

应用报告

应用报告编号： AR295
行业： General
作者： Patrick Swolana¹, Dr. Christoph Weigel²,
Thomas Geiling², Lars Dittrich²,
Dr. Daniel Frese¹

¹ KRÜSS GmbH, Borsteler Chaussee
85, 22453 Hamburg

² 5microns GmbH, Ehrenbergstraße 11,
98693 Ilmenau

日期： 9 / 2020

测量方法：



关键词： 表面粗糙度, 润湿性, 接触角, 共聚焦显微镜, Wenzel, 反应离子刻蚀, 微结构硅晶片



Drop Shape Analyzer - DSA100

润湿与粗糙度 – 如果 Wenzel 模型不适用，该怎么办？

如何通过接触角测量和共聚焦显微镜获得经验解决方案

Wenzel 在其理论中通过一个简单的方程式描述了表面粗糙度会影响其润湿行为的事实。但是，这一理论能在多大程度上应用于工业实践呢？我们做了测试，通过反应离子刻蚀非常精确地对硅片进行了微结构化处理，但不改变表面的化学结构和表面自由能。

通过共聚焦显微镜测量了表面的微观结构，以确定与 Wenzel 理论相关的参数。不同结构样品的接触角测量结果出乎意料地显示出与 Wenzel 的预测相反的相关性。此示例表明，不建议使用 Wenzel 的假设作为唯一依据来校正接触角数据。然而，通过测量粗糙度和接触角，通常可以在实践中获得经验解决方案，分别进行研究可以预测粗糙度和表面自由能对润湿行为的影响。



背景

结构化表面的润湿性– Cassie-Baxter 和 Wenzel 状态

除化学成分外，表面形貌也对表面的润湿行为有影响。我们对这两种情况进行了区分：如果液体填充到粗糙表面微结构中的凹槽里，并置换凹槽中的空气称为 Wenzel 状态（图 1，左）。如果微结构的凹槽中充满气体，则称为 Cassie-Baxter 状态（图 1，右）。[2]

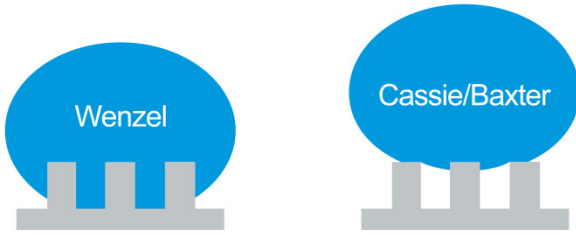


图 1：Wenzel 状态（左）和 Cassie-Baxter 状态（右）的示意图

出现哪种状态取决于结构的尺寸和形状、基材的表面自由能和液体的表面张力。

根据 Wenzel 理论，非结构化表面上的杨氏接触角 θ 和同一材料的结构化表面上的接触角 θ^* 之间适用以下方程：[1]

$$\cos \theta^* = r \cos \theta,$$

r 表示表面粗糙度，并对应于微结构的几何表面和投影表面之间的比率：

$$r = \frac{A_{\text{geometric}}}{A_{\text{projected}}}$$

由于投影表面不能大于几何表面，因此 r 始终 ≥ 1 。由此可以得出结论，根据 Wenzel 方程，由于结构原因，接触角在 90° 以下变小，在 90° 以上变大。 90° 是润湿性的极限角，因此亲水性材料变得更加亲水，而疏水性材料变得更加疏水。

在这些方程中，如果 θ 和 r 已知，显然很容易预测结构化表面的润湿行为。相反，可以通过理想光滑表面上的接触角 (θ) 确定喷砂或等离子体活化等技术工艺对表面粗糙度 (r) 和表面化学性质的比例影响。在此背景下，我们对 Wenzel 方程在实践中是否允许这种直接校正进行了研究。

实验部分

样品制备

固体样品来自 5microns GmbH 公司（德国 Ilmenau）从硅片上切下的不同结构的芯片。这些结构是通过活性离子蚀刻的方式实现各向异性的。结构化的硅芯片的示意图如图 2 所示，结构是开放的，与封闭结构相反。封闭结构中，沟槽被液体润湿时，空气可以逸出。沟槽宽度 A 在 5 至 $50\mu\text{m}$ 之间变化，结构尺寸 B 在 10 至 $50\mu\text{m}$ 之间变化。结构的目标深度均为 $5\mu\text{m}$ 。无论目标结构如何，所有样品的表面（二氧化硅）都具有相同，均匀的化学结构。

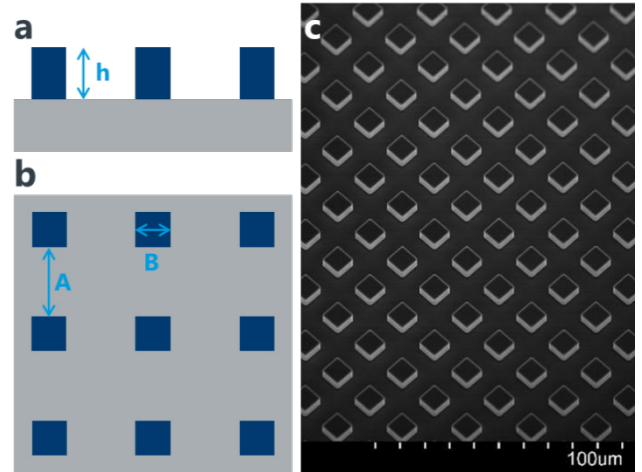


图 2：在侧视图 (a) 和顶视图 (b) 中的微结构样品的示意图。改变沟槽宽度 A 和结构尺寸 B 以获得介于 1-1.89 之间的 r 值。结构深度 h 均为 $5\mu\text{m}$ 。样品 $A=10\mu\text{m}$ ， $B=10\mu\text{m}$ 。

所用结构的粗糙度参数 r 根据以下公式计算：

$$r = 1 + \frac{4hB}{(A+B)^2}$$

表面结构分析

硅芯片的表面结构是通过 Twip Consigno 共聚焦显微镜进行测量的。使用微透镜技术可以获得较高的光通量，这意味着可以以较高的轴向分辨率测量非常暗甚至透明的样品。其他常用方法，例如三角测量/条纹光投射，在其应用中受到限制，例如在保持低分辨率的同时缩小高度测量范围、不同反射样品的问题以及“阴影”效应，这些效应会隐藏结构的特性，从而忽略结构。测量时采用放大 100 倍的物镜，扫描面积均为 $0.19 \times 0.15\text{mm}^2$ ，高度范围为 $15\mu\text{m}$ 。使用“itom”软件进行测量，为了测定 r 值，对获得的图像应用了 0.8 微米的粗糙度过滤器。

接触角测量

接触角的测量是通过 KRÜSS 液滴形状分析仪- DSA100 在 ADVANCE 软件上进行的。借助于软件控制的针头滴定系

统，将五滴水滴在每个芯片上，并测定它们的平衡接触角 (CA)，滴液体积为 2 μL ，所有测量均在 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下进行。测量结果是每个样品的平均值和标准偏差。

结果

计算并测量的粗糙度参数 r

图 3 显示了一个典型的微结构样品的表面形貌。结构尺寸与制造商 5microns GmbH 规定的尺寸完全一致。

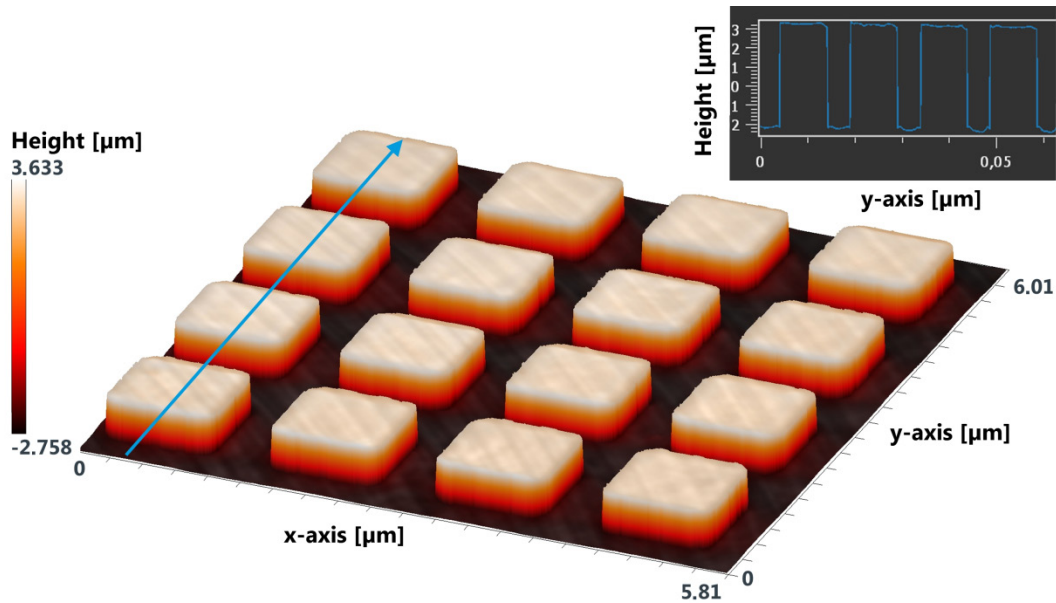


图 3：测定 $A = 5 \mu\text{m}$ ， $B = 10 \mu\text{m}$ 的样品表面形貌的 3D 图。右上角图像中的蓝色箭头显示了高度轮廓。

根据测量到的样品的表面形貌尺寸，软件会测定 Wenzel 方程中的参数 r 。图 4 显示了所有研究样品的实验测定的参数和根据结构的目标几何尺寸计算的值。测量值和理论值吻合度很好，最大偏差在 5% 以下（样品 5-10）。

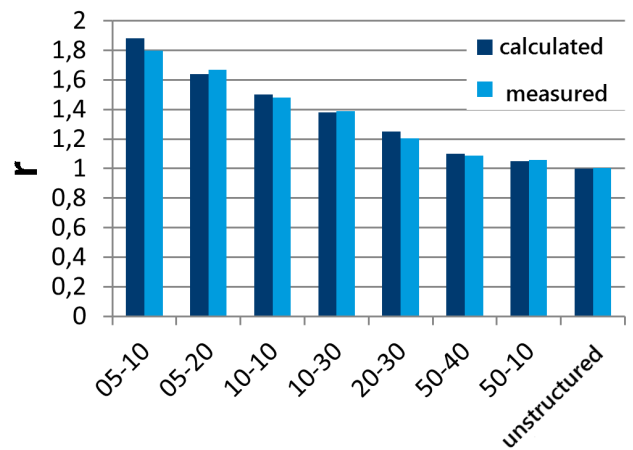


图 4：微结构样品理论计算的 r 值（深蓝色）和测量的 r 值（浅蓝色）。X 轴上的样品代号指的是结构的尺寸 (A-B)。

接触角

为了研究结构化样品的润湿行为是否符合 Wenzel 的预测，我们用水作为测试液体进行了接触角测量（图 5），对于 r 值较低的结构，微结构在滴落图像中部分可见（见图 5，底部）。

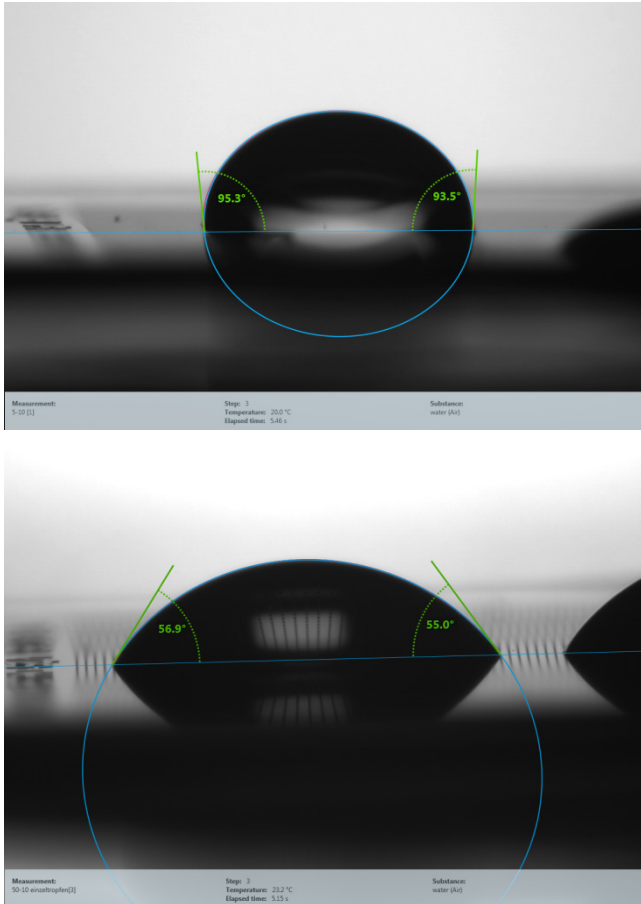


图 5: 两个结构样品上的示例性滴落图像，其 r 值最高 ($A = 5 \mu\text{m}$, $B = 10 \mu\text{m}$, $r = 1.889$, 顶部) 和最低 ($A = 50 \mu\text{m}$, $B = 10 \mu\text{m}$, $r = 1.059$, 底部)。

根据 Wenzel 的推测，偏离的情况

通过接触角测量的结果与图 6 中样品的相应 r 值进行比较。此外，此处显示了基于 Wenzel 方程的预期过程，使用在非结构硅芯片上测量的 $\theta = 35.18^\circ$ 的接触角。可以清楚地看到，与基于 Wenzel 理论预测的趋势相比，观察所得到的接触角随 r 的变化呈相反趋势。亲水表面通过表面结构化会变得更加疏水，而不是更加亲水。

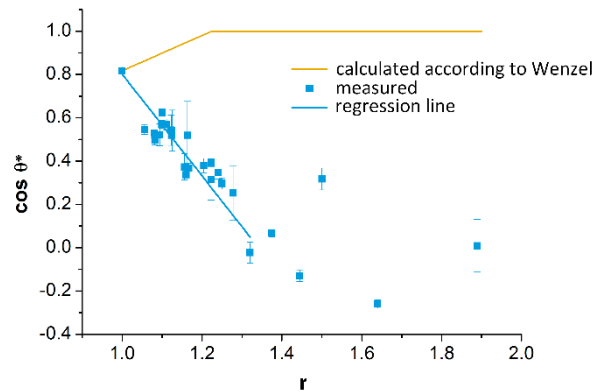


图 6：测得的接触角值与结构化基材的 r 值之间的关系图（蓝色符号）。该曲线在 $1 \leq r \leq 1.32$ 的值之间进行线性调整，确定系数为 0.908（蓝色线）。根据 Wenzel 方程计算出的接触角值用黄线表示。

造成预测值和测量值之间的这种差异可能有很多原因，如果详细讨论，则将超出本报告的范围。在科学文献中，有大量出版物全面论述了 Wenzel 和 Cassie-Baxter 的情况以及它们之间的过渡。如果您有兴趣，请参阅 work of Park et al. [3]。我们研究的明确结果是，即使是非常明确的表面结构和水作为最常见的测试液体，使用 Wenzel 方程简单预测润湿行为也不容易。确实有一些例子表明，可以通过 Wenzel 进行预测。然而，在实践中，如果需要可靠的结果，则无法使用合适的方法（如共焦显微镜）进行接触角测量和表面结构测量。

开发经验模型作为可行的替代方案

然而，实际可行的是，可以根据此处显示的测量结果确定 r 参数与接触角之间的经验关系。在我们的示例中，这可用于预测不同表面结构对润湿行为的影响，或推断完全非结构化表面上的接触角 ($r = 1$) (见图 6, 浅蓝色线性拟合)。这反过来表明，预处理仅对表面化学性质产生影响，与粗糙度影响无关。

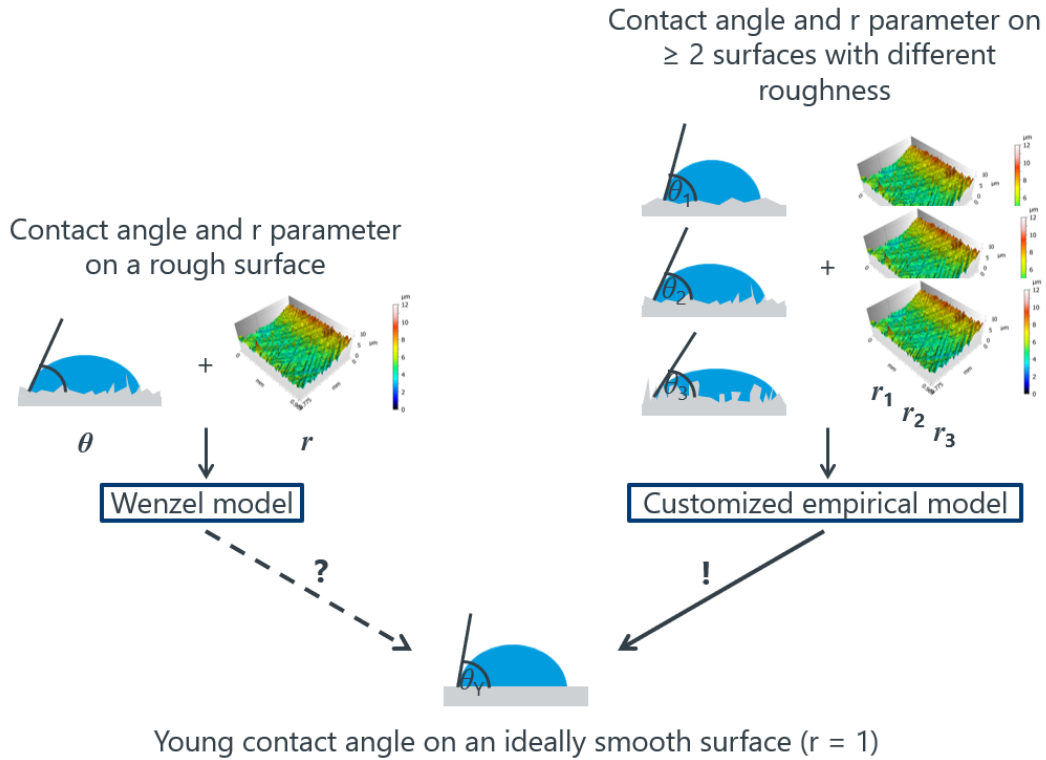


图 7：用于计算理想光滑表面 ($r = 1$) 上的杨氏接触角的流程图。如果可以使用 Wenzel 模型，则足以测量样品的接触角和 r 参数 (左侧)。对于无法应用 Wenzel 的情况，可使用单独的经验模型，通过测量具有不同粗糙度的多个表面 (右侧) 来计算杨氏接触角。

总结

Wenzel 在一个简单的方程中描述了表面粗糙度 r 如何在接触角方面影响表面的润湿。在此，通过测量在化学成分相同但表面粗糙度在 $r = 1$ 和 $r = 1.89$ 之间的明确定义的表面上的水接触角，对方程进行了实际测量。结果表明，使用共聚焦显微镜可以非常精确地确定微结构样品的表面形貌。与 Wenzel 方程的预测相反，实验观察到接触角随粗糙度增加而呈逆趋势。润湿由表面的材料及其形貌决定。如果已知结构化表面上的接触角，则不应盲目地依靠能够使用 Wenzel 方程预测相同材料在光滑表面上的杨氏接触角。在所述测量的基础上，可以在实践中检查 Wenzel 方程的有效性，并在必要时替换为简单的经验关系 (图 7)。进而推断非结构化表面的润湿行为，并评估表面化学性质和表面粗糙度对润湿行为的影响程度。

参考文献

- [1] R. N. Wenzel, "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Ind. Eng. Chem.* 28, Nr. 8, S. 988–994, (1936).
- [2] A. B. D. Cassie, S. Baxter, "Wettability of Porous Surfaces", *Trans. Faraday Soc.* 40, S. 546–551, (1944).
- [3] C. I. Park, H. E. Jeong, S. H. Lee, H. S. Cho, K. Y. Suh, "Wetting transition and optimal design for microstructured surfaces with hydrophobic and hydrophilic materials", *J Colloid Interf Sc* 336, S. 298–303, (2009).

您可以在我们的网站上找到更多有趣的应用程序报告

<https://www.kruss-scientific.com/zh-CN/know-how/application-reports>