

近乎完美且穩定的超疏水結構

Near-Perfect Robust Superhydrophobicity

謝健、侯福居、陳諺辰、陳紘珉、楊舜博、鄭劭家、陳學禮

Jiann Shieh, Fu Ju Hou, Yan Chen Chen, Hung Min Chen, Shun Po Yang, Chao Chia Cheng, Hsuen Li Chen

我們報導一種類似空氣卻可以撐住水滴的「釘床」，此二階奈米結構是由兩種奈米結構所組成，其中奈米草提供了超疏水程度的接觸角，而奈米柱則降低了水滴在奈米草上的阻力。對奈米柱間隔 $5\ \mu\text{m}$ 的試片而言，超過 99.98% 的表面都是由空氣組成，卻能夠支撐 234 Pa 的壓力。由於極低的固體比例與高穩定性，此類空氣表面展現了近乎完美的超疏水特性—具有接近 180 度的接觸角與 0 度的滾動角。

We report an air-like “bed of nails” that supports a drop of water without impalement by fabricating the two-tier superhydrophobic structures comprising two types of nanoscale features: a nanograss that provided a large water contact angle (157°) and nanopillars that reduced the stickiness of the water drop on the nanograss. These nanograss-on-nanopillar structures exhibited robust air-like surfaces. For the structure featuring a pillar separation of $5\ \mu\text{m}$, 99.98% of the surface was composed of air, yet the structure could still support a water droplet subjected to a pressure of 234 Pa. Because of their very low solid fractions and high robustness, these air-like surfaces exhibit near-perfect superhydrophobicity — that is, water contact angles close to 180° and sliding angles close to 0° .

一、前言

蓮花出淤泥而不染是經常被討論的奈米現象之一，藉由類似蓮葉表面的奈米結構，水滴可以輕易地在固體表面滾動，讓表面呈現「超疏水 (superhydrophobic)」行為。一般生活中，超疏水現象卻不常見，當你在下雨天開車時，水滴拍打車窗後不會自行滾落，或當你打翻飲料時，液體總是灑落一地，因此，市面上已有運用蓮花效應超疏水特性的相關商品出現，像是防水衣物、自清潔玻璃等。超疏水性質亦有節能的功用，例如暴露在室外的太陽能電池，超疏水可使表面清潔，維持其效率及延長使用壽命；在有水旱的區域，可藉由甲蟲⁽¹⁾

或蜘蛛⁽²⁾ 等仿生機制收集水氣。此外，最近奇異 (GE) 公司也將超疏水表面應用在機翼上，可以避免水氣在高空中結冰 (“anti-icing” surface)，以降低飛行的油耗。超疏水的表面結構也具有降低水流阻力的功用，你或許曾注意過電風扇葉片上的灰塵不能被氣流帶走，那是因為流體與固體界面存在一不流動的邊界層 (boundary layer)，此一邊界層造成了流體在固體表面流動的阻力，而超疏水結構提供了一個低阻力的表面⁽³⁾，因此可應用在減少船舶運行耗能或是管路傳輸液體等方面。

關於疏水特性的評估，水滴與固體表面的接觸角是一項重要指標，接觸角越大表示疏水性越好。

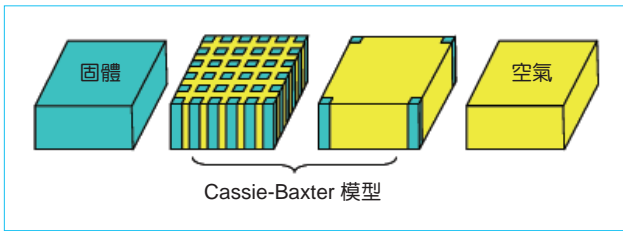


圖 1. 在 Cassie-Baxter 模型中加入空氣至固體表面以提高接觸角的示意圖，隨著空氣比例增加，支撐水滴的能力將逐漸降低。

對平坦表面而言，鐵氟龍具有最低的表面能，是因為其表面的分子結構由 CF_2 線性分子排列堆積組成，由於 C 原子具有高的對稱性（因 C 有四個價電子），以及強的 C-F 鍵結（因為在週期表內最大電負度一欄中 F 的原子尺寸最小，C 也是最小的四價原子），C 與 F 原子結合成 CF_2 線性分子後非常穩定，不易斷鍵或與其他原子結合，因此由 CF_2 線性分子排列成的固體表面能量極低，當水分子與其接觸時，不易被固體吸引。即使如此，水滴與鐵氟龍表面之間的接觸角，也很難超過 120° 。為了有更高的接觸角，表面必須存在起伏的形貌。關於表面形貌對表面防水的影響，已被人們討論了七八十年。1936 年 Wenzel 指出，藉由固體比表面積的增加，表面粗糙度可提高接觸角⁽⁴⁾，1944 年 Cassie 與 Baxter 進一步指出，在多孔結構中表面的空氣亦有助於接觸角的增加⁽⁵⁾。然而直到十幾年前，拜電子顯微鏡發展之賜，Barthlott 與 Neinhuis 經由不斷地觀察蓮葉表面，才確認是奈米結構降低了水與蓮葉接觸面積，使兩者之間的接觸角提高⁽⁶⁾。

Cassie-Baxter 模型所描述的是空氣與固體所組成的表面，藉由水滴與空氣 180° 的接觸角來提高表面整體的視接觸角，如圖 1 所示。因此根據 Cassie-Baxter 模型，可解釋為何減少固體接觸面積能提高接觸角。最理想的狀況是把與固體接觸的面積降至零，這樣水滴就能藉由本身的表面張力保持圓球狀，然而事實上這種情況不可能發生，因為沒有接觸面積，固體表面就不能撐住水滴。此外，在 Wenzel 與 Cassie-Baxter 模型中，並沒有考慮到結構的絕對尺寸。圖 2 係為以疏水的柱子撐住水滴的狀況，由於柱子表面為疏水性，水滴在柱子之間

的彎月面 (meniscus) 向上，而根據楊—拉普拉斯方程式 (Young-Laplace)，此水面的表面張力會產生壓力 p 撐住水滴。此壓力與液面的平均曲率半徑成反比，因此當柱子之間距離 d 越近，越能夠撐住水滴。基於以上考量，要如何製作近乎完美的超疏水結構，具有接近 180° 的接觸角與 0° 的滾動角，又能提供足夠的支撐力維持超疏水狀態，是本文要介紹的內容。

二、奈米草的製作、結構與超疏水性質

我們以氬電漿蝕刻技術開發的奈米結構，是由一般稱為奈米錐 (nanotip) 的結構所組成。因為具有大面積、高均勻性的特點，類似奈米等級的草皮鋪在矽晶圓表面，我們稱之為奈米草 (nanograss)^(7, 8)。所採用的儀器為感應耦合式電漿，在僅有氬氣或是氬氣與氫氣的環境下，施以較低頻的基板偏壓以吸引離子撞擊矽晶圓而成。所獲得的矽奈米草形貌，最大直徑僅約 20 nm，尖端處更可小至接近原子大小的尺度，此外，奈米草之間的距離也極小，所以能提供極大的楊—拉普拉斯壓力。圖 3 為典型的掃描式電子顯微鏡 (SEM) 圖，可看出其尺寸已小於一般微影製程所能達到的極限。

在空氣中矽奈米草表面會形成一層原生氧化層 (native oxide)，而不論是矽或是二氧化矽，都具有比水大的表面能，因此當水滴與奈米草一接觸，為了降低表面能，奈米草會像海綿一般吸收水，使奈米草呈現超親水狀態。為了降低矽奈米草表面能，我們以熱蒸鍍 F13-TCS 或 CHF_3 電漿處理，在奈米

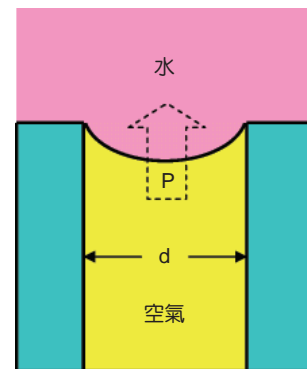


圖 2. 藉由疏水性柱子撐住水滴的示意圖。

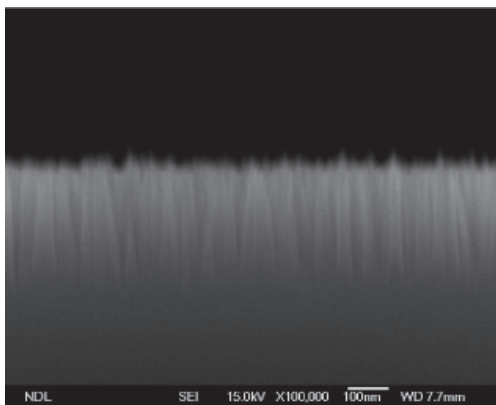


圖 3. 奈米草 SEM 圖。

草表面形成一層類似鐵氟龍結構的薄膜，轉換超親水成為超疏水狀態，如圖 4 所示。然而，佈滿奈米草的晶圓表面，由於奈米草堆積的密度極高，雖然能讓水滴站立其上，卻不容易滾動。這是因為水滴滾動或滑動需克服極長的固體－氣體－液體之間的三相線⁽⁹⁾；也有研究認為，這是因為奈米尺度下凡得瓦耳力彰顯之故⁽¹⁰⁾。

三、奈米草－奈米柱二階奈米結構

為了降低奈米草的密度，我們將其蝕刻在電子束微影製作的奈米柱 (nanopillar) 圖案上，藉由奈米柱的密度來調整奈米草的密度。不僅如此，由於電子束微影能製作尺寸極小的結構，有助於水滴的穩定性，而將奈米草蝕刻於其上，更可能是世界最小的二階 (two-tier) 奈米結構，如圖 5 所示。

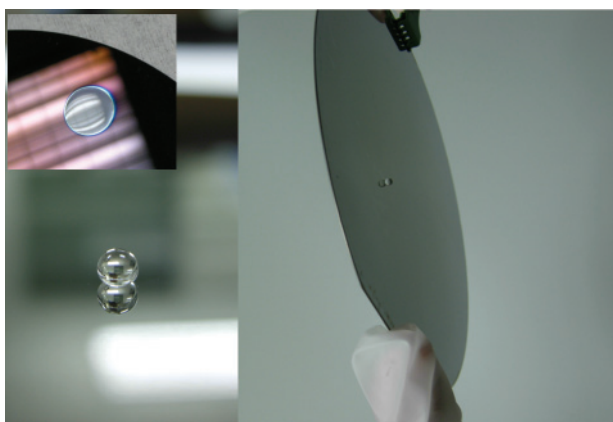


圖 4. 佈滿奈米草，超親水與超疏水的晶圓。

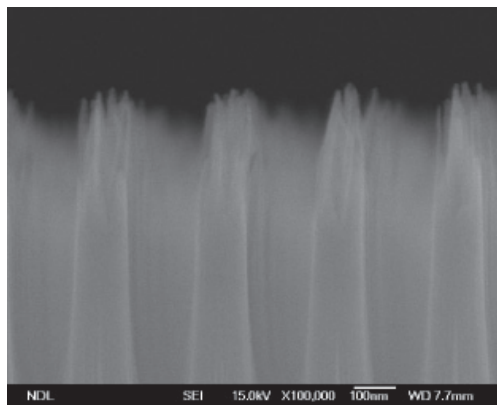


圖 5. 在電子束微影圖案上蝕刻出奈米草的二階奈米結構。

為了提高空氣的比例，我們儘量拉開奈米柱之間的距離，圖 6 是間距為 $5\ \mu\text{m}$ 、經過 CHF_3 電漿處理的電子顯微鏡照片，由於奈米柱的直徑僅約 $100\ \text{nm}$ ，將柱上奈米草密度考慮進去，很容易計算出此時表面空氣的比例已高於 99.98% 。從圖中可明顯看出，原本佈滿整個晶圓的奈米草，已被奈米柱稀釋到只剩白點的部分。因表面大部分均為空氣，我們稱此晶圓為類空氣 (airlike) 晶圓。

四、量測接觸角

接觸角的量測則是以開放軟體 ImageJ 輔以 LB-ADSA 軟體量測，然而對於極大的接觸角，由於重力等因素的影響，很難精確地獲得。例如圖 7 為 $1\ \mu\text{L}$ 水滴站立在類空氣表面的照片，看起來接近 180° ，然而實際量測僅約 169° 。關於接近 180° 的接觸角，Gao 與 McCarthy 曾對完美的接觸角提出「接觸－擠壓－分離」的方法評估^(11, 12)。我們亦針對類空氣表面進行類似的測試。圖 8 乃顯示我們

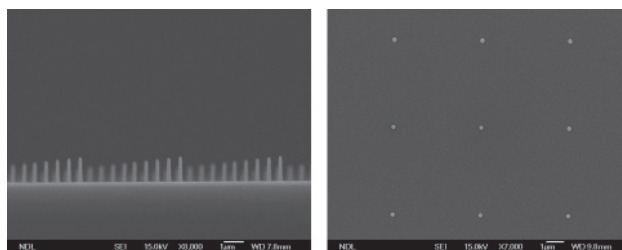


圖 6. 類空氣晶圓的 SEM 側視圖及上視圖。

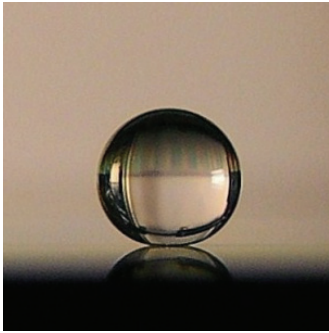


圖 7. 因受重力影響，接觸角為 169° 的 $1\mu\text{L}$ 水滴。

將 $1\mu\text{L}$ 的液滴往表面擠壓後，在脫離的一瞬間，水滴幾乎沒有被固體表面拉扯，顯見我們的接觸角也能達到接近 180° 。

五、量測滾動角

在滾動角方面，由於我們所製作的奈米結構非常潤滑，對微小的傾斜非常敏感，因此以數位式水平傾斜儀 (Spitronic Pro 3600) 量測，其解析度為 0.1° 。此外，也利用光學測角計 (goniometer) 精確控制傾斜角度。 $8\mu\text{L}$ 的小水滴在試片上滾動角約為 0.1° ，如圖 9 所示，可以注意到傾斜的角度非常小，而接觸的角度非常大。一般而言，由於重力與液體施予表面壓力等因素，滾動角會隨著水滴尺寸的縮小而提高⁽¹³⁾，然而當液滴尺寸減少至 $1\mu\text{L}$ 時，滾動角仍然可維持在非常小的 0.3° 。

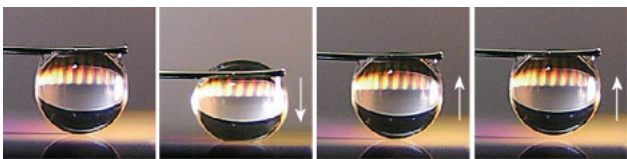


圖 8. 以「接觸—擠壓—分離」觀測近乎完美的接觸角。

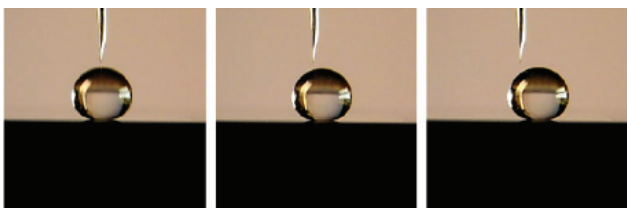


圖 9. 0.1° 滾動角的連續照片。

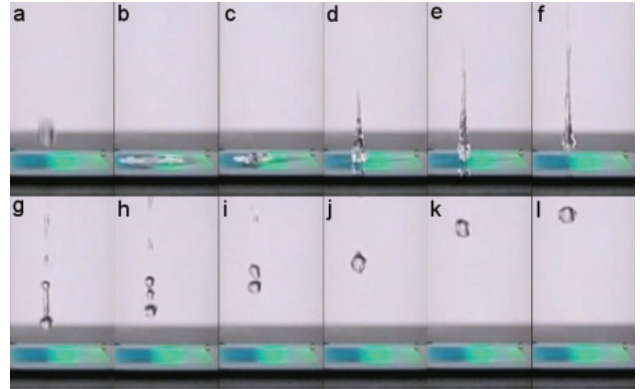


圖 10. 以高速攝影觀察水滴撞擊類空氣表面的連續照片。

六、觀察水滴的彈跳

使用 Casio EX-F1 相機觀察水滴撞擊表面的瞬間影像，其快門速度可達 1200 fps，雖然解析度只有 336×96 ，但用於觀察微小液滴的瞬間潤濕行為，已經非常足夠。圖 10 為連續照片，從 a 到 l 經過的時間約為一秒，可觀察到水滴撞擊奈米結構的表面後，完全脫離而不沾濕表面，其中分離的小水滴因為受表面張力拉扯，所獲得加速度不如大水滴，終究被大水滴趕上，再次融為一體。

為了比較水滴在不同表面彈跳的差異，另外以一般的單眼相機，將曝光時間拉長至十秒，並賦予水滴較小衝撞力的條件，得到如圖 11 的結果，此時的傾斜角為 4° ，以便拉長水滴彈跳的橫向位移。從圖中可以看出，僅由奈米草或僅有奈米柱的表面，雖可提供超疏水程度的接觸角，但不能讓水滴有效的彈跳。對奈米柱而言，當奈米柱間距達 $1\mu\text{m}$ 時，表面即不能撐住水滴。而當奈米草與奈米柱結合後，即使奈米柱間距達 $10\mu\text{m}$ (此時最表面的空氣與固體的面積比例已超過 12500:1)，仍能撐住水滴使其彈跳。

七、量測超疏水的穩定性

以空氣提高接觸角的代價就是犧牲穩定性。在水滴撞擊表面的測試中，得知類空氣的超疏水表面能承受一般下雨時水滴撞擊的力道。另一種更嚴苛的量測方式是緩慢地擠壓水滴，觀察水滴是否容易

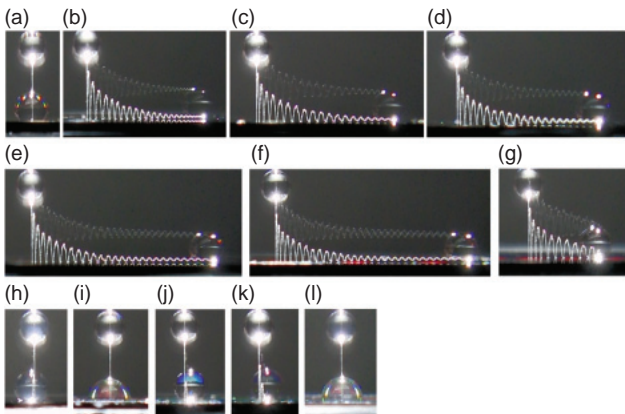


圖 11. 水滴彈跳於表面的長時間曝光照片。(a) 奈米草，(b)–(h) 奈米草–奈米柱二階奈米結構表面，其奈米柱間距分別是 0.2、0.5、1、2、5、10、50 μm ，(i) 矽晶圓，(j)–(l) 奈米柱，其間距分別為 0.2、0.5、1 μm 。所有試片均經過 CHF_3 電漿處理 9 秒。

受外力而塌陷。圖 12 為量測的一個例子，水滴好像橡皮球一般被兩片類空氣表面擠壓，卻仍能維持超疏水的接觸角。在實驗中，8 μL 水滴被緩慢擠壓，使類空氣表面承受 234 Pa 的壓力下，仍能讓擠壓後的水滴於 0.1° 的角度開始滾動。

八、討論

可以推想，類空氣結構的高穩定性與其奈米柱結構和奈米草超疏水性有關。Extrand^(14, 15) 和 Zheng⁽¹⁶⁾ 等人曾分別推導讓超疏水崩塌的臨界壓力與表面接觸角和結構尺寸的關係，如下式所示：

$$p_c = \frac{-4\gamma\phi_s \cos\theta_y}{(\phi_g D)}$$

其中， γ 為液體的表面張力， ϕ_s 與 ϕ_g 分別為固體與空氣的比例， θ_y 為表面接觸角， D 為結構 (例如柱子) 的尺度。只要能提高表面接觸角，或是縮小尺度，就能提高水滴的超疏水穩定性。

我們比較微米柱、奈米柱、奈米草–奈米柱三種結構的穩定性，如圖 13 所示，僅把微米柱尺度

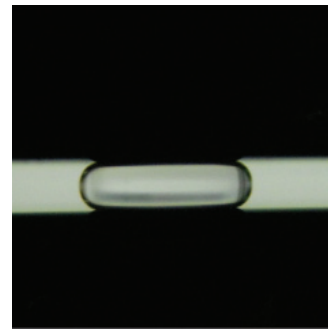


圖 12. 被擠壓的橡皮球一般的水滴照片。

縮小十倍成奈米柱，就能提高十倍的穩定性，若進一步在奈米柱上製作超疏水結構，更能進一步再提升約五倍的穩定性。從此圖中可知，類空氣結構的高穩定性是因為我們能在奈米柱 (降低 D) 表面形成超疏水的奈米草 (提高 θ_y)，這也是一般的蓮葉結構難以相比之處。

實際上能提供穩定性也可能不僅是奈米柱尺寸和其上的奈米草，也有可能是奈米柱底部的奈米草所致。在圖 14 中，(a)、(b) 分別描繪當底部有無奈米草的情況下，水滴萬一仍受擠壓後碰觸到底部的狀況。有奈米草時，由於能提供約 160° 的接觸角，因此水滴能擴展的程度有限，當壓力一釋放，有利水滴回復至超疏水狀態。反觀無奈米草的情況，水滴一碰觸到底部後，由於僅提供約 100° 的接觸角，水滴將繼續擴展，導致水滴陷落於底部，阻礙壓力釋放後水滴的回復。

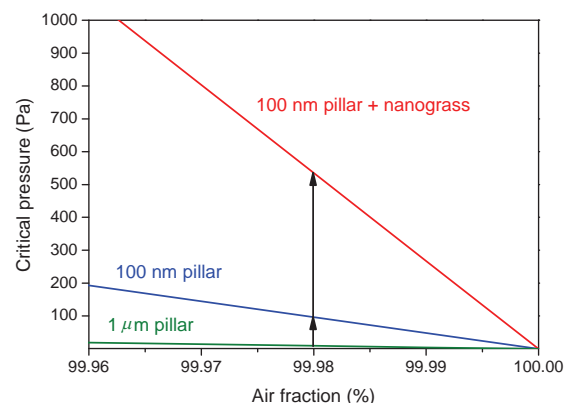


圖 13. 微米柱、奈米柱、奈米草–奈米柱三種結構之穩定性的比較。

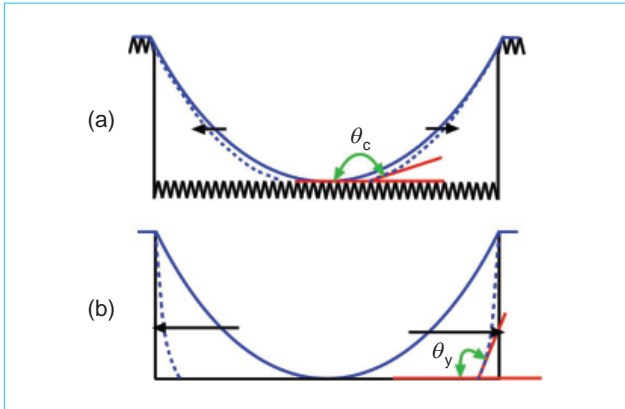


圖 14. 水滴面接觸到奈米柱底部後的兩種情況。

九、結論

我們在矽晶圓的奈米柱表面蝕刻出了奈米草，降低了水滴在奈米草上面的滾動角，提高了水滴在奈米柱上面的穩定性。即使空氣比例達到 99.98% 以上，也能有效地撐住水滴，也由於表面絕大部分都是空氣，這種類空氣晶圓提供了近乎完美的超疏水特性：趨近 0° 的滾動角與 180° 的接觸角。關於此表面上水滴的蒸發行為、流體的阻力等，將會是很有趣的研究課題。以上這些研究，讀者若有興趣，可進一步參考文獻 17，或是與作者聯繫。

誌謝

感謝國科會經費補助 (NSC 97-2221-E-492-002、NSC 97-2120-M-009-007 與 NSC 98-2221-E-492-005)，以及 NDL 的協助，特別是劉正財、薛富國、黃文賢與材料分析組同仁。

參考文獻

1. L. Zhai, M. C. Berg, F. C. Cebeci, Y. Kim, J. M. Milwid, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Nano Lett.*, **6**, 1213 (2006).
2. Y. Zheng, H. Bai, Z. Huang, X. Tian, F. Q. Nie, Y. Zhao, J. Zhai, and L. Jiang, *Nature*, **463**, 640 (2010).
3. C. Cottin-Bizonne, J. L. Barrat, L. Bocquet, and E. Charlaix, *Nat. Mater.*, **2**, 237 (2003).
4. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
5. A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Farad. Soc.*, **40**, 546 (1944).

6. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
7. M. C. Yang, J. Shieh, C. C. Hsu, and T. C. Cheng, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C131 (2005).
8. J. Shieh, C. H. Lin, and M. C. Yang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 2242 (2007).
9. D. Öner and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **16**, 7777 (2000).
10. M. Jin, X. Feng, L. Feng, T. Sun, J. Zhai, T. Li, and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **17**, 1977 (2005).
11. L. Gao and T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9052 (2006).
12. L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **23**, 9125 (2007).
13. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Langmuir*, **16**, 5754 (2000).
14. C. W. Extrand, *Langmuir*, **20**, 5013 (2004).
15. C. W. Extrand, *Langmuir*, **22**, 1711 (2006).
16. Q. S. Zheng, Y. Yu, and Z. H. Zhao, *Langmuir*, **21**, 12207 (2005).
17. J. Shieh, F. J. Hou, Y. C. Chen, H. M. Chen, S. P. Yang, C. C. Cheng, and H. L. Chen, *Adv. Mater.*, **22**, 597 (2010).



謝健先生為國立成功大學材料科學及工程博士，現任國家奈米元件實驗室副研究員。

Jiann Shieh received his Ph.D. in materials science and engineering from National Cheng Kung University. He is currently an Associate Researcher at National Nano Device Laboratory.



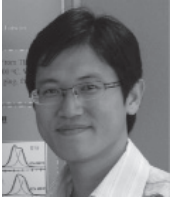
侯福居先生為國立交通大學電子與光電學程碩士，現任國家奈米元件實驗室副技術師。

Fu Ju Hou received his M.S. in electronics and electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently an Associate Technologist at National Nano Device Laboratory.



陳諺辰先生為中華大學電機工程系碩士，現正服兵役。

Yan Chen Chen received his M.S. in electrical engineering from Chung Hua University. He is currently serving his duty in the military.



陳紘珉先生為中華大學電機工程學系碩士，現任國家奈米元件實驗室助理研究員。

Hung Min Chen received his M.S. in electrical engineering from Chung Hua University. He is currently an Assistant Researcher at National Nano Device Laboratory.



楊舜博先生為中華大學電機工程學系碩士，現任鼎元光電科技股份有限公司研發部工程師。

Shun Po Yang received his M.S. in electrical engineering from Chung Hua University. He is currently an R&D Engineer at TYNTEK Corporation.



鄭劭家先生為中央大學物理系博士，現任中央大學物理系助理教授。

Chao Chia Cheng received his Ph.D. in physics from National Central University. He is currently an Assistant Professor in the Department of Physics at National Central University.



陳學禮先生為國立台灣大學光電工程博士，現任台灣大學材料科學及工程學系副教授。

Hsuen Li Chen received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Taiwan University. He is currently an Associate Professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Taiwan University.