

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

表面微結構對靜態接觸角與表面附著現象之研究

Investigation on the effects of surface
microstructures on static contact angles and
surface adhesion phenomena.



指導教授：林振德 博士

研究生：施昱宏

中華民國九十四年七月

表面微結構對靜態接觸角 與表面附著現象之研究

研究生：施昱宏

指導教授：林振德

摘要

本論文第一個主題係針對液珠與表面微結構間所形成之接觸角進行深入探討，計畫中我們以微機電製程技術在矽晶片上施以體型與面型細微加工技術，設計製作出不同尺寸、形狀、排列方式之疏水性材料陣列微結構，並利用泡滴法方式觀測不同液珠大小與不同粗糙度下接觸角變化之影響，經由上述不同表面微結構下之粗糙度分析討論量測出接觸角之結果。



第二個主題是討論表面微結構對液體附著現象之影響，我們利用滴管注入相同體積的液滴於微結構上，然後使用離心機去旋轉，進一步觀測液珠分佈情況與不同粗糙度、微結構之關係；得到的結果並與第一個主題的研究結果作比較。

實驗結果顯示在相同固液接觸面積比例的微結構，若其微結構間距越大，液珠越容易塌陷於微結構之間；微結構高度愈高，液珠愈不容易塌陷於微結構之間；在相同的固液接觸面積比例下，液珠對十字型微結構的靜態接觸角大於方型微結構。在進行表面附著現象實驗

時，有方向性的微結構不論其靜態接觸角太小，主要液珠與次要液珠皆會滲入微結構之間，而混合型微結構不會有液珠陷入的情況。



Investigation on the effects of surface microstructures on static contact angles and surface adhesion phenomena

Student : I-Hong Shih

Advisor : Jenn-Der Lin

Abstract

This study first purposes to investigate the contact angles formed at conditions of various surface microstructures. MEMS fabricated microstructure is performed using the silicon wafer inserts with various dimensions, shapes, and arrangement of hydrophobic materials. The sessile-drop technique is used for contact angle measurements. Experimental examinations of the relationship between contact angle and varieties of solid microstructure roughness are performed. In the second part of the study, we examine the effects of various surface microstructure on the surface adhesion phenomena. MEMS fabricated microstructure on the wafer is performed using

previous already designed microstructure and pipets used for dripping droplets on the designed surfaces in association with a centrifuge for providing an additional force source. After droplets pass through the surfaces, the residual fluid and distribution are investigated and the results are compared to the former part.

Experimental results show that the droplets tend to immerse in the gap between the microstructures if the gap becomes wider and wider and droplets can not fall into the gap between the higher microstructures. The static contact angle for cross-type microstructures is bigger than the square-type microstructures. Experimental results for surface adhesion phenomena show that the main and minor droplet immerse in the gap between the striped microstructures regardless their contact angle, but the droplet for mix-type microstructures does not show this phenomena.

致謝

兩年的時光轉眼即逝，回想這一路走來的學習過程中，相信這是最難忘的一段回憶。在此先感謝林振德老師在此段做研究的過程裡，以清晰適切的方式引導我們做研究，並指導我們以嚴謹且具邏輯的方式來理清問題點，相信在這兩年的訓練下，並定受益終生，在此謝謝老師。

感謝口試委員陳寒濤教授、吳志陽教授、陳志陳教授以及楊境堂教授對於論文上的指正與建議，才使得本文更加充實以及完善。

在交大的每一個日子中，感謝涂文福、賴志銘、陳止善、黃永賢、張志通與潘柏霖學長對於我的照顧，好友自皓、本權、俞任在平時的互相打氣，學弟懋勳、豐庭的幫忙，這一段短暫但值得回味的實驗室時光，我將銘記於心，謝謝大家。

再來我要感謝我的家人，讓我可以無後顧之憂的專心致力於學業，最後要感謝的是詠怡的體諒與支持，讓我充滿信心去做任何事情，最後，僅以本論文獻給所有關心過我的人。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
致謝	v
目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
符號表	xviii
第一章	緒論.....	1
1.1	簡介.....	1
1.2	文獻回顧.....	3
1.2.1	靜態接觸角有關的文獻回顧.....	3
1.2.1.1	表面張力與毛細作用.....	3
1.2.1.2	靜態接觸角.....	4
1.2.1.2.1	靜態接觸角-非均質表面（粗糙表面）.....	5
1.2.1.2.2	靜態接觸角-非均質表面（複合表面）.....	5
1.2.1.3	遲滯效應.....	6
1.2.1.3.1	前進接觸角與後退接觸角.....	6
1.2.1.3.2	遲滯現象.....	7
1.2.1.4	表面微結構.....	8

1.2.2	表面附著現象有關的文獻回顧.....	10
1.2.2.1	液體在固體表面附著現象.....	10
1.2.2.2	膠體溶液在固體表面附著現象.....	11
1.2.2.2.1	凡得瓦力 (Van Der Waals Force)	11
1.2.2.2.2	電雙層力 (Electrical Double Layer Induced Force)	12
1.2.2.3	表面附著現象的實驗回顧.....	13
1.3	研究目的.....	14
第二章	實驗設計與實驗方法.....	16
2.1	實驗設計.....	16
2.1.1	表面微結構對靜態接觸角的實驗設計.....	16
2.1.2	表面微結構對表面附著現象的實驗設計.....	18
2.2	實驗方法.....	18
2.2.1	實驗製程.....	18
2.2.2	實驗儀器.....	20
2.2.3	實驗步驟.....	23
第三章	實驗結果與討論.....	25
3.1	實驗製程結果與討論.....	25
3.2	表面微結構與靜態接觸角的結果與討論.....	25
3.2.1	長條狀與方型微結構作 Cassie 模式的實驗驗證	26

3.2.2	微結構與微結構間距對靜態接觸角的影響.....	27
3.2.3	微結構間距對靜態接觸角的影響.....	28
3.2.4	微結構形狀對靜態接觸角的影響.....	29
3.2.5	微結構高度對靜態接觸角的影響.....	30
3.2.6	從不同觀測方向來觀察其靜態接觸角之變化...	30
3.3	表面微結構對表面附著現象的影響之實驗分析...	31
3.3.1	具方向性之表面微結構之影響.....	31
3.3.2	無方向性之表面微結構之影響.....	32
3.3.3	改變微結構與慣性力作用之方向.....	33
第四章	結論.....	35
參考文獻	36
表	43
圖	44



表目錄

表 2-1	光阻種類及使用參數.....	43
表 2-2	HDP-RIE 蝕刻參數.....	43



圖目錄

圖 1-1	SEM 拍攝之葉面圖.....	44
圖 1-2	力—尺度關係圖.....	45
圖 1-3	Young Model.....	45
圖 1-4	靜態接觸角與表面能關係圖<1>.....	46
圖 1-5	靜態接觸角與表面能關係圖<2>.....	46
圖 1-6	Wenzel model.....	46
圖 1-7	Cassie model.....	47
圖 1-8	不同深寬比與接觸角的變化關係圖.....	47
圖 1-9	48
圖 1-10	附著濕潤示意圖.....	48
圖 1-11	表面電雙層示意圖.....	49
圖 2-1	晶圓上微結構所設計之區域圖.....	49
圖 2-2	凹陷等腰三角型與凹陷長方形微結構 Type 1 與 Type 2 示意圖.....	50
圖 2-3	表面微結構製程之流程圖.....	51
圖 2-4	高密度活性離子蝕刻系統.....	52
圖 2-5	靜態接觸角量測儀器.....	52
圖 2-6	倒立式螢光顯微鏡.....	53
圖 2-7	離心機.....	54

圖 2-8	螢光粒子激發與吸收波長關係圖.....	54
圖 3-1	固液接觸面積比例為 0.2 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 20 微米、間距 80 微米).....	55
圖 3-2	固液接觸面積比例為 0.3 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 20 微米、間距 46 微米).....	55
圖 3-3	固液接觸面積比例為 0.4 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 20 微米、間距 30 微米).....	56
圖 3-4	固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖 (寬度 20 微米、間距 20 微米).....	56
圖 3-5	固液接觸面積比例為 0.6 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 20 微米、間距 13 微米).....	57
圖 3-6	固液接觸面積比例為 0.7 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 20 微米、間距 8 微米).....	57
圖 3-7	固液接觸面積比例為 0.8 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 80 微米、間距 20 微米).....	58
圖 3-8	固液接觸面積比例為 0.9 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 180 微米、間距 20 微米).....	58
圖 3-9	固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖(寬度 10 微米、間距 10 微米).....	59
圖 3-10	固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖 (寬	

	度 20 微米、間距 20 微米).....	59
圖 3-11	固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖(寬 度 30 微米、間距 30 微米).....	60
圖 3-12	固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖(寬 度 40 微米、間距 40 微米).....	60
圖 3-13	固液接觸面積比例為 0.25 之方型微結構 SEM 圖 (邊 長 20 微米、間距 20 微米).....	61
圖 3-14	固液接觸面積比例為 0.06 之方型微結構 SEM 圖 (邊 長 20 微米、間距 60 微米).....	61
圖 3-15	固液接觸面積比例為 0.04 之方型微結構 SEM 圖 (邊 長 20 微米、間距 80 微米).....	62
圖 3-16	固液接觸面積比例為 0.02 之方型微結構 SEM 圖 (邊 長 20 微米、間距 120 微米).....	62
圖 3-17	固液接觸面積比例為 0.25 之方型微結構 SEM 圖 (邊 長 50 微米、間距 50 微米).....	63
圖 3-18	固液接觸面積比例為 0.25 之圓型微結構 SEM 圖 (半 徑 28.21 微米、間距 43.58 微米).....	63
圖 3-19	固液接觸面積比例為 0.25 之半圓型微結構 SEM 圖(半 徑 39.89 微米、X 方向間距為 20.22 微米、Y 方向間 距為 60.11 微米).....	64

圖 3-20	固液接觸面積比例為 0.25 之半圓混合型微結構 SEM 圖 (半徑 39.89 微米).....	64
圖 3-21	微結構頂部的表面 SEM 圖.....	65
圖 3-22	微結構與微結構之間經過蝕刻後底部的表面 SEM 圖.	65
圖 3-23	長條狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角對固液接觸 面積比例關係圖.....	66
圖 3-24	長條狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角與固液接觸 面積比例之關係圖.....	66
圖 3-25	液珠在長條狀微結構被拉長之情形.....	67
圖 3-26	方柱狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角對固液接觸 面積比例之關係圖.....	67
圖 3-27	液珠滴定之示意圖.....	68
圖 3-28	亞穩態產生之示意圖.....	68
圖 3-29	方柱狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角對固液接觸 面積比例之關係圖.....	69
圖 3-30	長條狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角與固液接觸 面積比例之關係圖.....	69
圖 3-31	長條狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角與固液接觸 面積比例之關係圖.....	70
圖 3-32	不同間距之三角型微結構($f_1=0.91$)對靜態接觸角之	

	關係圖.....	70
圖 3-33	不同間距之長方型微結構($f_1=0.91$)對靜態接觸角之 關係圖.....	71
圖 3-34	相同固液接觸面積比例($f_1=0.25$)、不同形狀微結構 對靜態接觸角之關係.....	71
圖 3-35	相同固液接觸面積比例($f_1=0.91$)之三角型與長方形 微結構之比較圖.....	72
圖 3-36	不同觀察角度觀察有方向性之微結構.....	72
圖 3-37	相同固液接觸面積比例($f_1=0.25$)、不同微結構對靜 態接觸角的關係圖.....	73
圖 3-38	不同高度長條狀微結構對靜態接觸角之關係圖.....	73
圖 3-39	相同固液接觸面積比例($f_1=0.91$)之三角型與長方 形微結構之比較.....	74
圖 3-40	平滑表面的表面附著現象圖-液珠起始區域.....	74
圖 3-41	平滑表面的表面附著現象圖-被甩出的次要液珠.....	75
圖 3-42	平滑表面的表面附著現象圖-末端液珠殘留情況.....	75
圖 3-43	在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現 象圖<1> (微結構寬度 10 微米、間距 90 微米)	76
圖 3-44	在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現 象圖<2> (微結構寬度 20 微米、間距 30 微米)	76

圖 3-45	在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<3> (微結構寬度 20 微米、間距 13 微米) ……	77
圖 3-46	在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<4> (微結構寬度 80 微米、間距 20 微米) ……	77
圖 3-47	在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖<1>(微結構寬度 20 微米、間距 80 微米) ……	78
圖 3-48	在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖<2>(微結構寬度 40 微米、間距 40 微米) ……	78
圖 3-49	在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖<3>(微結構寬度 20 微米、間距 13 微米) ……	79
圖 3-50	在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖<4>(微結構寬度 80 微米、間距 20 微米) ……	79
圖 3-51	在長條狀微結構上液珠液珠移動末段區域之表面附著現象圖<1>(微結構寬度 20 微米、間距 46 微米) ……	80
圖 3-52	在長條狀微結構上液珠液珠移動末段區域之表面附著現象圖<2>(微結構寬度 40 微米、間距 40 微米) ……	80
圖 3-53	在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形 (方型邊長 50 微米、間距 50 微米) ……	81
圖 3-54	在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形 (方型邊長 20 微米、間距 20 微米) ……	81

圖 3-55	在半圓型微結構上液珠邊緣滲入的情形.....	82
圖 3-56	在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形(方 型邊長 50 微米、間距 50 微米).....	82
圖 3-57	在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形(方 型邊長 30 微米、間距 70 微米).....	83
圖 3-58	在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形(方 型邊長 20 微米、間距 80 微米).....	83
圖 3-59	在混合型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形	84
圖 3-60	微結構受慣性力示意圖.....	84
圖 3-61	慣性力方向與微結構方向呈 0 度角、45 度角、90 度 角之圖.....	85
圖 3-62	慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離 較近.....	85
圖 3-63	慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離 較遠.....	86
圖 3-64	慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-主要液珠移動 中會陷於微結構之間.....	86
圖 3-65	慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-次要液珠移動 中會陷於微結構之間.....	87
圖 3-66	慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-主要液珠移動	

中會陷於微結構之間..... 87

圖 3-67 慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-次要液珠移動

中不會陷於微結構之間..... 88



符號表

A	Hamaker Constant
A_x	微結構凹陷處之截面面積
C	電解質莫爾濃度
F	法拉第常數
F_{EDL}	電雙層力
F_{VDW}	凡得瓦力
F_p	液珠起始動量
f	材料與液體接觸總面積之比例
g	重力加速度
h	粒子到固體表面之距離
m	質量
P	壓力
R	氣體常數
R_a	粗操因子
r	粒子半徑
T	絕對溫度
Wa	附著濕潤功



X	液珠入侵高度 5 微米微結構之深度
Y	液珠入侵高度 10 微米微結構之深度
Z	電解質之電價數
γ	界面自由能 (表面張力)
ϵ_r	相對介電係數
ϵ_0	真空介電係數
ζ	電位
Θ	靜態接觸角

上標：

* 固體真實表面



下標：

i	材料 1
ii	材料 2
l	液體
LV	液體與氣體間的差值
s	固體
SL	固體與液體間的差值

VS 氣體與固體間的差值

1 微粒

2 平板

3 溶液



第一章 緒論

1.1 簡介

微系統及其相關產品之開發與應用在未來將有很廣大市場潛力，其應用的範圍包含資訊科技、生醫、微感測器、微致動器等等。微系統是一種結合機械、電子、材料、控制、物理、生醫、化學、光學等多重技術整合的研發領域，其特色為兼具微小化、可量產之新製造技術，不僅可有效協助製造業改善製程，使產品提高品質、性能與可靠度，進而提高附加價值，同時可降低製造成本及能源消耗，因而成為目前科技界人士公認為最具發展潛力及前瞻性的研究領域 [1-3]。



就微流體系統(Micro-Fluidics system)而言，是將小至幾個微升(microliter)甚至奈升(nanoliter)體積的液體，導入佈滿微流道的晶片中，以某種驅動裝置或機械式幫浦(pump)，讓液體在微流道中執行混合[4, 5]、分離[6]、加熱[7]、或 PCR 聚合酶連鎖反應[8]等實驗室所用的反應，且廣泛地應用在化學分析、生物科技、製藥或流場觀測等方面。不過微流體在流過微流道後，在流道上常常會有殘留液體的存在，這對微流體的定量造成很大的困難。而探討殘留液體體積的多寡就必須考量到微流道的親疏水程度，也就是靜態接觸角之大小。而靜態接觸角就是根據楊氏方程式(Young Equation)為理論基

礎，利用固體-氣體、固體-液體及氣體-液體之界面能之關係來求得接觸角。由 Young equation 得知，接觸角之大小與表面的親疏水性有關，既使為一光滑且高疏水性之表面，其接觸角也僅接近於 120 度 [9,10]。然而，靜態接觸角受到表面性質影響甚巨，如表面粗糙度 [11]、表面質異性 [12]、表面異類分子排斥與吸引 [13] 或表面破裂形狀 [14] 等物理化學間相互作用。另外，從仿生之研究方面，1997 年 Barthlott 提出的蓮花效應 (Lotus effect) 的論文 [15] 中，他用 SEM 去拍了 8 種植物的葉片照片，如圖 1-1 示，在圖中 a-d 皆為親水性表面，e-f 皆為疏水性表面，圖 e 就是蓮花葉片表面；不過在這裡令我們感興趣的是圖 h，圖 h 是 *Mutisia decurrens* 的花瓣，圖 e-f 皆可發現其表面有奈米等級之蠟晶狀物，不過在圖 h 上只看到具有微米等級的幾何結構排列而沒有奈米等級之蠟晶狀物；根據這篇論文，在表面上產生微結構去改變接觸角是可行的。

另外從 Barthlott 論文中，我們知道靜態接觸角對 “Self-cleaning” 是一個重要的參數；如果我們在流道中能用表面結構製造出 “Self-cleaning” 效果較好的流道表面，也就是我們在流體流通過流道後可以看到較少的附著物，這在 BioMEMS 中會有很好的應用，因為當微流體流通過流道表面後，流道表面會殘留一些流體，以致於當我們在作微流體的混合或分離時，無法對微流體精確地定量；在目前

的研究中，大多以化學的方法改變其表面的疏水程度，而降低其表面附著現象，不過生醫微流體，如酵素、基因、蛋白質對化學的敏感度很高，因此我們希望能在微流道中製造出各種不同的微結構形狀、排列及表面粗糙度，從改變其靜態接觸角的出發點，進而影響流體於表面附著現象。

1.2 文獻回顧

在這裡文獻回顧的部份分為與靜態接觸角有關的文獻回顧與表面附著現象有關的文獻回顧。

1.2.1 靜態接觸角有關的文獻回顧

1.2.1.1 表面張力與毛細作用

表面張力是指每單位面積的自由能，其單位為 erg/cm^2 ，也可以看成每單位長度的力，其單位為 N/cm 。表面張力亦可以說是表面自由能。

毛細作用就是液體能夠在固體上充分流動而最後能形成一個穩定的界面，因為毛細作用是討論一種平衡組態，從熱力學來說就是介面巨觀上的平衡與統計性質上的平衡，而非指分子結構的細節。因此，當我們說此一系統達到毛細作用平衡時，也就是此系統的三相或兩相的界面處達到自由能平衡的狀態。由McMahon等人 [16]所提出的力—尺度關係圖，如圖1-2所示，我們可以知道若系統尺寸小於微米

等級時，此時重力（體力）的效應已經遠小於表面張力（線力）的效應了，從這裡可以看出表面張力對微流體系統的重要性。

1.2.1.2 靜態接觸角

根據觀察，將一液體滴於固體平板上，當液體、固體、氣體會達成一熱力學平衡的狀態時，此三者界面間會有穩定的角度，此角度就稱為靜態接觸角，楊格（Thomas Young）[17]在 1805 提出楊格方程式（Young' s Equation）去解釋這個現象。方程式如下表示：

$$\gamma_{VS} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2-1)$$

其示意圖如圖 1-3 所示，其中 γ 表示表面張力（Surface tension），其定義為單位表面積的能量（ erg/cm^2 ）；S、L及V分別表示固體（Solid）、液體（Liquid）及氣體（Vapor），VS、SL、LV代表不同介面之差值，如 γ_{VS} 就是氣體與固體介面間表面張力之差值； θ 為接觸角（contact angle）；從方程式之中可以發現接觸角與不同介面能量差有很大的關係，因此對於不同性質的固體表面（親水性或疏水性）其接觸角就有很大的不同，並且可以由接觸角來判斷固體其表面能的大小，如圖 1-4 與圖 1-5 所示，此方程式的適用範圍是在平滑且均質的表面。

1.2.1.2.1 靜態接觸角—非均質表面（粗糙表面）

在真實世界中大多數的平面都非光滑面（除了雲母以外），因此楊格方程式就有了修正的必要。因此在 1936 年 Wenzel[18]提出 Wenzel model 去修正楊格方程式不足之處。

$$\cos \theta^* = R_a \cos \theta \quad (2-2)$$

其中 R_a 為粗糙表面之 "真實" 面積與粗糙表面之投影面積之比值，又叫粗糙因子 (Roughness factor)。 θ 為原有固體假設其為光滑表面時之接觸角， θ^* 為固體真實表面的接觸角。

從 Wenzel model 中可以知道一個趨勢，當表面為親（疏）水性時，若表面越粗糙，其親（疏）水程度會愈大；不過 Wenzel model 之應用具備兩個前提，就是<1>執行表面改質（增加粗糙度）時，其表面原子的排列不能受到破壞，且<2>液體與固體間無空氣的存在，如圖 1-6 所示。

1.2.1.2.2 靜態接觸角—非均質表面（複合表面）

Cassie 接著在 1944 年針對複合材料也提出了 Cassie model[19]，如圖 1-7 所示；Cassie model 之關係式如下

$$\cos \theta^* = R_a f_i \cos \theta_i + f_{ii} \cos \theta_{ii} \quad (2-3)$$

其中 θ_i 為液體與材料 1 之接觸角， θ_{ii} 為液體與材料 2 之接觸角， θ

*為真實表面與液體之接觸角， f_i 為材料 1 與液體接觸總面積之比例， f_{ii} 為材料 2 與液體接觸總面積之比例， R_a 為粗糙度因子（roughness factor）。因此對於多孔性（porous）材料來說，我們可以簡化Cassie model；對於液體接觸多孔性材料，我們可以將液體接觸面分為兩部份—固體（材料 1）和空氣（材料 2），因此 θ_{ii} 就變成 180 度，而Cassie model就變成 $\cos \theta_{rough} = R_a f_i \cos \theta_{smooth} - f_{ii}$ 。因此此model算是Wenzel的修正模式。而且Cassie model也可用以解釋所謂的"超疏水性"（super-hydrophobic）表面的存在原因。由公式來看，當液體接觸空氣的面積越多， θ_{rough} 會愈大，使得表面疏水性越強，這些斥水現象在自然界是很常見的，例如：鴨毛、蓮花葉子等。



1.2.1.3 遲滯效應（Hysteresis effect）

1.2.1.3.1 前進接觸角（Advancing contact angle）與後退接觸角（Receding contact angle）

將一液滴靜置於平板上，若以滴管持續注入液體，液珠體積會逐漸增大，直到液珠與平板接觸面積增大，此時液滴的接觸角就是前進接觸角；若利用滴管將液體抽離液珠，液珠體積會逐漸變小，直到液珠與平板接觸面積變小，此時液珠的接觸角就是後退接觸角，液體的遲滯接觸角即為此兩角度之差，當液體的遲滯接觸角小於 10 度則此

材質有可能會有自清效果的能力。

1.2.1.3.2 遲滯現象

在日常生活中，遲滯現象的效應常常會很大，如髒窗戶上的雨滴，其原因是假設固體表面起初有油性的污染，在與水接觸後，大部分的油都散佈在水的表面上，此時測量後退接觸角時從水中出現的表面比液體前進時所面臨的新固體表面的表面能量比較高，並且從 Fowkes 和 Harkins[20]的研究中，他們認為在均質、不溶的固體表面上，不會有遲滯現象產生。

而在粗糙表面上一定會有遲滯現象產生，其原因如下：
若固體的表面的粗糙度或不均勻性與液滴本身大小尺寸很接近時，在巨觀的情況下，液珠在粗糙表面移動時會存在自由能阻障的情形，此時就會造成遲滯效應，此一結果可以從 Johnson 與 Dettre[21]的論文中得到証實。

遲滯效應可能也與三相線前進或後退的速度有關，並由 Chen 等人[22]的論文中知道當三相線的不連續性愈高，其自由能阻障會愈小。而邊緣效應 (Edge Effect) 就是會影響三相線前進與後退的速度主要原因；邊緣效應是由三相接觸線 (氣-液-固) 在固體邊緣之平衡情形產生，此效應將使液體在固體邊緣以較大的接觸角度維持平

衡。

1.2.1.4 表面微結構

在1994年，Kawai和Nagata[23]利用微影 (Photolithography) 的技巧在矽晶圓上的光阻製造長寬介於 $0.8\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 的正方形微結構，其深度為 $50\text{nm}\sim 2\ \mu\text{m}$ ，其研究結果顯示當深寬比 (Aspect ratio) 越大，其靜態接觸角越大，附著能越小；不過在圖1-8中可以注意到當深寬比超過0.7時，材料的基本性質也發生了改變，從親水性→疏水性，這也是各很有趣的結果，在後面的文獻中都沒有發現如此的情況。然後在1998年，Nakae等人[24]利用緊靠半球模型 (hemispherical close-packed model) 和緊靠半球柱模型 (hemiround-rods close-packed model) 來探討表面粗糙度對濕潤性的影響，使用這兩種模型的好處是當改變半球 (柱) 直徑時，並不會影響粗糙因子 (roughness factor)，結果是當粗糙因子相同時，改變半球 (柱) 直徑會影響接觸角，且理論值 (Wenzel model) 大於實驗值平均。接著在2004年，Soeno等人[25]利用靜電自我組裝的薄膜 (electrostatic self-assembled film) 去製造帶有二氧化矽奈米粒子之複雜結構，其結果顯示具有相同之RMS (root-mean-square) 粗糙度，卻有不同接觸角；而有相同接觸角，卻有不同的RMS粗糙度。

在2004年，Joop等人[26]在PDMS上製作突起或凹下的微結構（圓形或方形），並探討微結構對濕潤性的關係，發現相同的微結構突起會比凹下的產生更大的疏水性圖，並且Wenzel model完全不適用，即使實驗情況符合Wenzel model。且在2004年，Shiu等人[27]使用奈米球微影（nanosphere lithography）技術，在PDMS上製造有規則的奈米結構，並且由結果來看，Wenzel model亦完全不適用於奈米尺度中，而Cassie model也勉強適用。2004年Mohammadi與Wassink[28] 研究界面活性劑對超疏水表面的影響，他們利用鑄造（Casting）的技巧去製造尖錐型的AKD（alkylketene dimer）表面微結構，並且發現隨著時間的增加，AKD微結構表面性質會由Wenzel Model轉變成Cassie Model，其研究結果顯示當界面活性劑濃度增加，靜態接觸角與表面張力皆會降低。在2004年Patankar[29]利用複合粗糙度表面的表面去模擬蓮花效應，如圖1-9之（a）、（b），從他的研究中顯示，若利用無因次參數 b/a 、 H/a ，如圖1-9之（c），可以對微結構做疏水性的最佳化設計，去製造有蓮花效應的微結構表面。在2004年Chen[30]利用不同的材質與不同的表面微結構探討其對靜態接觸角的關係，其研究顯示液滴與微結構表面之靜態接觸角主要受微結構分布密度所影響，且液滴與微結構表面懸浮現象是由結構高度與結構間距所支配。

1.2.2 表面附著現象有關的文獻回顧

表面附著現象在這裡分為兩個部份：液體在固體表面的附著現象與膠體溶液在固體表面的附著現象。

1.2.2.1 液體在固體表面附著現象

對於液體在固體的表面附著現象，簡單的來說就是溼潤現象 (Wetting)，對於濕潤的現象根據”界面科學基礎” [31]這本書上之定義分為以下三類：附著濕潤 (Adhesion wetting)、擴張濕潤 (Spreading wetting)、滲透濕潤 (Immersional wetting)。在書中所謂擴張濕潤是指液體在固體上的擴散而造成的濕潤，而滲透濕潤是指因為毛細現象所造成的濕潤現象，也因此本研究要討論的為表面附著現象，為附著濕潤的範圍內。

附著濕潤就是說在固體表面之液體，若其濕潤性愈好，此液體愈難離開固體表面，如圖1-10。同樣的，液體表面的固體，其濕潤性愈大，固體也愈難離開液體表面。單位面積內，此兩相以可逆過程拉開所需之功，稱之為附著濕潤功 W_a (Work of adhesion)。

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2-4)$$

其中 γ_s 、 γ_l 為固體與液體的表面張力 (表面自由能)， γ_{sl} 則為固體與液體之界面張力 (界面自由能)。另一方面，固體表面之液滴在平衡狀態時，楊格方程式成立，將楊格方程式帶入上式，可得到 $W_a = \gamma_l$

$(1+\cos\theta)$ 。由上式來看，可以了解在同樣的慣性力作用下，疏水性流道會比親水性流道殘留較少的液體。

1.2.2.2 膠體溶液在固體表面的附著現象

當溶液中粒子的平均直徑大於1奈米、小於10微米時，我們稱作此溶液為膠體溶液 (colloids)。當粒子大小在微米等級時，粒子與粒子間的交互作用力主要為凡得瓦力 (Van Der Waals Force)；而粒子沉浸在液體中時，可能會因粒子帶電荷及液體分子解離為帶電離子而產生一電雙層 (Electrical Double Layer, 簡稱EDL) 的影響，在1941年即有人把這兩個重要的力一起討論，一般簡稱為DLVO (Derjaguin、Landau、Vervey、Overbeek) 理論[32、33]。

1.2.2.2.1 凡得瓦力 (Van Der Waals Force)

凡得瓦力為一種分子間的作用力，在巨觀的情況下，我們通常是不考慮的，不過在微觀尺度下，它是一個非常重要的作用力[34]。其力之大小可以由下圖表示：

$$F_{VDW} = \frac{A_{132}r}{6h^2} \quad (2-5)$$

式中 r 是微粒的半徑， h 為微粒到固體表面之距離。 A_{132} 為物質1(微粒)及物質2(固體表面)在物質3(溶液)時的Hamaker constant，它

可由各物質在真空下的Hamaker constant來計算[35]，其關係式如下：

$$A_{123} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \quad (2-6)$$

$$A_{12} = \frac{2A_{11}A_{22}}{A_{11} + A_{22}} \quad (2-7)$$

$$A_{13} = \frac{2A_{11}A_{33}}{A_{11} + A_{33}} \quad (2-8)$$

$$A_{23} = \frac{2A_{22}A_{33}}{A_{22} + A_{33}} \quad (2-9)$$

1.2.2.2 電雙層力 (Electrical Double Layer Induced Force)

電雙層理論 (Electrical Double Layer, 簡稱 EDL) 最早是由 Helmholtz 在 1897 年提出，經過幾次修正後，目前以 Stern[36] 在 1924 年所提出的模型最被接受。

目前晶圓表面大多為矽所組成，會因為水解 (hydration) 而使晶圓表面帶有負電現象，為了電性平衡，會吸引溶液中帶正電的離子獲粒子靠近，這些正電荷的分布可以分為兩類：一是被吸附在晶圓表面的固定離子，在此層稱為固定層 (compact layer) 或 Stern Layer；另一種是由固定層延伸一段距離的離子分佈層稱為擴散層 (diffuse layer)，此擴散層中電荷密度隨著遠離晶圓表面而遞減，如圖 1-11 所示，且在固定層會產生一表面電位，稱為 ζ 電位。對於膠體溶液而言，可依其中粒子電位的極性，對粒子產生遠離表面之排斥力或吸附

於表面的吸引力。電雙層力的大小可以由下式計算得知：

$$F_{EDL} = 9.24 \times 10^{-11} \tanh\left(\frac{zF\zeta_1}{4RT}\right) \tanh\left(\frac{zF\zeta_2}{4RT}\right) \cdot r \ln(1 + e^{-kh}) \quad (2-10)$$

其中 $K = \sqrt{\frac{\sum z_i^2 c_i F^2}{\epsilon_r \epsilon_0 RT}}$ 為Debye-Huckel參數， K^{-1} 代表電雙層厚度， ϵ_r 為對介電係數， ϵ_0 為空介電常數， R 為體常數， T 為對溫度， z 為解質的電價數， F 為法拉第常數， ζ_1 和 ζ_2 分別表示粒子表面電位與平板電位， C 為電解質的莫爾濃度。

1.2.2.3 表面附著現象的實驗回顧

1995年Meinders等人[37]探討粒子與細菌在流道中沉澱效率與吸附的可逆性，其中所使用的粒子為聚苯乙烯（Polystyrene），直徑為0.7微米；所使用細菌為好氧性非醱酵性革蘭氏陰性桿菌（RAG-1）、嗜熱性鏈球菌（B），單一細菌大小為0.8~0.9微米，白色葡萄球菌（HBH2 169），單一細菌大小直徑約為0.5~0.6微米；所用流道表面有玻璃、乙烯丙烯氟化物（FEP）與聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），利用位相差顯微鏡與數位相機去觀察與拍攝流道中粒子的殘留現象，其結果顯示處理流場中細菌的沉澱效率與細菌吸附的可逆性可以類似無生命的粒子（如聚苯乙烯）在流場中的現象，而沉澱效率與吸附的可逆性都被DLVO近似中的次要互動極小值（Secondary Interaction Minimum, β_0 ）所決定。

接著在2003年，Yiantsios與Karabelas[38]探討流體動力學與物化現象對微米粒子在平板上的沉澱效率，他們利用光學顯微鏡與數位攝影機去去拍攝粒子附著於平板上的現象，其結果顯示當平板垂直放置時，重力會造成會影響粒子的吸附現象，當壁面剪應力愈低時，重力會使得不同高度的粒子沉澱速率改變；還有就是改變溶液的中的酸鹼值（PH值），發現在同樣的壁面剪應力時，當酸鹼值愈低，其粒子沉澱效率就愈好。

1.3 研究目的



當液滴與粗糙表面相接觸時，不管物體表面的親疏水性，Cassie 模式或是 Wenzel 模式大致可以解釋其親疏水性的現象，根據前面的文獻回顧我們知道蓮花效應的發生是因為蓮葉表面具有次微米與奈米級石蠟結晶狀物的存在，並且此效應可以用 Cassie 模式去做解釋，不過從其他的文獻回顧中，我們亦可以發現在微米的尺度下也可以達到有自清效果的表面，因此本研究計畫就是想在微米的尺度下去釐清一些前面文獻回顧[23-29]所沒有提到的事，如：微結構的表面形狀、微結構高度、微結構間距等參數是否會影響液珠的靜態接觸角。

前面的有關表面附著現象文獻[36-37]以改變膠體性質或慣性力來探討與表面附著現象的關係。因此本文中探討表面微結構對表面附

著現象，運用前面一部份有關靜態接觸角的實驗結果作為參考，然後在微結構上滴上液珠、觀察在相同慣性力（離心力）下，表面附著現象對於不同微結構之反應，探討不同微結構的設計下其對表面疏水性之影響，並依流體通過的殘留量探討表面微結構對流體殘留量之效應。



第二章 實驗設計與實驗方法

2.1 實驗設計

2.1.1 表面微結構對靜態接觸角的實驗設計

利用光罩將所需圖形呈現於四吋晶圓上，並將圖形做矩陣型的規劃，每片晶圓上有四種不同設計，每一種微結構會佈滿 2*2 公分的區域內，如圖 2-1 所示。

(a) 開始我們先用長條狀微結構作 Cassie 模式的實驗驗證，此長條狀寬 20 微米、長 20000 微米，間距為 8 微米、13 微米、20 微米、30 微米、46 微米、80 微米、180 微米，所得到固液接觸面積比例 (f_1) 分別為 0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1；又因為底片型光罩的關係，我們另外使用長條狀寬 80 微米、長 20000 微米，間距為 20 微米，所得到的固液接觸面積比例 (f_1) 為 0.8；還有長條狀寬 180 微米、長 20000 微米，間距為 20 微米，所得到的固液接觸面積比例 (f_1) 為 0.9。然後用正方形微結構驗證當 $f_1 < 0.1$ 的情況，此方型每邊長為 20 微米，間距為 140 微米、80 微米、60 微米，得到固液接觸面積比例 (f_1) 分別為 0.02、0.04、0.06；還有方型邊長為 30 微米，間距為 70 微米，所得到固液接觸面積比例 (f_1) 為 0.09。

(b) 接下來想探討的是固定固液接觸面積比例 (f_1)，相同微結構形狀與不同大小、間距與靜態接觸角間的關係，在這裡我們選擇

$f_1=0.1$ 或是 $f_1=0.5$ ，長條狀微結構長度皆為 20000 微米，在 $f_1=0.1$ 時，微結構寬度/微結構間距為 10/90、20/180、30/270、40/360；在 $f_1=0.5$ 時，微結構寬度/微結構間距為 10/10、20/20、30/30、40/40。

(c) 接著想討論的是固定固液接觸面積比例 (f_1)，不同微結構形狀與靜態接觸角的關係，在這裡我們選擇 f_1 為 0.25，微結構平面形狀有方型、圓型、與半圓型，方型的邊長為 20 微米，間距為 20 微米；方型的邊長有 50 微米、間距 50 微米；圓型半徑為 28.21 微米，間距為 43.58 微米；半圓型半徑為 39.89 微米，X 方向間距為 20.22 微米，Y 方向間距為 60.11 微米。

(d) 繼續討論的是固定固液接觸面積比例 ($f_1=0.91$)，相同微結構卻有不同間距，探討不同間距對靜態接觸角的關係，先是探討凹陷等腰三角型微結構，然後探討凹陷長方型微結構。其中凹陷等腰三角形與凹陷長方型微結構分佈圖如圖 2-2 所示。

(e) 最後是討論不整齊的微結構排列會不會影響到靜態接觸角，在這裡選用半圓型作代表，半徑為 39.89 微米，X 方向間距為 20.22 微米，Y 方向間距為 60.11 微米，固液接觸面積比例為 0.25。

(f) 討論相同固液接觸面積 ($f_1=0.5$) 的微結構，若微結構間有氣體流通的通道，會不會始液珠易於塌陷於微結構之中，在這裡設計的微結構有十字型與方型微結構。

2.1.2 表面微結構對表面附著現象的實驗設計

在經過前面的實驗之後，可以得到前面所設計表面微結構與靜態接觸角的關係，接著將微結構放置於離心機上，滴上定量含有螢光粒子的液珠於微結構上，接著以固定轉速旋轉微結構，經過固定的時間，使得液珠因為離心力而離開微結構表面，最後拿微結構去倒立式螢光顯微鏡下觀察其表面附著現象。

2.2 實驗方法

2.2.1 實驗製程



本實驗所使用的表面微結構製程如圖 2-3 所示，是以半導體製程技術微基礎，在矽晶圓表面施以微加工。在實驗中我們選用的矽晶圓種類為四吋<100>矽晶圓。晶格方向對於濕式蝕刻的速率有很大的影響，對於乾式蝕刻較無影響。一般而言，濕式蝕刻速率以<110>最快、<100>次之、<111>最慢，但是濕式蝕刻後壁面垂直度較差，約為 54.7°，且光罩的開口大小會限制濕式蝕刻的深度，乾式蝕刻後的壁面垂直度為 80°~85°。因此根據 2.1 的實驗設計，我們選擇乾式蝕刻來製作表面微結構。

以下就在矽晶圓上製作表面微結構之步驟加以說明：

1. 依照 RCA Clean 程序，將晶圓清洗乾淨。

2. 利用熱阻絲蒸鍍系統 (Thermal Evaporation Coater)，在晶圓拋光面蒸鍍厚度約 5000Å 的鋁。一般而言，5000Å 的鋁膜可以擋 HDP-RIE 蝕刻矽 70~80 μm 之深度，鍍越厚可容許蝕刻的深度越深。
3. 將表面微結構圖形利用 AutoCAD 繪製成圖檔，然後交給台灣港建公司製作底片型光罩，最小線寬為 10 微米。
4. 利用光阻塗佈機 (Photo Resist Spinner)，將光阻 (如表 2-1 所示) 均勻塗佈至晶圓正面。再依照軟烤、曝光、顯影、定影之程序，將光罩之圖形定義至晶圓正面，並完成硬烤。
5. 然後利用高密度活性離子蝕刻系統 (HDP-RIE)，如表所示，將裸露出的鋁模蝕刻掉，此時光阻為保護層，參數如表 2-2 所示。
6. 然後再利用 HDP-RIE 與丙酮去除光阻。
7. 接著使用 HDP-RIE，將晶圓正面已定義微結構的矽基材蝕刻至所需深度，此時鋁為保護層，參數如表 2-2 所示。
8. 使用薄膜測厚儀去測量蝕刻深度，若深度不夠則回到步驟 7 繼續蝕刻。
9. 再利用熱阻絲蒸鍍系統 (Thermal Evaporation Coater)，在晶圓拋光面蒸鍍厚度約 5000Å 的鋁。

10. 將完成的試片，靜置於烤箱之中，使其氧化鋁薄膜能充分產生。

2.2.2 實驗儀器

1. 高密度活性離子蝕刻系統 (High Density Plasma Reactive Ion Etching System, HDP-RIE)：

高密度活性離子蝕刻系統 (圖 2-4) 其蝕刻原理與感應耦合電漿離子蝕刻系統 (Inductively Coupled Plasma-Reactive Ion Etching, ICP-RIE) 一樣，在蝕刻製程中，蝕刻氣體與被蝕刻材料的主要反應過程說明如下：通常我們所使用的蝕刻氣體為 Cl_2 、 SF_6 、 HBr 、 CF_4 等氣體，而當足夠大的電場加至氣體時，致使氣體崩潰而游離產生離子、電子與中子，這些帶有離子、電子與中子的氣體就叫做電漿；電漿放電中所產生之高能電子與蝕刻氣體碰撞，會產生 Cl 、 F 或 Br 等具腐蝕性的自由基的鹵素元素，此自由基分子與晶片表面形成化合物。通常此化合物為揮發性氣體型態，因此可以經由抽氣作用而移除，且此種化合物之鍵結穩定，不易在電漿中分解；又因為在蝕刻腔體中外加靜電偏壓，使得高能離子撞擊晶片表面，增加蝕刻速率，同時形成具有方向性的蝕刻。

雖然高密度活性離子蝕刻系統理論上是一種等向性的蝕刻系

統，不過實際使用上，同樣的蝕刻時間與蝕刻氣體卻有可能造成不同的蝕刻深度，其原因有可能是：

(a) 微結構開孔大小：若當微結構開孔太小，蝕刻之後的反應產物會來不及被幫浦抽走，造成蝕刻速率降低。

(b) 保護層：對於蝕刻矽來說，其保護層的種類有很多種，如：鋁、光阻，雖然理論上蝕刻氣體不會對鋁或光阻起反應，不過其電漿離子所造成的物理性轟擊，還是有可能污染腔體，造成蝕刻速率改變。

2. 接觸角量測儀：

先將接觸角量測儀（圖 2-5）電源及攝影機插上插座，再將燈源強度固定在 50，攝影機蓋子拿開，打開電腦，進入表面接觸角程式 FTA Video，接著進入 Image 主螢幕中，滴下固定量液滴即可調整背景之清晰度，一般調整明暗度及對比度要到水珠之邊界與空氣界面是清楚而不是朦朧的。再來開始量測，分為自動量測及手動量測。

(a) 自動量測：使用 Snap Shot 固定影像，於 Image Analysis Setup 螢幕中選擇 Automatic Select Spherical/Non-Spherical，再於 Image 主螢幕上按 Auto 進行角度量測，則會出現 Data Result 畫面，得到靜態接觸角數據；若無法量測，則需使用手動量測。

(b) 手動量測：先使用 Snap Shot 固定影像，然後去量測 Base Line，接著於 Image Analysis Setup 螢幕中選擇 Spherical/Non-Spherical。選擇 Spherical 後，可以選擇三點定圓；選擇 Non-Spherical 後，可以選擇四點定弧。

在實驗進行過程中，我會在每種微結構上滴定四顆液滴，然後取其平均值做為實驗結果，不過實際上在測量角度時會有不少的誤差，因為只有大概 20% 數量的液滴可以使用自動量測得到靜態接觸角度，其於必須使用手動量測來得到結果，不過在定位 Base Line 會出問題，因此在結果上可能會有 1~3 度的差距。

3. 倒立式螢光顯微鏡：



採用 Olympus IX70 倒立式螢光顯微鏡，如圖 2-6，配合 40 倍的物鏡，顯微鏡的光源為 100 瓦的高壓汞燈，光源經過激發濾光片 (Exciter filter) 可以讓波長為 470-490nm 的光通過並激發螢光粒子，在經由放射光濾片 (Barrier filter) 將波長為 515nm 之前的放射光濾掉，最後我們可以透過目鏡觀察到螢光粒子在微結構間的情形。

6. 離心機：

在這裡改裝截波器 (Light Chopper) 作為離心機，如圖 2-7，其轉速從 1~100 赫茲，也就是 60~6000 r.p.m (每分鐘轉速)。

2.2.3 實驗步驟

經過 2.2.1 的實驗製程之後，我們可以得到具有表面微結構的矽晶圓。然後放入烤箱烘烤 24 小時之後，確保上面有一層緻密的氧化鋁薄膜，接著拿去做靜態接觸角之量測。

接觸角量測儀是使用機械式的針頭讓液滴滴出，因此每當使用時只知道旋轉的刻度多少，而不知道滴出的液珠體積多少，所以我們先連續在鋁盤上滴大量的液體，放到電子天平上去量測重量，然後在換算體積，然後除以所旋轉的刻度，得到每旋轉 10 個刻度會滴出 6 微升的液珠。

量測靜態接觸角之實驗方法為泡滴法(Sessile Drop Method)，是注射針頭先產生定量體積（6 微升），然後我使載物平台上升，使液珠與微結構相接觸，然後使平台下降，讓液珠與針頭分離，此液珠在微結構上分佈大小的直徑約為 2 公厘，接著量測靜態接觸角；不過有些微結構的設計有強烈的疏水性，使得液珠無法附著於微結構上，此時就必須增加液珠體積（如：12 微升或 18 微升），才能使液珠易於附著於其上。

當做完靜態接觸角的實驗之後，接著是做表面微結構與附著現象的探討。首先我必須先做螢光溶液的配置，在這裡使用 Duke

Scientific 的螢光粒子，其大小為 1 微米，其激發與吸收波長如圖 2-8 所示，配置溶液採用與去離子水 (DI Water) 做 1:1 的混合。然後用滴管將此混合溶液 (12 微升) 滴於微結構上。接著將微結構至於改裝過離心機上，設定轉速固定在 40 赫茲、旋轉時間 1 分鐘。當旋轉結束後，拿微結構去倒立式螢光顯微鏡下做螢光粒子殘流量的觀察。



第三章 實驗結果與討論

3.1 實驗製程結果與討論

長條狀微結構的俯視圖 3-1 到圖 3-8 所示，從圖 3-6 中可以看到當固液接觸面積比例 (f_1) 為 0.7 的長條狀微結構，因為底片型光罩的關係，造成顯影失敗，還有就是其他表面污染的原因是當晶圓切割時造成微粒的污染，所以後面的實驗結果將不包括 $f_1=0.7$ 的情況。接著是固液接觸面積都為 0.5 的長條狀微結構，如圖 3-9 到圖 3-12 所示；然後是改變間距之正方形微結構，如圖 3-13 到圖 3-16，最後是不同形狀之微結構，如圖 3-17 至圖 3-20；最後圖 3-21 為微結構頂部之表面圖，圖 3-22 為微結構與微結構之間經過蝕刻後底部的表面圖。



圖 3-17 與圖 3-19 可以發現邊緣產生鋸齒狀的圖形，其原因可能是在曝光時光罩與光阻不夠靠近，產生繞射 (diffraction)，使得微結構邊緣不銳利。從圖 3-22 可以發現微結構與微結構之間的面粗糙程度比圖 3-21 所表示之微結構頂面嚴重許多。並且從圖 3-1 至圖 3-20 中可以看到許多的污點，這些污點並非從製程中所產生的，而是在切割晶圓中所產生的微粒，因此並不會影響做實驗結果。

3.2 表面微結構與靜態接觸角的結果與討論

3.2.1 長條狀與方形微結構作 Cassie 模式的實驗驗證：

在這部份的實驗裡，長條狀微結構的固液面積接觸比例 (f_1) 從 0.1~0.9，而方形微結構的固液面積接觸比例從 0.02~0.09。圖 3-23、圖 3-24 皆是長條型微結構對 Cassie 模式作的驗證。從圖中可以看出若從與微結構平行方向觀測，則所量測到的靜態接觸角都不會與任何模式有任何關係，若從與微結構正交方向去量測，則會發現在 $f_1=0.1\sim 0.9$ 還滿符合 Cassie 模式的。平行方向所量測出的靜態接觸角之所以與 Cassie 模式不吻合，原因是長條狀微結構的設計具有方向性，當液珠沾黏於微結構上時，會因為液體與固體間的毛細作用力，使得液珠被拉長，造成觀測結果的失真，圖 3-25 就是將帶有螢光粒子的液珠滴到長條狀微結構上，等待液珠乾涸後所得到的情況，從圖中很明顯可以看的出液珠被拉長的情形。

接下來是使用方型微結構作 Cassie 模式的驗證。從圖 3-26 中可以發現當微結構高度 5 微米時、 $f_1=0.25$ 時，液珠亦會產生所謂的亞穩態 (metastable) 平衡的狀態，也就是所觀察到的靜態接觸角遠大於 Cassie 或是 Wenzel 模式，而產生的原因可能是我們測量靜態接觸角時，液珠滴落的方式採用沾黏式，如圖 3-27 所示，液珠的起始動量不夠大，所以液珠與固體、氣體界面間會處於一種亞穩態的平衡狀態，所以造成其靜態接觸角度大於 Cassie 模式下所預測的角度，圖

3-28 就是解釋亞穩態產生的原因，在圖 3-28 (b) 中液珠向左右擴散較快的原因是液珠與在左右方向接觸面積遠大於下方的接觸面積；圖 3-28 (c) 是表示液珠最後擴散的停止位置是微結構的邊緣，所以當亞穩態產生時，液珠在不同微結構的邊緣接觸角都很相似，此解釋方式亦可以說明從平形長條狀微結構的方向觀察液珠的靜態接觸角為什麼會如此相似的原因。接著當 $f_1=0.09$ 時，發現此時液珠會處於 Cassie 模式，最後當 $f_1=0.06$ 、 $f_1=0.04$ 與 $f_1=0.02$ 時，液珠會處於 Wenzel 模式。從圖 3-29 中可以發現當微結構高度 10 微米、 $f_1=0.25$ 時，液珠也是在所謂的亞穩態平衡狀態，當 $f_1=0.09$ 與 $f_1=0.06$ 時，發現液珠會處於 Cassie 模式，最後當 $f_1=0.04$ 與 $f_1=0.02$ 時，液珠會處於 Wenzel 模式。從結果來看，雖然當 $f_1 < 0.1$ 時，理論上靜態接觸角度應該愈大，不過實際上當 f_1 小於某種程度時，液珠就易於浸潤於微結構中，又從圖 3-26 與圖 3-29 可以發現在相同二維微結構與微結構間距下，高度確實會影響靜態接觸角的大小。

3.2.2 微結構與微結構間距對靜態接觸角的影響：

圖 3-30 表示長條狀微結構在高度 5 微米， f_1 為 0.1 與 0.5 的實驗結果關係圖。從圖 3-30 中可以發現，雖然 $f_1=0.1$ ，不過只有微結構寬度 10 微米、間距 90 微米時，液珠還是呈現懸浮狀，而其餘的微

結構設計，靜態接觸角都介於 Cassie 模式與 Wenzel 模式之間，且當微結構寬度愈寬、間距愈大，靜態接觸角愈小，滲入微結構中的液體體積愈多；當 $f_1=0.5$ 時，可以發現不同間距的微結構的實驗結果都介於 Cassie 模式與 Wenzel 模式之間，且隨微結構寬度、間距愈大，靜態接觸角愈小。

圖 3-31 表示長條狀微結構在高度 10 微米， f_1 為 0.1 與 0.5 的實驗結果關係圖。從圖 3-31 中可以發現，當 $f_1=0.1$ 時，只有微結構寬度 10 微米、間距 90 微米時，液珠成懸浮狀態，其於的微結構設計都會使液珠的靜態接觸角度介於 Cassie 模式與 Wenzel 模式之間；而當 $f_1=0.5$ 時，亦可以發現不同間距的微結構設計都會造成程度不同的液珠塌陷，造成靜態接觸角度隨微結構寬度、間距變大而變小。

從以上圖 3-30 與圖 3-31 來做綜合比較，發現長條狀微結構高度 5 微米、寬度 10 微米、間距 90 微米與高度 10 微米、寬度 10 微米、間距 90 微米，這兩種 $f_1=0.1$ 情況都會發生液珠懸浮的情況，而其他的微結構設計都會造成液珠陷入微結構之間。

3.2.3 微結構間距對靜態接觸角的影響：

首先是長方形微結構（凹），在這裡固液接觸面積比例為 0.91，大小為 22.5×25 微米，X 方向間距為 25.5、29.5 微米與 15、40 微米，

Y 方向間距皆為 80 微米，如圖 2-2。再來是等腰三角形微結構（凹），其固液接觸面積比例為 0.91，底與高分別為 30 微米，X 方向間距為 100 微米，Y 方向間距分別為 30 微米與 10 微米，如圖 2-2。

其結果如圖 3-32、圖 3-33 所示，可以發現其實同樣微結構中改變間距其實對角度幾只有一點影響，不過可以發現微結構高度會影響靜態接觸角之大小。

3.2.4 微結構形狀對靜態接觸角的影響：

這裡我選用的固液接觸面積比例為 0.25，其微結構形狀為正方形（邊長 50 微米）、圓形（直徑 56.42 微米）與半圓形（直徑 79.87 微米），其結果顯示微結構的形狀改變不會影響到靜態接觸角，如圖 3-34 所示。

接著是延續 3.2.3 所討論的，若我們拿三角形微結構與長方形微結構的實驗結果來比較，如圖 3-35 所示，發現靜態接觸角顯著的改變，其原因來自於觀測方向的關係，如圖 3-36，觀測方向對靜態接觸角之變化會在 3.2.6 做討論。

接下來思考的是有關液珠的浸潤現象會不會跟微結構設計有關，因此我在這裡設計了兩種微結構其固液接觸面積比例皆為 0.5，一種為十字形微結構，另一種為方形微結構，如圖所示。這兩種微結

構的差別在於是否有讓氣體流動的通道，對十字形微結構來說，其氣體比較容易陷於微結構之間，因此液珠較容易產生疏水性現象，而方形微結構則因為有氣體可流動之通道，所以液珠較易排擠氣體而滲入微結構中，實驗結果也滿符合預期結果的，如圖 3-37 所示。

3.2.5 微結構高度對靜態接觸角的影響：

這裡微結構的高度分別有 5 微米和 10 微米，微結構的形狀分別有長條狀、方形、圓形等，實驗結果顯示當微結構高度愈高，其靜態接觸角度也會愈大，如圖 3-34、圖 3-35、圖 3-37 與圖 3-38 等。從圖 3-26 與圖 3-29 可以看出來比較大的改變，在固液面積接觸比例為 0.06、微結構高度 5 微米時，液珠會處於 Wenzel 模式，當固液面積接觸比例為 0.06、微結構高度 10 微米時，液珠會處於 Cassie 模式，因此當固液面積接觸比例愈小時，微結構高度影響會愈大。

3.2.6 從不同觀測方向來觀察其靜態接觸角之變化：

我們可以從圖 3-23 與圖 3-24 發現對有方向性的微結構，觀察者的角度會影響靜態接觸角的量測；在這裡我們還要討論的是有方向性的不同微結構設計是否會影響靜態接觸角，如圖 3-35，在這裡我們改變觀察液珠的角度，得到圖 3-39，結果發現不同微結構對靜態接

觸角的影響並不大。

3.3 表面微結構對表面附著現象的影響之實驗分析

首先先拿平滑表面來做表面附著現象的研究，在一開始液珠會在表面上滑動，移動方向為右上到左下，如圖 3-40 所示，可以發現在滑動液珠的邊緣，會有液體累積的現象，在固液接觸面上亦有殘留物；因為轉速是逐漸增加，所以接著主要液珠會甩出次要液珠，如圖 3-41 所示，從此圖中亦看的出液珠在左下角會有累積情況，代表轉速還在增加，最後是末端液珠的殘留情況，如圖 3-42 所示，看的出液珠因為慣性力所以呈現長條型。

接下來是觀察表面微結構對於表面附著現象，其實驗結果根據表面微結構的設計，主要可以分為：*<i>*有方向性表面微結構；*<ii>*無方向性表面微結構。

3.3.1 具方向性表面微結構之影響：

有方向性表面微結構指的是長條狀微結構、長方形與三角形微結構，從結果我們可以分為

(a) 起始液珠落下區域：

在這個區域之中，我們可以發現不論 Cassie 模式中的固液

接觸面積比例為如何，液珠都會塌陷於微結構之中，且在邊緣處會有很明顯的累積的現象，如圖 3-43、3-44、3-45、3-46 所示。不過可以發現在微結構上反而沒有任何螢光粒子的殘留，其原因可能是在一開始轉速較低的情況，液珠已經從平行微結構方向開始移動，而液珠於垂直微結構方向會被空氣所阻礙，如圖所示；當轉速升高時，液珠持續於平行微結構方向移動，不過液珠會因為慣性力增加而往垂直為結構方向移動，使得液珠陷落於微結構之中。

- (b) 液珠移動中段區域：在此段區域可以分為移動方向平行於微結構和移動方向垂直於微結構。我們可以發現移動方向平行於微結構的殘留量，大部分都會殘留於微結構之間，如圖 3-47、3-48 所示，代表當固體與液體間的附著力比旋轉所產生的慣性力較大。而液珠移動方向垂直於微結構，如圖 3-49、3-50 所示。
- (c) 液珠移動末端區域：在移動的末端區域，因為慣性力減弱，所以可以發現螢光粒子是散佈於微結構之上與微結構之間，如圖 3-51、3-52 所示。

3.3.2 無方向性表面微結構之影響：

在這裡無方向性表面微結構指的是方型、半圓型、混合型，從結

果可以看出當 Cassie 模式中，固液接觸面積比例小於 0.1 時，主要液珠邊緣都會陷入微結構之中，如圖 3-53、3-54、3-55 所示，造成殘留量會增加，不過當轉速增加，液珠開始移動後，液珠會在微結構上移動，反而不易滲入微結構之中，如圖 3-56、3-57 所示，不過當 f_1 遠小於 0.1 時，液珠移動中還是會滲入微結構之中，如圖 5-58 所示。

當固液接觸面積比例為 0.25 時，可以發現方型與半圓形微結構的主要液珠邊緣會滲入微結構之中，而混合型之微結構卻不會有這種情況，如圖 3-59 所示，我想其原因是因為利用旋轉造成離心力使液珠移動，當有些位置液珠受力方向不均勻，如圖 3-60 所示，而混合型微結構受力較為均勻，所以液珠不會因為受力不均而陷入微結構之中。而當液珠因為慣性力開始移動時，可以發現液珠都會沿微結構上層開始移動，而不會浸入微結構之中。

3.3.3 改變微結構與慣性力作用之方向

在這裡我們將寬度 20 微米、間距 180 微米之長條狀微結構分成三部分，放在晶圓上與晶圓中心相距相同半徑之處，然後旋轉這些長條狀微結構，使慣性力方向與微結構方向呈 0 度角、45 度角、90 度角，如圖 3-61 所示。

其結果顯示，當慣性力方向與微結構方向呈 0 度角時，主要液珠會沿微結構方向移動，不會產生次要液珠，且液珠會滲入微結構之間，如圖 3-62 與圖 3-63。當慣性力方向與微結構方向呈 45 度角時，主要液珠移動時會陷入微結構之間且會甩出次要液珠，次要液珠移動過程中亦會陷入微結構之間，如圖 3-64、圖 3-65。最後是當慣性力方向與微結構方向呈 90 度角時，主要液珠移動時會陷入微結構之間且會甩出次要液珠，次要液珠移動過程中不會陷入微結構之間，如圖 3-66、圖 3-67。



第四章 結論

在表面微結構對靜態接觸角的實驗中，我可以得到以下的結論：

1. Cassie 模式對於微米級的表面微結構所能解釋的範圍大約是 $f_1=0.08\sim 0.9$ ，當固液接觸面積比例小於 0.08 時，高度會決定液珠的完全浸潤或是懸浮狀態。
2. 當固液接觸面積比例的微結構做靜態接觸角實驗時，間距愈大的微結構愈容易造成液珠滲入微結構之中。
3. 在相同固液接觸面積比例微結構中，若改變微結構間間距，其結果不影響液珠的靜態接觸角。
4. 不同形狀的微結構不會影響液珠的靜態接觸角。
5. 在相同的固液接觸面積比例下，液珠對十字型微結構的靜態接觸角大於方型微結構。
6. 當微結構高度愈高，液珠愈不容易塌陷於微結構之中。



在表面微結構對表面附著現象的實驗中，發現有方向性的微結構，不論其靜態接觸角的大小，液珠皆會滲入其中，使液珠移動時，都會留下殘留物於其上。而沒有方向性的微結構中，液珠因為慣性力受力均勻，但是與固體間的附著力受力不均，造成主要液珠會塌陷於微結構間，不過當混合型結構卻無此情況，推測可能是混合型結構與固體間的附著力較均勻，所以液珠能順利於微結構上滑動。

參考文獻

1. Hsu, T. R. , MEMS and Microsystems : design and manufacture , McGraw-Hill , 2002.
2. 陳炳輝，微機電系統，五南出版社，台北市，2001。
3. 張志誠，微機電技術，商周出版社，台北市，2002。
4. Schwesinger, N. , Frank T. , and Wurmus H. , “A Modular Microfluid System with an Integrated Micromixer,” *J. Micromech. Microengr.* , Vol. 6 , pp. 99-102 , 1996.
5. Ehrfeld, W. , Gebauer, K. , Hessel, V. , Lowe, H. , and Richter, T. , “Characterization of Mixing in Micromixers by a Test Reaction : Single Mixing Units and Mixer Arrays,” *Ind. Eng. Chem. Res.* , Vol. 38 , pp. 1075-1082 , 1999.
6. Groves, J. T. , Ulman N. , and Boxer, S. G. , “Micropatterning of Fluid Lipid Bilay on Solid Supports,” *Science* , Vol. 275 , pp. 651-653 , 1997.
7. Jun, J. K. , and Jin K. C. , “Valveless Pumping Using Traversing Vapor Bubble in Microchannels,” *J. Applied Physics* , Vol. 83 , No. 11 , June , pp. 5658-5664 , 1998.
8. Northrup, M. A. , Ching M. T. , White, R. M. , and Lawton, R. T. ,

- “DNA Amplification with a Microfabricated Reaction Chamber,” *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducer 93)* , Yokohama , Japan , June 7–10 , pp. 924–926 , 1993.
9. Kwon, D. Y. , and Neumann, A. W. , “Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation,” *Advanced in Colloid and Interfaced Science* , Vol. 81 , pp. 167–249 , 1999.
10. Kwon, D. Y. , and Neumann, A. W. ,” Contact Angle Interpretation in terms of Solid Surface Tension,” *Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , Vol. 161 , pp. 31–48 , 2001.
11. Miller, J. D. , Veeramasuneni, S. , Drelich, J. , and Yalamachili, M. R. , “Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin Films,” *Polym. Eng. Sci.* , Vol. 36 , pp. 1849–1856 , 1996.
12. Decker, E. L. , and Garoff, S. , “Using Vibrational Noise to Probe Energy Barriers Producing Contact Angle Hysteresis,” *Langmuir* , Vol. 12 , pp. 2100–2105 , 1996.

13. Vergelati, C. , Perwuelz, A. , Vovelle, L. , Romero, M. A. , and Holl, Y. , “Poly (ethylene terephthalate) Surface Dynamics in Air and Water Studied by Tensiometry and Molecular Modelling,” *Polymer* , Vol. 35 , pp. 262–268 , 1994.
14. Extrand, C. W. , and Kumagai, Y. , “Contact Angles and Hysteresis on Soft Surfaces,” *J. Colloid Interface Sci* , Vol. 184–191 , 1996.
15. Neinhuis, C. , and Barthlott, W. , “Characterization and Distribution of Water-repellent , Self-cleaning Plant Surfaces,” *Annals of Botany* , Vol. 79 , pp. 667–677 , 1997.
16. McMahon, T. A. and Bonner, J. T., *On Size and Life* , Scientific American Books, New York, 1983.
17. Young, T. , *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Ser. A. Mathematical and Physical Science* , Vol. 95 , pp. 65 , 1985.
18. Wenzel, R. N. , “Resistance of Solid Surface to Wetting by Water,” *Industrial and Engineering Chemistry* , Vol. 40 , pp. 988–994 , 1936.

19. Cassie, A.B.D. , and Baxter, S. , “Wettability of Porous Surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40 , pp. 546–551 , 1944
20. Fowkes, F.M. , and Harkins, W.D. , “The state of monolayers adsorbed at the interface solid - aqueous solution,” *J. Am . Chem . Soc.* , Vol. 62, pp. 3377 - 3386, 1940
21. Dettre, R. H. , and Johnson, R. E. , “Contact Angle Hysteresis,” *J. Phys. Chem.* Vol. 69, pp. 1507–1523, 1965
22. Chen, W. , Fadeev, A. Y. , Hsieh, M. C. , Oner, D. , Youngblood, J. , and McCarthy, T. J. , “Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples,” *Langmuir*, Vol. 15, pp. 3395–3399, 1999.
23. Kawai, A. , and Nagata, H. , “Wetting Behavior of Liquid on Geometrical Rough Surface Formed by Photolithography,” *Jpn. J. Appl. Phys.* , Vol. 33 , pp. L1283–L1285 , 1994.
24. Nakae, H. , Inui, R. , Hirata, Y. , and Saito, H. , “Effect of Surface Roughness on Wettability,” *Acta. Mater.* , Vol. 46 , No. 7 , pp. 2313–2318 , 1998.
25. Soeno, T. , Inokuchi, K. , and Shiratori, S. ,

- “Ultra-water-repellent Surface : Fabrication of Complicated Structure of SiO₂ Nanoparticles by Electrostatic Self-assembled Films,” *Applied Surface Science* , Vol.237 , pp.543-547 , 2004.
26. Jopp, J. , Grull, H. ,and Yerushalmi-Rozen, R. , “Wetting Behavior of Water Droplets on Hydrophobic Microtexture of Comparable Size,” *Langmuir* , Vol.20 , pp.10015-10019 , 2004.
27. Shiu, J.Y. , Kuo, C.W. , Chen, P. ,and Mou, C.Y. ,
“Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography,” *Chem. Mater.* , Vol.16 , pp.561-564 , 2004.
28. Mohammadi, R. , Wassink, J. ,and Amirfazli, A. , “Effect of Surfactants on wetting of Super-Hydrophobic Surfaces,” *Langmuir* , Vol.20 , pp.9657-9662 , 2004.
29. Patankar, N.A. , “Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars,” *Langmuir* , Vol.20 , pp.8209-8213 , 2004.
30. 陳佳惠, ” 斥水性奈微結構表面之液珠驅動與操控, ” 動力工程

學系 (清大) -- 碩士論文, 2004

31. 趙承坤，界面科學基礎，復文書局，台北市，1990。
32. Derjaguin, B.V. , and Landau, L.D . “Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes,” Acta Physicochim Vol.14, pp.633 , 1941.
33. Verwey, E. J.W., and Overbeek, J.T.G., “Theory of the Stability of Lyophobic Colloids,” Elsevier, Amsterdam, 1948.
34. Busnaina, A. A., Lin, H., Moumen, N., Feng, J.W., and Taylor, J., “Particle Adhesion and Removal Mechanisms in Post-CMP Cleaning Processes,” IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing. Vol. 15, No.4, 2002.
35. Israelachvili, J., “Intermolecular and Surface Forces,” London: Academic Press, 1992.
36. 原著：Keith J. Laidler, John H. Meiser, 譯者：郭冠麟、王榮英、林振隆、陳寶祺, “物理化學,” 2003.
37. Meinders, J.M. , van der Mei, H.C. ,and Busscher, H. J., “Deposition Efficiency and Reversibility of Bacterial

Adhesion under Flow,” Journal of Colloid and Interface Science , Vol.176, pp.329-341 , 1995.

38. Yiantsios, S.G., and Karabelas A.J. , “Deposition of micro-sized particles on flat surfaces : effects of hydrodynamic and physicochemical conditions on particle attachment efficiency,” Chemical Engineering Science , Vol.58, pp.3105-3113 , 2003.



表 2-1 光阻種類與使用參數

光阻 種類	低轉速	高轉速	軟烤 時間	曝光 時間	顯影 時間	定影 時間	硬烤 時間
正光阻 AZ6112	1500rpm 5sec	3000rpm 25sec	90°c 90sec	加濾鏡 35sec	AZ300 20~30 sec	水 1min	120°c 3~5 min
正光阻 AZ4620	1500rpm 15sec	3000rpm 25sec	90°c 3min	加濾鏡 4min40sec	AZ300 2min20sec	水 1min	120°c 10~20 min

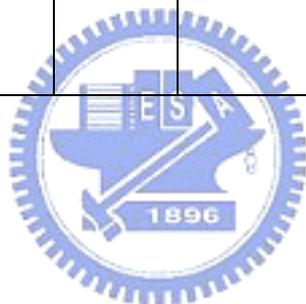


表 2-2 HDP-RIE 蝕刻參數

蝕 刻 材 料	C12	BC13	SF6	CHF3	O2	Bias	ICP	壓力 (mTorr)	蝕刻速 率 (μ /min)
鋁	40	40	0	0	0	150	750	10	0.5
矽	0	0	40	20	10	150	650	10	1

圖

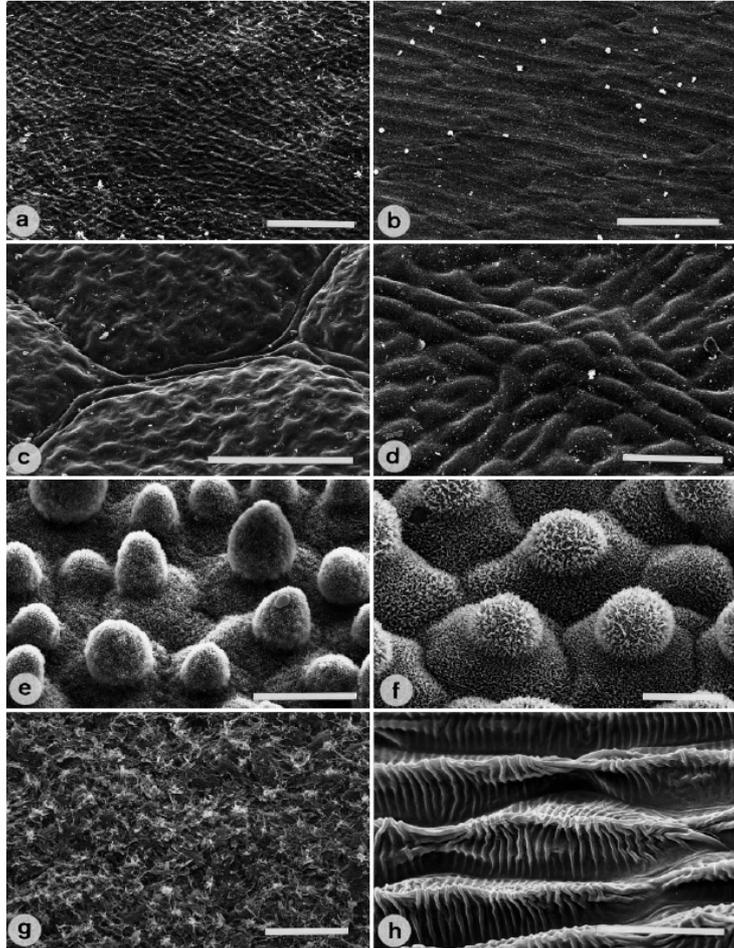


圖 1-1 SEM 拍攝之葉面結構圖. a-d 之條狀物長度為 $100 \mu\text{m}$ ，e-f 之條狀物長度為 $20 \mu\text{m}$ [15]

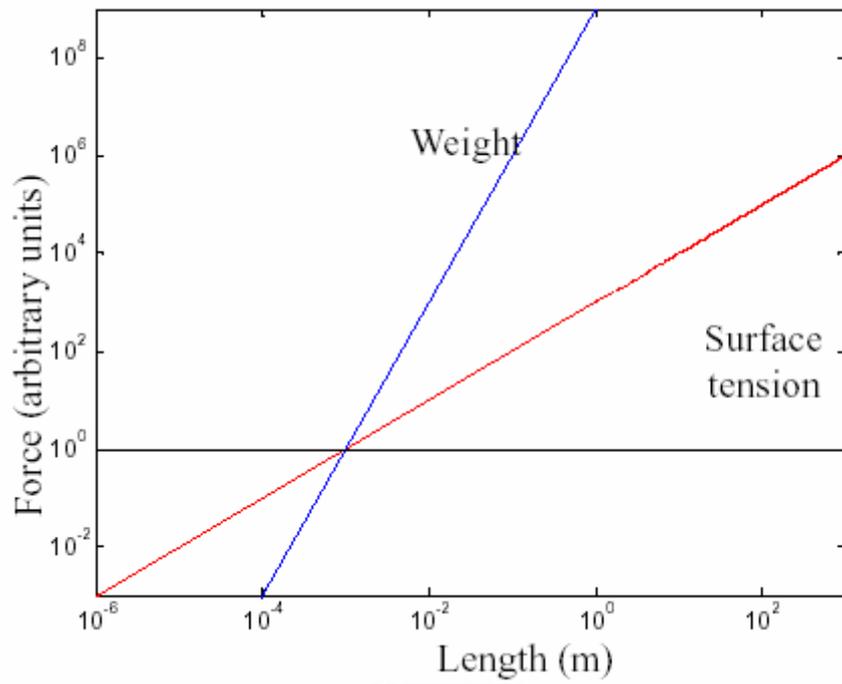


圖 1-2 力—尺度關係圖[16]

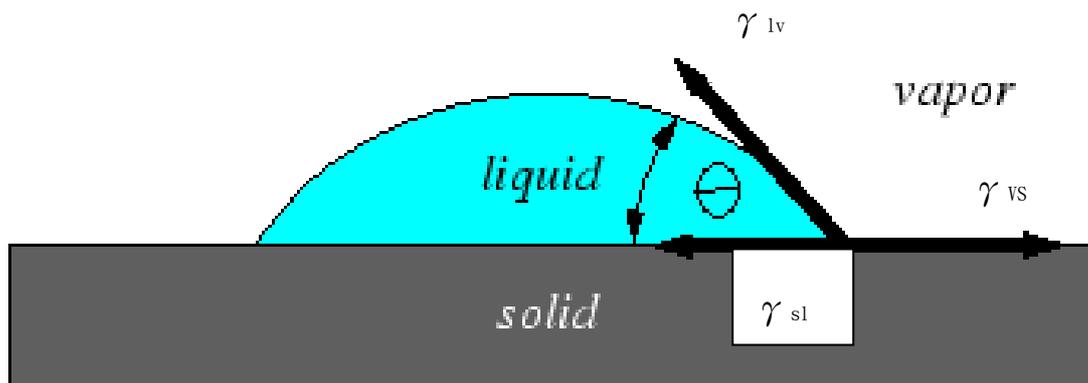
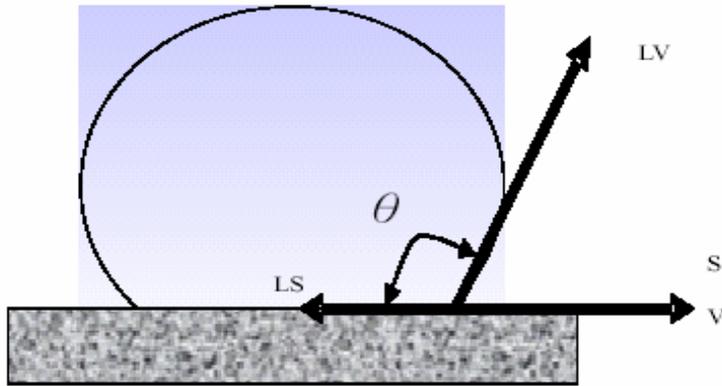
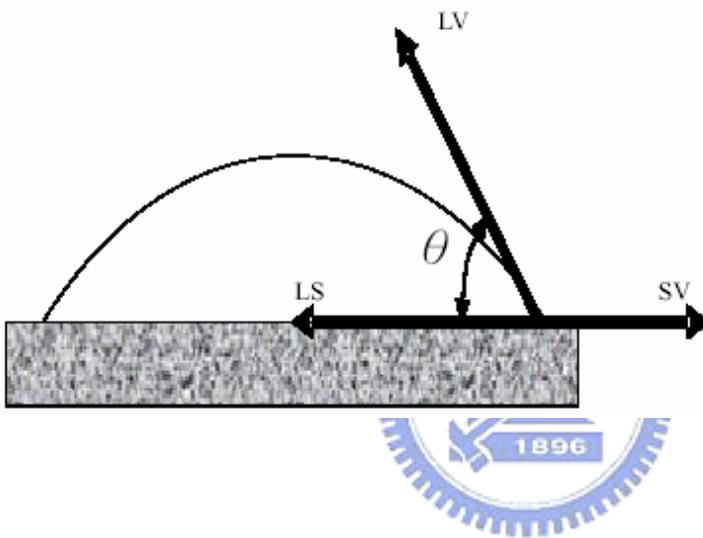


圖 1-3 Young model[18]



Large Contact angle
 Low surface energy
 圖1-4 靜態接觸角與表面
 能關係圖<1>



Small Contact angle
 High surface energy
 圖1-5 靜態接觸角與表面
 能關係圖<2>

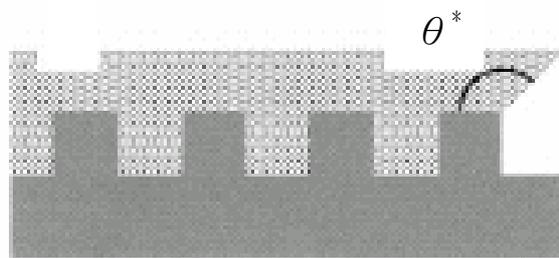


圖 1-6 Wenzel model

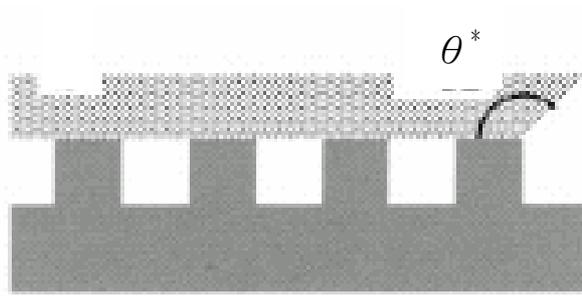


圖 1-7 Cassie model

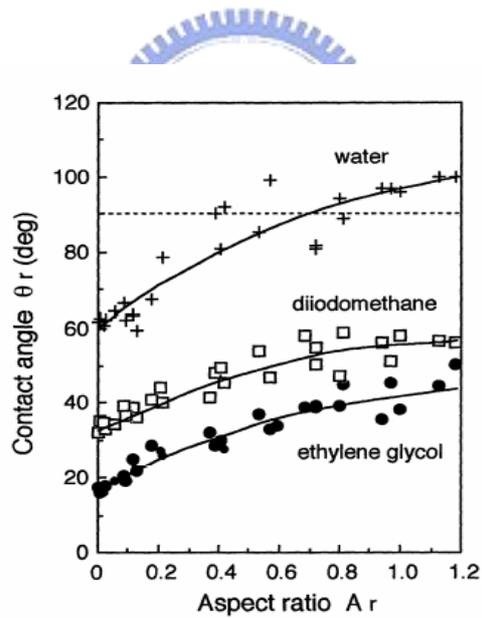


Fig. 3. Relationship between aspect ratio A_r of test pattern and contact angle θ_r .

圖 1-8 不同深寬比與接觸角的變化關

係圖 [23]

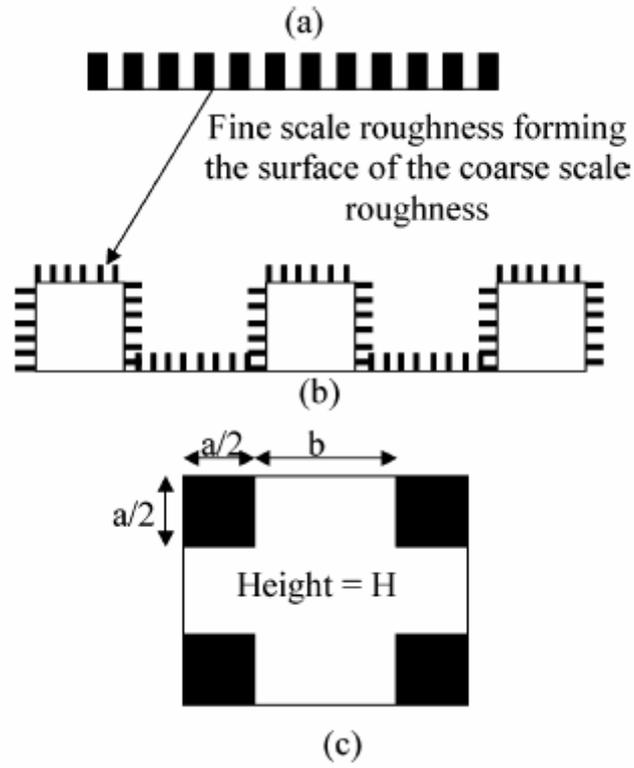


圖 1-9[29]

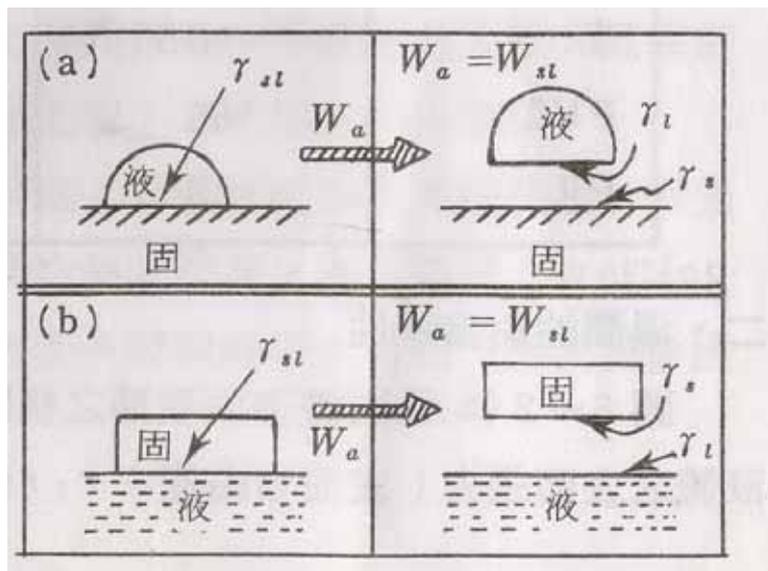


圖 1-10 附著濕潤[30]

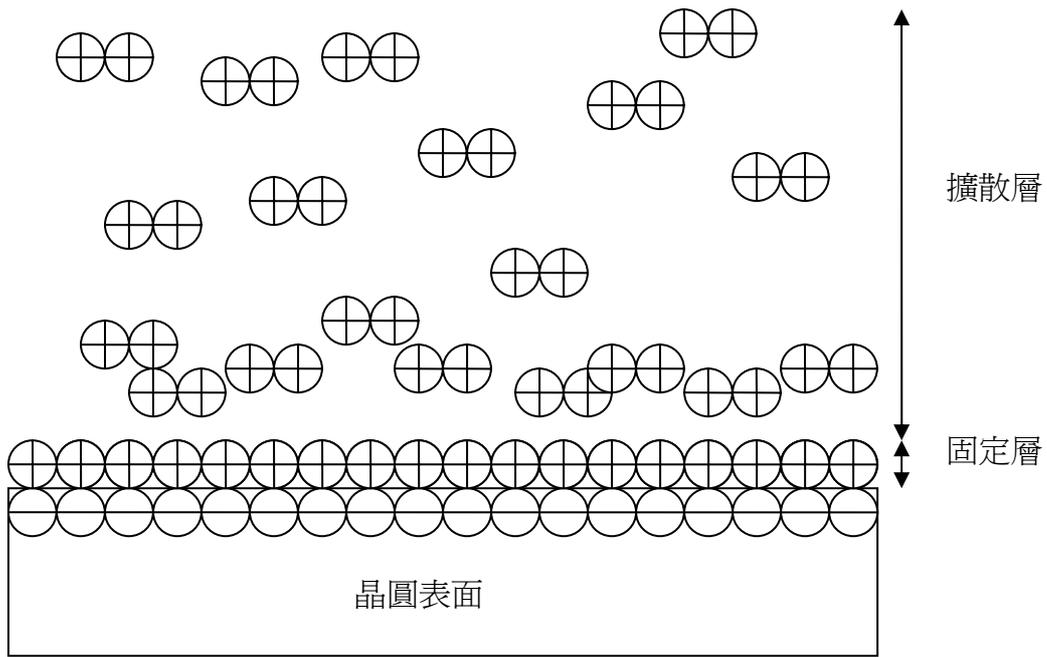


圖 1-11 表面電雙層示意圖

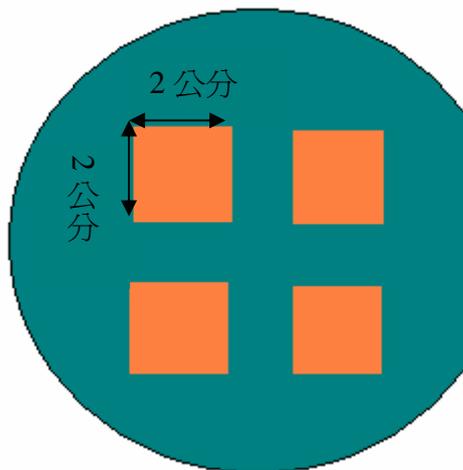
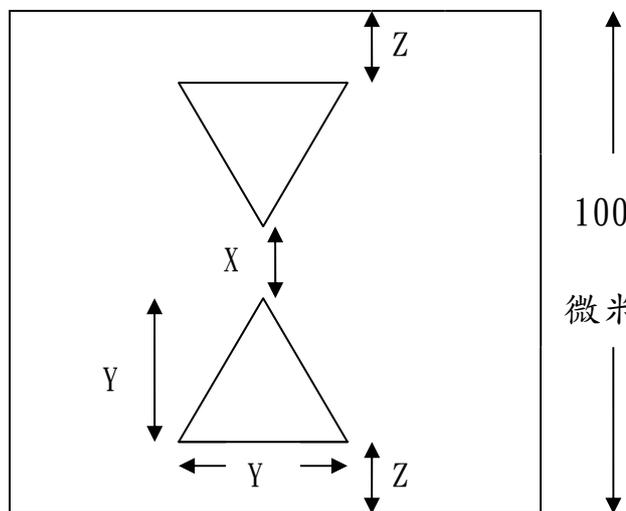


圖 2-1 晶圓上微結構所設計之區域圖



等腰三角形尺度

Type 1 :

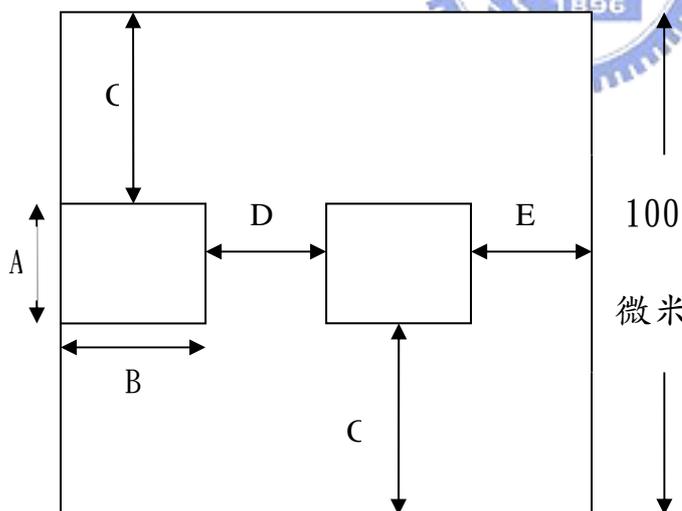
$X=30$ 、 $Y=30$ 、 $Z=5$

Type 2 :

$X=10$ 、 $Y=30$ 、 $Z=15$

(單位：微米)

← 100 微米 →



長方形尺度

Type 1 :

$A=20$ 、 $B=22.5$ 、 $C=40$ 、
 $D=25.5$ 、 $E=29.5$

Type 2 :

$A=20$ 、 $B=22.5$ 、 $C=40$ 、
 $D=40$ 、 $E=15$

(單位：微米)

圖 2-2 凹陷等腰三角型與凹陷長方形微結構 Type 1 與 Type 2 示意圖

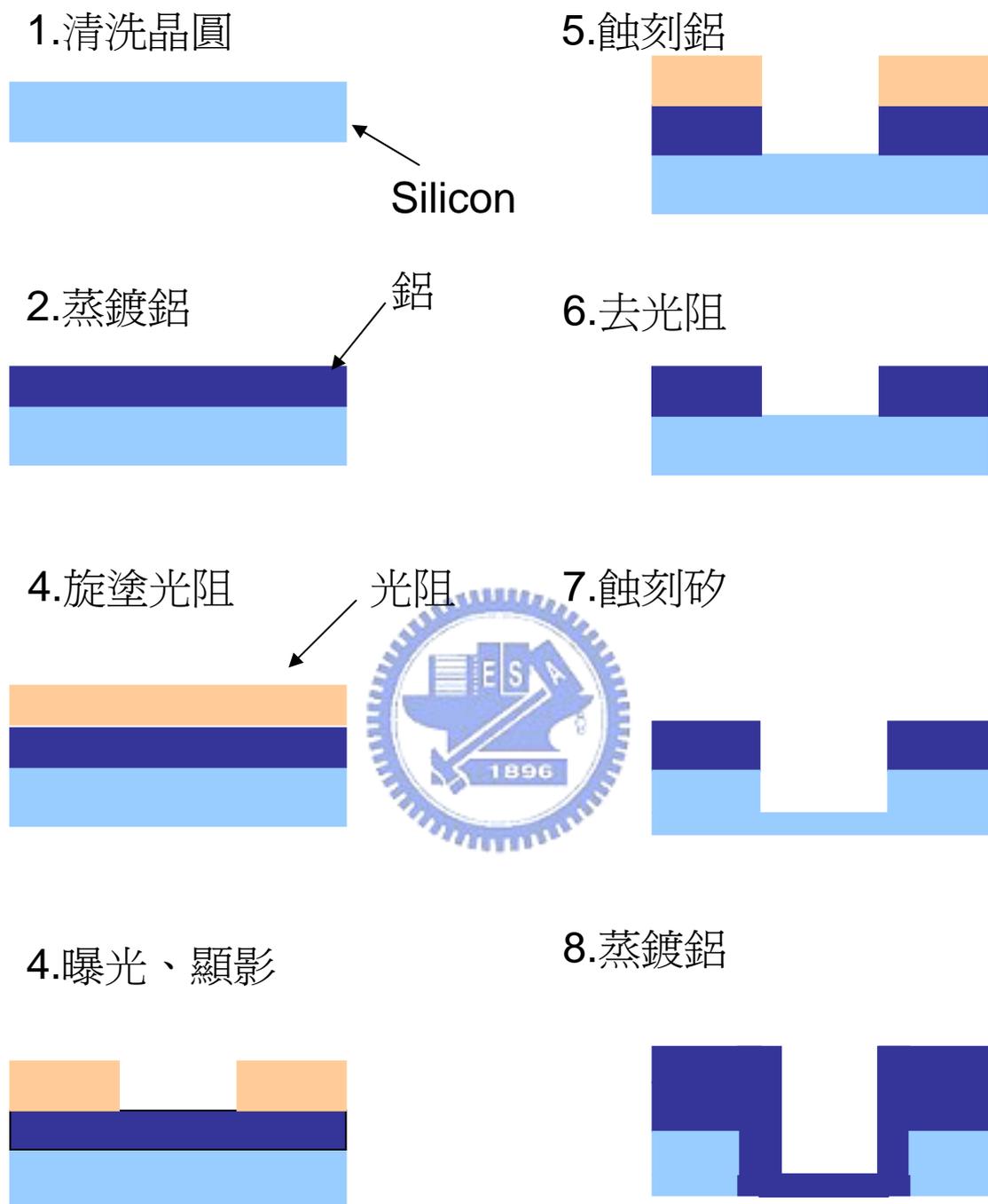


圖 2-3 表面微結構製程之流程圖



圖 2-4 高密度活性離子蝕刻系統

(High Density Plasma Reactive Ion Etching System, HDP-RIE)

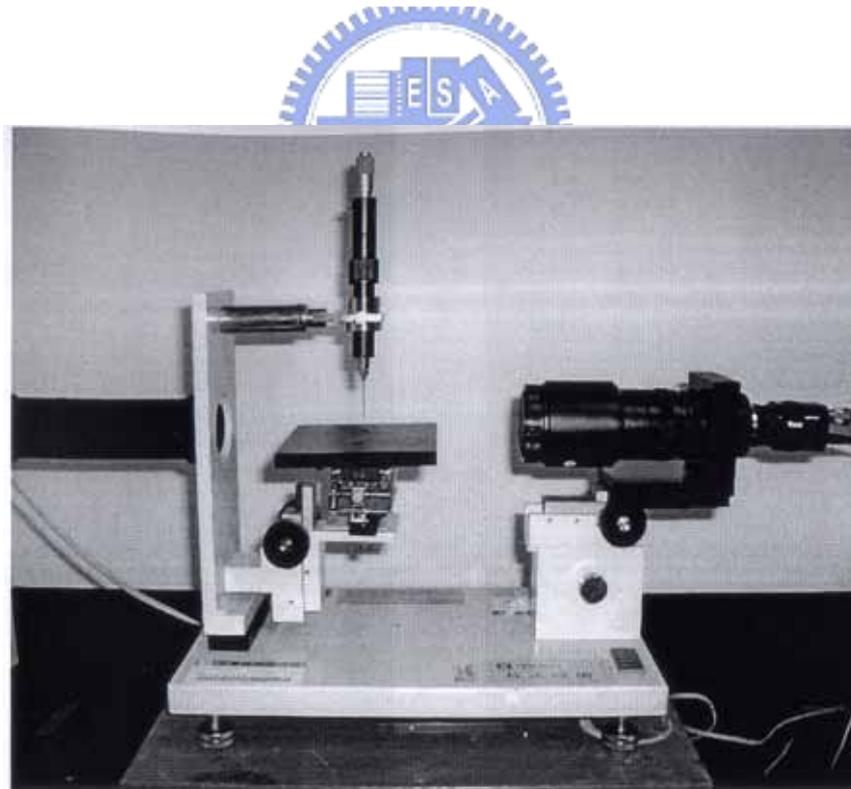


圖 2-5 靜態接觸角量測儀器



圖 2-6 倒立式螢光顯微鏡



圖 2-7 離心機

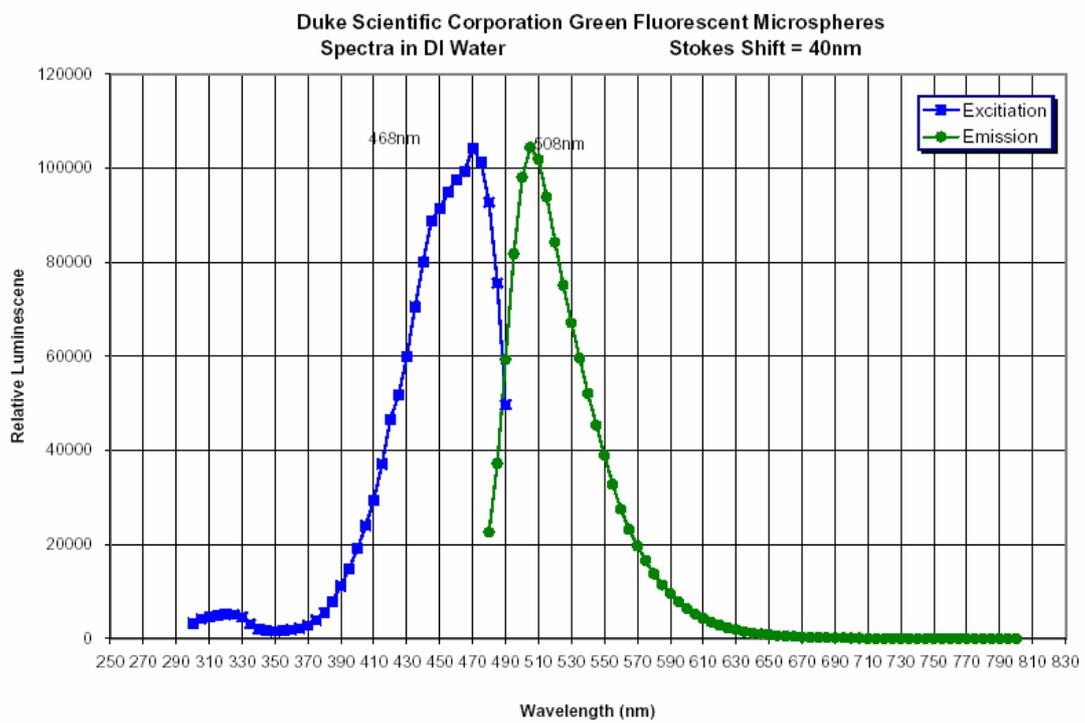


圖 2-8 螢光粒子激發與吸收波長關係圖

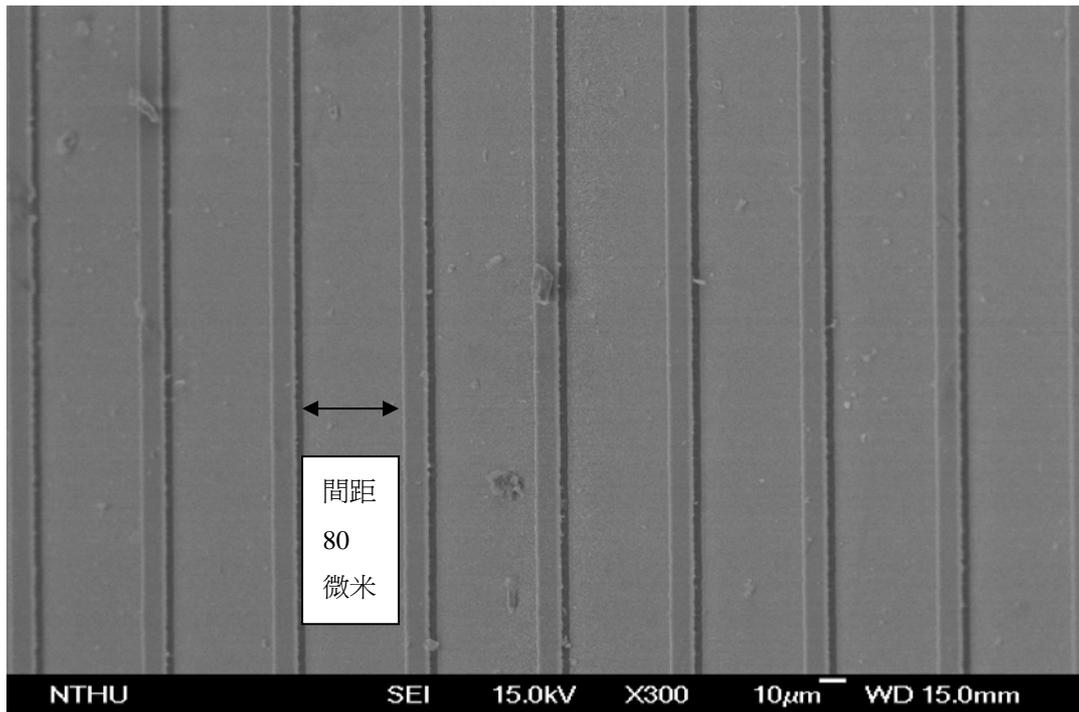


圖 3-1 固液接觸面積比例為 0.2 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 80 微米）

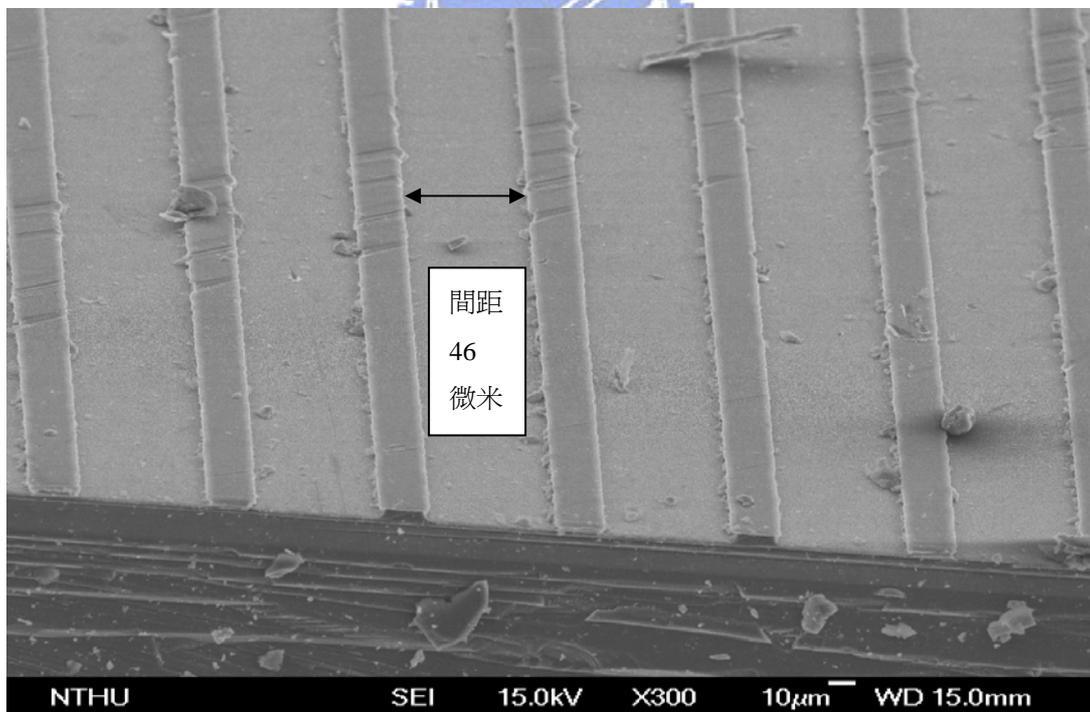


圖 3-2 固液接觸面積比例為 0.3 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 46 微米）

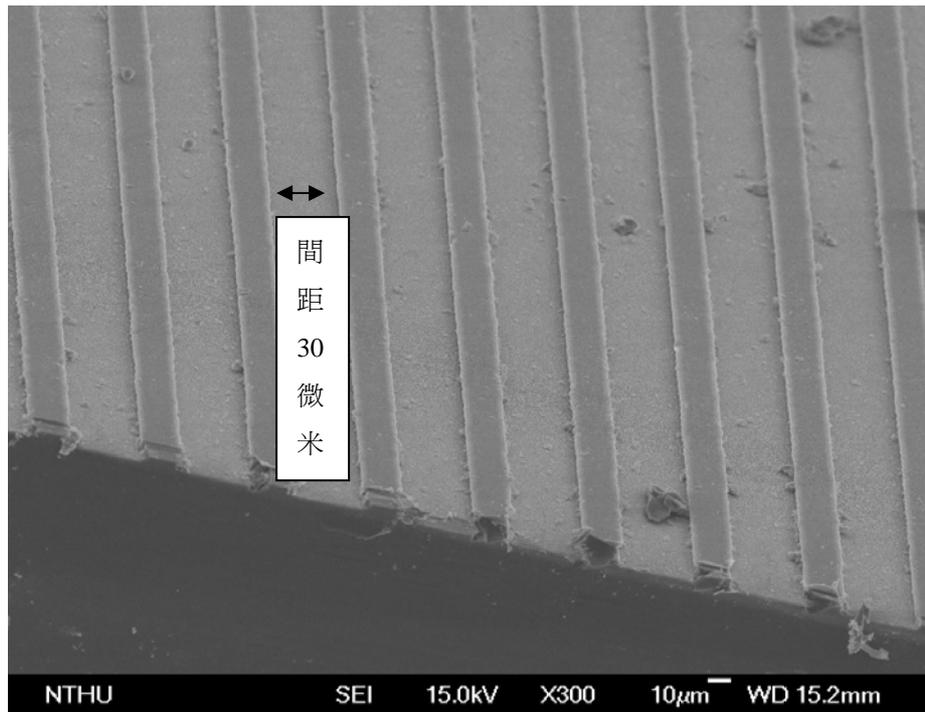


圖 3-3 固液接觸面積比例為 0.4 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 30 微米）

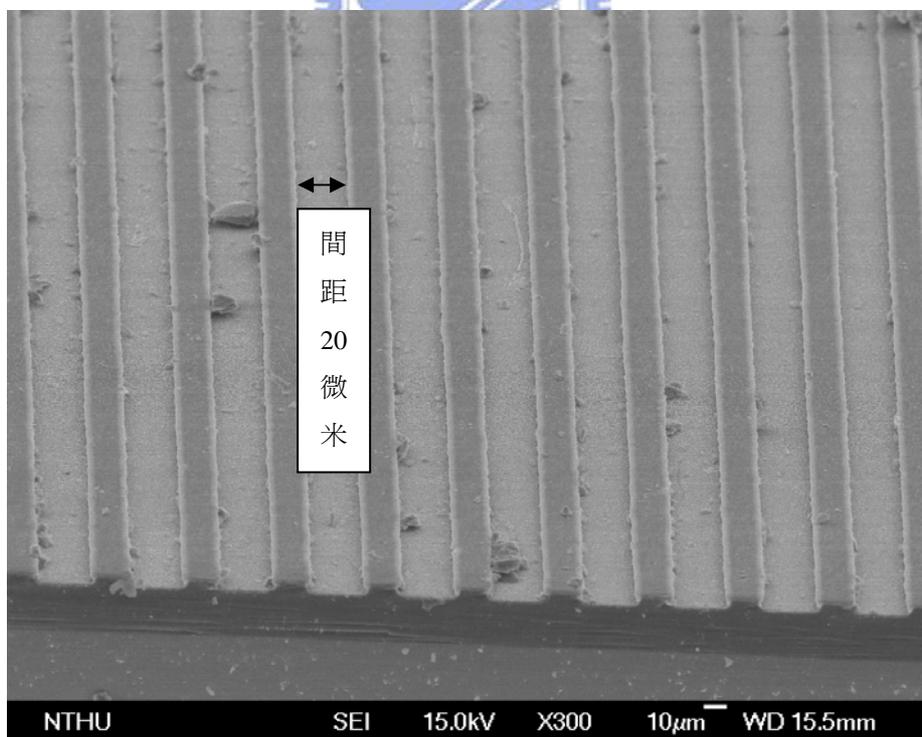


圖 3-4 固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 20 微米）

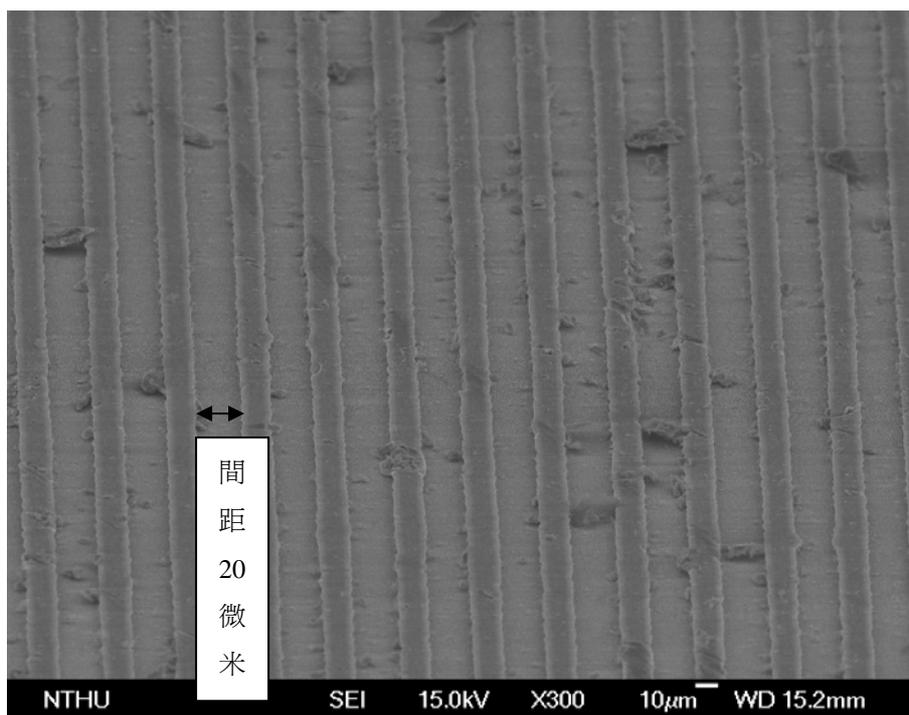


圖 3-5 固液接觸面積比例為 0.6 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 13 微米）

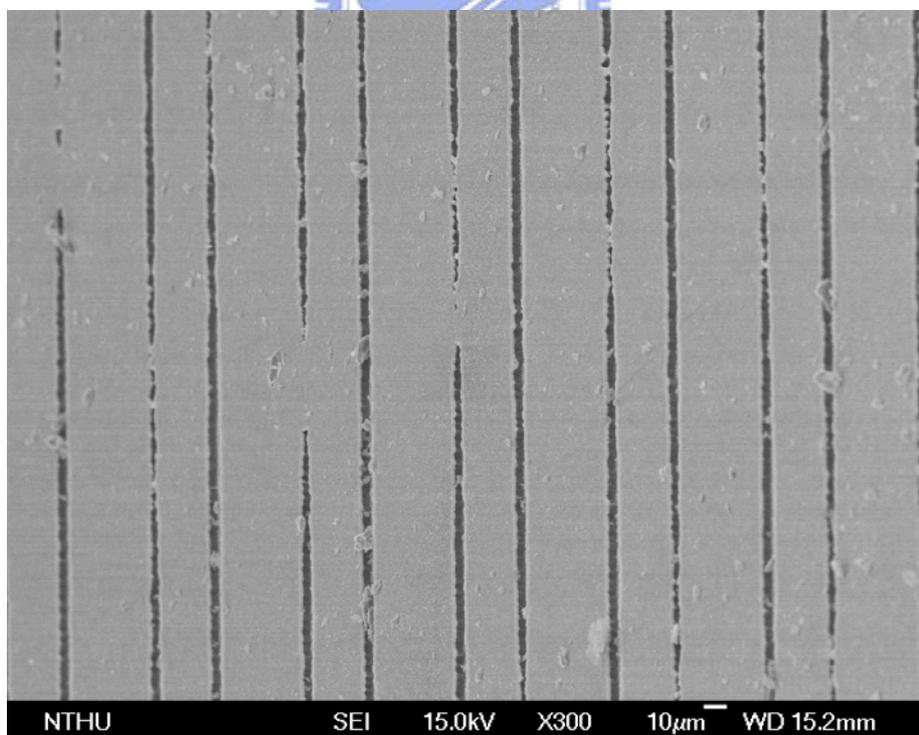


圖 3-6 固液接觸面積比例為 0.7 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 8 微米）

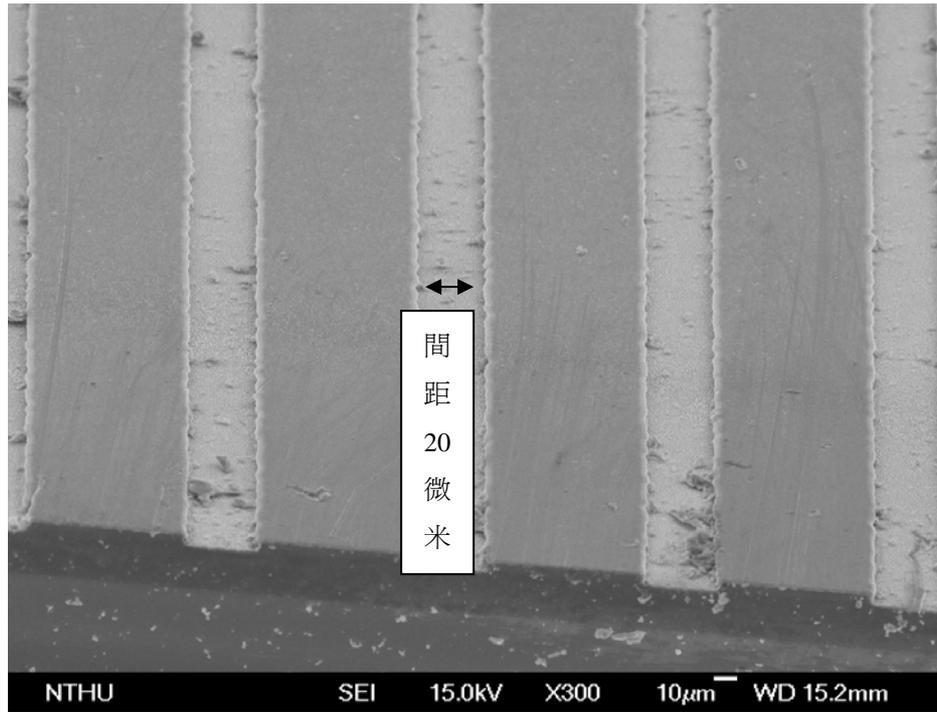


圖 3-7 固液接觸面積比例為 0.8 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 80 微米、間距 20 微米）

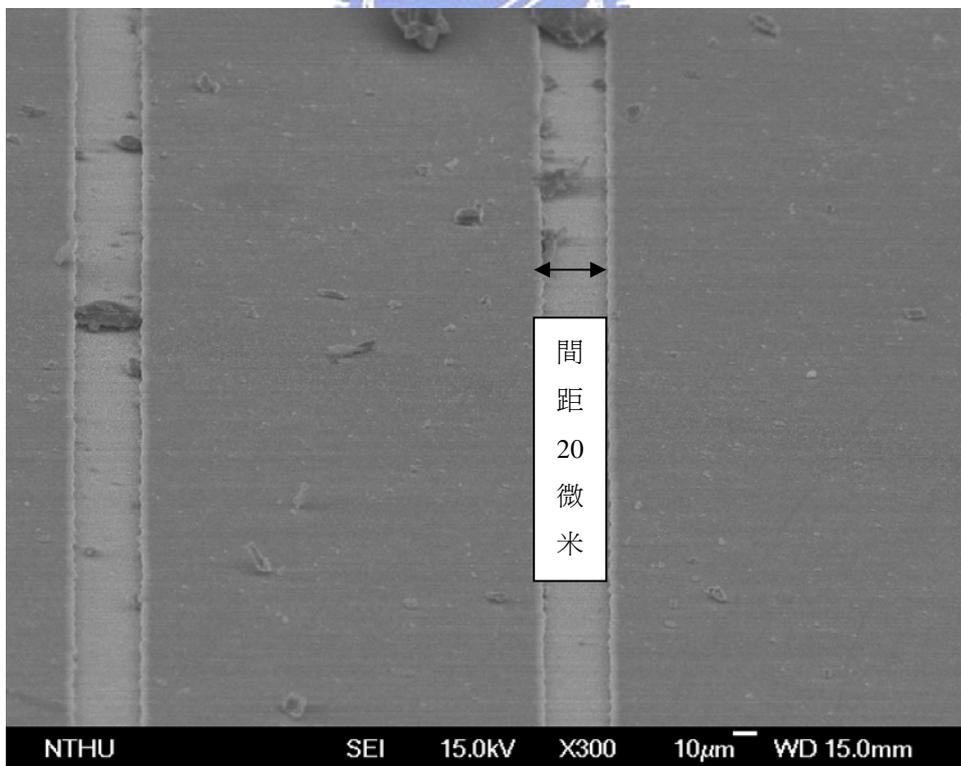


圖 3-8 固液接觸面積比例為 0.9 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 180 微米、間距 20 微米）

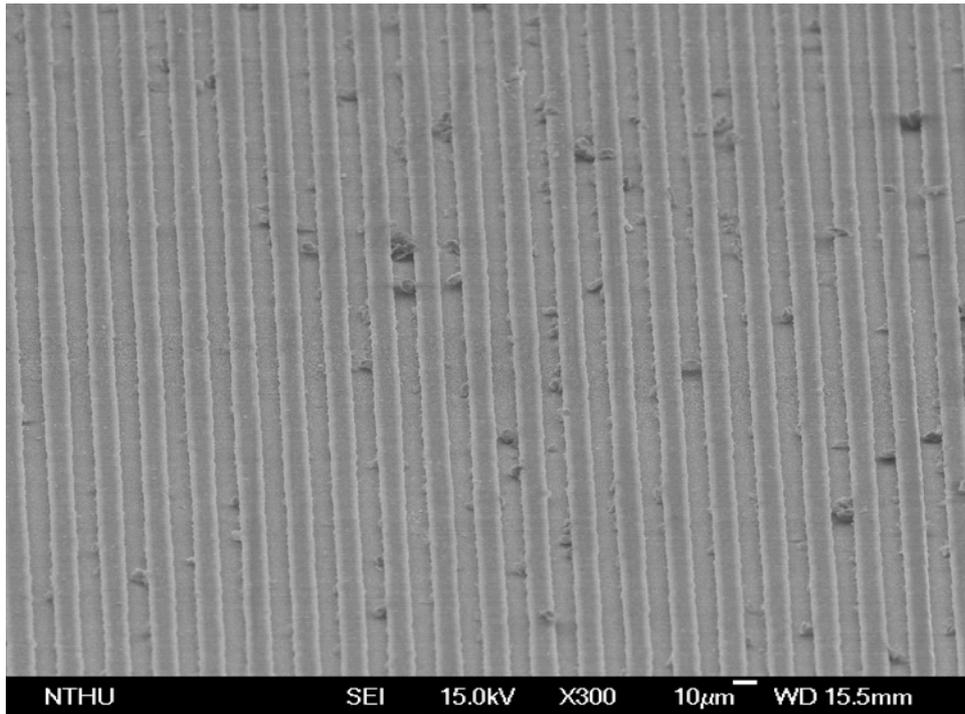


圖 3-9 固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 10 微米、間距 10 微米）

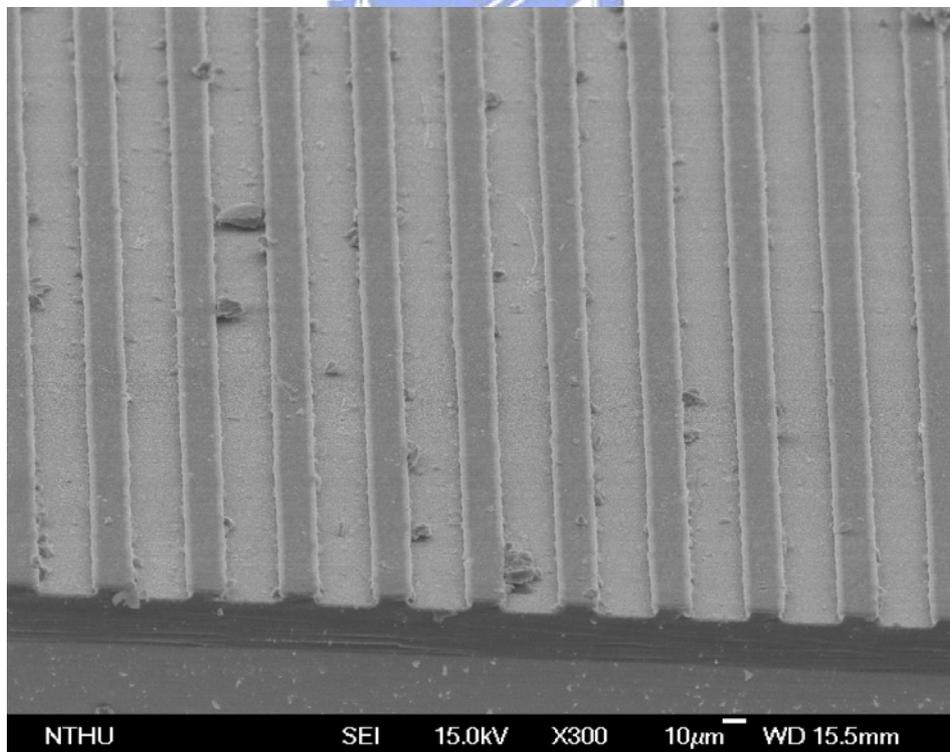


圖 3-10 固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 20 微米、間距 20 微米）

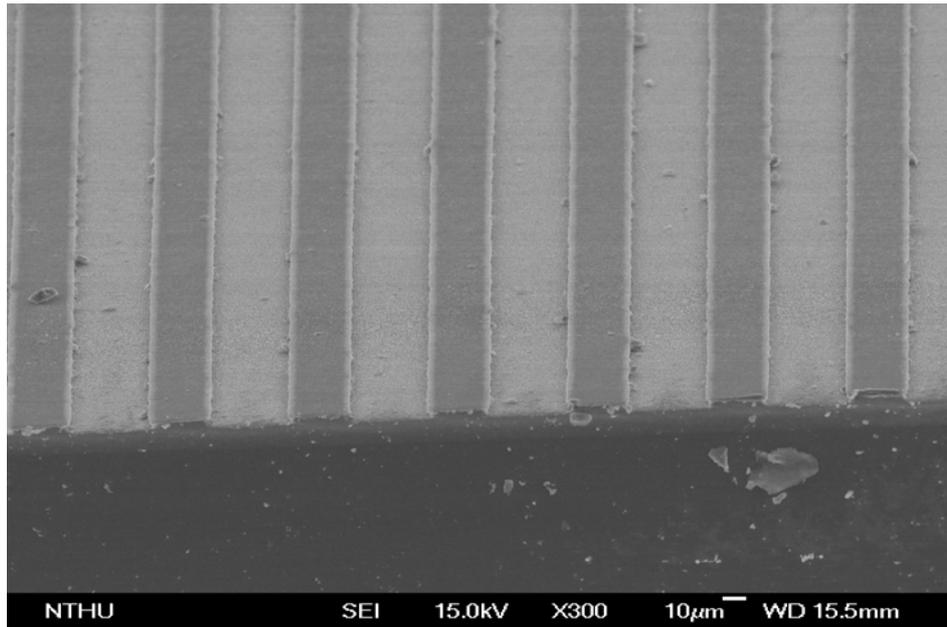


圖 3-11 固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 30 微米、間距 30 微米）

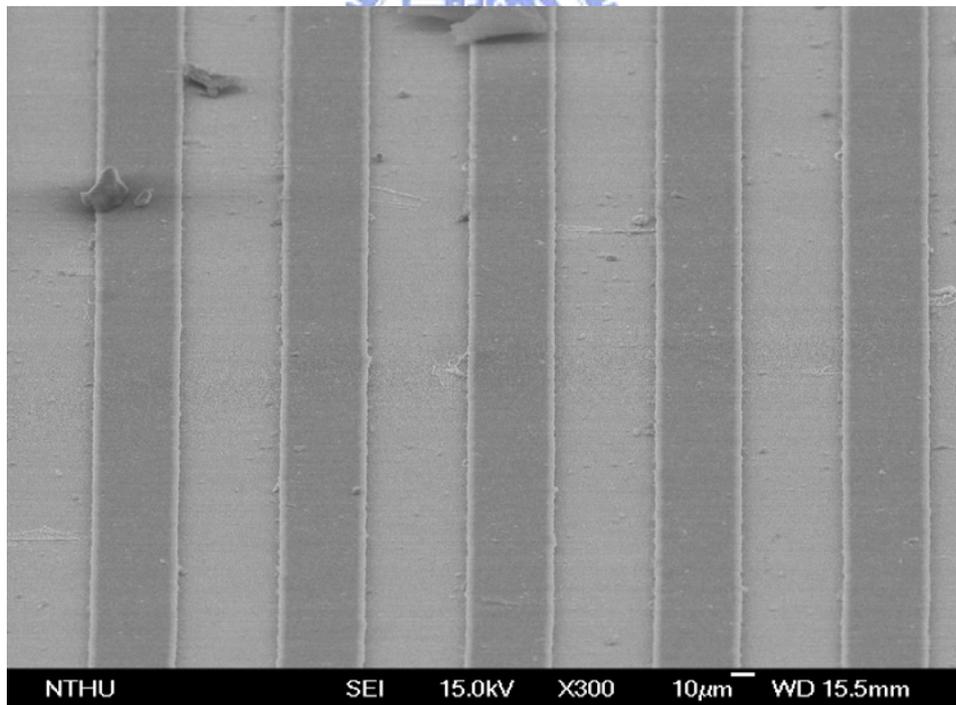


圖 3-12 固液接觸面積比例為 0.5 之長條狀微結構 SEM 圖（寬度 40 微米、間距 40 微米）

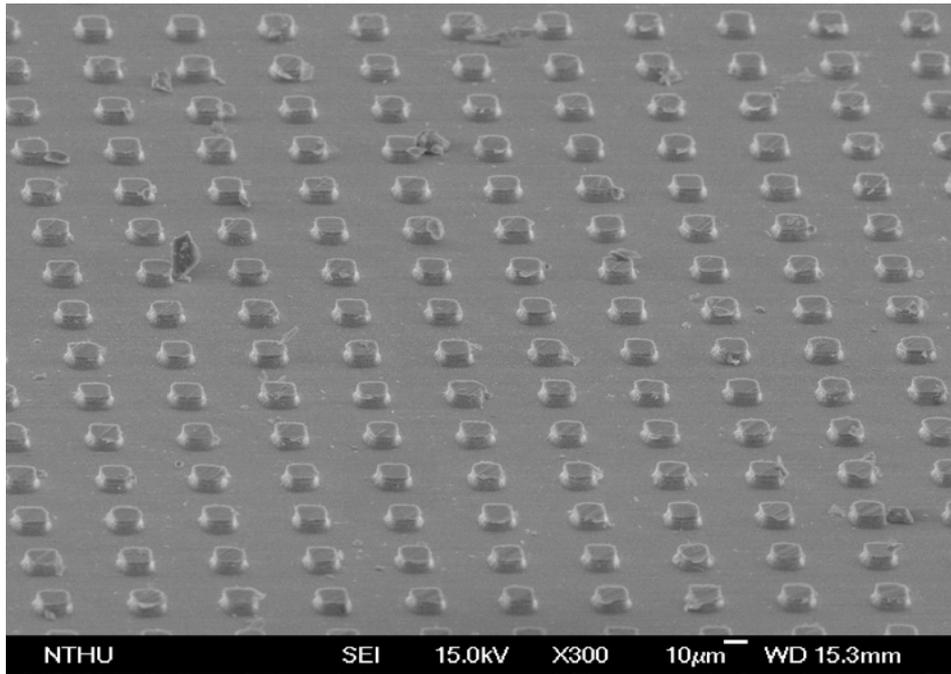


圖 3-13 固液接觸面積比例為 0.25 之方型微結構 SEM 圖（邊長 20 微米、間距 20 微米）

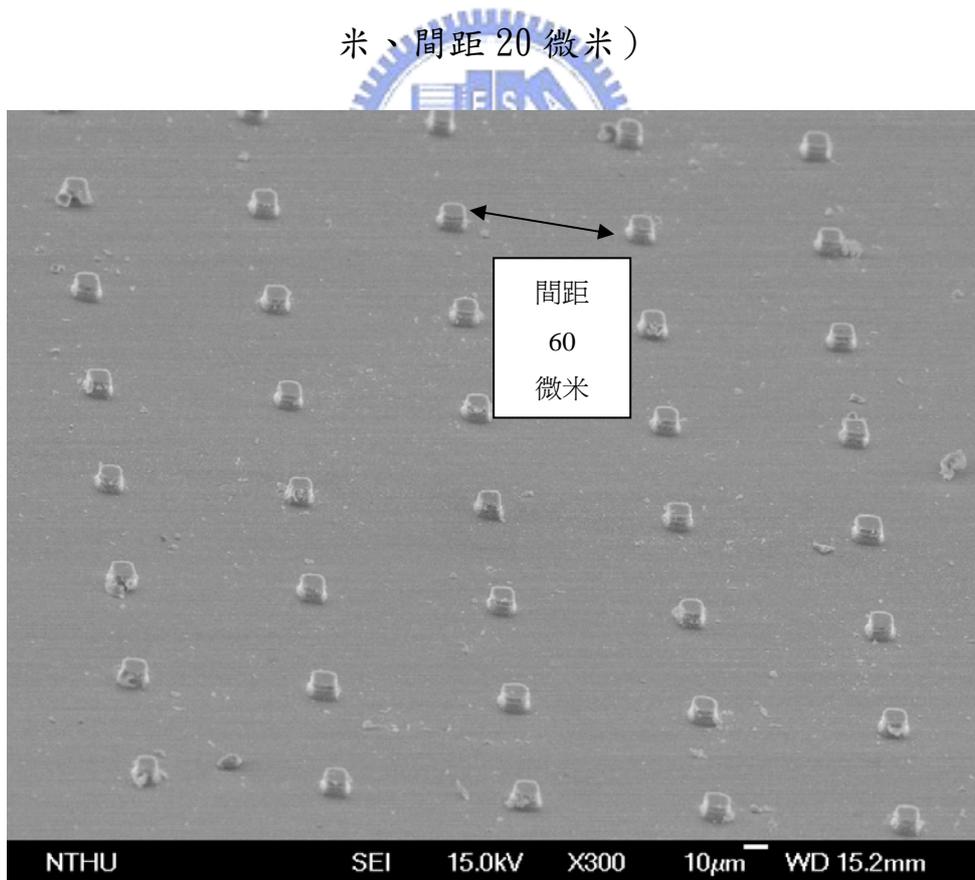


圖 3-14 固液接觸面積比例為 0.06 之方型微結構 SEM 圖（邊長 20 微米、間距 60 微米）

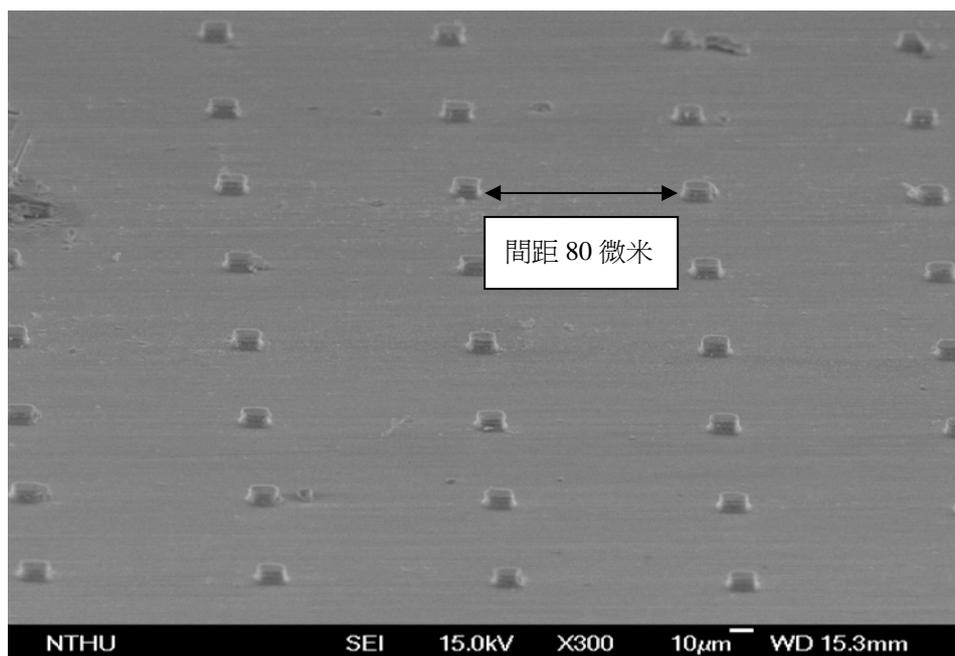


圖 3-15 固液接觸面積比例為 0.04 之方型微結構 SEM 圖（邊長 20 微米、間距 80 微米）

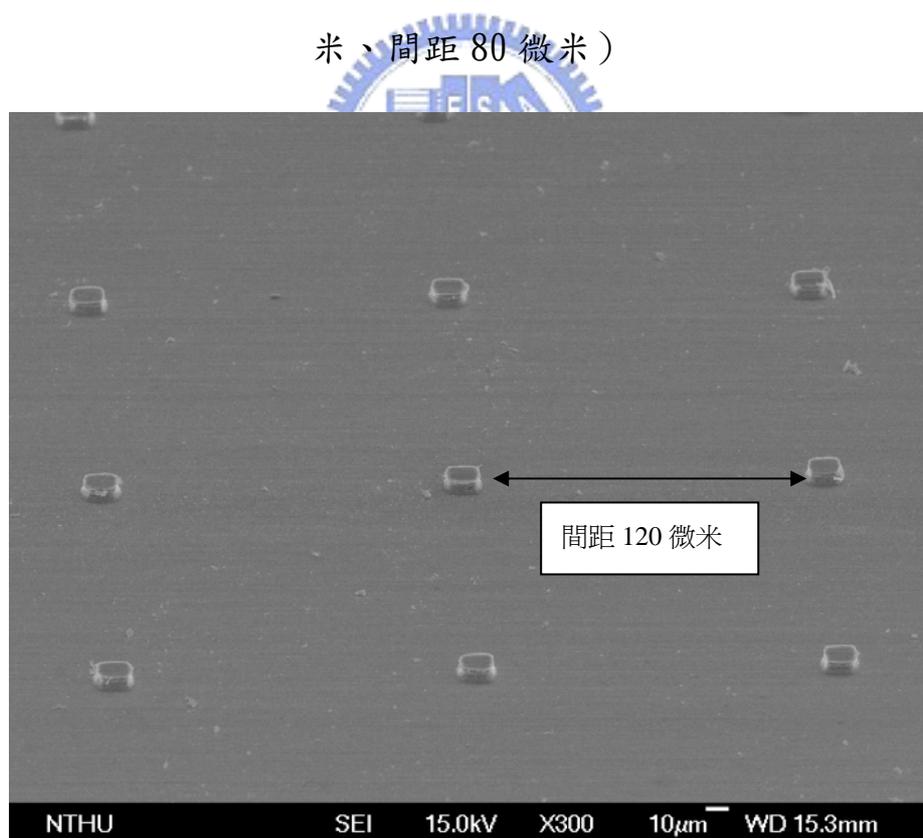


圖 3-16 固液接觸面積比例為 0.02 之方型微結構 SEM 圖（邊長 20 微米、間距 120 微米）

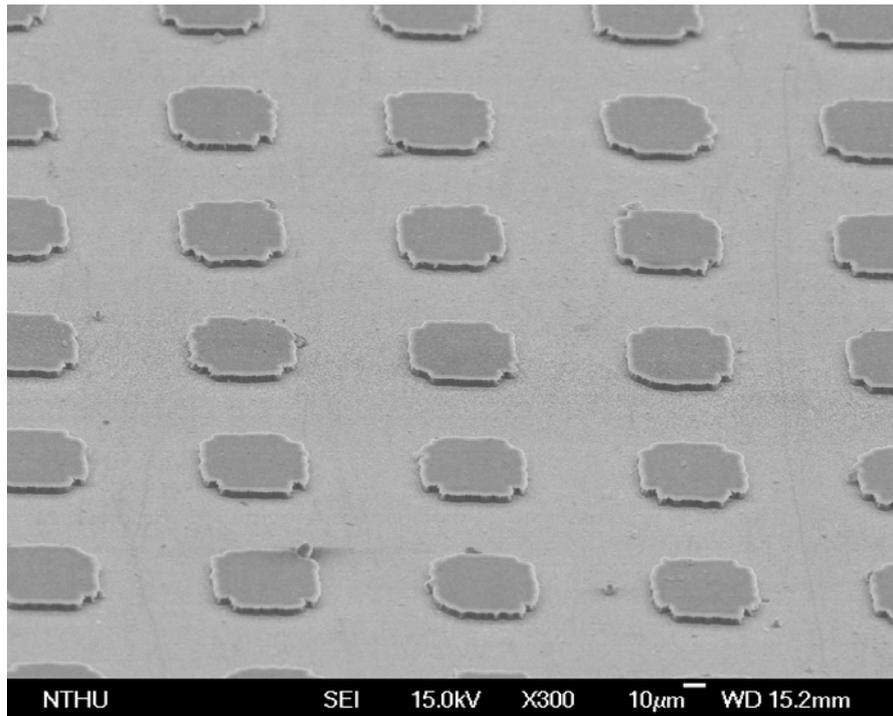


圖 3-17 固液接觸面積比例為 0.25 之方型微結構 SEM 圖（邊長 50 微米、間距 50 微米）

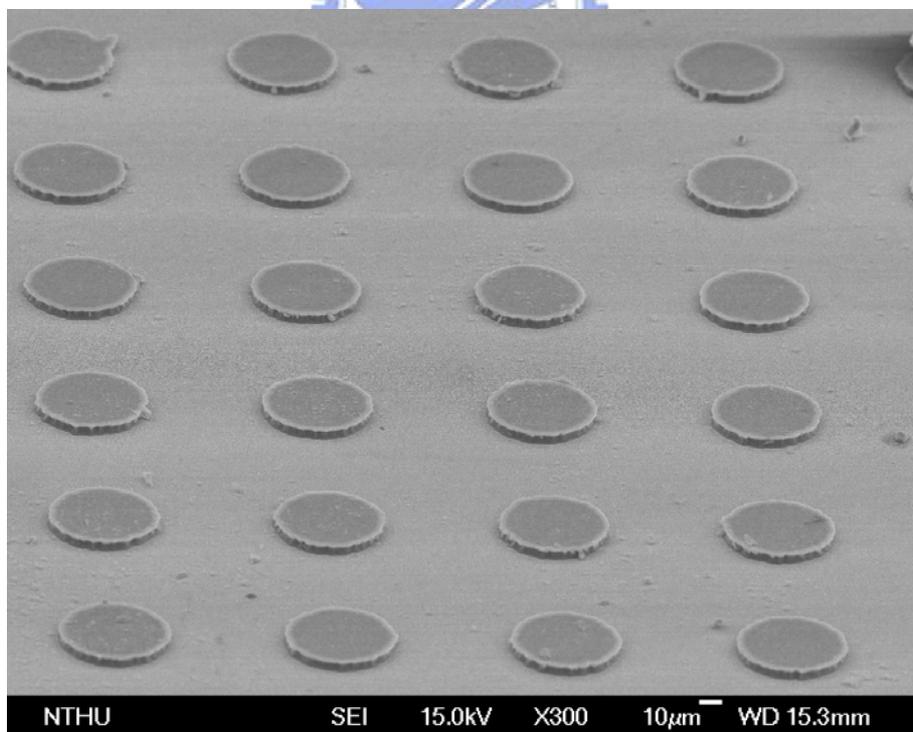


圖 3-18 固液接觸面積比例為 0.25 之圓型微結構 SEM 圖（半徑 28.21 微米、間距 43.58 微米）

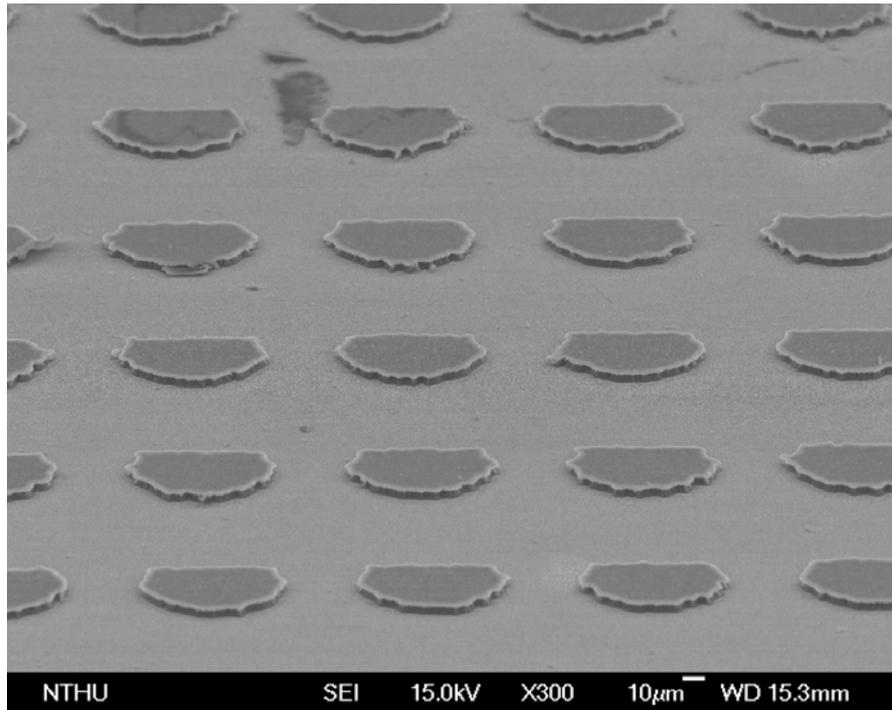


圖 3-19 固液接觸面積比例為 0.25 之半圓型微結構 SEM 圖（半徑 39.89 微米、X 方向間距為 20.22 微米、Y 方向間距為 60.11 微米）

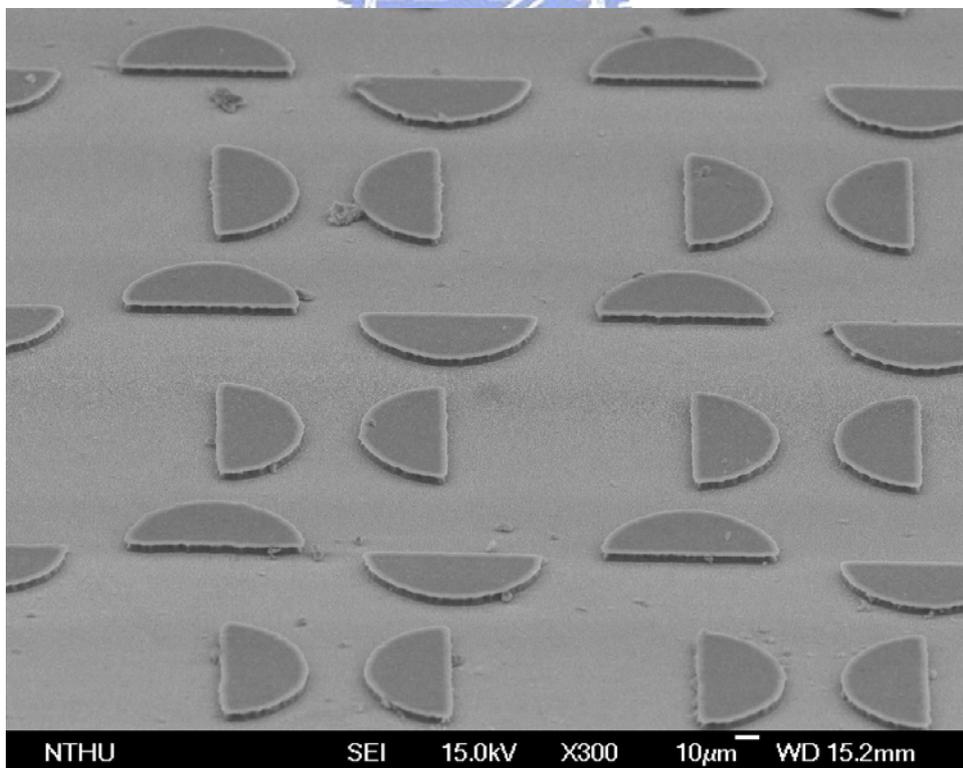


圖 3-20 固液接觸面積比例為 0.25 之半圓混合型微結構 SEM 圖（半徑 39.89 微米）

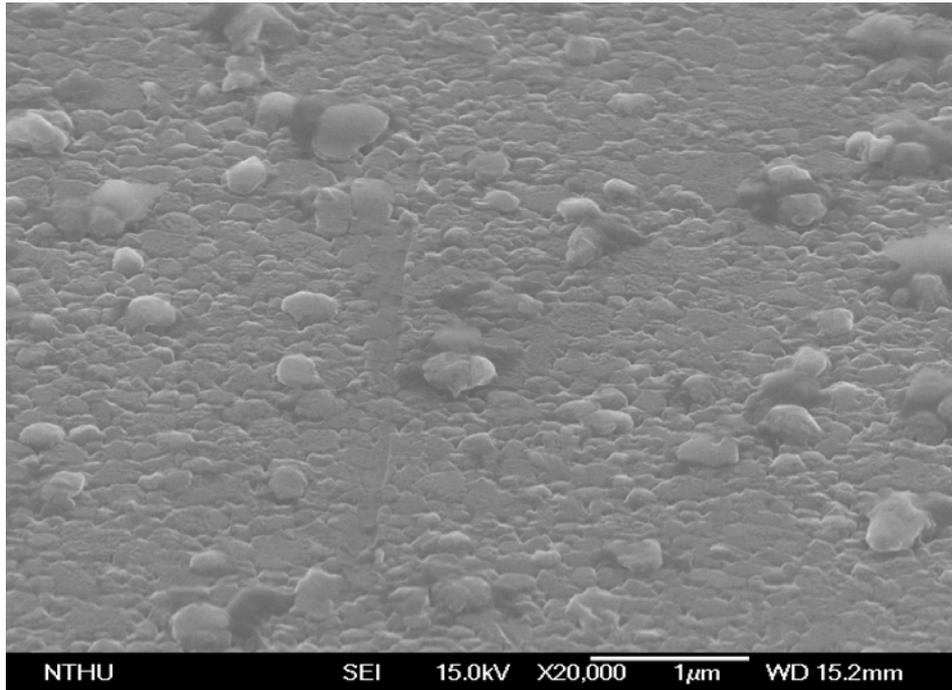


圖 3-21 微結構頂部的表面 SEM 圖

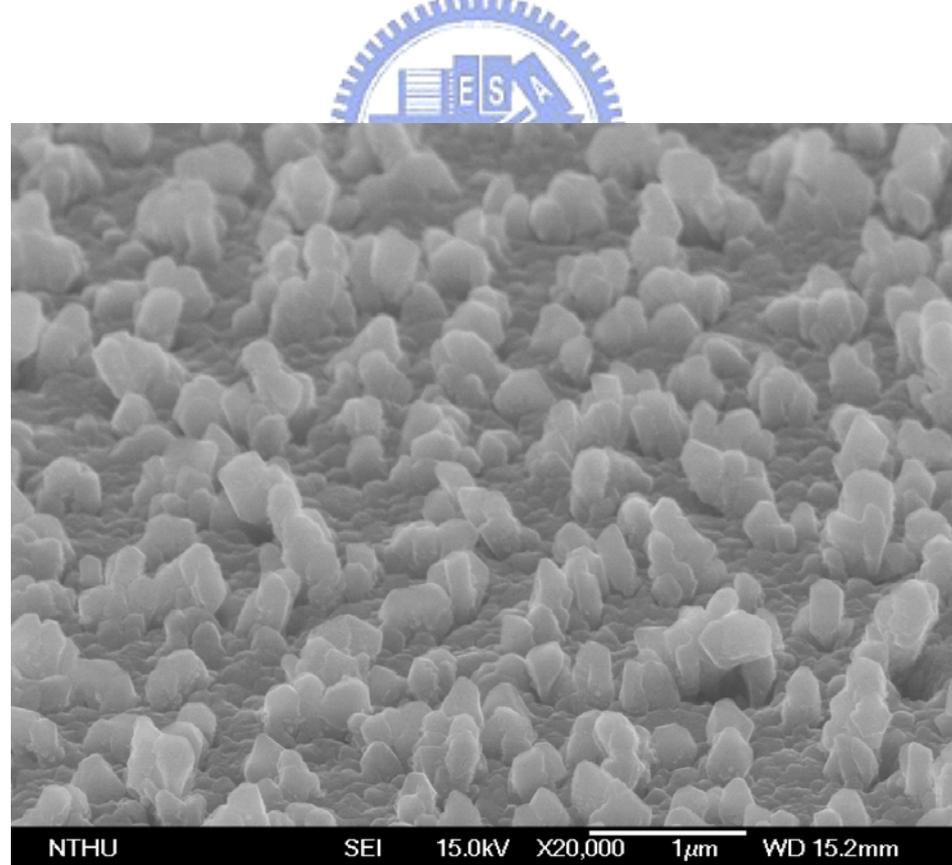


圖 3-22 微結構與微結構之間經過蝕刻後底部的表面 SEM 圖

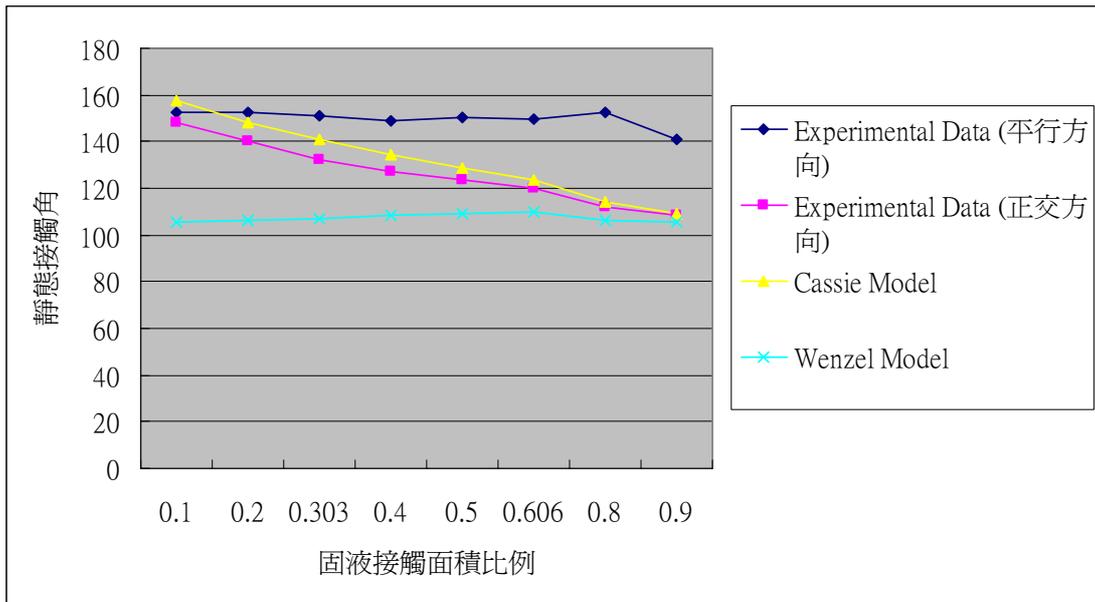


圖 3-23 長條狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角對固液接觸面積比例關係圖

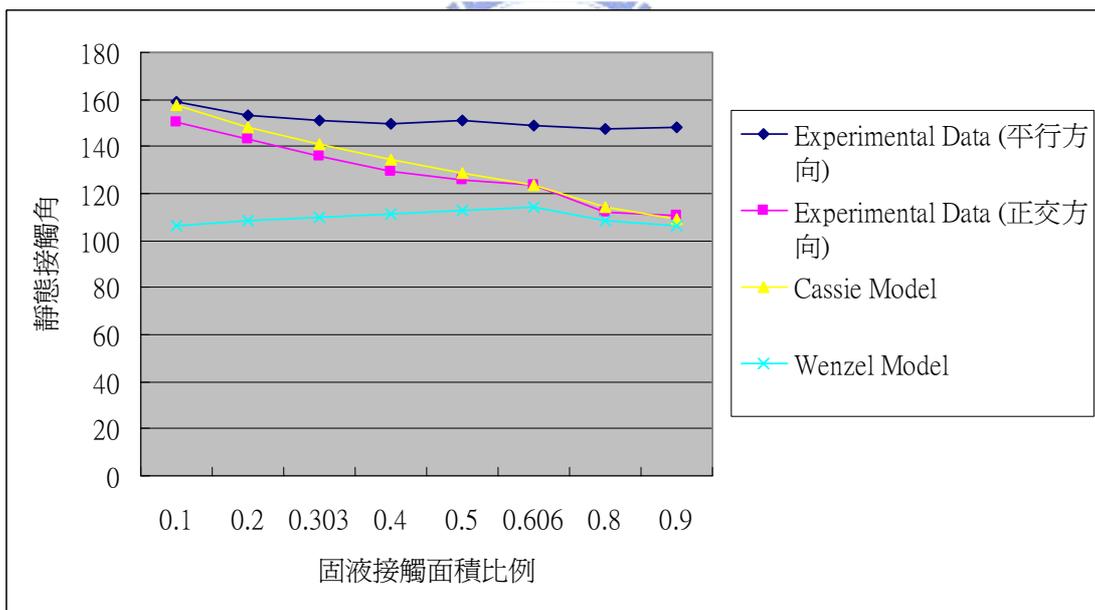


圖 3-24 長條狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角與固液接觸面積比例之關係圖

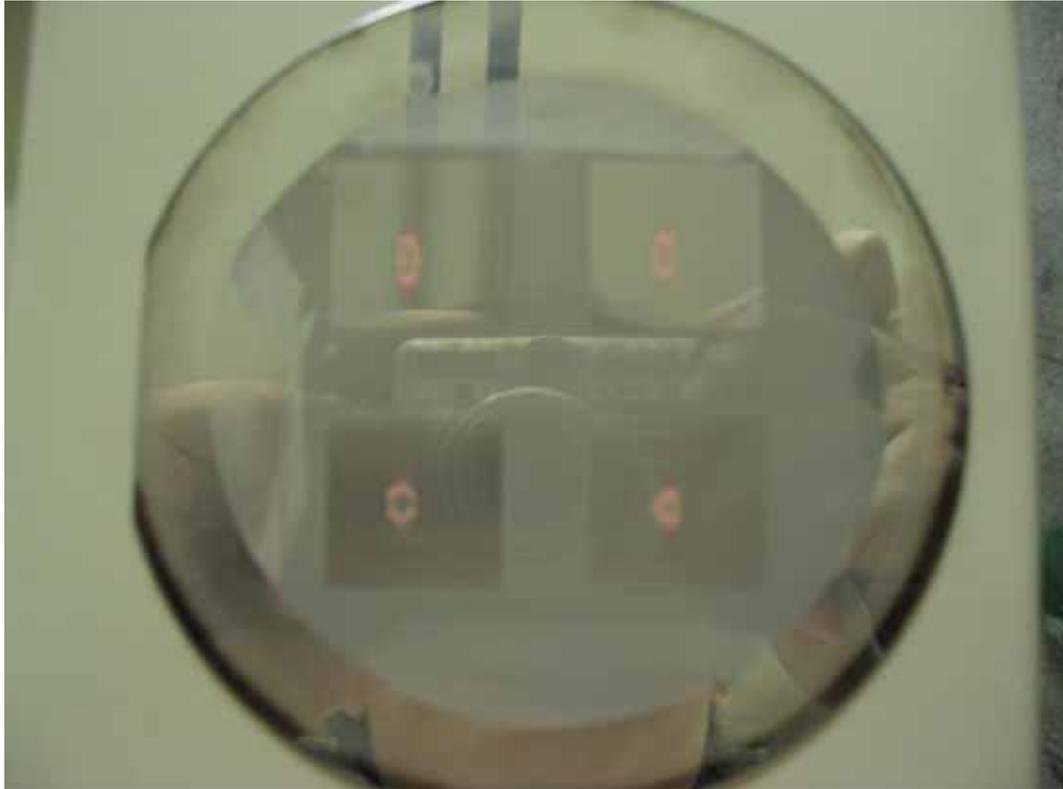


圖 3-24 液珠在長條狀微結構被拉長之情形

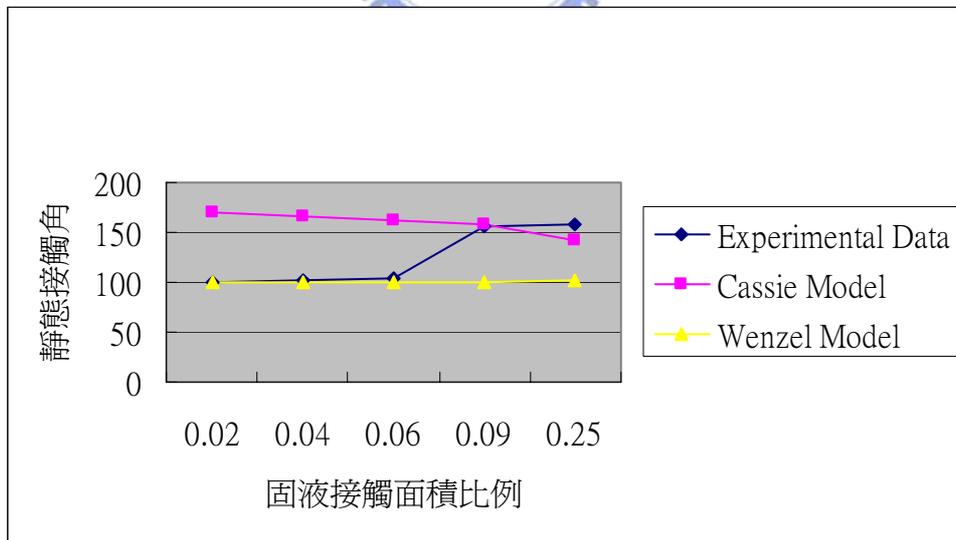


圖 3-26 方柱狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

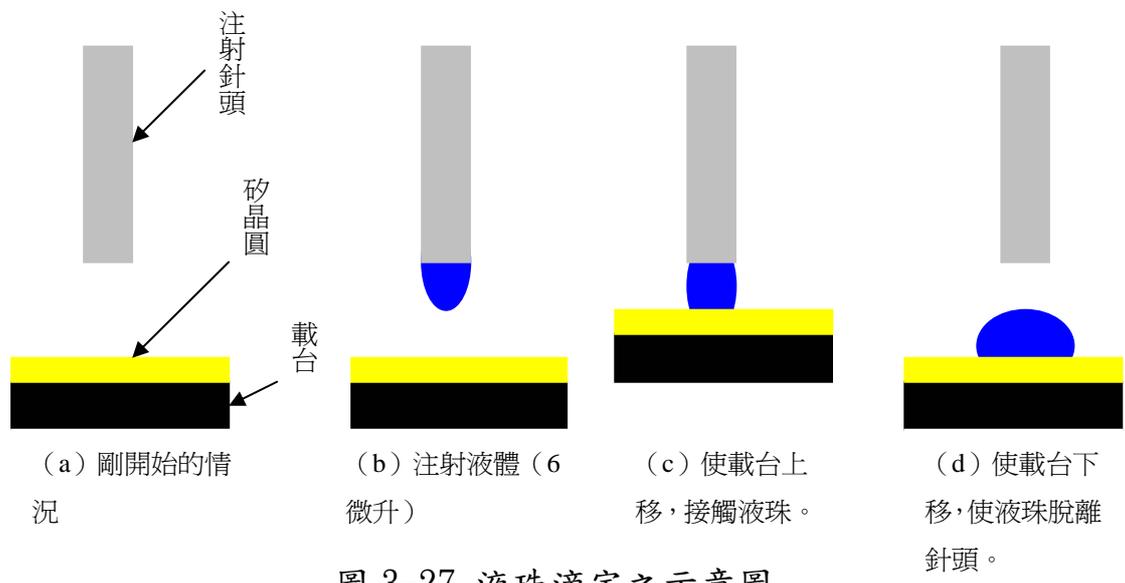


圖 3-27 液珠滴定之示意圖

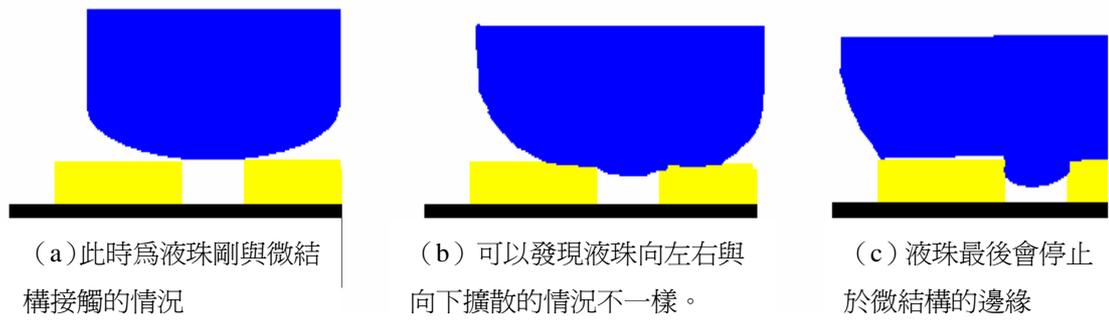


圖 3-28 亞穩態產生之示意圖

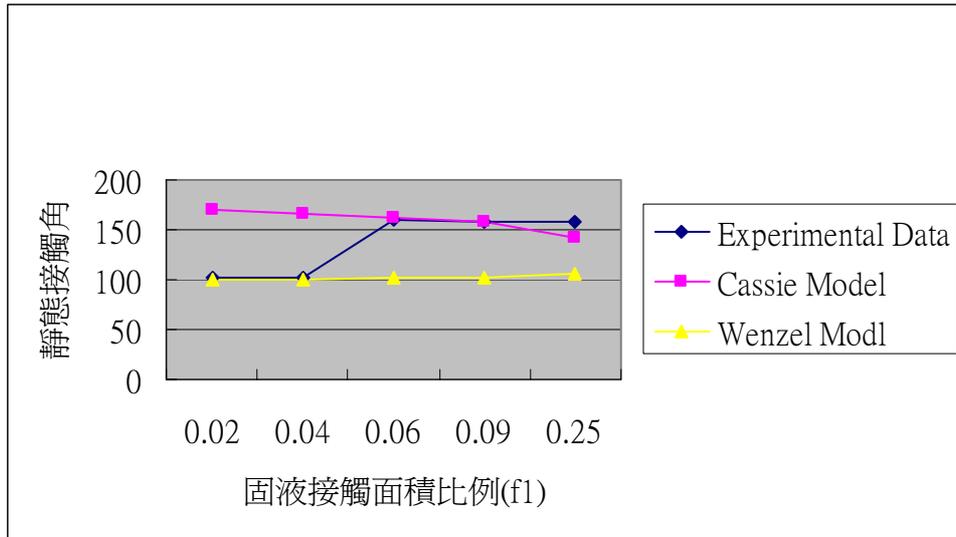


圖 3-29 方柱狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角對固液接觸面積比

例之關係圖

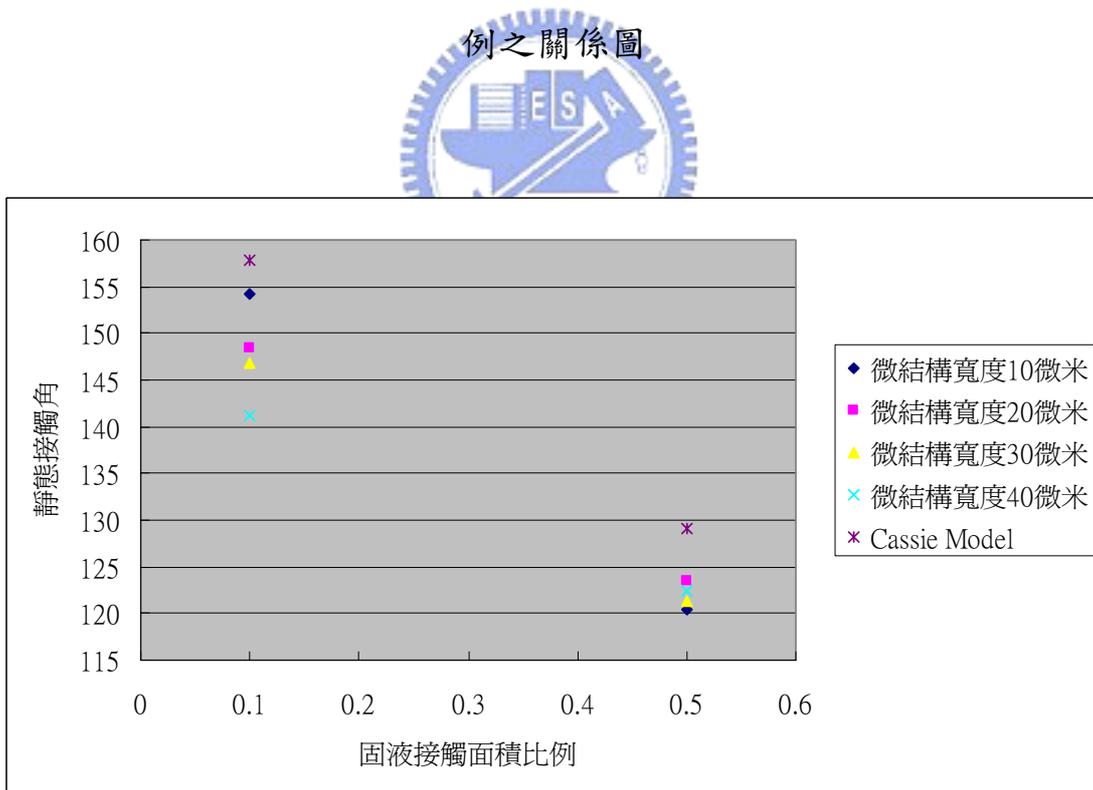


圖 3-30 長條狀微結構(H=5 微米)--靜態接觸角與固液接觸面積比例

之關係圖

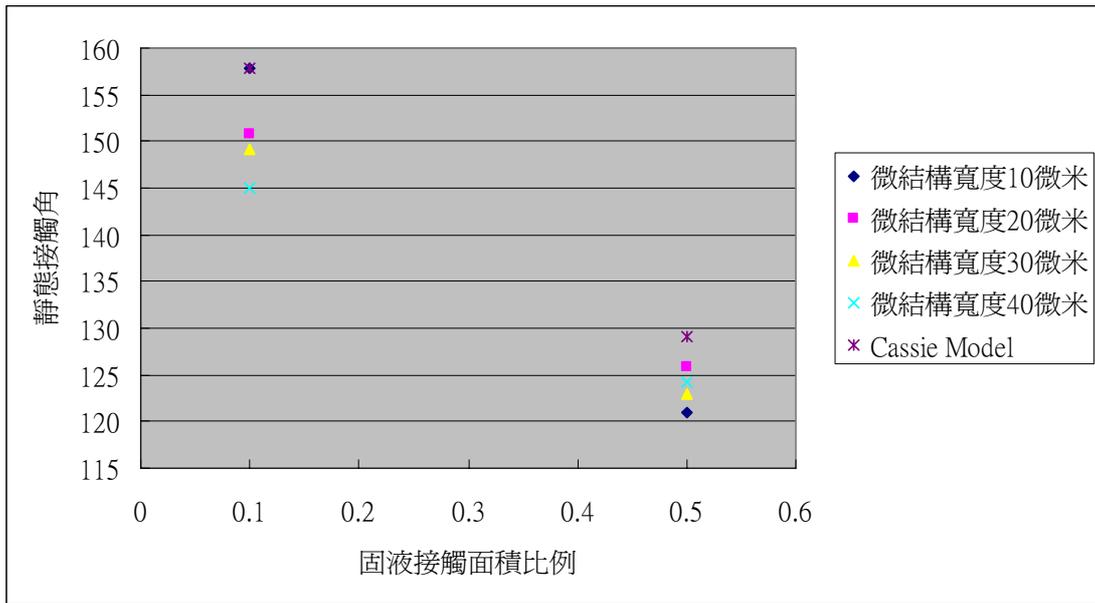


圖 3-31 長條狀微結構(H=10 微米)--靜態接觸角與固液接觸面積比

例之關係圖

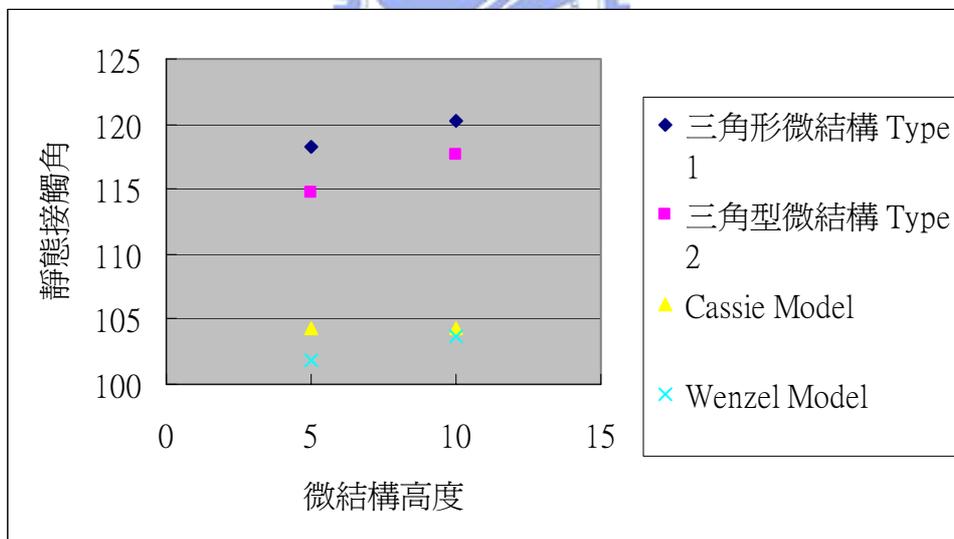


圖 3-32 不同間距之三角型微結構($f_1=0.91$)對靜態接觸角之關係圖

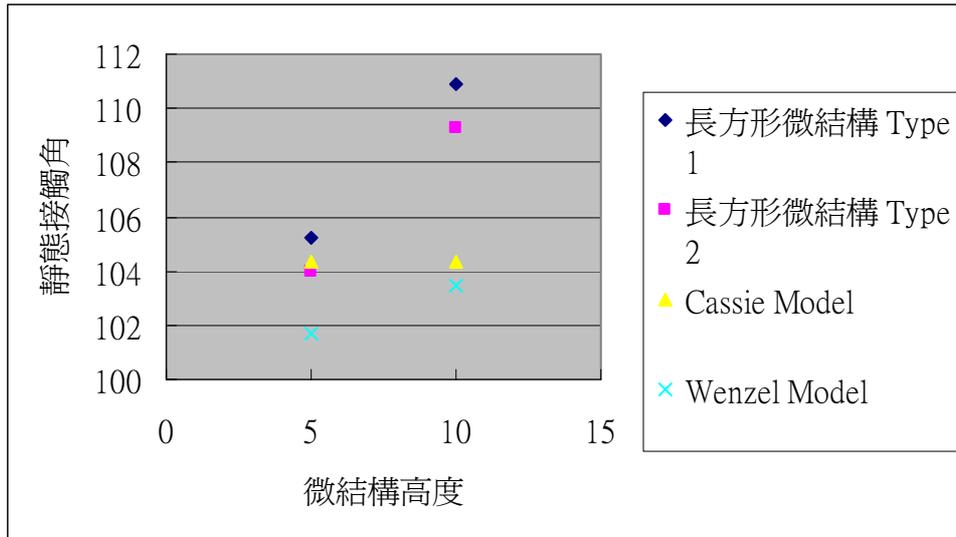


圖 3-33 不同間距之長方型微結構($f_1=0.91$)對靜態接觸角之關係圖

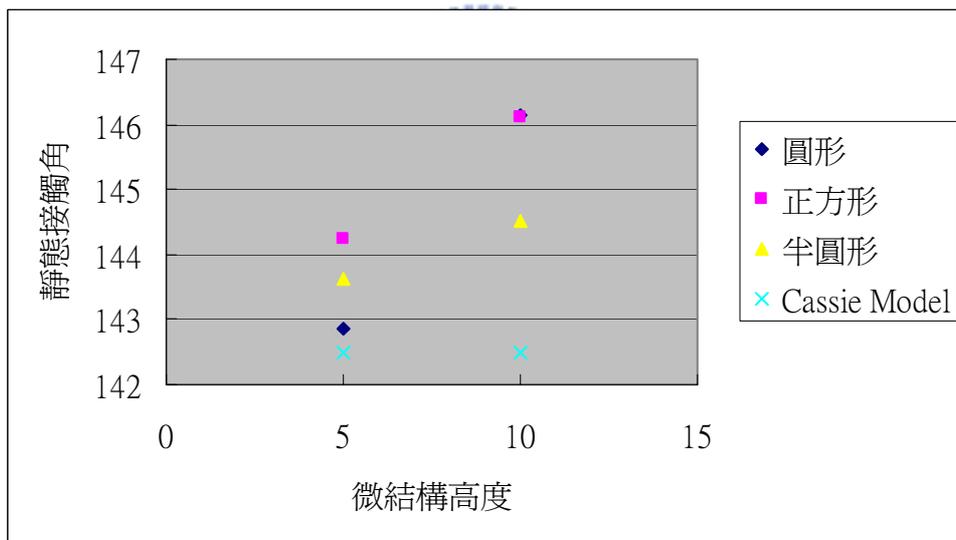


圖 3-34 相同固液接觸面積比例($f_1=0.25$)、不同形狀微結構對靜態接觸角之關係

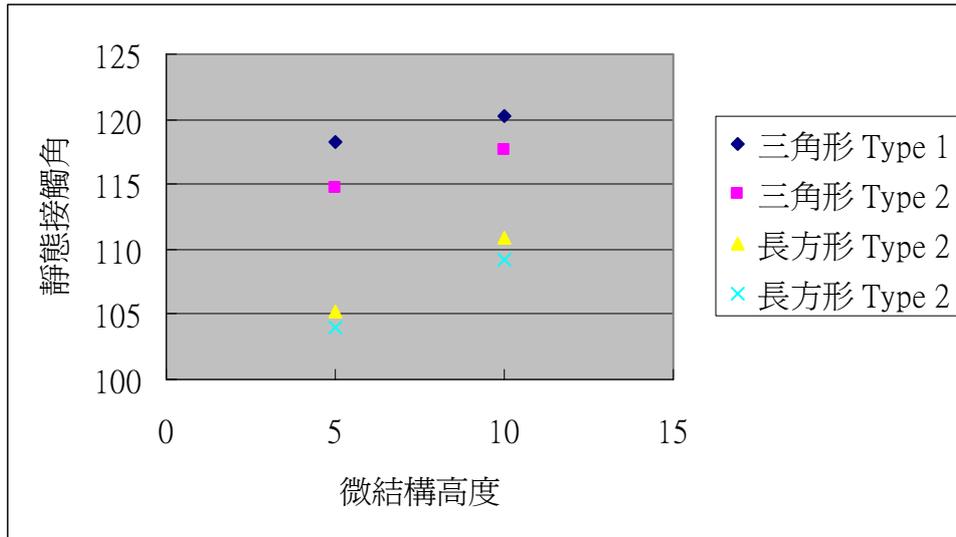


圖 3-35 相同固液接觸面積比例($f_1=0.91$)之三角型與長方形微結構

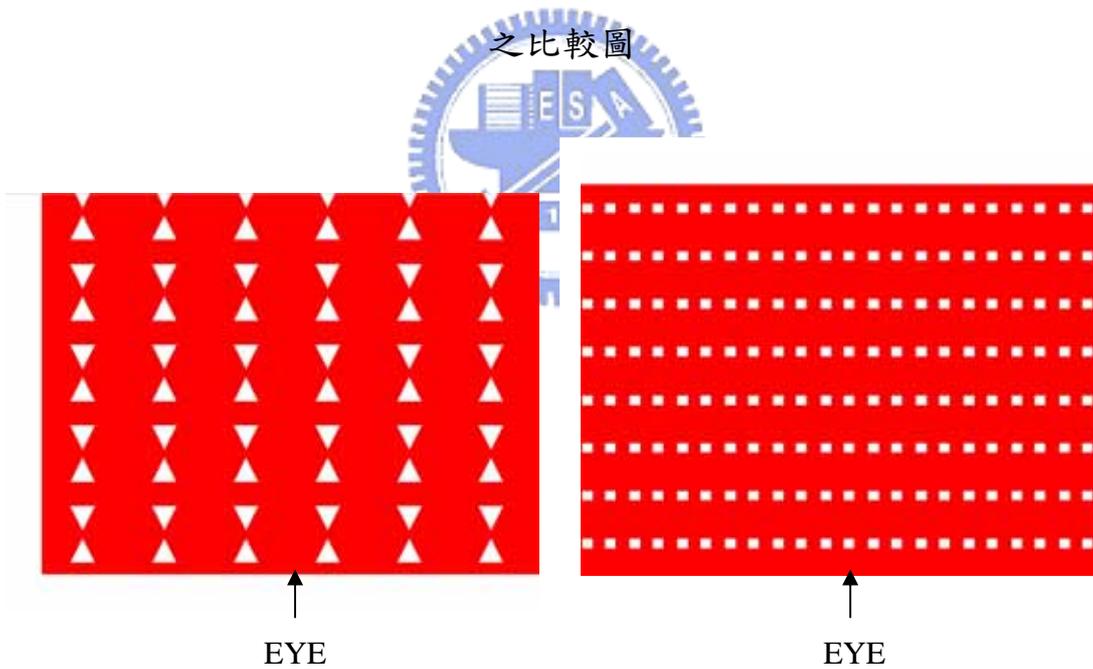


圖 3-36 不同觀察角度觀察有方向性之微結構

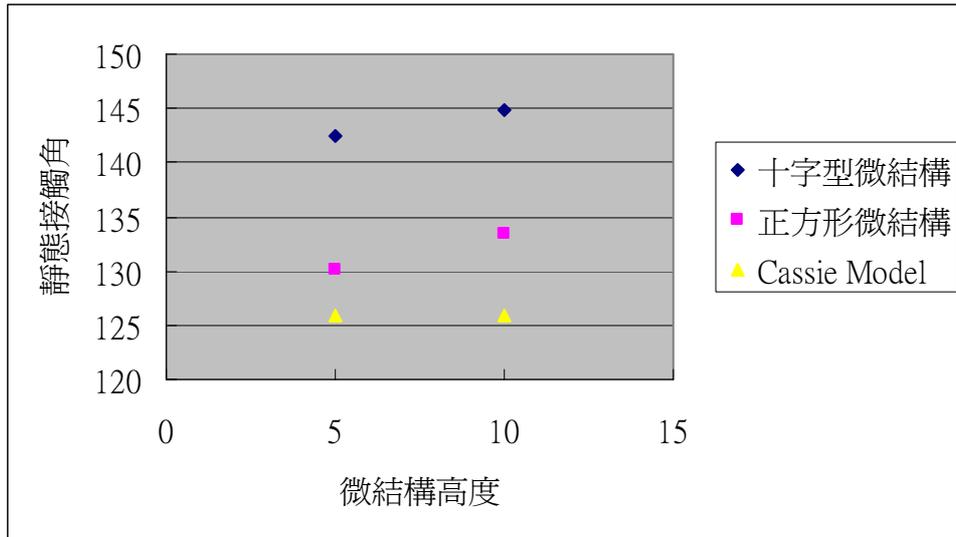


圖 3-37 相同固液接觸面積比例($f_1=0.25$)、不同微結構對靜態接觸角的關係圖

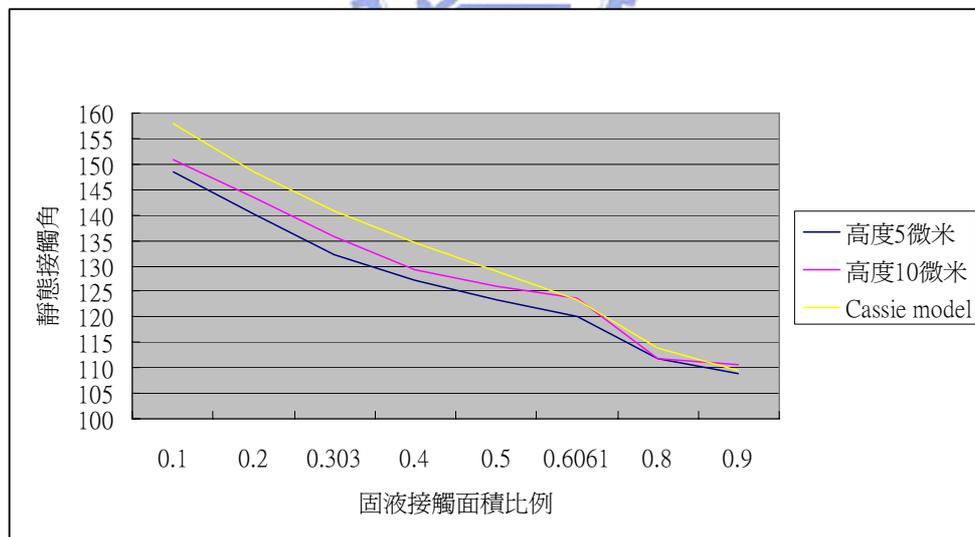


圖 3-38 不同高度長條狀微結構對靜態接觸角之關係圖

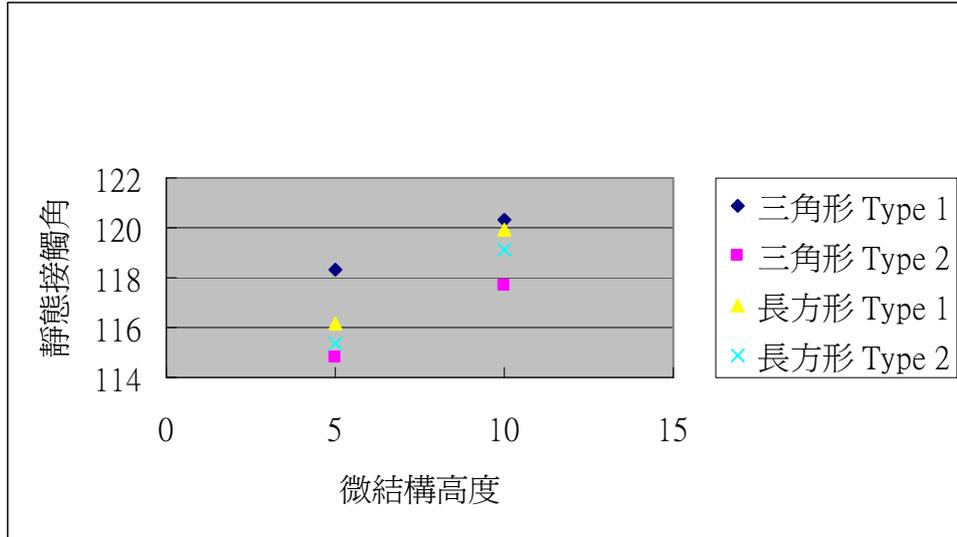


圖 3-39 相同固液接觸面積比例($f_1=0.91$)之三角型與長方形微結構

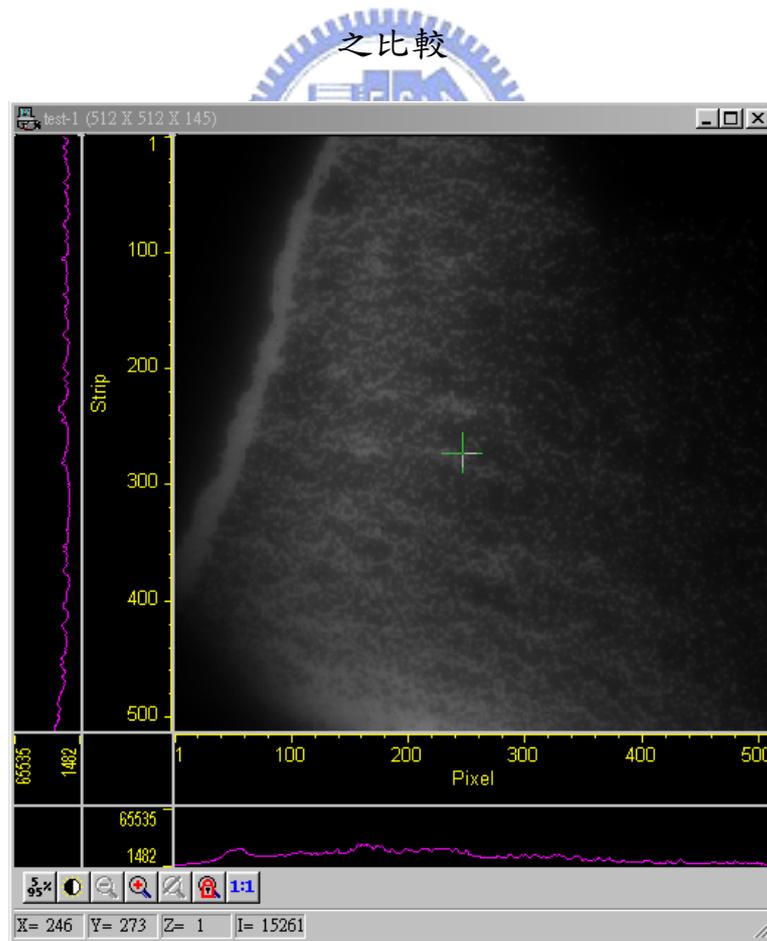


圖 3-40 平滑表面的表面附著現象圖-液珠起始區域

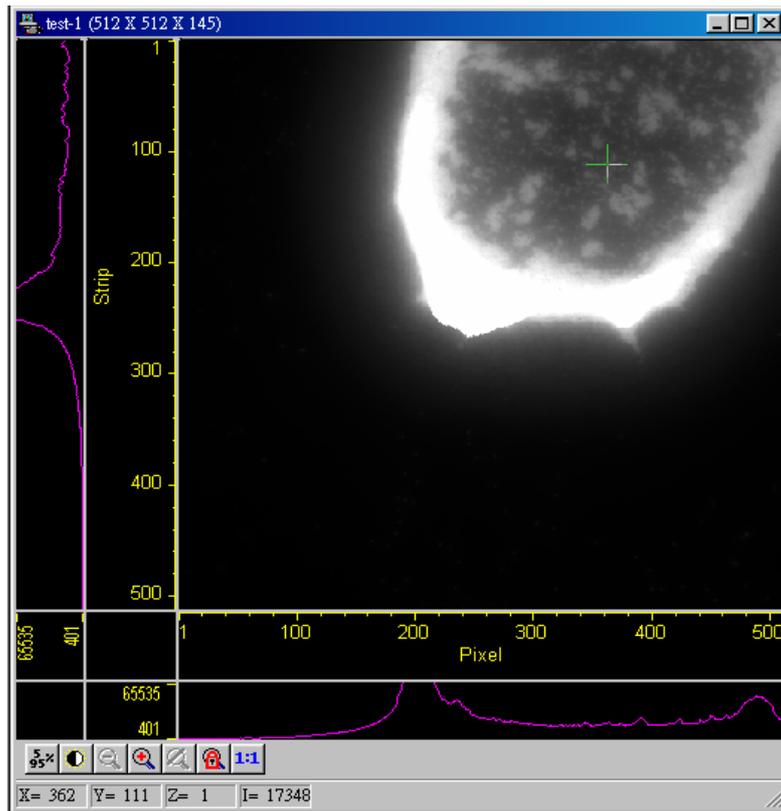


圖 3-41 平滑表面的表面附著現象圖-被甩出的次要液珠

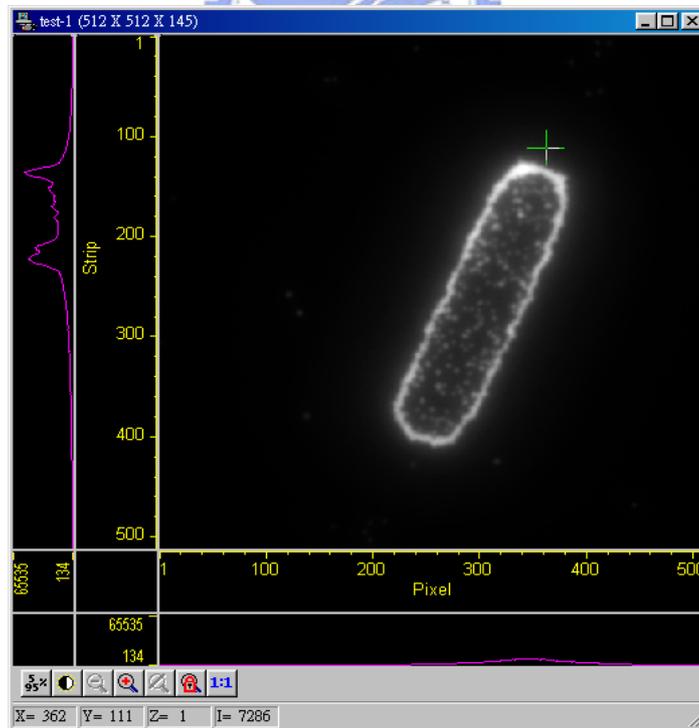


圖 3-42 平滑表面的表面附著現象圖-末端液珠殘留情況

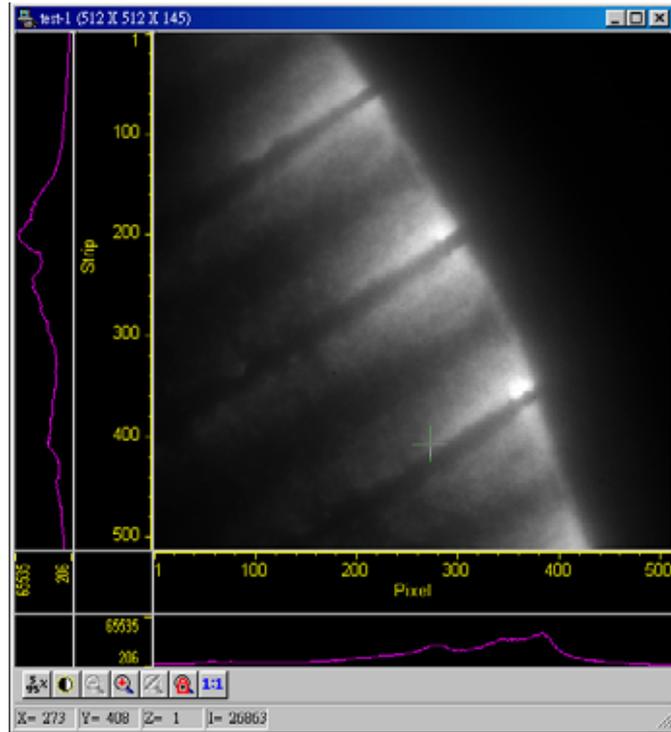


圖 3-43 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<1>

(微結構寬度 10 微米、間距 90 微米)

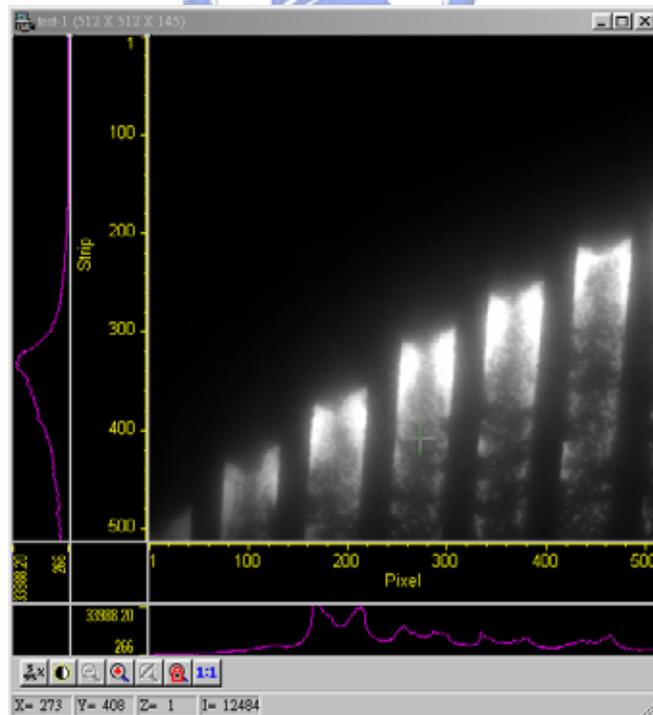


圖 3-44 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<2>

(微結構寬度 20 微米、間距 30 微米)

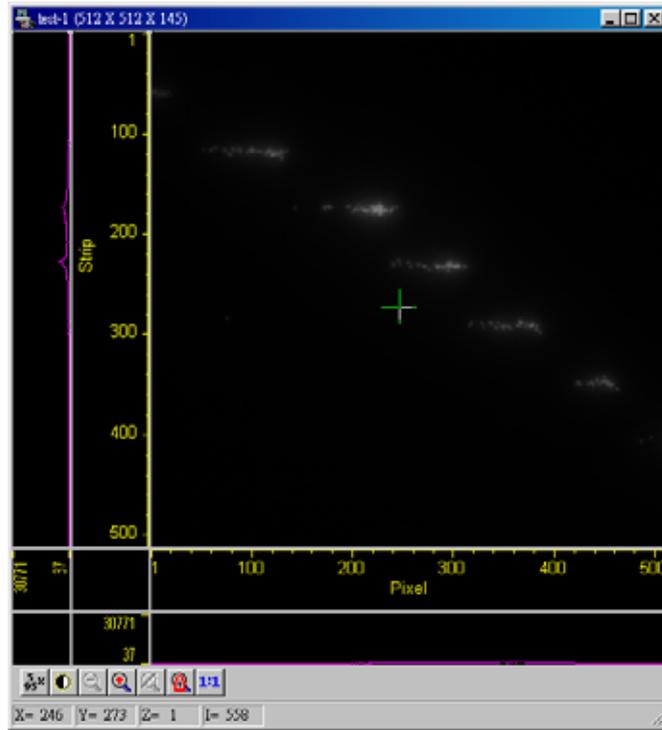


圖 3-45 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<3>

(微結構寬度 20 微米、間距 13 微米)

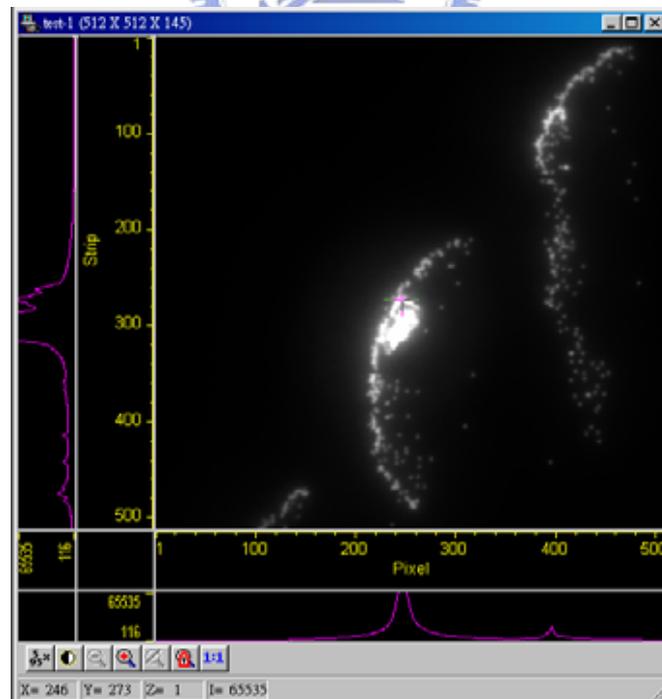


圖 3-46 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<4>

(微結構寬度 80 微米、間距 20 微米)

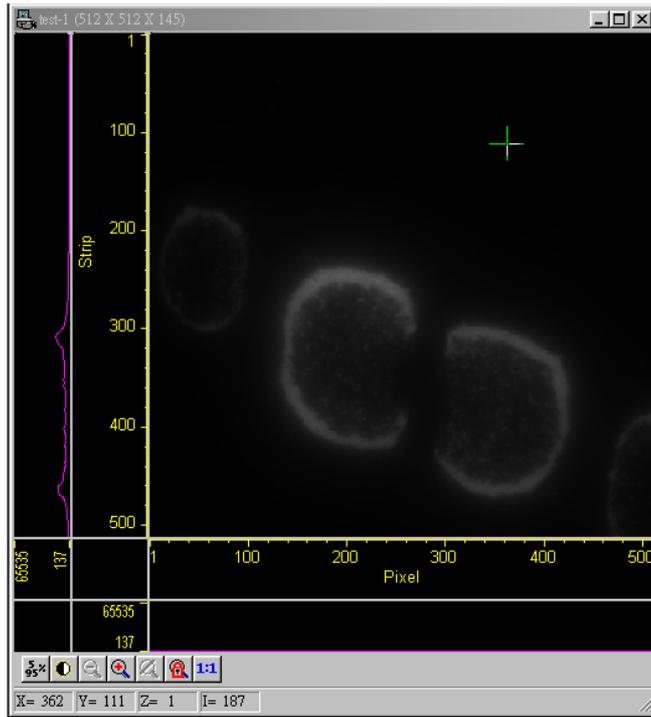


圖 3-47 在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖

<1> (微結構寬度 20 微米、間距 80 微米)

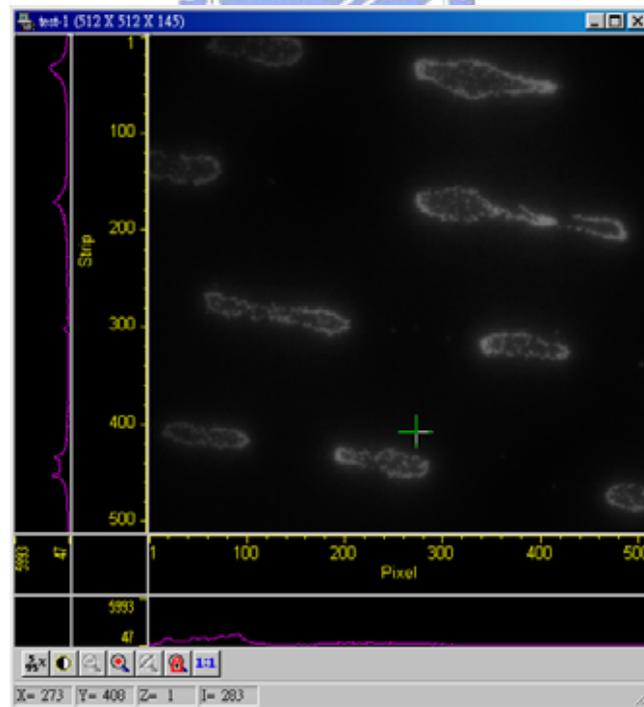


圖 3-48 在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖

<2> (微結構寬度 40 微米、間距 40 微米)

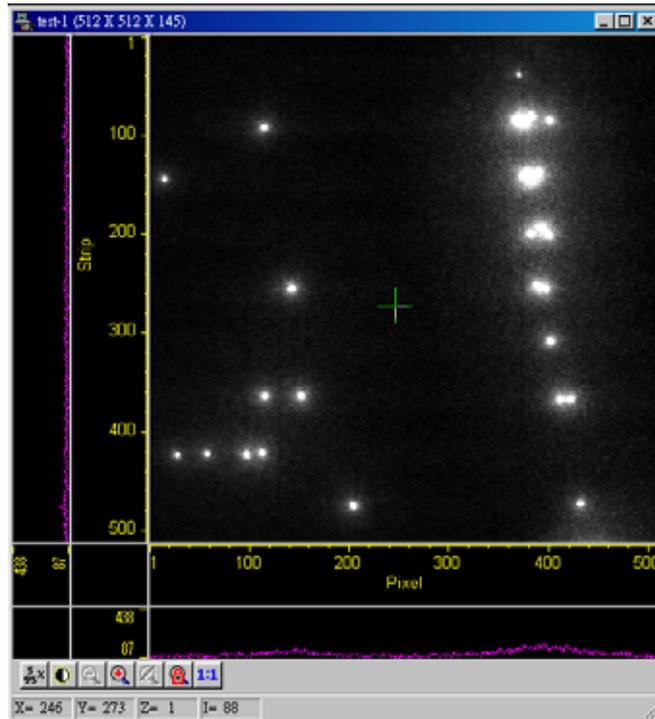


圖 3-49 在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖

<3> (微結構寬度 20 微米、間距 13 微米)

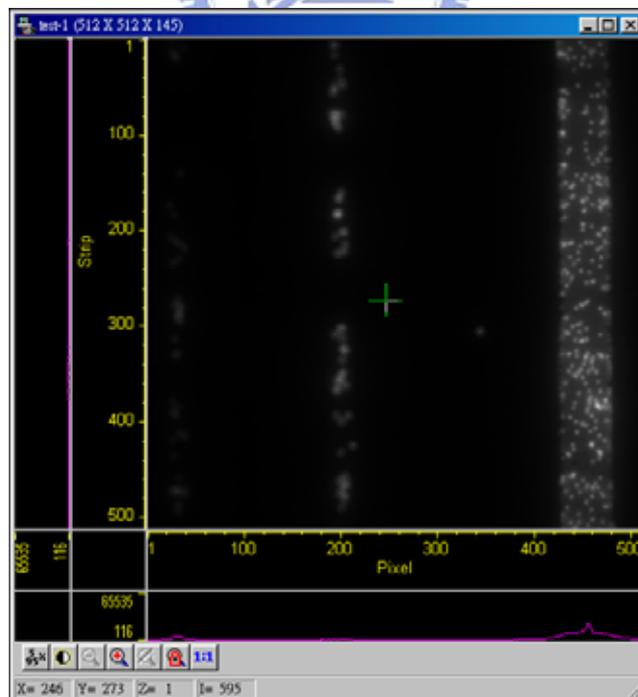


圖 3-50 在長條狀微結構上液珠液珠移動中段區域之表面附著現象圖

<4> (微結構寬度 80 微米、間距 20 微米)

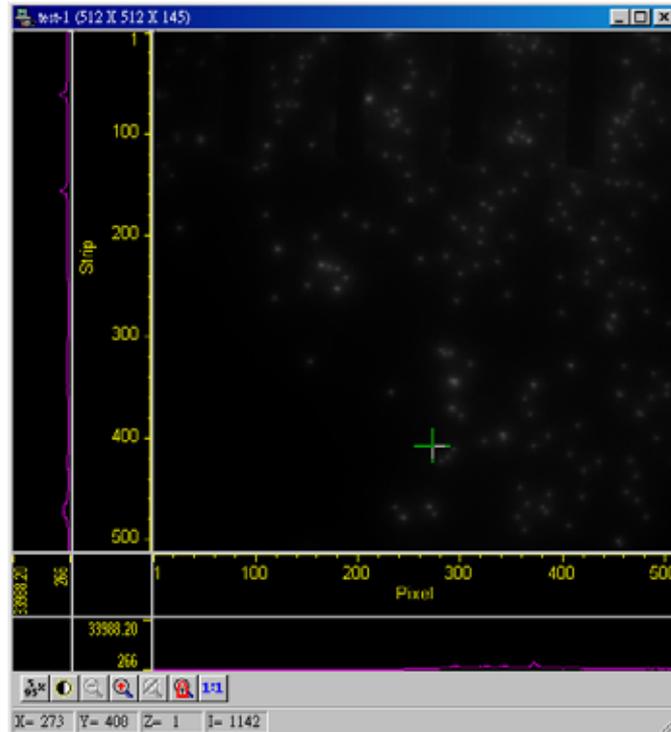


圖 3-51 在長條狀微結構上液珠液珠移動末段區域之表面附著現象圖

<1> (微結構寬度 20 微米、間距 46 微米)

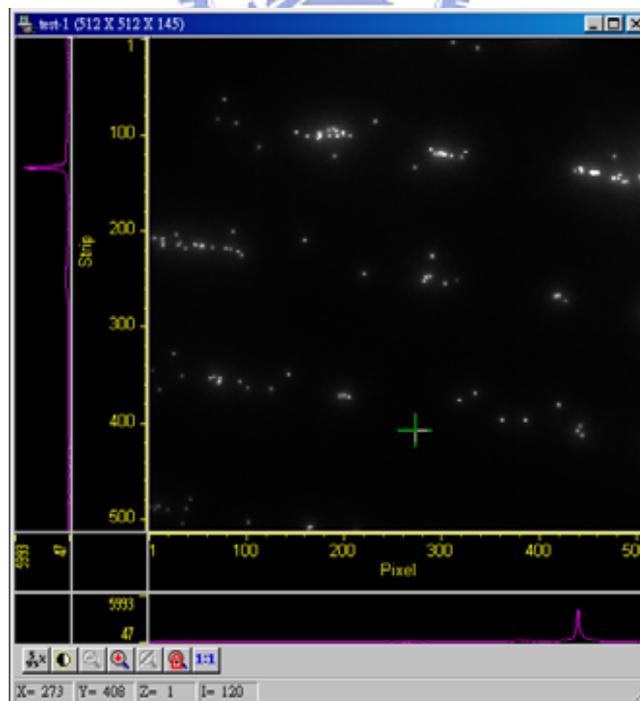


圖 3-52 在長條狀微結構上液珠液珠移動末段區域之表面附著現象圖

<2> (微結構寬度 40 微米、間距 40 微米)

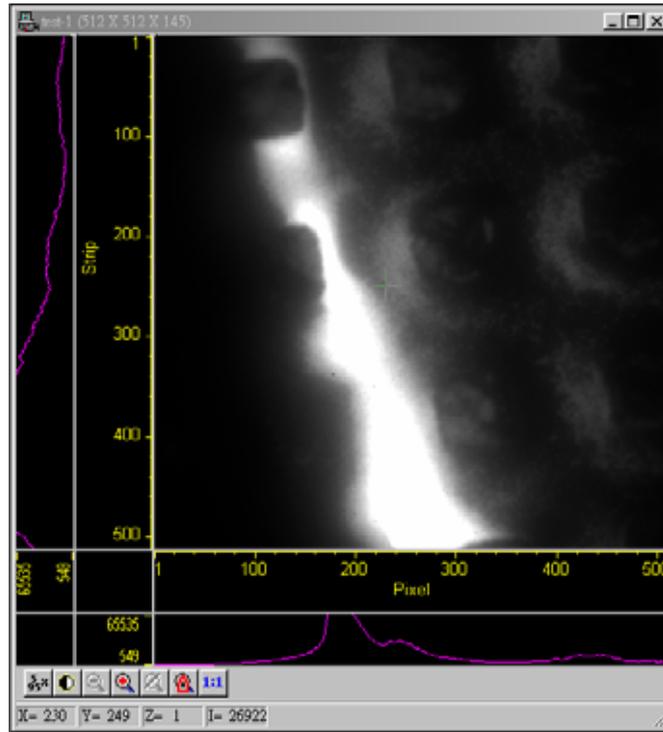


圖 3-53 在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形（方型邊長 50 微米、
間距 50 微米）

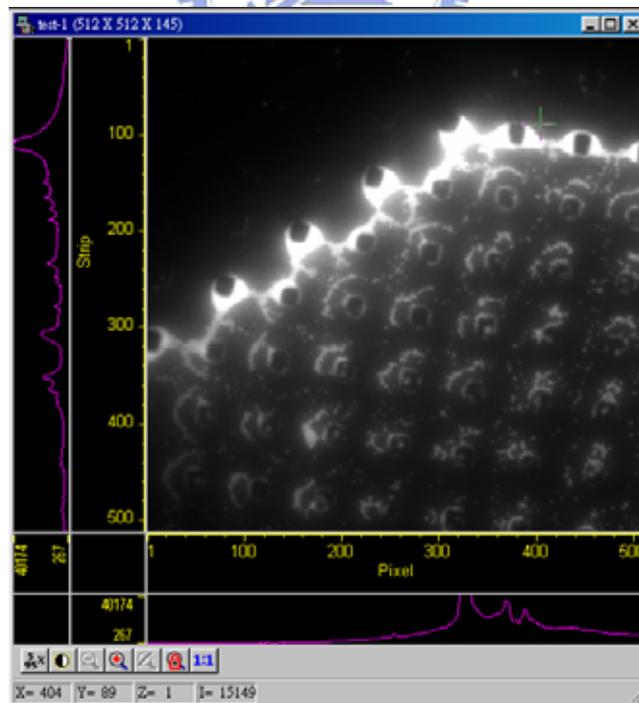


圖 3-54 在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形（方型邊長 20 微米、
間距 20 微米）

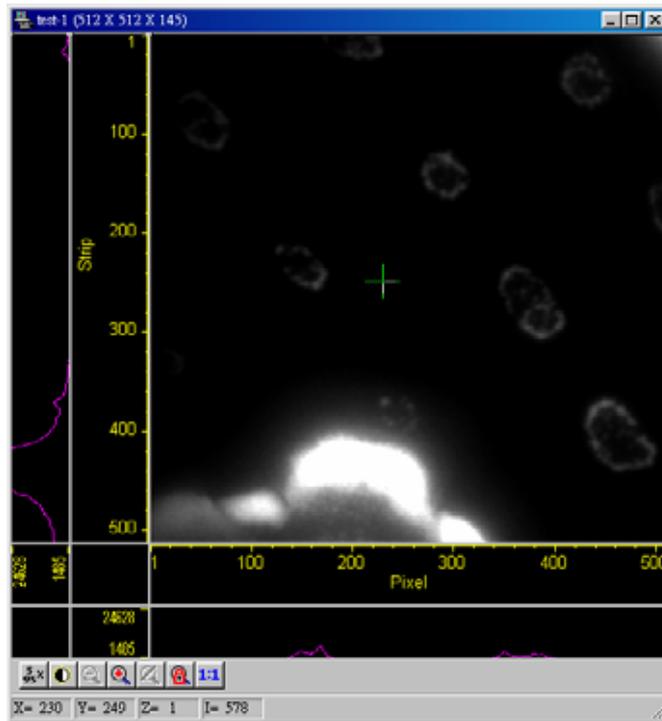


圖 3-55 在半圓型微結構上液珠邊緣滲入的情形

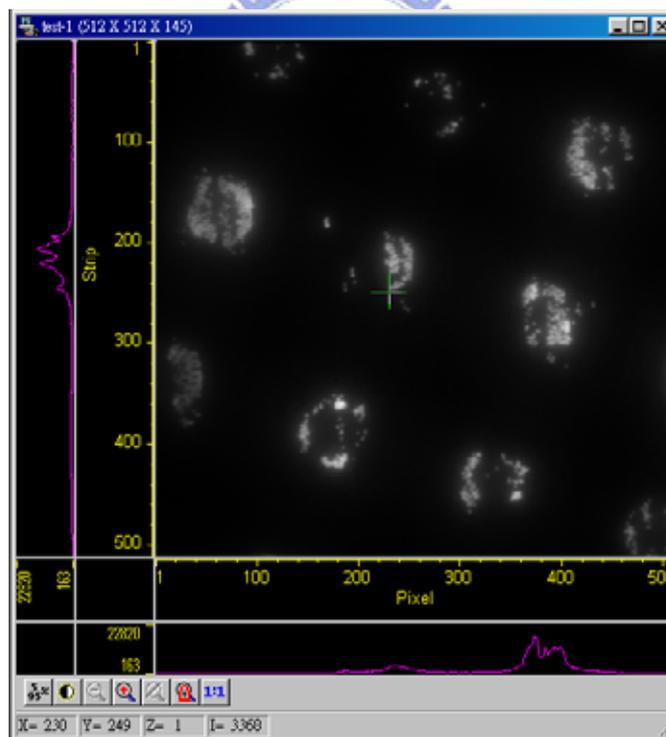


圖 3-56 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形（方型邊長
50 微米、間距 50 微米）

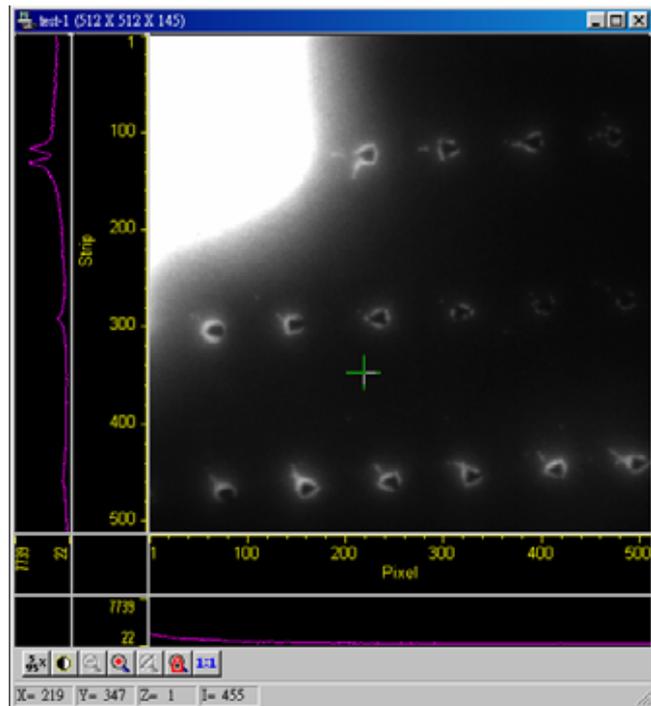


圖 3-57 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形（方型邊長
30 微米、間距 70 微米）

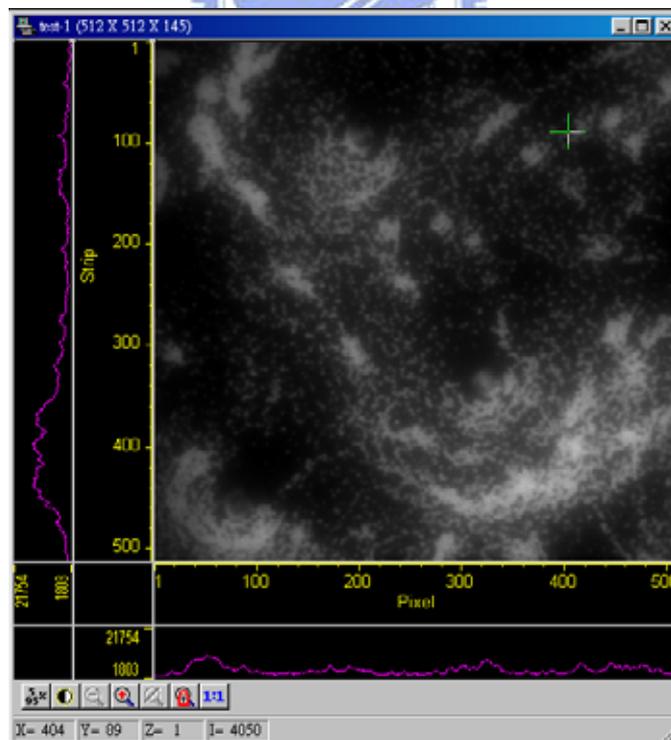


圖 3-58 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形（方型邊長
20 微米、間距 80 微米）

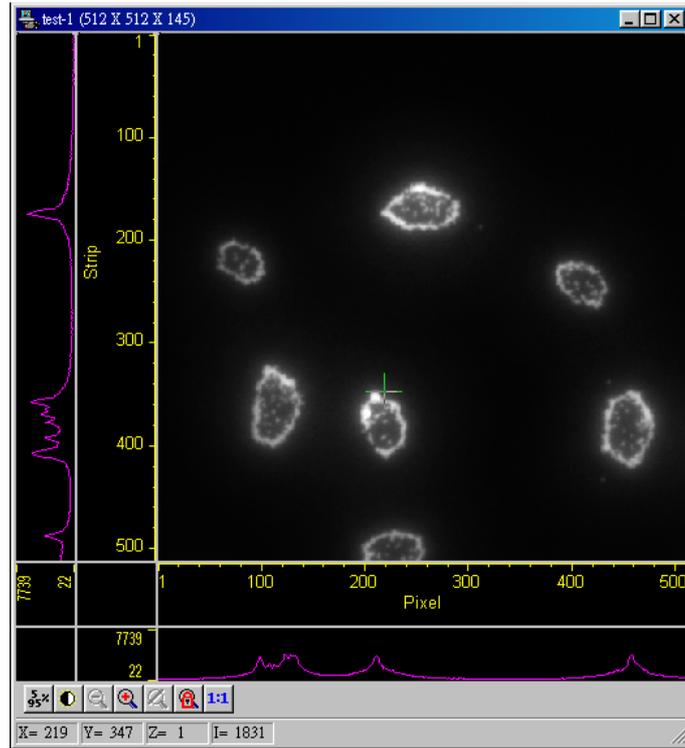


圖 3-59 在混合型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形

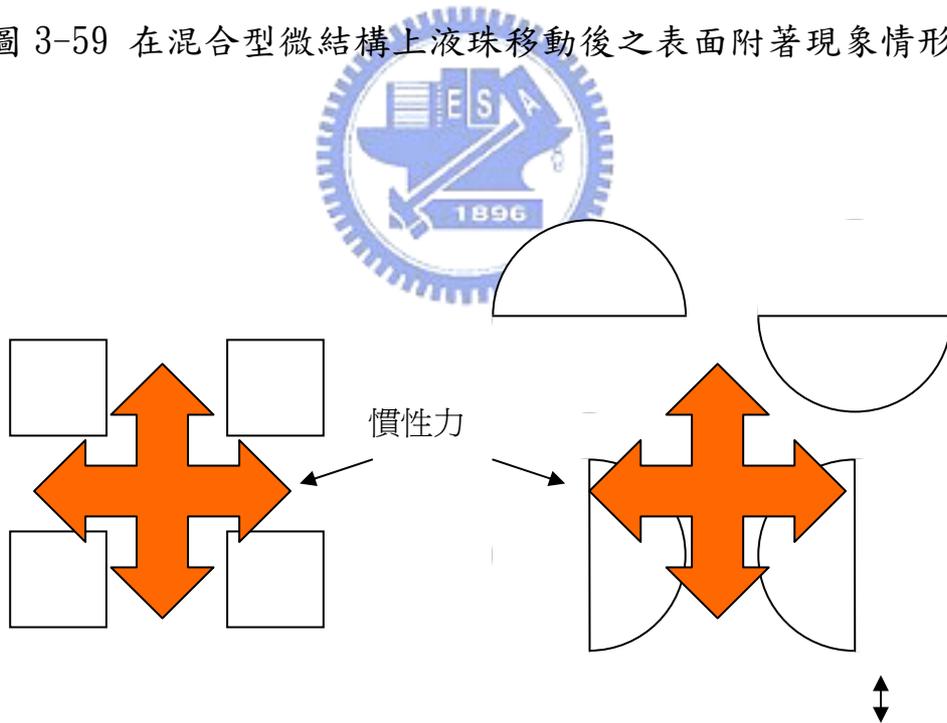


圖 3-60 微結構受慣性力示意圖

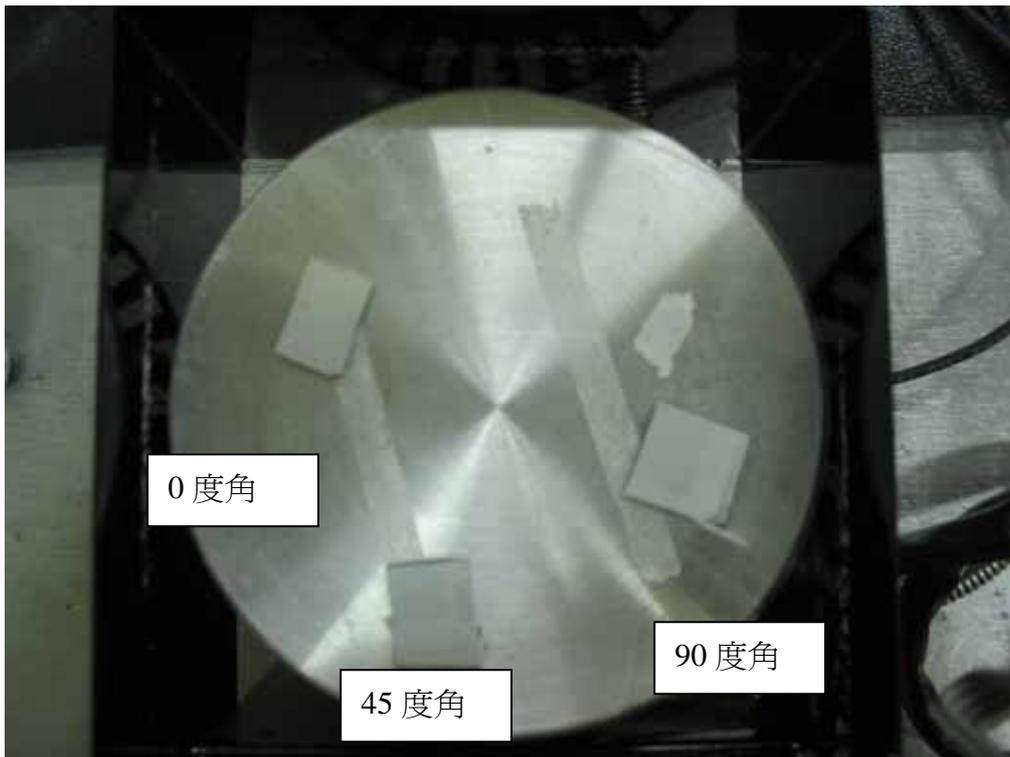


圖 3-61 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角、45 度角、90 度角之圖

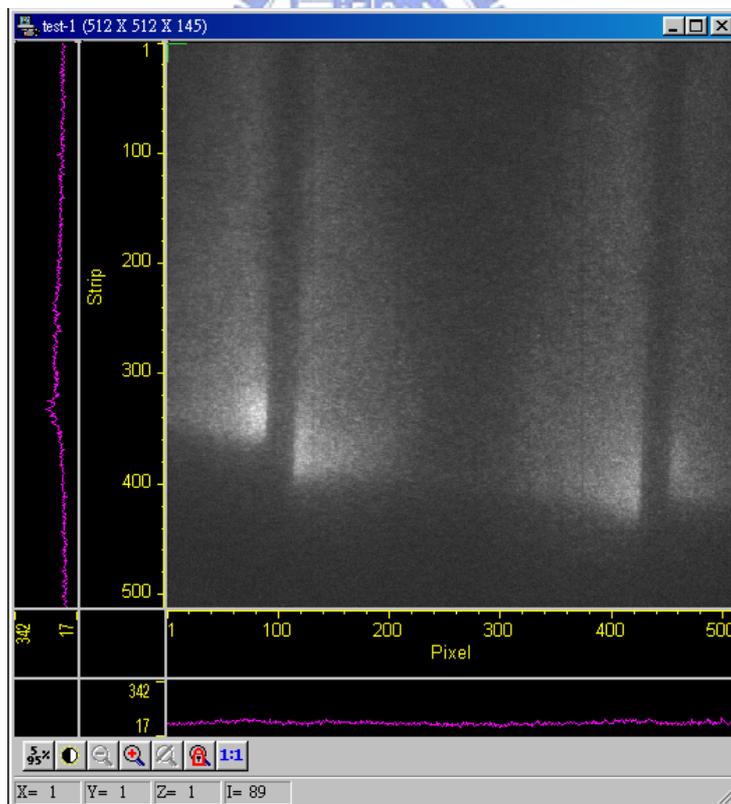


圖 3-62 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離較近

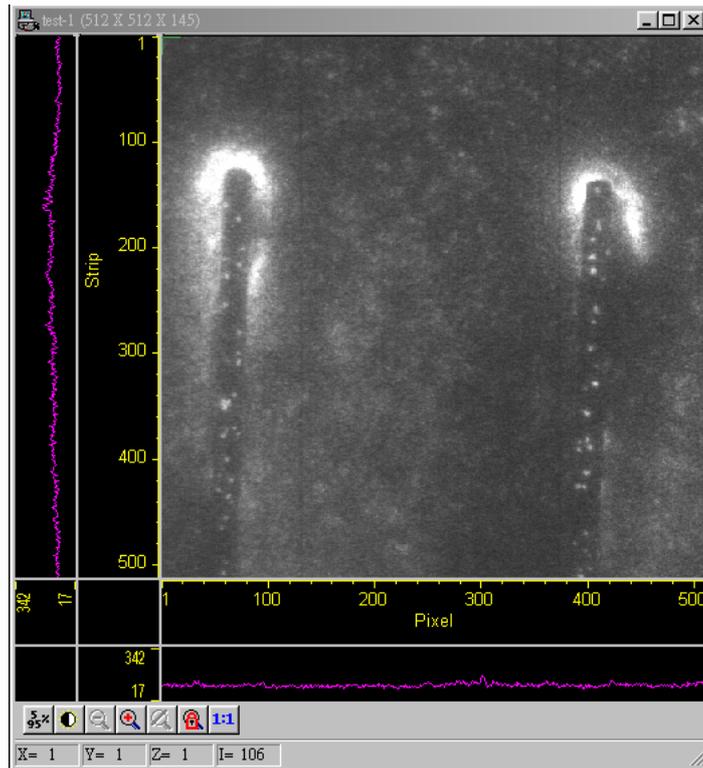


圖 3-63 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離較遠

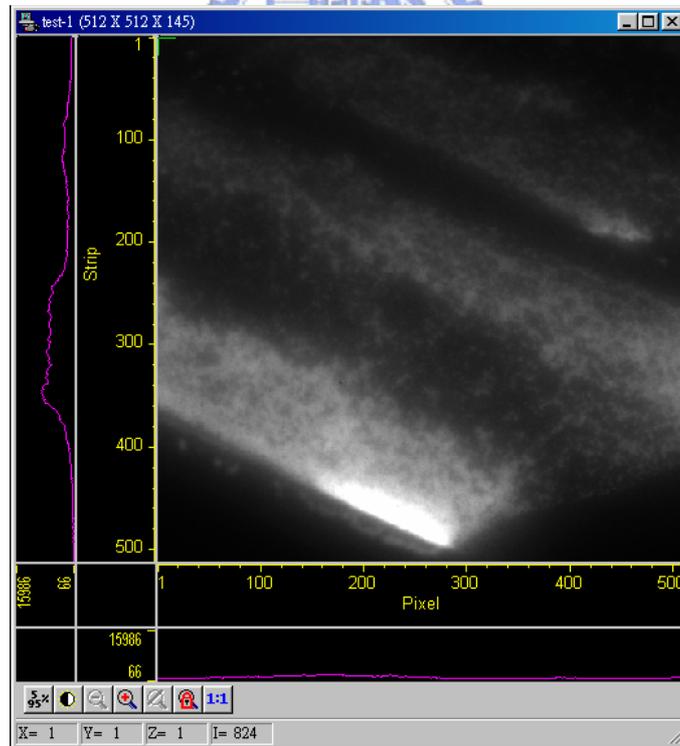


圖 3-64 慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-主要液珠移動中會陷於
微結構之間

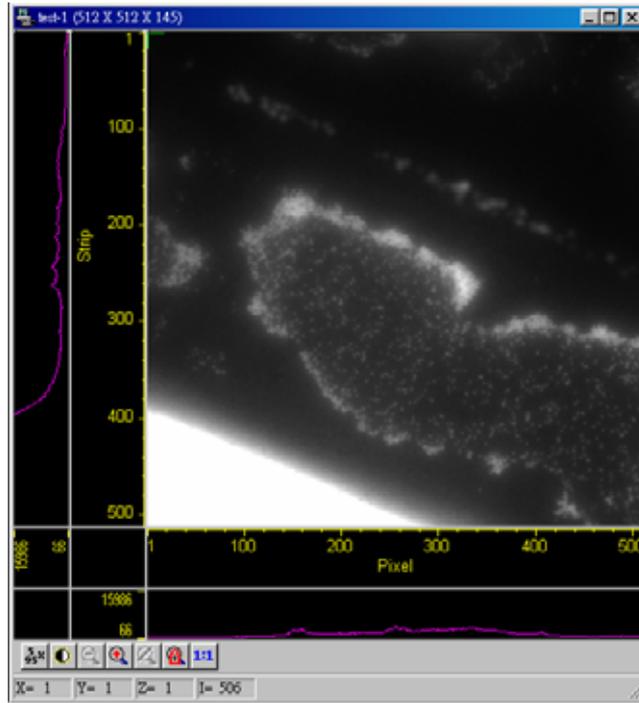


圖 3-65 慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-次要液珠移動中會陷於
微結構之間

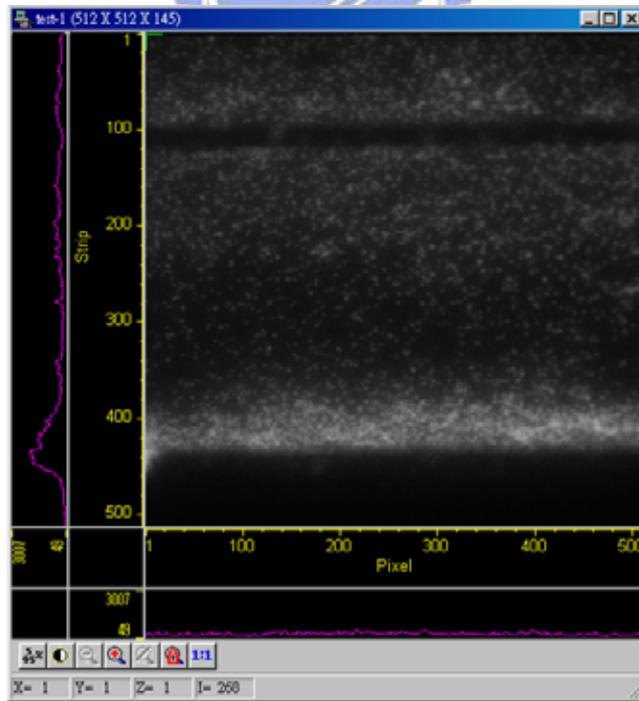


圖 3-66 慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-主要液珠移動中會陷於
微結構之間

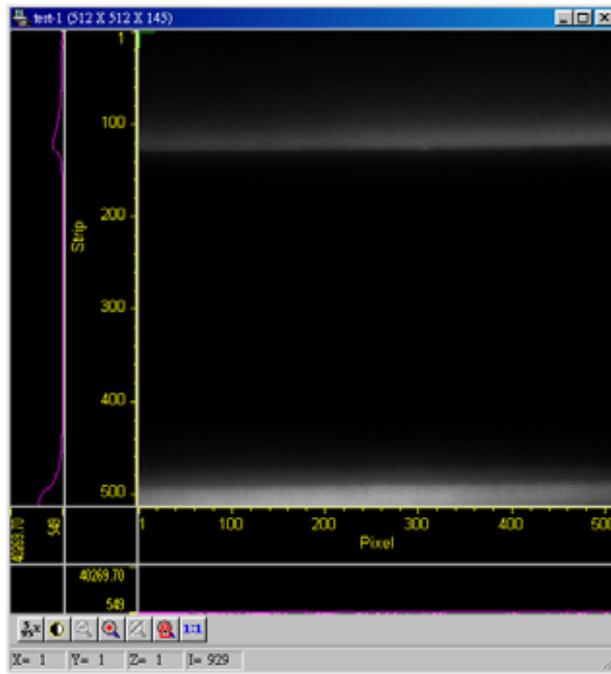


圖 3-67 慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-次要液珠移動中不會陷

