

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 表面微結構對靜態接觸角與表面附著現象影響之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2212-E-009-014-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：林振德

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 13 日

計畫名稱：表面微結構對靜態接觸角與表面附著現象影響之研究

計畫編號：NSC93-2212-E-009-014

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：林振德 國立交通大學機械系

### 中文摘要

本研究第一個單元係針對表面微結構對於液珠與表面間接觸角的影響進行探討，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及粗糙度下之分析、探討表面微結構對於靜態接觸角的影響。第二單元主題在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大小，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。

### 英文摘要

This study purposes to investigate the contact angles formed at various conditions of surface microstructures. MEMS fabricated microstructure with various dimensions, shapes, and arrangement of hydrophobic materials is performed on the silicon wafers. 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 addition, we also examine in this study the effects of various surface microstructure on the surface adhesion phenomena. Similar MEMS fabricated microstructures on the wafer are utilized and the pipettes are 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.

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.

### 前言

微系統及其相關產品之開發與應用在未來有很廣大市場潛力，其應用的範圍包含資訊科技、生醫、微感測器以及微致動器等。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(micro-liter)甚至奈升(nano-liter)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]、或聚合酶連鎖反應[8](PCR, polymerase chain reaction)等實驗室常用的反應，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。而靜態接觸角是可根據楊氏方程式(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。由楊氏方程式得知，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自然潔淨(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，這在生醫晶片(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。

## 實驗設計與方法

### 表面微結構的實驗設計

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，間距分別為8微米、13微米、20微米、30微米、46微米、80微米、180微米，對應之固液接觸面積比例( $f_1$ )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，其對應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，固液接觸面積比例( $f_1$ )為0.9。為分析正方形微結構、並驗證於 $f_1 < 0.1$ 的情況時，方型每邊長為20微米，間距分別為140微米、80微米、60微米，其對應固液接觸面積比例( $f_1$ )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，其固液接觸面積比例 (f1) 為 0.09。

(b) 其次，我們固定固液接觸面積比例 (f1)，於相同微結構形狀，我們探討不同大小、間距與靜態接觸角間的關係，在這裡我們選擇 f1=0.1 或是 f1=0.5，長條狀微結構長度皆為 20000 微米，在 f1=0.1 時，微結構寬度/微結構間距分別為 10/90、20/180、30/270、40/360；在 f1=0.5 時，微結構寬度/微結構間距分別為 10/10、20/20、30/30、40/40。

(c) 接著，我們固定固液接觸面積比例 (f1)，探討不同微結構形狀與靜態接觸角的關係，在本研究中我們選擇 f1 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) 緊接著，我們固定固液接觸面積比例 (f1=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。

(e) 進而我們討論不整齊的微結構排列對靜態接觸角之影響，在本研究中我們選用半圓型作代表，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) 最後我們討論相同固液接觸面積 (f1=0.5) 的微結構，若微結構間有氣體流通的通道，會不會使液珠易於塌陷於微結構之中，我們設計的微結構有十字型與方型微結構。

## 實驗製程

本實驗所使用的表面微結構製程如圖 3 所示，是以半導體製程技術為基礎，在矽晶圓表面施以微細加工。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°。因此根據實驗設計，我們選擇乾式蝕刻來製作表面微結構。

以下就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 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。
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。
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。

有關高密度活性離子蝕刻系統 (High Density Plasma Reactive Ion Etching System, HDP-RIE)，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  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{CF}_4$  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  $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$  或  $\text{Br}$  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。

### 實驗量測與步驟

#### 1、接觸角之量測：

本實驗使用接觸角量測儀 (FTA-200)，首先將接觸角量測儀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。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。

#### 2、表面附著現象之觀測：

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。

本實驗中我們採用 Olympus IX70 倒立式螢光顯微鏡，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。本實驗使用之離心機，我們係改裝截波器 (Light Chopper) 作為離心機，俾能精確控制其轉速從 1~100 赫茲，也就是 60-6000 r. p. m (每分鐘轉速)。

#### 3、實驗步驟：

經過前面的實驗製程之後，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。首先我們先做螢光溶液的配置，本實驗中我們使用 Duke Scientific 的螢光粒子，其大小為 1 微米，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。

## 實驗結果與討論

### 實驗製程結果與討論

長條狀微結構的俯視如圖 4 至圖 11 所示，從圖 9 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 12 至圖 15 所示；然後是改變間距之正方形微結構，如圖 16 到圖 19，最後是不同形狀之微結構，如圖 20 至圖 23；最後圖 24 為微結構頂部之表面圖，圖 25 為微結構與微結構之間經過蝕刻後底部的表面圖。

由圖 20 與圖 22 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 25 可以發現微結構與微結構之間的面粗糙程度比圖 24 所表示之微結構頂面嚴重許多。並且從圖 4 至圖 23 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。

## 表面微結構與靜態接觸角的結果與討論

### Cassie 模式的實驗驗證：

在這部份的實驗裡，我們分別考慮長條狀與方形微結構，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 26 與圖 27 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  $f_1=0.1-0.9$  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 28 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 29 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 30 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 31 就是解釋亞穩態產生的原因，在圖 31（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 31（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方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 32 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 29 與圖 32 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。

#### 微結構與微結構間距對靜態接觸角的影響：

圖 33 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 33 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 34 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 34 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。

由圖 33 與圖 34 結果之綜合比較，我們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。

#### 微結構間距對靜態接觸角間的影響：

我們首先考慮長方形凹陷之微結構，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。其次是等腰三角形凹陷之微結構，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。

其結果如圖 35 與圖 36 所示，我們可以發現其實同樣微結構中改變間距其實對角度只有一點影響，但是微結構高度會較明顯地影響靜態接觸角之大小。

#### 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 37 所示。

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 38 所示，我們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 39。

有關液珠的浸潤現象會不會跟微結構設計有關，為探討此一議題，我們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。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 40 所示。

#### 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 37、圖 38、圖 40 與圖 41 等。從圖 29 與圖 32 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。

#### 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 26 與圖 27 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 38，在這裡我們改變觀察液珠的角度，得到圖 42，結果發現不同微結構對靜態接觸角的影響並不大。

#### 表面微結構對附著現象影響之實驗分析

我們首先探討平滑表面上之表面附著現象，結果顯示：一開始液珠會在表面上滑動，移動方向為右上到左下，如圖 43 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 44 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 45 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之影響，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。

#### 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 46 至 49 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 50 與 51 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 52 與 53 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 54 與 55 所示。

#### 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 56、57 和 58 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 59 與 60 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 61 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 62 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 63 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使移動時，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。

#### 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 64 所示。

實驗結果顯示，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 65 與圖 66。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 67 與 68。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 69 與 70 所示。

#### 結論

在表面微結構對靜態接觸角影響的實驗分析中，我們得到以下的結論：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  $f_1=0.08\sim 0.09$ ，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的微結構中，若改變微結構間的間距，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影響的探討中，我們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. , *J. Micromech. Microengr.*, Vol. 6, pp. 99-102 ,1996.
5. Ehrfeld, W. , Gebauer, K. , Hessel, V. , Lowe, H. ,and Richter, T. , *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 1075-1082, 1999.
6. Groves, J.T. , Ulman N. ,and Boxer, S.G. , *Science*, Vol. 275, pp. 651-653, 1997.
7. Jun, J.K. ,and Jin K.C. , *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., *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducer 93)* , Yokohama, Japan, June 7-10, pp. 924-926, 1993.
9. Kwow, D.Y., and Neumann, A.W., *Advanced in Colloid and Interfaced Science*, Vol. 81, pp. 167-249, 1999.
10. Kwow, D.Y., and Neumann, A.W.,

*Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 161, pp. 31-48, 2001.

11. Miller, J.D., Veeramasoneni, S., Drelich, J., and Yalamachili, M.R., *Polym. Eng. Sci*, Vol. 36, pp. 1849-1856, 1996.
12. Decker, E.L., and Garoff, S., *Langmuir*, Vol. 12, pp. 2100-2105, 1996.
13. Vergelati, C., Perwuelz, A., Vovelle, L., Romero, M.A., and Holl, Y., *Polymer*, Vol.35, pp.262-268, 1994.
14. Extrand, C.W., and Kumagai, Y., *J. Colloid Interfae Sci*, Vol. 184, pp. 191-200, 1996.
15. Neinhuis, C., and Barthlott, W., *Annals of Botany*, Vol. 79, pp. 667-677, 1997.

圖

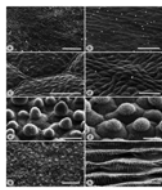


圖1 SEM拍攝之表面結構圖，a-d之結構物長度為100μm，e-f之結構物長度為20μm[15]



圖2 晶圓上微結構所設計之區域圖

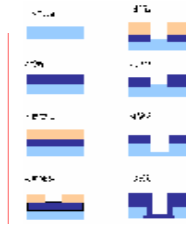


圖3 表面微結構製程之流程圖

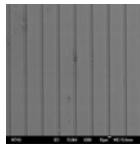


圖4 固液接觸面積比例為0.2之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距80微米)

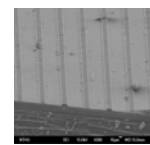


圖5 固液接觸面積比例為0.3之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距46微米)

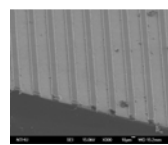


圖6 固液接觸面積比例為0.4之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距8微米)

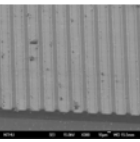


圖7 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距20微米)

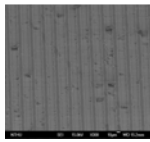


圖8 固液接觸面積比例為0.6之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距13微米)

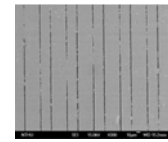


圖9 固液接觸面積比例為0.7之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距8微米)

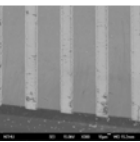


圖10 固液接觸面積比例為0.8之長條狀微結構 SEM圖 (寬度80微米、間距20微米)

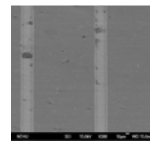


圖11 固液接觸面積比例為0.9之長條狀微結構 SEM圖 (寬度180微米、間距20微米)

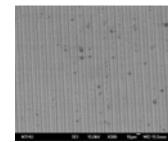


圖12 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度10微米、間距10微米)

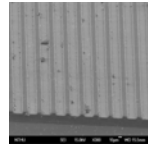


圖13 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度20微米、間距20微米)

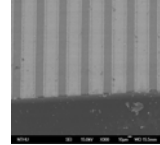


圖14 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度30微米、間距30微米)

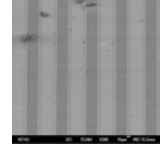


圖15 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度40微米、間距40微米)

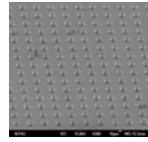


圖16 固液接觸面積比例為0.25之方型微結構 SEM圖 (邊長20微米、間距20微米)

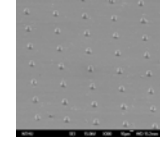


圖17 固液接觸面積比例為0.06之方型微結構 SEM圖 (邊長20微米、間距60微米)

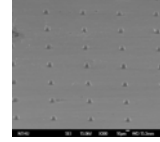


圖18 固液接觸面積比例為0.04之圓型微結構 SEM圖 (半徑28.21微米、間距80微米)

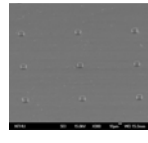


圖19 固液接觸面積比例為0.02之圓型微結構 SEM圖 (半徑39.89微米、Y方向間距為20.22微米、X方向間距為60.11微米)

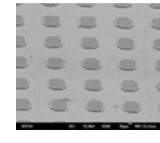


圖20 固液接觸面積比例為0.25之圓型混合型微結構 SEM圖 (半徑39.89微米)

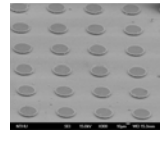


圖21 固液接觸面積比例為0.25之圓型微結構 SEM圖 (半徑28.21微米、間距43.58微米)

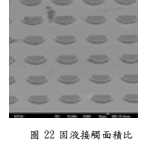


圖22 固液接觸面積比例為0.25之圓型微結構 SEM圖 (半徑39.89微米、X-Y方向間距為20.22微米、Y方向間距為60.11微米)

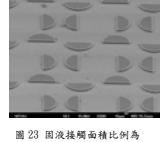


圖23 固液接觸面積比例為0.25之圓型混合型微結構 SEM圖 (半徑39.89微米)

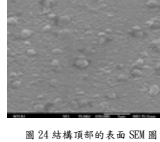


圖24 結構頂部的表面 SEM圖

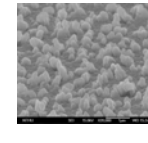


圖25 結構與微結構之間隙過熱後底部之表面 SEM圖

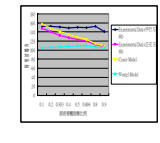


圖26 長條狀微結構(H=5微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

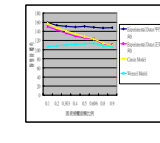


圖27 長條狀微結構(H=10微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖



圖28 液珠在長條狀微結構被拉長之情形

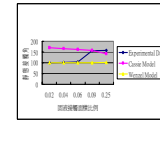


圖29 方柱狀微結構(H=5微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

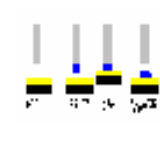


圖30 液珠滴定之示意圖

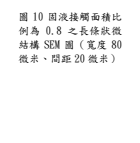


圖10 固液接觸面積比例為0.8之長條狀微結構 SEM圖 (寬度80微米、間距20微米)

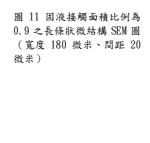


圖11 固液接觸面積比例為0.9之長條狀微結構 SEM圖 (寬度180微米、間距20微米)

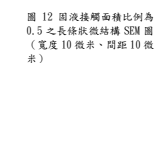


圖12 固液接觸面積比例為0.5之長條狀微結構 SEM圖 (寬度10微米、間距10微米)

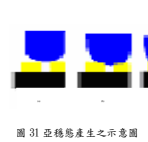


圖31 亞穩態產生之示意圖

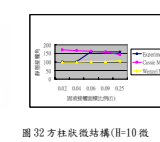


圖32 方柱狀微結構(H=10微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

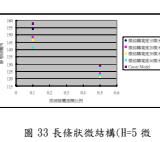


圖33 長條狀微結構(H=5微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

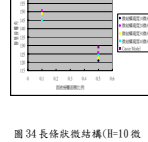


圖34 長條狀微結構(H=10微米)一靜態接觸角對固液接觸面積比例之關係圖

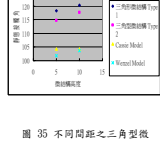


圖35 不同間距之三角形微結構(FI=0.91)對靜態接觸角之關係圖

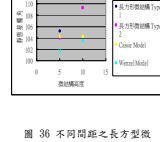


圖36 不同間距之長方型微結構(FI=0.91)對靜態接觸角之關係圖

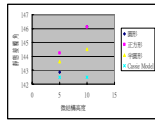


圖 37 相同圓液接觸面積比例 (f1=0.25)、不同形狀微結構對靜態接觸角之關係

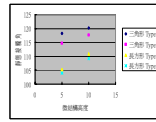


圖 38 相同圓液接觸面積比例 (f1=0.91) 之三角形與長方形微結構之比較圖

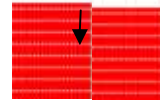


圖 39 不同觀察角度觀察有方向性之微結構

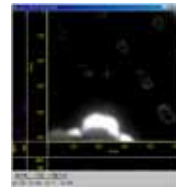


圖 58 在半圓型微結構上液珠邊緣滲入的情形

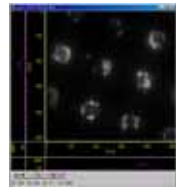


圖 59 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形 (方型邊長 50 微米、間距 50 微米)

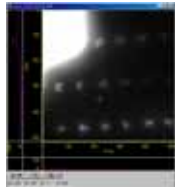


圖 60 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形 (方型邊長 30 微米、間距 70 微米)

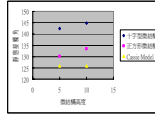


圖 40 相同圓液接觸面積比例 (f1=0.25)、不同微結構對靜態接觸角之關係圖

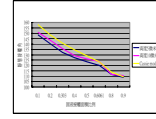


圖 41 不同高度長條狀微結構對靜態接觸角之關係圖

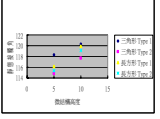


圖 42 相同圓液接觸面積比例 (f1=0.91) 之三角形與長方形微結構之比較

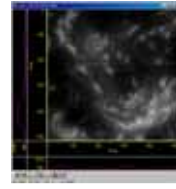


圖 61 在方型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形 (方型邊長 20 微米、間距 80 微米)

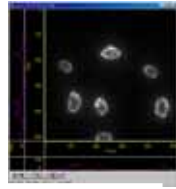


圖 62 在混合型微結構上液珠移動後之表面附著現象情形



圖 63 微結構受慣性力示意圖

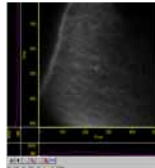


圖 43 平滑表面的表面附著現象圖-液珠起始區域

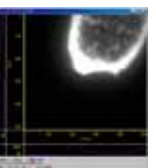


圖 44 平滑表面的表面附著現象圖-液珠出的次要液珠



圖 45 平滑表面的表面附著現象圖-末端液珠殘留情況



圖 64 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角、45 度角、90 度角之圖

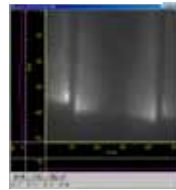


圖 65 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離較近



圖 66 慣性力方向與微結構方向呈 0 度角-離旋轉中心距離較遠

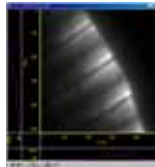


圖 46 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<1> (微結構寬度 10 微米、間距 90 微米)

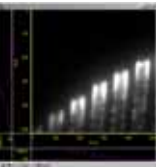


圖 47 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<2> (微結構寬度 20 微米、間距 30 微米)

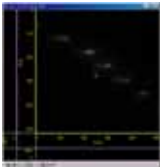


圖 48 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<3> (微結構寬度 20 微米、間距 13 微米)

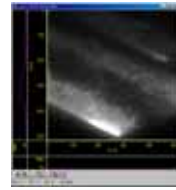


圖 67 慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-主要液珠移動中會陷於微結構之間

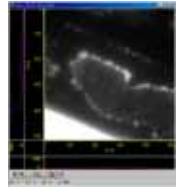


圖 68 慣性力方向與微結構方向呈 45 度角-次要液珠移動中會陷於微結構之間

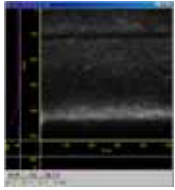


圖 69 慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-主要液珠移動中會陷於微結構之間

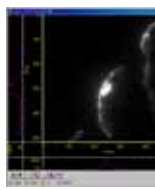


圖 49 在長條狀微結構上液珠起始落下區域之表面附著現象圖<4> (微結構寬度 80 微米、間距 20 微米)

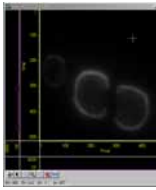


圖 50 在長條狀微結構上液珠移動中段區域之表面附著現象圖<1> (微結構寬度 20 微米、間距 80 微米)



圖 51 在長條狀微結構上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)

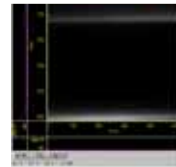


圖 70 慣性力方向與微結構方向呈 90 度角-次要液珠移動中不會陷於微結構之間

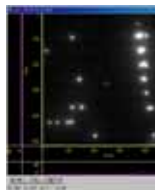


圖 52 在長條狀微結構上液珠移動中段區域之表面附著現象圖<3> (微結構寬度 20 微米、間距 13 微米)

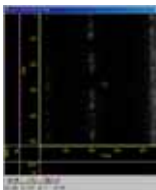


圖 53 在長條狀微結構上液珠移動中段區域之表面附著現象圖<4> (微結構寬度 80 微米、間距 20 微米)

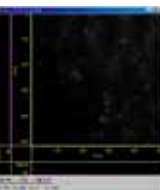


圖 54 在長條狀微結構上液珠移動末段區域之表面附著現象圖<1> (微結構寬度 20 微米、間距 46 微米)

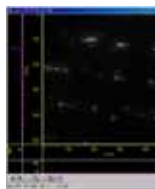


圖 55 在長條狀微結構上液珠移動末段區域之表面附著現象圖<2> (微結構寬度 40 微米、間距 40 微米)

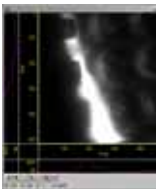


圖 56 在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形 (方型邊長 50 微米、間距 50 微米)

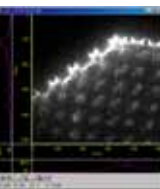


圖 57 在方型微結構上液珠邊緣滲入的情形 (方型邊長 20 微米、間距 20 微米)