

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

具奈米級圖案基材之濕潤行為研究(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-016-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：陳立仁

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 28 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告書

具奈米級圖案基材之濕潤行為研究(2/3)

計畫編號：NSC 92-2214-E-002-016

執行期限：92年8月1日起 93年7月31日止

計畫主持人：陳立仁 台灣大學化學工程學

摘要

本研究計畫目的在於利用微觸印刷的方法在金上製造出具有親疏水性條紋相間的直條紋表面。若三相線垂直條紋，則因為線張力的影響使的三相線扭曲。因此我們可利用 modified Cassie equation 理論值的推導來和實驗值比較，藉以了解線張力對系統的影響。

In this study, the micro contact printing was applied to fabricate alternating parallel hydrophobic and hydrophilic stripes of thiol self-assembled monolayer on gold surfaces. If the three-phase contact line normal to the stripe, the three-phase contact line would be affected by the line tension and contorted. The modified Cassie equation was used to compare the theory to our experimental data. Effect of the line tension was carefully examined.

一、計劃緣由與目的

傳統工業上材料表面性質改良技術大致上有塗佈、電漿處理、LB膜(Langmuir-Blodgett film)表面處理等等。近幾年來，自聚性分子膜¹(self-assembled monolayer)由於其本身的強度與耐酸鹼的特性，已逐漸成為具前瞻性的成膜法，其成膜的方式乃是將欲成膜的基材浸泡於含有適當界面活性劑

的有機溶劑中，利用界面活性劑分子與基材表面自發性的化學反應形成鍵結，以達到成膜的效果。而另一種異於上述的傳統方法，則是利用類似蓋印章的方式，將具有線路圖樣的印章沾上界面活性劑溶液，再將其蓋在基材表面上，使得界面活性劑與基材產生反應，以達成線路圖樣的轉印，即所謂的微觸印刷(microcontact printing)或軟微影(soft lithography)；俟後再依製程設計進行蝕刻(etching)或沈積(deposition)。¹⁻³

圖1是為兩成份所組成的固體表面，其表面上的圖案是平行且交替的條紋，此系統依其液滴的三相線扭曲的情況不同，亦即平行於或垂直於圖案條紋時，而有其各自符合其狀況的方程式。按照圖1所示，假設其代表真實的情況，那麼受三相接觸線扭曲的影響造成的親水性條紋接觸角 θ_1 與疏水性條紋接觸角 θ_2 應該與整個均勻表面皆為親水性或疏水性表面所量測得的接觸角不同，當系統親疏條紋兼具達到微米甚至微米以下時，我們量測接觸角的液滴的直徑通常2-8mm，因此 θ_1 與 θ_2 細微的變化並不容易。所以帶入方程式的接觸角，仍舊以整個均勻表面皆為i成分所量測得的接觸角來代替。通常固體表面上我們所量測到的接觸角 θ ，是代表系統的總自由能根據在不同的三相接觸線的位置所到的接觸角。

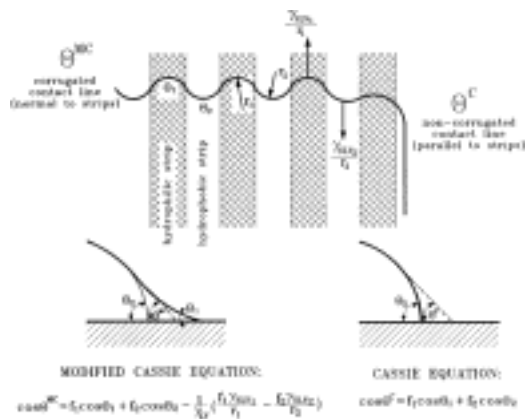


Fig. 1. Schematic of a three-phase contact line for a liquid drop at a heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic and hydrophilic strips. (Drelich et al., 1996)⁴

如果液滴的三相線是平行於固體表面上的水平條紋時，則三相線並不會因固體上的不均勻性而有所扭曲，這時候應以 Cassie equation 來作考慮；但是當三相線是垂直於固體表面上的條紋時，則此時三相線會因為線張力的效應，造成三相線會有扭曲(contortion)的情況發生，因此這時候的考慮應以 modified Cassie equation 為準。而其中條紋的尺寸也必需是在微米的尺度範圍內，甚至更小，如果是大於微米的尺度的話，則線張力的效應的影響將變的可以忽略的。可以原本的 Cassie equation 來分析系統。⁴

我們將運用微觸印刷技術在金表面上製造圖案是平行且親疏水性交替的條紋，進而進行接觸角的觀察，進而求出線張力。

二、實驗方法

印章的製造：將經過前處理擁有圖案的矽晶母片(master)放在玻璃培養皿內，把 PDMS 主劑加硬化劑以重量

比 10:1 的比例先行倒在燒杯內攪拌均勻後，再傾倒在矽晶母片(master)上。之後再將培養皿移到加熱板上加熱至 60℃，12 小時以上，以促使 PDMS 能夠固化反應完全。待反應完全後，以小刀小心切下 PDMS 的印章後，用洗滌瓶裝乙醇清洗印章後再用氮氣吹乾

雙成分表面圖案的製造：單成分圖案利用微觸印刷(microcontact printing)圖案轉印的方法先用 PDMS 沾 hexadecanethiol(HDT)在接觸到表面，先在金表面上長上一層末端為疏水性官能基的硫醇，轉印完後此時的表面就是一個具有單成分疏水性圖案的表面。若想製作雙成分親疏水性圖案的表面時，只需將此表面上剩下未反應的位置另外長上一層末端為親水性官能基的硫醇 mercaptohexadecanoic acid。

三、結果與討論

我們發現為純親疏水性表面的 hexadecanethiol 及 mercaptohexadecanoic acid 在金上成膜，隨著時間的變化，量測其水和正十六烷的接觸角後，發現在疏水性的表面 1 分鐘的浸泡後，接觸角已經達到 107 度，比較 24 小時角度 110 度表示 HDT 的成膜時間相當的快。而在純親水性表面部分，水前進角到 1 天後才達到 65-70 度比較 Drelich et al. (1996)所量測的差不多，顯示親水性的浸泡成膜時間要到 1 天才長滿。值得我們注意的部分是當用 modified Cassie equation 求理論值時，純值表面接觸角所帶值為長滿一天的值或是只長 1 分鐘的值，因為我們在製作第二成分親水性的硫醇時，只是接觸 5 秒的時間。所以我們

在求理論值時代純親水性表面的前進接觸角的值應該是長一分鐘的值。

首先我們量測單成分直條紋的接觸角與雙成分直條紋的接觸角。單成分部分，我們所量測到的數值和 Drelich et al. (1996)⁴ 所提出的數據，在 $2\ \mu\text{m}$ 的部分，三相線垂直條紋，水的前進角 $84-90$ 度，三相線水平條紋水的前進角 $92-96$ 大致吻合；但我們的雙成分的接觸角就有了很大的不同， $2\ \mu\text{m}$ 的部分三相線垂直條紋水的前進角為 67 度，三相線水平條紋水的前進角為 55.84 。中間尺寸 $0.6\ \mu\text{m}$ 與 $0.8\ \mu\text{m}$ 又回到 80 幾度。但當線寬降到 $0.4\ \mu\text{m}$ 時，三相線垂直條紋水的前進角降為 46 度，三相線水平條紋水的前進角變成 42 度。由於線張力的效應，越小線寬，效應越大是我們可以理解的。但與在單成分 $0.4\ \mu\text{m}$ 的線寬的接觸角作比較，兩者接觸角不同的原因可能為(1)這和表面性質有關。蓋上單成分的疏水性條紋，沒蓋到的就是金表面，而金與硫醇並不相同因此單成分和雙成分的接觸角並不同(2)在製作雙成分的表面時，我們長第二成分親水性的方法為用棉花棒沾滿 mercaptohexadecanoic acid，在已經蓋好第一成分的表面上塗上 5 秒。如此的做法參考 kumar et al. (1994)⁵，唯一不同的地方為他所長的第二層是 $\text{HS}(\text{CH}_2)\text{OH}$ ，而我們長的第二層為 mercaptohexadecanoic acid。在金表面上長滿 $(\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH})$ 的時間為 1 天，所以在我們的做法中，第二成份可能還沒長滿。但實驗中也發現，在製作第二成份時，我們只用棉花棒沾 mercaptohexadecanoic acid 塗在 5 秒後，將雙成分的表面用 AFM 拍攝並

沒有圖案，再將 sample 放在丙酮裡震 30 分鐘後，發現圖案才出現。所以只是短短的 5 秒塗過表面後，表面上可能已經有過多的 mercaptohexadecanoic acid 堆疊在表面。如圖 2 與圖 3 所示。因此第二成分成膜時間是否會影響我們的接觸角，可能還有待進一步的研究。

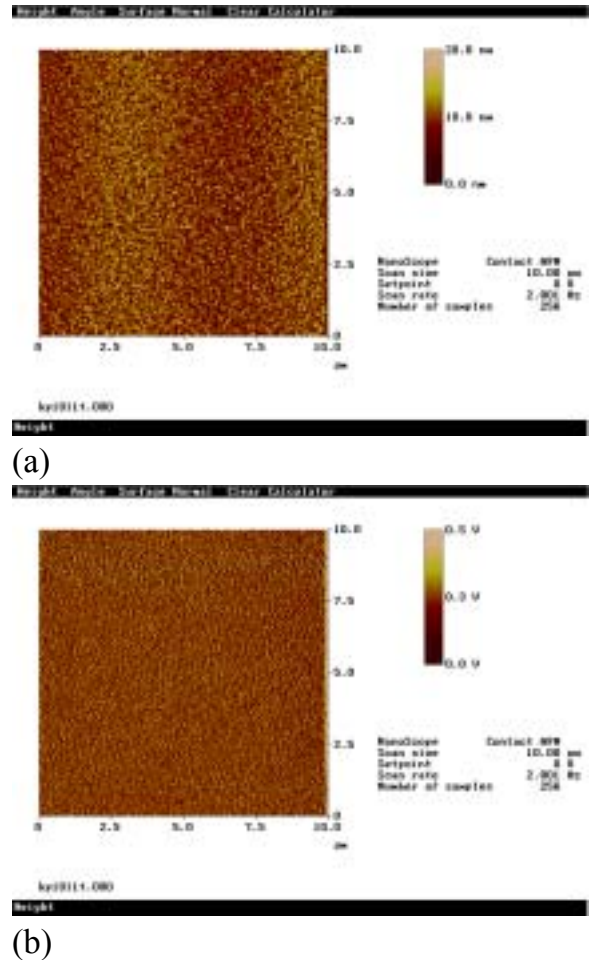
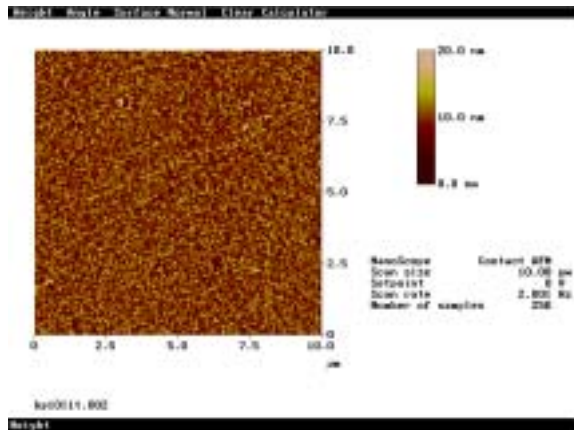
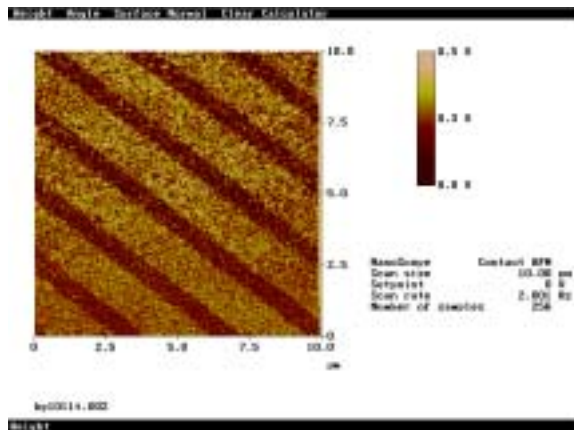


Fig. 2 製造親疏水性條紋雙成分的表面後，直接拿去拍 AFM，並沒有圖案在上面。(a)為高度圖(b)為 friction 圖。

在討論線張力的影響前，我們先看圖 4。圖 4 為長上親疏水性 $2\ \mu\text{m}$ 直條紋滴上正十六烷的圖。由於表面上是親疏水性相間的條紋，三相線垂直直條紋的部分因線張力而扭曲。



(a)



(b)

Fig. 3 製造親疏水性條紋雙成分的表面後，再經過丙酮超音波震盪清洗 30 分鐘後，所拍攝 AFM 圖檔，發現親疏水圖案會浮現出來。(a)為高度圖(b)為 friction 圖。

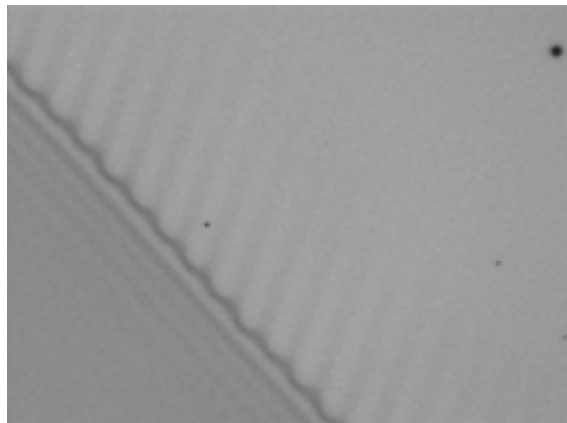


Fig. 4 滴一滴正十六烷在 $2\ \mu\text{m}$ 直條紋的親疏水雙成分表面上，三相線受到線張力得影響而扭曲變形。

但若我們假設線張力 $\sigma_1 \neq \sigma_2$ 時，去聯立求解的線張力。範圍在 10^{-6} 到 10^{-9} 且 σ_1, σ_2 有正有負，在親疏水性的表面顯然較為合理，若我們忽略線張力的效應，用 modified Cassie equation 來求其理論角度發現理論角度都比實驗值大，顯然在我們的系統中線張力是不能忽略的。而線張力的大小可能得再進一步的探討。

四、結論

於本研究中，若我們忽略線張力的效應，用式 Cassie equation 來求其理論角度發現理論角度都比實驗值大，顯然在我們的系統中線張力是不能忽略的。討論雙成分表面的線張力時，使用 modified Cassie equation 作理論計算和實際接觸角作比較，發現線張力的值落在 10^{-6} 到 10^{-9} 之間。線張力的不等原因可能是雙成分成膜不完整，和轉印的線寬和原設計線寬不同。所以在未來的研究裡，第二成分成膜的完整與否，應再做進一步的研究。

五、參考文獻

1. A. Ulman, "Self-assembled Monolayers of Thiols", 1998, Academic Press, Inc., San Diego.
2. Y. Xia, and Whitesides, G. M. *Langmuir* 1995, 13, 2059.
3. Y. Xia and Whitesides, G. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 550.
4. J. Drelich, J. L. Wilbur, J. D. Miller, and G. M. Whitesides, *Langmuir* 1996, 12, 1913.
5. A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. H. Whitesides, *Langmuir* 1994, 10, 1498.