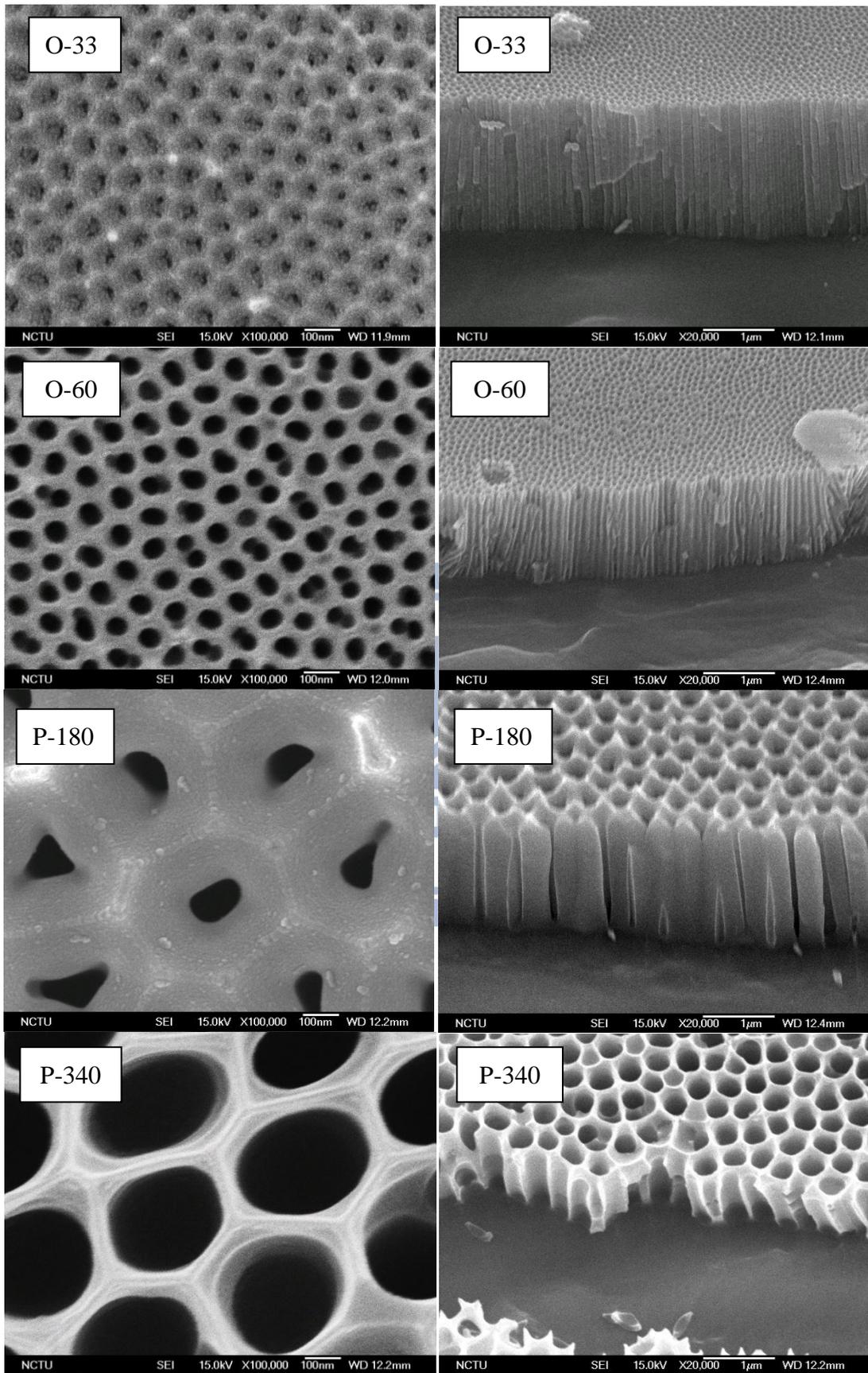


圖 5.9 EWOD 後試片無破壞之 SEM 圖。

2 $\mu$ m 厚度 AAO 適用的 EWOD 操作電壓由 5-3 實驗結果得到，皆為使用 1.4V/s 伸壓速率可得到較良好之回復性，因此選用電壓從 0V 以 1.4V/s 升壓速率到 140V，再用同樣速率降回 0V，完成一次 EWOD 操作，總共重複三次循環。

結果如圖 5.10。六組試片仍然擁有回復性，因此可表示本實驗塗布之 FAS-17 無被破壞跡象，若氟化物被破壞剝落造成氧化鋁外露，液滴一接觸親水氧化鋁表面則會立刻陷入結構內，造成不可逆之溼潤現象。特別是 S-14、S-20、O-33、O-60、P-180(圖 5.10a)經過重複三次 EWOD 後接觸角仍然擁有相當好的回復性。

由於 P-340 起始狀態為 Cassie state，因此不和 Wenzel state 之試片放在一起討論。由圖 5.10(b)可見 P-340 回復性明顯的較差，因 P-340 起始狀態為 Cassie state，EWOD 後液滴由 Cassie state 轉換為 Wenzel state，水滴已滲入結構中，因此在電壓降回 0V 時，水滴只能回復至 Wenzel 的極限值，導致回復性變差。

圖 5.10(a)(b)皆可見隨著 EWOD 循環增加接觸角擁有些許的減少，判斷是液體於回復時殘留在結構表面上，因此造成接觸角無法完全回復至起始接觸角，而文獻[89]也有提及此現象。可更換成表面張力較強的液體，使得液滴在回復時不易殘留於結構表面，或是在填充滿矽油環境中進行 EWOD 實驗，減少液滴的揮發與液滴殘留問題，來達到改善。

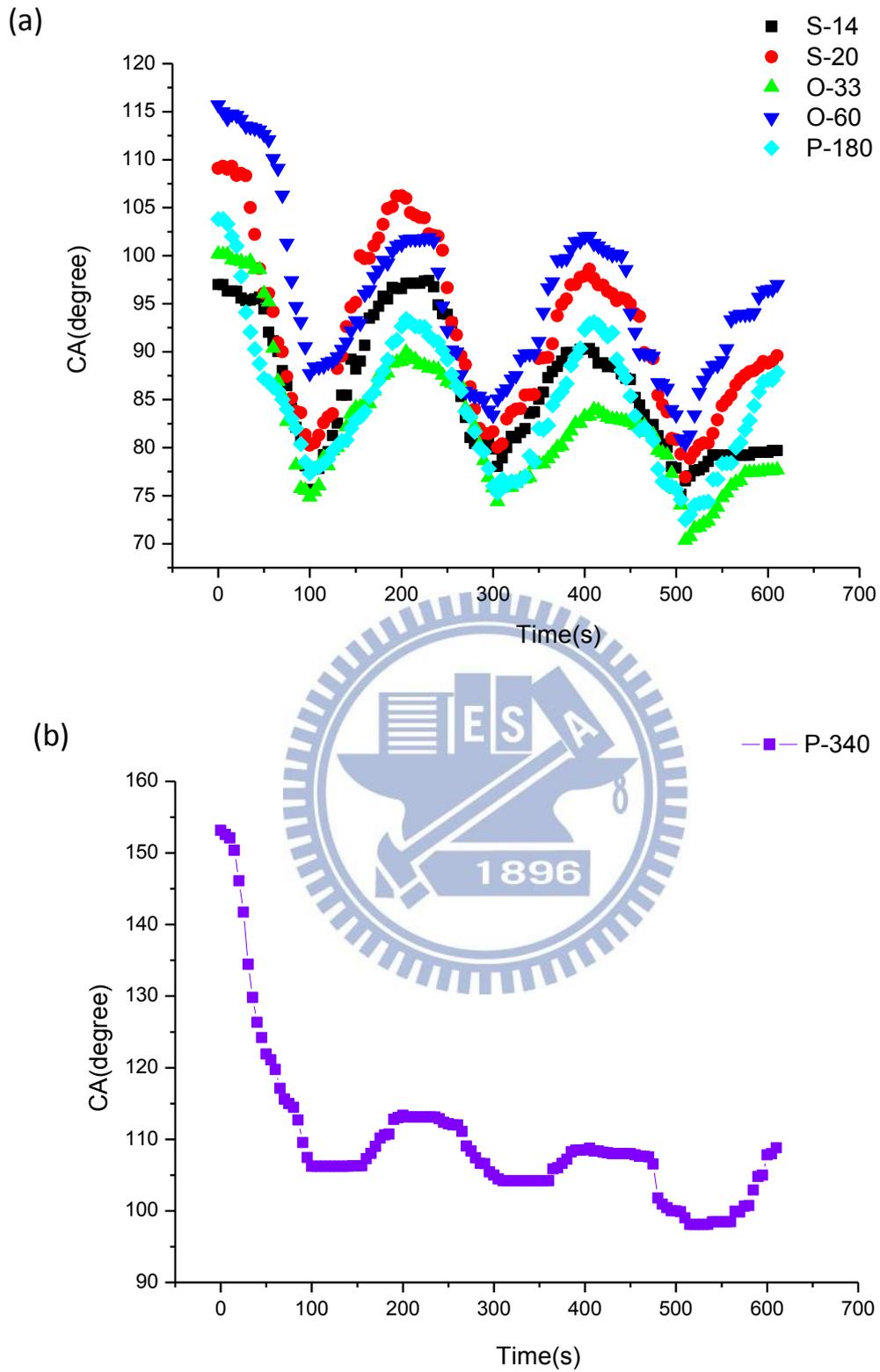


圖 5.10(a) 為 Wenzel state 之不同粗糙度 AAO EWOD 重複性分析，

(b) 為 Cassie state 之 P-340 EWOD 重複性分析。

## 第六章 總結

本研究利用二次陽極氧化法製作出不同粗糙度之孔洞大小均一的多孔性氧化鋁，利用孔洞內空氣量的差異輕易控制親疏水性。

AAO 奈米結構經過滴表面能的 FAS-17 修飾後，可以達到疏水與超疏水的性質，可以展現類似蓮花的自潔效果。相較於其他疏水奈米結構的製備方式，本製程擁有簡單、便宜、快速的優勢。

利用外加電位，可以利用電位能轉換表面能使得疏水性 AAO 結構轉換為親水性，展現 EWOD 效應。由於 AAO 為封壁結構因此不適用傳統介電溼潤公式，液滴滴於結構表面時，結構內氣體因此被侷限於液滴與結構之間，由於液體未完全濕潤於結構表面，因此藉由 Wenzel 公式計算的到有效的粗糙因子  $r$ ，即可得知液體滲入結構內之深度，進而了解結構內氣體含量的多寡。

施加電壓時液滴首先遵循理想氣體方程式  $P_1V_1=P_2V_2$ ，當氣體體積隨著電壓上升而被液體壓縮時，氣體抵抗壓力因此變大，當此力大到和毛細力平衡不能再向下壓縮時，液滴開始向外側延展來降低介面自由能。由於封壁結構擁有局限氣體於底部的特性，因此在電壓下降時液滴因底部空氣的排斥可擁有良好的回復性。

本研究藉由不同粗糙度、厚度、電壓升降速率的條件，獲得不同的

EWOD 效果，孔洞的大小、厚度皆會造成結構內氣體在壓縮時產生的排斥力不同，電壓升降速率會影響試片的完好性與液滴反應時間。藉由調整這些因素可得到良好的回復效果，其中又以硫酸溶液陽極氧化成  $2\mu\text{m}$  厚度的 AAO 結構以  $1.4\text{V/s}$  伸壓速率進行 EWOD，展現出最好的回復性，可藉由 EWOD 使角度變化從  $97^\circ$  下降至  $75^\circ$  再回復成  $96.55^\circ$ ，回復之接觸角和起始接觸角僅僅損失了  $0.45^\circ$ 。

氧化鋁介電常數高達 10，因此可承受相當高的電壓而不會被燒壞，本研究使用高達 140V 操作電壓，可加大 EWOD 之效應。在重複性方面，總共連續重複三次的 EWOD 測試，試片仍然擁有良好之重複性，雖然有部分液體因回復時陷入結構中接觸角無完全回復，可利用表面張力較大之液體即可改善此現象。

本研究之介電溼潤為利用電能改變表面張力，不需外加可動元件的特性，可用來驅動微流體的機制，在生醫晶片上廣泛被運用在液態微型馬達、被動式閥門、流體填充微管道等等，藉由封閉結構液滴擁有垂直向與水平向之移動特性，更可準確的應用在液滴的操控上。最後將本實驗 EWOD 結果和目前文獻作結果比較，整理出皆使用去離子水為測試液滴之施加電壓與接觸角變化，如表 5.5。由於本實驗中 AAO 厚度為  $2\mu\text{m}$  在 EWOD 之角度變化皆跨越  $90^\circ$ ，因此可利用此特性製作可變焦透鏡；可利用升降電壓的速率控制液滴進入結構的深度與回復性；甚至因封壁結構的特性，可控

制電壓來操控液滴產生垂直與水平兩方向的變化，加上 AAO 材料良好的機械、熱穩定性質，也可利用於實驗室晶片等研究。

表 5.5 文獻整理之 EWOD 電壓與接觸角變化。

Reference	施加電壓 V	$\theta_0 - \theta_v = \Delta\theta$	回復性
[90]	30	50°	無
[91]	40	30°	無
[87]	30.8	78°	無
[70]	43	56°	無
[92]	80	17°	無
[74]	100	135°	無
[93]	190	157°-122°=35°	回復 35°
[88]	100	140°-78°=62°	可回復
以下為本實驗之實驗結果			
0.5 $\mu$ m S	140	98.34°-90.36°=7.98°	回復 4.56°
0.5 $\mu$ m O	140	104.86°-90.74°=14.12°	回復 11.84°
0.5 $\mu$ m P	140	102.95°-88.07°=14.88°	回復 6.97°
2 $\mu$ m S-14	140	97°-75.64°=21.36°	回復 20.91°
2 $\mu$ m S-20	140	109.08°-80.24°=28.84°	回復 25.97°
2 $\mu$ m O-33	140	98.88°-76.73°=22.15°	回復 19.39°
2 $\mu$ m O-60	140	115.69°-87.7°=14.63°	回復 12.75°
2 $\mu$ m P-180	140	100.94°-77.24°=23.7°	回復 14.96°
2 $\mu$ m P-340	140	153.16°-106.2°=46.96°	回復 4.52°

## 第七章 参考文献

- [1] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*. 1997;202(1):1-8.
- [2] Neinhuis C, Barthlott W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*. 1997;79(6):667-77.
- [3] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y. The lowest surface free energy based on-CF<sub>3</sub> alignment. *Langmuir*. 1999;15(13):4321-3.
- [4] Puukilainen E, Koponen HK, Xiao Z, Suvanto S, Pakkanen TA. Nanostructured and chemically modified hydrophobic polyolefin surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;287(1-3):175-81.
- [5] Bico J, Marzolin C, Quere D. Pearl drops. *EPL (Europhysics Letters)*. 1999;47:220.
- [6] Barberoglou M, Zorba V, Pagozidis A, Fotakis C, Stratakis E. Electrowetting Properties of Micro/Nanostructured Black Silicon. *Langmuir*.
- [7] Shibuichi S, Onda T, Satoh N, Tsujii K. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996;100(50):19512-7.
- [8] Yoshimitsu Z, Nakajima A, Watanabe T, Hashimoto K. Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. *Langmuir*. 2002;18(15):5818-22.
- [9] Lippmann G. Principe de la conservation de l'electricite, ou second principe de la theorie des phenomenes electriques. 1881.
- [10] Moon H, Kim CJ. Electrowetting: Thermodynamic Foundation and Application to Microdevices. *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems*. 2007:203-39.
- [11] Matsumoto H, Colgate JE. Preliminary investigation of micropumping based on electrical control of interfacial tension. 1990: IEEE; 1990. p. 105-10.
- [12] Sung Kwon C, Hyejin M, Chang-Jin K. Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits. *Microelectromechanical Systems, Journal of*. 2003;12(1):70-80.
- [13] McMahon TA, Bonner JT. *On size and life*. New York: Scientific American Library Distributed by W.H. Freeman 1983.
- [14] Lee J, Kim CJ. Surface-tension-driven microactuation based on continuous electrowetting. *Microelectromechanical Systems, Journal of*. 2000;9(2):171-80.
- [15] Ma K, Chung T-S, Good RJ. Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1998;36(13):2327-37.
- [16] Erbil HY, Demirel AL, Avc Y, Mert O. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*. 2003;299(5611):1377.
- [17] Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*.

2000;16(13):5754-60.

[18] Jiang L, Zhao Y, Zhai J. A Lotus Leaf like Superhydrophobic Surface: A Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics. *Angewandte Chemie*. 2004;116(33):4438-41.

[19] Ran C, Ding G, Liu W, Deng Y, Hou W. Wetting on nanoporous alumina surface: transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure. *Langmuir*. 2008;24(18):9952-5.

[20] Wenzel RN. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1936;28(8):988-94.

[21] Wenzel RN. Surface Roughness and Contact Angle. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*. 1949;53(9):1466-7.

[22] Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc*. 1944;40:546-51.

[23] Herminghaus S. Roughness-induced non-wetting. *EPL (Europhysics Letters)*. 2000;52:165.

[24] 邱朝陽. 分子自組裝單層膜與奈微複合結構表面之液珠操控. 2008.

[25] Xu L, Chen W, Mulchandani A, Yan Y. Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44(37):6009-12.

[26] Larmour IA, Bell SEJ, Saunders GC. Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition. *Angewandte Chemie*. 2007;119(10):1740-2.

[27] Verplanck N, Galopin E, Camart JC, Thomy V, Coffinier Y, Boukherroub R. Reversible electrowetting on superhydrophobic silicon nanowires. *Nano letters*. 2007;7(3):813-7.

[28] Kwon Y, Patankar N, Choi J, Lee J. Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity. *Langmuir*. 2009;25(11):6129-36.

[29] Furstner R, Barthlott W, Neinhuis C, Walzel P. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2005;21(3):956-61.

[30] Feng L, Song Y, Zhai J, Liu B, Xu J, Jiang L, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. *Angewandte Chemie*. 2003;115(7):824-6.

[31] Zhai L, Cebeci FC, Cohen RE, Rubner MF. Stable superhydrophobic coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nano letters*. 2004;4(7):1349-53.

[32] Lee SM, Kwon TH. Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2007;17:687.

[33] Marmur A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability. *Langmuir*. 2004;20(9):3517-9.

[34] Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials*. 2002;14(24):1857-60.

[35] Onda T, Shibuichi S, Satoh N, Tsujii K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir*.

1996;12(9):2125-7.

[36] Lee HL, Luner P. Effect of relative humidity and unreacted AKD on AKD sizing. *Nordic Pulp Paper Res J.* 2005;20(2):227-31.

[37] Lindfors J, Laine J, Stenius PER. Adhesion of hydrophobizing agents: A comparison of values determined by contact angle and the JKR approaches. *Contact Angle, Wettability and Adhesion.* 2008;5:191.

[38] Shang HM, Wang Y, Limmer SJ, Chou TP, Takahashi K, Cao GZ. Optically transparent superhydrophobic silica-based films. *Thin Solid Films.* 2005;472(1-2):37-43.

[39] Shirtcliffe NJ, McHale G, Newton MI, Perry CC. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir.* 2003;19(14):5626-31.

[40] Pilotek S, Schmidt HK. Wettability of microstructured hydrophobic sol-gel coatings. *Journal of sol-gel science and technology.* 2003;26(1):789-92.

[41] Blossey R. Self-cleaning surfaces [mdash] virtual realities. *Nat Mater.* 2003;2(5):301-6.

[42] ner D, McCarthy TJ. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability. *Langmuir.* 2000;16(20):7777-82.

[43] Redon R, Vazquez-Olmos A, Mata-Zamora ME, Ordonez-Medrano A, Rivera-Torres F, Saniger JM. Contact angle studies on anodic porous alumina. *Journal of colloid and interface science.* 2005;287(2):664-70.

[44] Huber CA, Huber TE, Sadoqi M, Lubin JA, Manalis S, Prater CB. Nanowire array composites. *Science.* 1994;263(5148):800.

[45] Jessensky O, Muller F, Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters.* 1998 Mar;72(10):1173-5.

[46] Du Y, Cai WL, Mo CM, Chen J, Zhang LD, Zhu XG. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Applied Physics Letters.* 1999;74:2951.

[47] Thompson GE, Wood GC. Porous anodic film formation on aluminium. 1981.

[48] Ying JY, Zhang Z, Zhang L, Dresselhaus MS. Process for fabricating an array of nanowires. *Google Patents* 2001.

[49] Miller AE, Bandyopadhyay S. Electrochemical synthesis of quasi-periodic quantum dot and nanostructure arrays. *Google Patents* 1998.

[50] Masuda H, Nakao M, Tamamura T. Method of manufacturing porous anodized alumina film. *Google Patents* 2000.

[51] Li AP, Muller F, Birner A, Nielsch K, Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50--420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics.* 1998;84(11):6023-6.

[52] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science.* 1995;268(5216):1466.

[53] Masuda H, Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics-Part 2 Letters.* 1996;35(1):126.

- [54] 謝明倫. 薄膜式規則性多孔陽極氧化鋁膜製作 Fabrication of thin-film type anodic aluminum oxide films by multi-step anodization. 2006.
- [55] Mardilovich P, Routkevitch D, Govyadinov A. Hybrid micromachining and surface microstructuring of alumina ceramic. 2000: The Electrochemical Society; 2000. p. 33.
- [56] Revie RW, Uhlig HH. Corrosion and corrosion control: John Wiley & Sons 2008.
- [57] Lin SC, Chiu YF, Wu PW, Hsieh YF, Wu CY. Templated fabrication of nanostructured Ni brush for hydrogen evolution reaction. Journal of Materials Research. 2010;25:2001-7.
- [58] Rosario R, Gust D, Garcia AA, Hayes M, Taraci JL, Clement T, et al. Lotus Effect Amplifies Light-Induced Contact Angle Switching. The Journal of Physical Chemistry B. 2004;108(34):12640-2.
- [59] Chiou PY, Wu MC, Moon H, Kim CJ, Toshiyoshi H. Optical actuation of microfluidics based on opto-electrowetting. 2002; 2002. p. 269-72.
- [60] Chiou PY, Chang Z, Wu MC. Light actuated microfluidic devices. 2003: IEEE; 2003. p. 355-8.
- [61] Chiou PY, Moon H, Toshiyoshi H, Kim CJ, Wu MC. Light actuation of liquid by optoelectrowetting. Sensors and Actuators A: Physical. 2003;104(3):222-8.
- [62] Darhuber AA, Valentino JP, Troian SM, Wagner S. Thermocapillary actuation of droplets on chemically patterned surfaces by programmable microheater arrays. Journal of Microelectromechanical Systems. 2003 Dec;12(6):873-9.
- [63] 張佩郁. 微流元件內表面張力驅動之流體流動現象的實驗探討. 國立成功大學航太研究所畢業論文 2003.
- [64] Jun TK, Kim CJ. Microscale pumping with traversing bubbles in microchannels. *sat.1(2 $\pi$ ):2 $\pi$* .
- [65] Sun T, Wang G, Feng L, Liu B, Ma Y, Jiang L, et al. Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(3):357-60.
- [66] Moon H, Cho SK, Garrell RL. Low voltage electrowetting-on-dielectric. *Journal of Applied Physics*. 2002;92:4080.
- [67] Verheijen HJJ, Prins MWJ. Reversible electrowetting and trapping of charge: model and experiments. *Langmuir*. 1999;15(20):6616-20.
- [68] Bahadur V, Garimella SV. Electrowetting-based control of droplet transition and morphology on artificially microstructured surfaces. *Langmuir*. 2008;24(15):8338-45.
- [69] Lee J, Moon H, Fowler J, Schoellhammer T, Kim CJ. Electrowetting and electrowetting-on-dielectric for microscale liquid handling. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002;95(2-3):259-68.
- [70] Han Z, Tay B, Tan C, Shakerzadeh M, Ostrikov K. Electrowetting Control of Cassie-to-Wenzel Transitions in Superhydrophobic Carbon Nanotube-Based Nanocomposites. *ACS nano*. 2009;3(10):3031-6.

- [71] Krupenkin TN, Taylor JA, Schneider TM, Yang S. From rolling ball to complete wetting: the dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces. *Langmuir*. 2004;20(10):3824-7.
- [72] Lau KKS, Bico J, Teo KBK, Chhowalla M, Amaratunga GAJ, Milne WI, et al. Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests. *Nano letters*. 2003;3(12):1701-5.
- [73] Pollack MG, Shenderov AD, Fair RB. Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics. *Lab on a Chip*. 2002;2(2):96-101.
- [74] Im M, Kim DH, Lee JH, Yoon JB, Choi YK. Electrowetting on a Polymer Microlens Array. *Langmuir*. 2010 Jul;26(14):12443-7.
- [75] Bahadur V, Garimella SV. Preventing the Cassie-Wenzel Transition Using Surfaces with Noncommunicating Roughness Elements. *Langmuir*. 2009 Apr;25(8):4815-20.
- [76] Mateo JN, Kulkarni SS, Das L, Bandyopadhyay S, Tepper GC, Wynne KJ. Wetting behavior of polymer coated nanoporous anodic alumina films: transition from super-hydrophilicity to super-hydrophobicity. *Nanotechnology*. 2011;22:035703.
- [77] Sung Kwon C, Chang-Jin K. Particle separation and concentration control for digital microfluidic systems. *Micro Electro Mechanical Systems, 2003 MEMS-03 Kyoto IEEE The Sixteenth Annual International Conference on; 2003 19-23 Jan. 2003; 2003. p. 686-9.*
- [78] Srinivasan V, Pamula VK, Fair RB. Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection. *Analytica Chimica Acta*. 2004;507(1):145-50.
- [79] Srinivasan V, Pamula VK, Pollack MG, Fair RB. Clinical diagnostics on human whole blood, plasma, serum, urine, saliva, sweat, and tears on a digital microfluidic platform. 2003; 2003. p. 1287-90.
- [80] Chang J, Choi DY, You X, Pak JJ, Han S. Low voltage electrowetting on atomic-layer-deposited aluminum oxide. *IEEE*. p. 612-5.
- [81] Ren H, Fair RB, Pollack MG. Automated on-chip droplet dispensing with volume control by electro-wetting actuation and capacitance metering. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2004;98(2-3):319-27.
- [82] Hayes RA, Feenstra BJ. Video-speed electronic paper based on electrowetting. *Nature*. 2003;425(6956):383-5.
- [83] Mugele F, Baret JC, Steinhauser D. Microfluidic mixing through electrowetting-induced droplet oscillations. *Applied Physics Letters*. 2006;88(20):204106--3.
- [84] Pamula VK, Chakrabarty K. Cooling of integrated circuits using droplet-based microfluidics. 2003: ACM; 2003. p. 84-7.
- [85] Kong L, Chen X, Yang G, Yu L, Zhang P. Preparation and characterization of slice-like  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  superhydrophobic structure on copper foil. *Applied Surface Science*. 2008;254(22):7255-8.
- [86] Choi J, Kawaguchi M, Kato T. Self-assembled monolayer formation on magnetic hard disk surface and friction measurements. *Journal of Applied Physics*. 2002;91(10):7574-6.
- [87] Chen LY, Lai CH, Wu PW, Fan SK. Electrowetting of Superhydrophobic ZnO Inverse Opals.

Journal of The Electrochemical Society. 2011;158:P93.

[88] Im M, Kim DH, Lee JH, Yoon JB, Choi YK. Electrowetting on a Polymer Microlens Array. Langmuir. 2010.

[89] Patankar NA. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. Langmuir. 2003;19(4):1249-53.

[90] Zhu L, Xu J, Xiu Y, Sun Y, Hess DW, Wong CP. Electrowetting of aligned carbon nanotube films. The Journal of Physical Chemistry B. 2006;110(32):15945-50.

[91] Papadopoulou EL, Pagkozidis A, Barberoglou M, Fotakis C, Stratakis E. Electrowetting Properties of ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Thin Films. The Journal of Physical Chemistry C.114(22):10249-53.

[92] Wang Z, Ou Y, Lu T-M, Koratkar N. Wetting and Electrowetting Properties of Carbon Nanotube Templated Parylene Films. The Journal of Physical Chemistry B. 2007;111(17):4296-9.

[93] Lapierre F, Thomy V, Coffinier Y, Blossey R, Boukherroub R. Reversible Electrowetting on Superhydrophobic Double-Nanotextured Surfaces. Langmuir. 2009;25(11):6551-8.

