



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ &  
ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Π. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

**ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ  
ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΠΕΔΙΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΣΕ ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΕΣ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

Συμβουλευτική Επιτροπή

**Α.Γ. Μπουντουβής**, Καθηγητής ΕΜΠ

**Α. Τσερέπη**, Ερευνήτρια Α΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Α.Θ. Παπαϊωάννου**, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

Εξεταστική Επιτροπή

**Α.Γ. Μπουντουβής**, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (Επιβλέπων)

**Α. Τσερέπη**, Ερευνήτρια Α΄ ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος" (μέλος 3-μελούς)

**Α. Παπαϊωάννου**, Ομότιμος Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ (μέλος 3-μελούς)

**Κ. Χαριτίδης**, Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

**Ι. Ζεργιώτη**, Αν. Καθηγήτρια, Σχ. Εφαρμ. Μαθηματ. & Φυσ. Επιστ. ΕΜΠ

**Γ. Αλεξιάκης**, Επ. Καθηγητής, Τμ. Φυσικής Ε.Κ.Π.Α.

**Ι. Ράπτης**, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Η έγκριση της διατριβής από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

# ΠΕΡΙΛΗΨΗ

---

Στην παρούσα διατριβή έγινε ανάπτυξη και μελέτη *υδρόφοβων* και *υπερ-υδρό/υγρόφοβων* επιστρώσεων με σκοπό τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών διατάξεων του τύπου lab-on-a-chip, που αφορούν εν γένει στην αλληλεπίδραση μικροσταγόνων και τροποποιημένων επιφανειών (μεταβολή στην τραχύτητα και στη χημεία της επιφάνειας). Ειδικότερα μελετήθηκε η μετακίνηση μικροσταγόνων με την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Η διατριβή περιέχει τρία μέρη σχετικά με τη τραχύτητα των επιστρώσεων που κατασκευάζονται και μελετώνται. Στο πρώτο μέρος γίνεται ανάπτυξη και μελέτη πρότυπης λείας επίστρωσης (*σύνθετο υμένιο*), στο δεύτερο, μελετώνται τραχείες *υπερ-υδρό/υγρόφοβες* επιστρώσεις, ενώ στο τρίτο μελετώνται περιπτώσεις συνδυασμού των δύο παραπάνω, όπου αναπτύσσεται το *σύνθετο υμένιο* ώστε να ακολουθεί την τραχεία τοπογραφία της επιφάνειας.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο μέρος μελετάται η αξιοπιστία λεπτών διηλεκτρικών με λεία υδρόφοβη επίστρωση που χρησιμοποιούνται σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής. Στην πλειονότητα των συστημάτων αυτών η δομή αποτελείται από ένα λεπτό κυρίως διηλεκτρικό στρώμα και μια υδρόφοβη επίστρωση, συνήθως Teflon<sup>®</sup>, μέσω επίστρωσης με περιστροφή. Για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών τέτοιων υδρόφοβων διηλεκτρικών, πραγματοποιείται, με χημική απόθεση από ατμό, επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου η οποία προηγείται της τελικής επίστρωσης με Teflon<sup>®</sup>. Η προκύπτουσα πολυστρωματική δομή παρουσιάζει αντοχή στην ηλεκτρόλυση σε υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις με συνακόλουθη διατήρηση των αρχικών διηλεκτρικών ιδιοτήτων, όπως αποδείχθηκε πειραματικά από μετρήσεις ρευμάτων διαρροής από το διηλεκτρικό, βελτιώνοντας συνολικά την αξιοπιστία των υδρόφοβων διηλεκτρικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής.

Στο δεύτερο μέρος, αναπτύσσεται και μελετάται *υπερυγρόφοβη επίστρωση περιοδικής τραχύτητας*. Οι υπερυγρόφοβες επιφάνειες, χαρακτηρίζονται από μεγάλη (>150°) γωνία επαφής και χαμηλή υστέρηση γωνίας επαφής, το οποίο σχετίζεται άμεσα με μειωμένη προσρόφηση στην επιφάνεια, ενζύμων και λοιπών μακρομορίων. Με τις υπερυγρόφοβες επιστρώσεις που κατασκευάστηκαν ικανοποιείται η απαίτηση περιορισμού της φυσικής προσρόφησης βιολογικού υλικού της σταγόνας στην επιφάνεια διατάξεων του τύπου surface microfluidics (μικρορευστονικές

διατάξεις επιφανείας) και γίνεται επιτυχής διανομή μικροσταγόνων που περιείχαν TAQ-DNA πολυμεράση. Οι τραχείες υπερυγρόφοβες επιστρώσεις που κατασκευάστηκαν ευνοούν τη διαχείριση μικροσταγόνων (διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, θερμικοί κύκλοι) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοαναλύσεων, όπως η PCR, σε διατάξεις τέτοιου τύπου.

Τέλος, στο τρίτο μέρος, μελετάται *υπερυγρόφοβη επίστρωση τυχαίας τραχύτητας με νανοϋφανση με πλάσμα*. Οι επιφάνειες αυτές έχουν εξαιρετικό ερευνητικό ενδιαφέρον γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές καινοτόμες τεχνολογικές εφαρμογές. Για το λόγο αυτό εξετάζεται η υδρο-/υγροφοβικότητα επιφανειών από PMMA που φέρουν ιεραρχικού τύπου τυχαία τραχύτητα έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου (νανοϋφανση) και απόθεση λεπτού στρώματος πλάσματος φθοράνθρακα. Προς επίτευξη ανθεκτικών επιφανειών, μελετώνται τόσο η δομική ευστάθεια της τραχύτητας (μεταβολή στην επιφανειακή μορφολογία υπό την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων κατά τη διάρκεια διαδικασίας εμβάπτισης-στεγνώματος σε νερό) όσο και η επίδραση της πίεσης, του είδους του υγρού και του ηλεκτρικού πεδίου στις μεταβολές των καταστάσεων διαβροχής πάνω σε δομικά ευσταθείς επιφάνειες.

Σε όλη την έκταση της διατριβής γίνεται συγκριτική μελέτη των παραπάνω υδρο-/υγρόφοβων επιστρώσεων με διαφορετικές πειραματικές μεθόδους μερικές από τις οποίες είναι χαρακτηριστικές καμπύλες γωνίας επαφής-επιβαλλόμενης τάσης, διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής, δοκιμασίες ηλεκτρικής αντοχής, παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο, δοκιμασίες Νανο-χαραγής, μετρήσεις AFM και παρατήρηση με SEM, μετρήσεις γωνιών επαφής, μετρήσεις υστέρησης γωνίας επαφής, οπτική παρατήρηση της επιφάνειας με συμβατική CCD κάμερα, μετρήσεις γωνιών επαφής ύστερα από ηλεκτρική κόπωση κ.α. Στόχος είναι να αναδειχθεί η πλέον κατάλληλη επίστρωση που ευνοεί τόσο την αποτελεσματική διαχείριση μικροσταγόνων πάνω σε αυτές όσο και τον έλεγχο των καταστάσεων διαβροχής τους με απώτερο στόχο τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών διατάξεων του τύπου lab-on-a-chip.

Προς αυτή την κατεύθυνση, μετά την κατασκευή και μελέτη των κατάλληλων επιστρώσεων που αποδείχθη ότι ευνοούν τη διαχείριση μικροσταγόνων χωρίς αλλά κυρίως με ηλεκτρικό πεδίο, μελετήθηκε ένας εναλλακτικός τρόπος με τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί αποδοτική ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής τραχειών επιφανειών. Αποδείχθηκε ότι η τεχνική *Laser Induced Forward Transfer* μπορεί να αποτελέσει πολύτιμο εργαλείο για την κατανόηση της δυναμικής της πρόσκρουσης σταγόνων σε στερεές επιφάνειες, γεγονός με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές.



# ABSTRACT

---

In this thesis, we studied droplet mobility on smooth and roughened hydrophobic surfaces under the presence of gravitational and electric fields. In particular, we fabricated hydrophobic coatings and super-hydrophobic surfaces for the improvement of the operational performance of lab-on-a-chip devices, which is strongly dependent on microdroplet – solid surface interaction.

This thesis is divided into three main parts each corresponding to the surface roughness studied: In the first part an innovative smooth hydrophobic coating is proposed, namely composite coating; in the second part periodic rough super-hydro/hydrophobic surfaces are studied and in the third part we study the combination of randomly rough surfaces incorporating the composite coating that follows the rough surface topography.

In the first part, we study the reliability of thin dielectrics with a *proposed smooth hydrophobic coating* which may be used in electrowetting-on-dielectric devices. The majority of such devices comprise a thin dielectric film and a Teflon-like hydrophobic coating which is commonly deposited using spin-coating. In this study, plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is used to deposit thin fluorocarbon films prior to the spin-coating of Teflon amorphous fluoropolymer. The resulting multilayered hydrophobic top coating improves the electrowetting performance of the stack, by showing high resistance to dielectric breakdown at high applied voltages and for continuous long term application of DC and AC voltage. Since the proposed composite coating demonstrates increased resistance to material failure and to dielectric breakdown even at thin dielectric configurations, its integration in electrowetting devices may impact their reliability, robustness and lifetime.

In the second part, a *super-hydrophobic surface with periodic roughness features* is developed and studied. Superhydrophobic surfaces exhibit very high droplet contact angles (typically  $>150^\circ$ ) and low contact angle hysteresis and are further associated with reduced physical adsorption of proteins, enzymes and other macro-molecules. The superhydrophobic surfaces that were developed met the demand of the limitation of the physical adsorption of surface (bio)microfluidics devices. The experimental observations reported, confirm that the developed surfaces are highly suitable for actuation of TAQ-DNA polymerase. The resulting high contact angle

and low physical adsorption of TAQ droplets on these surfaces is favorable for subsequent droplet manipulations (transport, mixing, thermal cycling), required in order to conduct on-chip PCR based bio-assays.

In the final part, we studied *superhydrophobic coating with random roughness features created using plasma nanotexturing*. These surfaces are of great research interest because they can be used in a plenty of innovative technological applications. For this reason, we fabricated randomly rough superhydrophobic polymeric microfluidics with controlled hierarchical, random roughness using plasma etching and simultaneous nanotexturing (followed by fluorocarbon plasma deposition). In order to develop robust surfaces, we explored two major stability issues of such surfaces: (i) the structural stability of the nanotexture against capillary and adhesion forces during successive wetting–drying cycles, and (ii) the thermodynamic stability (robustness) of these surfaces related to the maximum sustainable pressure of the Cassie–Baxter inhomogeneous wetting state. The effect of pressure, liquid type and applied electrical field on the wetting states of randomly rough and structurally stable surfaces, was also studied.

In the main body of this study we compared the aforementioned hydrophobic coatings and superhydrophobic surfaces with various experimental methods such as contact angle – applied voltage characteristics, successive electrowetting cycles, electrical fatigue tests, optical microscopy observation, nano-scratching tests, AFM measurements, SEM, static contact angle and contact angle hysteresis measurements, optical observation of the surface with conventional CCD camera, static contact angle measurements before and after application of electric field etc. Also, it was shown that Laser Induced Forward Transfer may be a valuable tool for the exploration of liquid jet impact dynamics on solid surfaces. Our goal is to demonstrate the effectiveness of the appropriate coatings in micro-droplet manipulation and in drop wetting states control in order to improve the performance of lab-on-a-chip devices.

Furthermore, the appropriate coatings that favor the manipulation of microdroplets with and without the presence of an electric field were implemented in the study of electrowetting as an alternative methodology with which we can achieve an effective control of wetting states on rough surfaces.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

---

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. και στο Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, στο διάστημα 2010 – 2014, υπό την καθοδήγηση του καθηγητή Ανδρέα Γ. Μπουντουβή.

Εκφράζω τις ευχαριστίες σε όσους και όσες συνετέλεσαν με οποιονδήποτε τρόπο στην υλοποίησή αυτής της διατριβής, και συγκεκριμένα:

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ανδρέα Γ. Μπουντουβή, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, ο οποίος μου ανέθεσε την παρούσα Δ.Δ. και άνοιξε το δρόμο για νέες αναζητήσεις. Η συμβολή του στην ολοκλήρωση της διατριβής μου και, κυρίως, η εμπιστοσύνη του στις ικανότητές μου, ήταν καθοριστική. Η ενθάρρυνση και η καθοδήγηση του συνέβαλαν καταλυτικά στην επιλογή να συνεχίσω την ερευνητική μου δραστηριότητα και μετά την εκπόνηση της Δ.Δ.

Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Αγγελική Τσερέπη, ερευνήτρια Α' του Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για το συνεχές ενδιαφέρον της για την πρόοδο μου και την αδιάλειπτη ενθάρρυνσή της. Της οφείλω αμέριστη ευγνωμοσύνη για τη στήριξη που μου προσέφερε σε όλη την πορεία της δουλειάς μου και ειδικότερα στο τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση της παρούσας Δ.Δ.

Τον Δρ. Αθανάσιο Γ. Παπαθανασίου, επικ. καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για τη συνεχή βοήθεια και καθοδήγησή του, τις παρατηρήσεις και τις υποδείξεις του, και ειδικότερα για την καταλυτική συμβολή του στην εκμάθηση συγγραφής τεχνικών κειμένων.

Τον Δρ. Ευάγγελο Γογγολίδη, ερευνητή Α' του Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για τις εύστοχες παρατηρήσεις του και τις επιστημονικές συμβουλές στις κοινές μας δημοσιεύσεις καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη, που μου δείχνει από το 2008 έως σήμερα σε τεχνικά θέματα διεργασιών στα εργαστήρια πλάσματος και μικρορευστονικής.

Τους Dr. Karan V.I.S. Kaler και Dr. Ravi Prakash, Electrical and Computer Engineering, Biosystems Research and Applications Group, της ομάδας βιολογικών συστημάτων στον Καναδά, για τις επικοινωνητικές επιστημονικές συζητήσεις και συμβουλές τους στο θέμα της διηλεκτροφόρησης και για την άποψη συνεργασία μας.

Ιδιαίτερώς ευχαριστώ τον Δρ. Γ. Κόκκορη, για τις πολύτιμες παρατηρήσεις του στην ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων και την πολυεπίπεδη εμπύχωση και ενθάρρυνσή του σε όλες τις φάσεις της Δ.Δ.

Τους Δρ. Κ. Χαριτίδη, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π και Η. Κούμouλο, υπ. διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες υποδείξεις τους σε θέματα τροβολογίας επιφανειών και νανομηχανικών ιδιοτήτων των διηλεκτρικών που χρησιμοποιήθηκαν στις εφαρμογές ηλεκτροδιαβροχής.

Τη Βίλλυ Τσάκωνα, Επίκ. καθηγήτρια Κοινωνιογλωσσολογίας και Ανάλυσης Λόγου στο Τμ. Επιστημών της Εκπαίδευσης του Δημοκρίτειου Παν. Θράκης, για την πολύτιμη βοήθεια της στη γλωσσολογική ανάλυση εννοιών και όρων που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ.

Τους Δρ. Ι. Ζεργιώτη, αν. καθηγήτρια της Σχολής Ε.Μ.Φ.Ε του Ε.Μ.Π και Δρ. Χ. Μπουτόπουλο για την εξαιρετική συνεργασία μας στα πειράματα με LIFT.

Τον Δρ. Άγγελο Παπαιωάννου, ομότιμο καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, για τις πολύτιμες υποδείξεις του στα θέματα ορολογίας.

Ιδιαίτερώς ευχαριστώ την υποψ. διδάκτορα Αικατ. Βαλαλάκη για τις πολύωρες συζητήσεις μας σε τεχνικά θέματα και την πολύπλευρη συμπαράσταση της στην τελευταία φάση της Δ.Δ..

Τον Δρ. Γ. Πάσχο για τις συζητήσεις μας περί διεπιφανειών καθώς και για την πολύτιμη ενθάρρυνσή του στη διάρκεια της Δ.Δ.

Τους ερευνητές του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»: Τον Δρ. Σ. Κακαμπάκο και την Δρ. Π. Πέτρου (Ι.Ρ.Ρ.Π.) για την πρόσβαση στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς και για τις πολύτιμες συζητήσεις μας περί βιολογικών διεργασιών. Τον Δρ. Π. Δημητράκη για τη βοήθεια του και τη συνεργασία μας στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων ηλεκτροδιαβροχής.

Τους Γιώργο, Σπύρο και Μάκη, ανθρώπους που εργάζονται στο μηχανουργείο του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την εξαιρετική προθυμία τους και την άριστη συνεργασία μας στην κατασκευή ποικίλων εργαστηριακών διατάξεων.

Όλους τους ανθρώπους των ευρύτερων ερευνητικών ομάδων Ε.Μ.Π. και «Δημοκρίτου», στις οποίες μετείχα και με βοήθησαν στην υλοποίηση της εργασίας.

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτήθηκε από:

Ιαν. 2010- Σεπτ. 2012, εξ' ολοκλήρου από το ερευνητικό πρόγραμμα «Hydrofakir» με κύριο ερευνητή τον επίκ. καθηγητή Α. Γ. Παπαθανασίου.

Ιαν. 2013 - Σεπτ. 2014, από το ερευνητικό πρόγραμμα «Love-Food» με επιστημονική υπεύθυνη την Δρ. Α. Τσερέπη, ερευνήτρια Α' του Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», όσον αφορά στα αναλώσιμα και στην κατασκευή της διάταξης μετρήσεων γωνιών επαφής-ηλεκτροδιαβροχής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου, που με στηρίζει με κάθε τρόπο, ώστε να μπορώ να αφιερώνω χρόνο και ενέργεια στην ερευνητική μου δραστηριότητα.

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

*Δημήτριος Προκ. Παπαγεωργίου*  
*Φυσικός Ε.Κ.Π.Α.*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....</b>   | <b>1</b>  |
|            | Εισαγωγή.....  | 2         |
| <b>1.1</b> | <b>Διεπιφανειακή τάση .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>1.2</b> | <b>Η διαχωριστική επιφάνεια υγρού-στερεού.....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1.3</b> | <b>Υπερυδρόφοβες επιφάνειες .....</b>  | <b>12</b> |
| 1.3.1      | Κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter .....  | 15        |
| 1.3.2      | Κατάσταση διαβροχής Wenzel.....  | 16        |
| 1.3.3      | Μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων Cassie-Baxter και Wenzel.....  | 17        |
| <b>1.4</b> | <b>Ηλεκτροδιαβροχή – Κορεσμός Γωνίας Επαφής– Τάση κατάρρευσης.....</b>   | <b>18</b> |
| <b>1.5</b> | <b>Δομή της διατριβής .....</b>  | <b>21</b> |
| <b>2</b>   | <b>ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ .....</b>                                    | <b>26</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Εισαγωγή.....</b>   | <b>27</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Πειραματικό Μέρος.....</b>  | <b>28</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Παρεμπόδιση της εμφάνισης ηλεκτρόλυσης σε υδρόφοβο διηλεκτρικό με σύνθετη επίστρωση σε σχέση με την επίστρωση Teflon® .....</b>       | <b>31</b> |
| <b>2.4</b> | <b>Υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή.....</b>  | <b>34</b> |
| <b>2.5</b> | <b>Μέτρηση ρευμάτων διαρροής από το διηλεκτρικό για επίστρωση Teflon®, σύνθετη επίστρωση και επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο. ....</b> | <b>35</b> |
| <b>2.6</b> | <b>«Δοκιμασίες αντοχής» στην ηλεκτροδιαβροχή .....</b>   | <b>40</b> |
| <b>2.7</b> | <b>Οπτικός χαρακτηρισμός των υδρόφοβων επιστρώσεων ύστερα από πειράματα ηλεκτροδιαβροχής .....</b>                                       | <b>44</b> |
| <b>2.8</b> | <b>Νανομηχανικές δοκιμές στις υδρόφοβες διηλεκτρικές δομές .....</b>   | <b>47</b> |
| 2.8.1      | Δοκιμασίες Χαραγής (Nanoscratch tests) στις υδρόφοβες διηλεκτρικές δομές .....   | 48        |
| <b>2.9</b> | <b>Συμπεράσματα .....</b>  | <b>55</b> |
| <b>3</b>   | <b>ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΓΡΟΦΟΒΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΣΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗΣ .....</b>                                | <b>57</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Διατάξεις του τύπου SMF με λεία υδρόφοβη επιφανειακή επίστρωση .....</b>  | <b>58</b> |
| 3.1.1      | Εισαγωγή.....  | 58        |
| 3.1.2      | Υλικά κατασκευής και πειραματικές μέθοδοι .....  | 61        |
| 3.1.2.1    | Κατασκευή των διατάξεων SMF.....   | 61        |
| 3.1.2.2    | Χαρακτηρισμός των επιφανειακών επιστρώσεων.....  | 63        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 3.1.3      | Αποτελέσματα .....  | 66         |
| 3.1.3.1    | Κύκλοι ενεργοποίησης σε διατάξεις SMF LDEP του τύπου (I) και (II) .....   | 66         |
| 3.1.3.2    | Διάσπαση του jet υγρού (jet break-up) και ελεγχόμενη διανομή σταγόνων .....   | 68         |
| <b>3.2</b> | <b>Διατάξεις SMF με τραχεία υδρόφοβη επιφανειακή επίστρωση .....</b>  | <b>70</b>  |
| 3.2.1      | Εισαγωγή.....   | 70         |
| 3.2.2      | Πειραματικό μέρος.....  | 73         |
| 3.2.3      | Διάσπαση του jet υγρού και διανομή σταγόνων.....  | 77         |
| <b>3.3</b> | <b>Συμπεράσματα .....</b>   | <b>80</b>  |
| <b>4</b>   | <b>ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΥΦΑΝΣΗ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ .....</b>                            | <b>82</b>  |
| <b>4.1</b> | <b>Εισαγωγή.....</b>  | <b>83</b>  |
| 4.1.1      | Σχεδίαση και κατασκευή υπερυδρόφοβων/υπερυγρόφοβων επιφανειών .....   | 83         |
| 4.1.2      | Δομική σταθερότητα/αντοχή πολυμερικών νανοδομημένων επιφανειών .....  | 85         |
| 4.1.3      | Ανθεκτικότητα της σύνθετης διεπιφάνειας υγρού-αέρα-στερεού .....  | 85         |
| <b>4.2</b> | <b>Πειραματικό Μέρος.....</b>   | <b>87</b>  |
| <b>4.3</b> | <b>Μελέτη της δομικής σταθερότητας της τραχύτητας έναντι τριχοειδών δυνάμεων .....</b>                                      | <b>90</b>  |
| <b>4.4</b> | <b>Υπερυγροφοβικότητα επιφανειών τροποποιημένων με πλάσμα.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>4.5</b> | <b>Ανθεκτικότητα υπερυδρόφοβης κατάστασης (πίεσεις διαμέσου σταγόνων νερού) .....</b>                                       | <b>97</b>  |
| <b>4.6</b> | <b>Ανθεκτικότητα υπερυγρόφοβων επιφανειών .....</b>   | <b>101</b> |
| <b>4.7</b> | <b>Πειραματική σύγκριση των δοκιμασιών πίεσης-ανακούφισης με την χρήση όμοιων και ανόμοιων άνω και κάτω επιφανειών.....</b> | <b>105</b> |
| <b>4.8</b> | <b>Συμπεράσματα .....</b>   | <b>108</b> |
| <b>5</b>   | <b>ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΥΠΕΡΥΓΡΟΦΟΒΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ LIFTΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ.....</b>                               | <b>110</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Εισαγωγή.....</b>  | <b>111</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Πειραματικό Μέρος.....</b>   | <b>114</b> |
| 5.2.1      | Μέθοδοι κατασκευής των επιφανειών – μέθοδοι χαρακτηρισμού .....   | 114        |
| 5.2.2      | Διαδικασία LIFT και απεικόνιση στιγμιότυπων του jet υγρής φάσης.....  | 115        |
| <b>5.3</b> | <b>Αποτελέσματα .....</b>   | <b>118</b> |
| 5.3.1      | Έλεγχος της διαβροχής σταγόνων σε τροποποιημένες επιφάνειες με LIFT .....   | 118        |
| 5.3.2      | Στιγμιότυπα της εξέλιξης του jet υγρού κατά την πρόσκρουση σε τροποποιημένες επιφάνειες .....                               | 123        |
| <b>5.4</b> | <b>Συμπεράσματα .....</b>   | <b>127</b> |
| <b>6</b>   | <b>ΡΥΘΜΙΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΙΚΡΟΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ ΝΑΝΟΥΦΑΝΣΗ ΣΕ ΠΛΑΣΜΑ.....</b>                                       | <b>128</b> |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>6.1</b> | <b>Εισαγωγή.....</b>  | <b>129</b> |
| <b>6.2</b> | <b>Πειραματικές μέθοδοι .....</b>   | <b>132</b> |
| 6.2.1      | Προετοιμασία επιφανειών και υγρών .....   | 132        |
| 6.2.2      | Πειραματική διάταξη.....  | 134        |
| 6.2.2.1    | Λειτουργικά χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής.....  | 137        |
| <b>6.3</b> | <b>Αποτελέσματα .....</b>   | <b>138</b> |
| 6.3.1      | Μελέτη καταστάσεων διαβροχής μέσω χαρακτηριστικών C-V, I-V και CA-V, σε επιφάνειες με<br>περιοδική και τυχαία τραχύτητα με εγχάραξη με πλάσμα ..... | 138        |
| 6.3.2      | Ταυτοποίηση του σημείου εμφάνισης φυσαλίδων (ηλεκτρόλυση) με το σημείο τοπικής ακινητοποίησης<br>της σταγόνας . .....                               | 144        |
| 6.3.3      | Μετρήσεις ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής. ....  | 146        |
| <b>6.4</b> | <b>Συμπεράσματα .....</b>   | <b>149</b> |
| <b>7</b>   | <b>ΕΠΙΛΟΓΟΣ -ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>   | <b>150</b> |
| <b>8</b>   | <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>  | <b>157</b> |

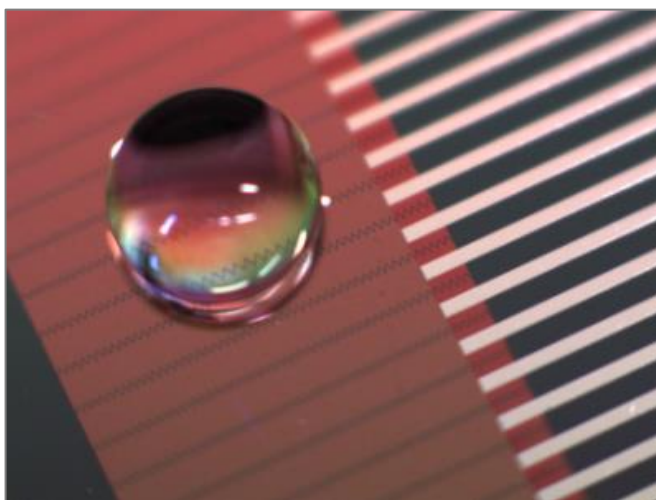


# 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

---

Η δυνατότητα διαχείρισης υγρών σε κανάλια διαστάσεων της τάξης των μικρο και νάνομέτρων – *μίκρο & νανορευστονική*- μπορεί να αυτοματοποιήσει διαδικασίες χημικής σύνθεσης και βιολογικής ανάλυσης με στόχος την *ταχεία, αξιόπιστη και ταυτόχρονη* διενέργεια πληθώρας διαφορετικών αναλύσεων με την κατανάλωση πολύ *μικρής ποσότητας βιολογικού υλικού* ή άλλου αντιδραστηρίου με αντίστοιχα *χαμηλή κατανάλωση ενέργειας*. *Αντικείμενο της διατριβής* είναι η ανάπτυξη και μελέτη *υδρόφοβων επιστρώσεων και υπερυγρόφοβων επιφανειών* για την βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών ρευστονικών μικροκαναλιών που ολοκληρώνονται κυρίως σε πολύπλοκες μικρο-διατάξεις όπου διεξάγονται αναλύσεις (βιο)χημικών υγρών δειγμάτων (*micro Total chemical Analysis Systems, μTAS* -μικρο-συστήματα ολικής χημικής ανάλυσης ή «*lab-on-a-chip*»)



## Εισαγωγή

Η ραγδαία εξέλιξη στην τεχνολογία των ολοκληρωμένων κυκλώματων, με τη σύγκριση των διαστάσεων τους σε μεγέθη μικρο και νάνο κλίμακας, έχει φέρει επανάσταση στα υπολογιστικά συστήματα με τη δραστική μείωση του όγκου, της εργασίας και του χρόνου που απαιτείται για την πραγματοποίηση πολύπλοκων υπολογισμών.

Κατά αντιστοιχία, η δυνατότητα διαχείρισης υγρών σε κανάλια διαστάσεων της τάξης των μικρο και νανομέτρων – *μικρο & νανορευστονική*- μπορεί να αυτοματοποιήσει διαδικασίες χημικής σύνθεσης και βιολογικής ανάλυσης. Στόχος είναι η *ταχεία, αξιόπιστη και ταυτόχρονη* διενέργεια πληθώρας διαφορετικών πειραμάτων με την κατανάλωση πολύ *μικρής ποσότητας βιολογικού υλικού* ή άλλου αντιδραστηρίου με αντίστοιχα *χαμηλή κατανάλωση ενέργειας*. Η μικρορευστονική βρίσκει επίσης εφαρμογές στους τομείς των οπτικών και της πληροφορικής αν και οι πρώτες ιστορικά εφαρμογές της αφορούσαν την ανάλυση. Υψηλής ευαισθησίας και ανάλυσης ανίχνευση, με παράλληλη μείωση του κόστους, του χρόνου και της ποσότητας του βιολογικού υλικού, είναι μερικά από τα πλεονεκτήματά της σε τέτοιες εφαρμογές.

Η μικρορευστονική είναι κυρίως αποτέλεσμα σύνθεσης τεσσάρων ευρύτερων επιστημονικών τομέων: της μικροηλεκτρονικής, της μοριακής ανάλυσης και της μοριακής βιολογίας και της βιοιατρικής. Οι απαρχές της μικρορευστονικής βρίσκονται στις μικροαναλυτικές μεθόδους – χρωματογραφία αέριας φάσης (**gas phase chromatography, GPC**) , υψηλής πίεσης υγρή χρωματογραφία (**high-pressure liquid chromatography, HPLC**) και τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (**capillary electrophoresis, CE**) – οι οποίες έδωσαν ραγδαία ώθηση στη χημική ανάλυση. Η μεγάλη επιτυχία αυτών των μικροαναλυτικών μεθόδων δημιούργησε το κίνητρο για την κατασκευή νέων, πιο συμπαγών και περισσότερο ανθεκτικών μεθόδων ανάλυσης με εφαρμογές στη χημεία και τη βιοχημεία. [Whitesides 2006]

Σήμερα η μικρορευστονική τεχνολογία βρίσκει κυρίως εφαρμογή:

Στη *διαγνωστική (κλινική ή προσωπική) βιοιατρική* με τα εργαστήρια σε ένα chip (**lab-on-a-chip, LoC**) καθώς επιτρέπει την ολοκλήρωση πολλών ιατρικού-τύπου ελέγχων σε ένα chip. Συγκεκριμένα οι διατάξεις LoC εμφανίστηκαν περίπου τη δεκαετία του 1990 ενώ τα τελευταία είκοσι χρόνια σημείωσαν αλματώδη πρόοδο λόγω των εγγενών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν (σμίκρυνση, ολοκλήρωση, φορητότητα, αυτοματισμό, γρήγορη και χαμηλού κόστους ανάλυση, υψηλή απόδοση και μείωση της ανθρώπινης παρέμβασης κατά τη διάρκεια των πειραματικών διεργασιών). Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει αυτά τα πλεονεκτήματα με γνωστές και «ανοιχτές» ακόμα προκλήσεις στον τομέα της βιοϊατρικής. Γενετική ανάλυση, χαμηλού κόστους διάγνωση, ανίχνευση παθογόνων, ελεγχόμενη απελευθέρωση και μεταφορά φαρμάκων και

οστεομηχανική είναι μερικές μόνο από τις ήδη γνωστές εφαρμογές των LoC στη βιοϊατρική. [Li and Yu Zhou 2013]. Στον τομέα αυτό, τα τελευταία χρόνια εκτενής έρευνα γίνεται για τη χρήση των μικρορευστονικών καναλιών για **διάγνωση λοιμωδών ασθενειών** με διατάξεις που εύκολα μεταφέρονται εκεί που είναι ο ασθενής [**point-of-care, POC diagnostics**]. Οι λοιμώδεις ασθένειες είναι μια από τις κύριες αιτίες θανάτου στις υποανάπτυκτες χώρες. Πάνω από 95% αυτών οφείλονται στην έλλειψη επαρκούς υποδομής για ιατροφαρμακευτική κάλυψη σε απομακρυσμένες περιοχές και άρα σε μη σωστή και έγκαιρη διάγνωση και θεραπεία. Για το σκοπό αυτό, τα κύρια χαρακτηριστικά μιας POC διάταξης πρέπει να είναι: η **διαθεσιμότητα**, το **χαμηλό κόστος**, η **εύκολη χρήση** και η **φορητότητα**. Η μικρο/νανορευστονική έχει αναδειχθεί σε τεχνολογία πολλά υποσχόμενη γι' αυτό το σκοπό. Μικρορευστονικές διατάξεις για on-chip ανίχνευση και απεικόνιση, on-chip ανοσολογική διάγνωση και νανοαισθητήρες είναι μερικά μόνο ήδη υλοποιημένα παραδείγματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία αξιόπιστων, οικονομικών και φορητών POC διατάξεων. [Lee et al. 2010]

Στην **κυτταρική βιολογία**, με τη σμίκρυνση μακροσκοπικών συστημάτων και τη δυνατότητα διενέργειας μαζικών παράλληλων διεργασιών, τα μικρορευστονικά ολοκληρωμένα κυκλώματα δίνουν τη δυνατότητα για ταχεία και αξιόπιστα βιολογικά πειράματα. Με την εκμετάλλευση συγκεκριμένων επιδράσεων στρωτής ροής στη μικρο – κλίμακα μπορούμε να επιτύχουμε μερικό έλεγχο της σύνθεσης των υγρών σε *υπο-μοριακή ανάλυση*, *γρήγορες θερμοκρασιακές μεταβολές* καθώς και *μονοκυτταρική ανάλυση*. Η μικρορευστονική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη της συμπεριφοράς των κυττάρων *τόσο σε μονοκύτταρους όσο και σε πολυκύτταρους* οργανισμούς καθώς δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης των πειραματικών συνθηκών εντοπισμένα και με *ακρίβεια*, *κάτι το οποίο είναι πρακτικά ανέφικτο* με τη χρήση μακροσκοπικών εργαλείων. [Velve-Casquillas et al. 2010]

Στην κρυστάλλωση πρωτεϊνών, καθώς μικρορευστονικές διατάξεις επιτρέπουν τη δημιουργία πάνω σε ένα chip μεγάλου αριθμού διαφορετικών συνθηκών κρυστάλλωσης (θερμοκρασία, pH, υγρασία κ.α.). Η μελέτη της τρισδιάστατης δομής των πρωτεϊνών με κρυσταλλογραφία ακτίνων X είναι η βάση για την κατανόηση πολλών βιοφυσικών και βιοχημικών διεργασιών. Ωστόσο, ο καθορισμός των συγκεκριμένων συνθηκών που απαιτούνται για την κρυστάλλωση των πρωτεϊνών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία. Η μικρορευστονική μπορεί να διαχειρίζεται εξαιρετικά μικρούς όγκους υγρών και μπορεί να συμβάλει στη μελέτη της κρυστάλλωσης των πρωτεϊνών με δύο τρόπους. Αφενός, επιτρέπει τη διενέργεια των πειραμάτων τους με πολύ μικρό όγκο υγρού. Το γεγονός αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας καθώς δείγματα πολλών πρωτεϊνών είναι πολύ σπάνια και τα αντιδραστήρια πολύ ακριβά. Αφετέρου, παρέχει δυνατότητα για πειράματα που είναι είτε πολύ δύσκολο είτε αδύνατο να πραγματοποιηθούν σε μακροσκοπική κλίμακα, όπως για παράδειγμα ο

ακριβής έλεγχος της διάχυσης των μορίων και της πυρήνωσης των κρυστάλλων. [Li and Ismagilov 2010]

Βασικό χαρακτηριστικό των ρευστονικών διατάξεων είναι η αλληλεπίδραση του υγρού με την επιφάνεια, ενώ μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες **α)** ρευστονικές διατάξεις κλειστού τύπου (closed channel microfluidics) και **β)** ρευστονικές διατάξεις επιφανείας (*surface microfluidics*, **SMF**). Η αλληλεπίδραση αυτή εξαρτάται από το υγρό, την αδρότητα και την χημεία της επιφάνειας και το τρόπο διαχείρισης του υγρού (αντλίες, ηλεκτρικό/μαγνητικό πεδίο κλπ.). Συνεπώς, είναι ιδιαίτερα σημαντικό το επαρκές «ταίριασμα» των παραπάνω παραμέτρων για να προκύψουν διατάξεις που θα επιτελούν συγκεκριμένες διεργασίες.

Κομβικό σημείο στην παρούσα διατριβή είναι η τροποποίηση επιφανειών που ελαχιστοποιούν τις διεπιφανειακές δυνάμεις τριβής μεταξύ του υγρού και της επιφάνειας (ισχυρή άπωση στο νερό) σε συνδυασμό με την κατάλληλη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Οι διατάξεις που ενσωματώνουν τέτοιες επιφάνειες ικανοποιούν την απαίτηση για χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, υψηλή ταχύτητα αναλύσεων και αξιοπιστία διανομής. Ακολούθως, αναλύονται βασικά χαρακτηριστικά τέτοιων επιφανειών καθώς και η αλληλεπίδραση των με ηλεκτρικό πεδίο.

Στην φύση υπάρχουν αρκετά παραδείγματα επιφανειών που εμφανίζουν ισχυρή άπωση στο νερό, όπως είναι τα φύλλα του λωτού, κάποια φτερά πουλιών και πεταλούδων κ.ά. Στη βιβλιογραφία τέτοιες επιφάνειες συνηθίζεται να καλούνται **υπερυδρόφοβες** (*superhydrophobic*) ενώ, κατάλληλα τροποποιημένες υπερυδρόφοβες επιφάνειες ενδέχεται να απωθούν και υγρά μικρότερης διεπιφανειακής τάσης από του νερού, όπως είναι τα διοδομεθάνιο, δεκαεξάνιο, δεκάνιο και άλλα αλκάνια. Στην βιβλιογραφία οι επιφάνειες συνηθίζεται να καλούνται υπερelaiόφοβες (**Superoleophobic**) ή υπεραμφίφοβες (**Superamphiphobic**) [Gnanappa et al. 2012]. Σε αυτή την εργασία επιλέγουμε να καλούμε τις επιφάνειες που απωθούν πλέον του νερού και υγρά χαμηλότερης διεπιφανειακής τάσης ως **υπερυγρόφοβες** (*superhygrophobic*).

Αν σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια αποθεθεί με προσοχή μια σταγόνα νερού, τότε παίρνει το σχήμα σχεδόν τέλειας σφαίρας, και αν διαταραχθεί ήπια από την ηρεμία, η σταγόνα εμφανίζει εξαιρετική ευκινησία και ολισθαίνει ομαλά χωρίς να αφήνει πίσω της κανένα ίχνος υγρασίας στην επιφάνεια.

Η **υπερυδρόφοβικότητα** επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό δύο παραμέτρων: την ενδογενή υδροφοβικότητα του υλικού (π.χ. παραφίνη) και την τραχύτητα της επιφάνειας. Ιδανικά, μια σταγόνα νερού που αποτίθεται σε μια τέτοια τραχεία υδρόφοβη επιφάνεια **κείται στις παρυφές της τραχύτητας**, το οποίο πρακτικά σημαίνει ότι ελαχιστοποιείται η πραγματική επαφή στερεού-υγρού προάγοντας το –κατά το δυνατόν– σφαιρικό σχήμα της σταγόνας και την ολίσθηση στην επιφάνεια.

Ωστόσο, τέτοιες υπερυδρόφοβες επιφάνειες δεν εγγυώνται πάντα την ευκινησία των σταγόνων

που τοποθετούνται σε αυτές, γιατί ύστερα από κάποια εξωτερική διαταραχή (ηλεκτρικό πεδίο, πίεση, θερμοκρασία, φως κ.ά.) η σταγόνα ενδέχεται να εισβάλλει στην τραχεία περιοχή και να ακινητοποιηθεί προσωρινά ή μόνιμα. Συνεπώς, η σταγόνα περιέρχεται σε διαφορετική κατάσταση που έχει αρκετά διαφορετικό αποτέλεσμα στην κινητικότητα της σταγόνας στην επιφάνεια.

Στην ιδανική περίπτωση υπερυδροφοβής επιφάνειας, η σταγόνα νερού εμφανίζει μεγάλη ευκινησία που έχει συνέπεια την **ιδιότητα του αυτοκαθαρισμού** -η σταγόνα καθώς ολισθαίνει στην επιφάνεια «μαζεύει» τυχόν επικαθήμενη σκόνη (έστω *κατάσταση I*). Αντιθέτως, όταν η σταγόνα εισβάλλει στην τραχύτητα, η επιφάνεια χάνει τα χαρακτηριστικά υπερυδροφοβικότητας και άρα του αυτοκαθαρισμού με αντίστοιχη μεταβολή στην κινητικότητα της σταγόνας (έστω *κατάσταση II*). Γι' αυτό το λόγο είναι σημαντική η εν γένει κατανόηση του μηχανισμού διαβροχής με βάση τον οποίο η σταγόνα θα προτιμήσει να βρίσκεται σε μια από τις δύο καταστάσεις.

Επιπλέον, αν υπάρχει η δυνατότητα –με κατάλληλη εξωτερική διαταραχή- να επιλεγεί κατά βούληση η κατάσταση που θα βρίσκεται η σταγόνα, τότε επωφελούμαστε από τα χαρακτηριστικά διαβροχής και των δύο καταστάσεων. Το ηλεκτρικό πεδίο αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για τη διαχείριση υγρών σε μικρή κλίμακα και με κατάλληλη εφαρμογή, μικροσταγόνες μπορούν να προωθηθούν σε ποικίλες περιορισμένες γεωμετρίες όπως μικροκανάλια, τριχοειδείς σωλήνες [Prins et al. 2001], παράλληλες πλάκες [Jones et al. 2004] κ.ά.

Με ηλεκτρικό πεδίο μπορεί κανείς **α)** να **θέσει σε κίνηση** ιονισμένα υγρά (ηλεκτροώσμωση), φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτροφόρηση), ή ουδέτερα σωματίδια (διηλεκτροφόρηση)[Jones 2001] **β)** να **παραμορφώσει** το σχήμα της σταγόνας, επιμηκύνοντάς την ώστε να περάσει μέσα από τριχοειδείς σωλήνες στη διεύθυνση του πεδίου ή και να μετακινήσει πολύ μικρές σταγόνες σε επίπεδα υποστρώματα [Chester et al. 1953, Bateni et al. 2004, Orlin et al. 2003] **γ)** να επιδράσει στη γωνία επαφής μιας επικαθήμενης σταγόνας (**ηλεκτροδιαβροχή**)[Berge 2001]. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την διαχείριση σταγόνων σε μικρορευστονικές διατάξεις.

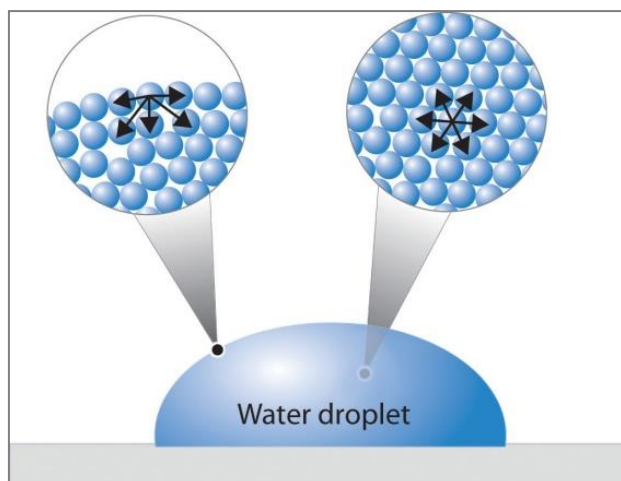
Στην εργασία αυτή επιχειρείται η ανάπτυξη και μελέτη υδροφοβων επιστρώσεων και υπερυδροφοβων επιφανειών και εφαρμογή τους σε μικρορευστονικές διατάξεις για ποικίλες εφαρμογές.

Στις αμέσως επόμενες ενότητες δίνεται το θεωρητικό υπόβαθρο. Γίνεται ανασκόπηση εννοιών σχετικών με τα διεπιφανειακά φαινόμενα και αναλύονται βασικά χαρακτηριστικά των υπερυδροφοβων επιφανειών και των καταστάσεων που μπορεί να βρίσκεται μια υγρή σταγόνα σε αυτές. Ακολουθεί εισαγωγή στο φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής και τέλος, αναλύεται η δομή της διατριβής με συνοπτική περίληψη των επιμέρους κεφαλαίων.

## 1.1 Διεπιφανειακή τάση

Εάν μια σταγόνα νερού τοποθετηθεί σε μια λεία και καθαρή γυάλινη επιφάνεια και μια δεύτερη σταγόνα νερού τοποθετηθεί σε ένα σκεύος τηγανίσματος με επίστρωση από Teflon<sup>®</sup> (υδρόφοβη επίστρωση), είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς την διαφορά στην συμπεριφορά των δύο αυτών σταγόνων. Η σταγόνα διαβρέχει περισσότερο την επιφάνεια του γυαλιού και φαίνεται να γίνεται περισσότερο «επίπεδη» σε σχέση με την επιφάνεια Teflon<sup>®</sup>, στην οποία παίρνει ένα περισσότερο σφαιρικό σχήμα. Συνήθως λέμε ότι η σταγόνα «διαβρέχει» το γυαλί, ενώ στην υδρόφοβη επιφάνεια του Teflon<sup>®</sup> η διαβροχή είναι μόνο μερική.

Η σχετικά σφαιρική μορφή της σταγόνας στην επιφάνεια του Teflon<sup>®</sup>, είναι αποτέλεσμα των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του νερού. Ένα μόριο το οποίο βρίσκεται μέσα στην σταγόνα έλκεται εξίσου από όλες τις κατευθύνσεις από τα μόρια που το περιβάλλουν, και επομένως η συνολική δύναμη που του ασκείται είναι μηδενική. Εν αντιθέσει, στην επιφάνεια κάθε μόριο χάνει περίπου τα μισά από τα γειτονικά του μόρια και άρα τους μισούς δεσμούς του, συνεπώς η συνολική δύναμη που του ασκείται δεν είναι μηδενική (βλ. Σχ. 1.1). Προκειμένου να φέρουμε ένα μόριο από το εσωτερικό της σταγόνας στην επιφάνεια της ώστε να δημιουργήσουμε μια επιπλέον επιφάνεια που ισοδυναμεί περίπου με την επιφάνεια της τομής του μορίου, πρέπει να προσφέρουμε τόσο έργο όσο για να σπάσουμε τους μισούς από τους δεσμούς του.



**Σχήμα 1.1:** Μέσα στο νερό τα μόρια αλληλεπιδρούν μόνο με μόρια του ίδιου είδους, ενώ στη διεπιφάνεια αλληλεπιδρούν τόσο με μόρια του ίδιου είδους όσο και με μόρια αέρα. Συνεπώς η συνολική δύναμη που του ασκείται στα μόρια της επιφάνειας δεν είναι μηδενική.

Αν η επιφάνεια του υγρού αυξηθεί, αυτό σημαίνει ότι ένας αριθμός μορίων περνάει από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια. Για να γίνει αυτό πρέπει να προσφερθεί έργο (αρνητικό πρόσημο). Αν διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή αυξήσουμε την επιφάνεια του υγρού κατά  $dS$  πρέπει να προσφερθεί έργο :  $\delta W = -\gamma dS$ . Έτσι η **διεπιφανειακή τάση** ορίζεται, σε όρους μηχανικής, ως το έργο, ή η δύναμη, που απαιτείται έτσι ώστε να επιτευχθεί αντιστρεπτή αύξηση του εμβαδού της διεπιφάνειας, κατά ένα απειροστό ποσό και συνήθως συμβολίζεται με  $\gamma$



(δύναμη/μήκος) και χαρακτηρίζει τις ιδιότητες της επιφάνειας.

Άρα η διεπιφανειακή τάση είναι το έργο που πρέπει να προσφερθεί για την αύξηση της επιφάνειας του υγρού κατά μια μονάδα (στο S.I. το  $\gamma$  έχει μονάδες  $\text{J/m}^2$ ). Συνεπώς τα μόρια ενός λεπτού στρώματος κοντά στην επιφάνεια έχουν πλεόνασμα δυναμικής ενέργειας ( $U$ ) σε σχέση με τα μόρια του εσωτερικού. Αυτή η ενέργεια είναι ανάλογη της επιφάνειας, δηλαδή,  $U_s = \gamma S$ . Συνεπώς,  $dU_s = \gamma dS = -\delta W$ . [Τρικαλινός Χ. 1996]

Αν η μεταβολή της επιφάνειας του υγρού γίνεται υπό σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη μεταβολή) και αντιστρεπτά, το απαιτούμενο έργο για αυτήν την μεταβολή ισούται με την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\delta W = -dF$ . Επομένως το πλεόνασμα δυναμικής ενέργειας της επιφάνειας είναι η ελεύθερη ενέργεια της ανηγμένης επιφάνειας:  $\gamma = \frac{dF}{dS}$ .

Συνεπώς, μιας και το σφαιρικό σχήμα έχει την μικρότερη επιφάνεια για δεδομένο όγκο, γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι είναι και το ευνοϊκότερο σχήμα με την μικρότερη επιφανειακή ενέργεια, και αυτός είναι ο λόγος που εν γένει κάνει την σταγόνα να έχει σφαιρικό σχήμα και δικαιολογεί την σχετικά σφαιρική μορφή της σταγόνας επιφάνεια του Teflon<sup>®</sup> που περιγράφηκε παραπάνω.

Σε διαφορετικά υγρά οι διαμοριακές δυνάμεις έχουν διαφορετικό «χαρακτήρα» και ένταση. Για παράδειγμα, σε οργανικά υγρά όπως το λάδι, οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι αποτέλεσμα της στιγμιαίας ηλεκτρικής πόλωσης των ηλεκτρονίων, δηλαδή δυνάμεις Van der Waals. Αυτή η πόλωση δημιουργεί μια ανομοιόμορφη κατανομή των ηλεκτρονίων στα μόρια, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται στιγμιαία έλξη μεταξύ κάθε δύο μορίων, παρόμοια με την έλξη των μαγνητών. Η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του λαδιού και του αέρα η οποία δημιουργείται από τις δυνάμεις Van der Waals υπολογίζεται περίπου σε  $20\text{-}50 \text{ mJ/m}^2$ .

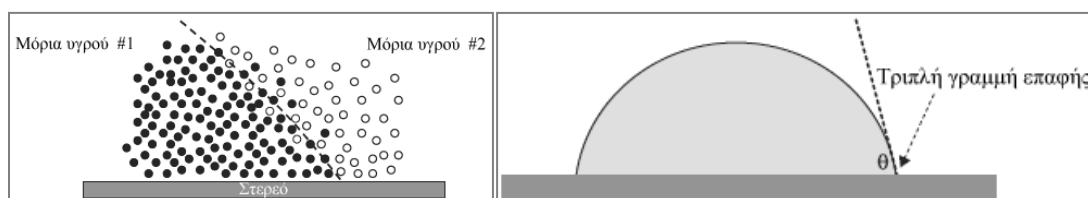
Το νερό είναι υγρό με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που οφείλονται στο μόνιμο δίπολο και των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού [Israelachvili 1992]. Μεταξύ άλλων το παραπάνω οδηγεί στην υψηλή τιμή της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ του νερού και του αέρα ίση με  $72 \text{ mJ/m}^2$ .

Στον υδράργυρο ο οποίος είναι μεταλλικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, οι ελκτικές δυνάμεις είναι αποτέλεσμα των ελεύθερων ηλεκτρονίων αγωγιμότητας όπως στα στερεά μέταλλα, και η διεπιφανειακή τάση είναι ίση με  $485 \text{ mJ/m}^2$ .

Η διεπιφανειακή τάση μεταξύ δύο υλικών εξαρτάται από τις αμοιβαίες ιδιότητές και των δύο υλικών και όχι μόνο από την μία εξ αυτών. Για παράδειγμα η διεπιφανειακή τάση μιας σταγόνας νερού στον αέρα είναι διαφορετική από την διεπιφανειακή τάση της ίδιας σταγόνας σε λουτρό λαδιού. Προκύπτει ότι η διεπιφανειακή τάση είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων και όσο διαφέρουν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ δύο γειτονικών φάσεων. Για

παράδειγμα η διεπιφανειακή τάση νερού-αέρα είναι  $\sim 72 \text{ mJ/m}^2$  ενώ η διεπιφανειακή τάση νερού-λάδιου είναι  $\sim 50 \text{ mJ/m}^2$ . Είναι λοιπόν προφανές ότι ο συντελεστής διεπιφανειακής τάσης εξαρτάται από τα υλικά που βρίσκονται σε επαφή. Συνεπώς ο συμβολισμός  $\gamma$  πρέπει να συνοδεύεται από την περιγραφή των υλικών τα οποία έρχονται σε επαφή. Συχνά, χρησιμοποιείται ο συμβολισμός  $\gamma_{ij}$  που δείχνει ότι ο συντελεστής διεπιφανειακής τάσης είναι του υλικού  $i$ , όταν αυτό έρχεται σε επαφή με το υλικό  $j$ . Όταν δεν γίνεται περιγραφή του δεύτερου υλικού, τότε εννοείται ότι μιλούμε για «ελεύθερη» επιφάνεια.

Διεπιφάνεια είναι η γεωμετρική επιφάνεια που διαχωρίζει δύο ρευστά. Αυτός ο ορισμός υποδηλώνει ότι μια διεπιφάνεια δεν έχει πάχος και είναι λεία (π.χ. δεν υπάρχει τραχύτητα). Στην πραγματικότητα όμως, ο ορισμός της διεπιφάνειας είναι πολύπλοκος και ο διαχωρισμός δύο ρευστών σε επαφή (π.χ. νερό / αέρας, νερό / λάδι, κτλ.), εξαρτάται από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις των μορίων του κάθε ρευστού [Israelachvili 1992] και από τη κίνηση Brown (Σχ. 1.2α)



**Σχήμα 1. 2:** α) Διεπιφάνεια σε μοριακή κλίμακα. β) Μακροσκοπική αναπαράσταση της διεπιφάνειας μιας σταγόνας.

Σε μακροσκοπική κλίμακα, όπου η διεπιφάνεια είναι μια μαθηματική επιφάνεια χωρίς πάχος και η γωνία συνεπαφής,  $\theta$ , προσδιορίζεται μονοσήμαντα από την επαπτόμενη στην επιφάνεια στο σημείο όπου το υγρό, το στερεό και ο αέρας συναντώνται (Σχ. 1.2β). Η τομή των δύο ή περισσότερων διεπιφανειών π.χ. στερεού / υγρού, υγρού / αέρα και στερεού / αέρα ορίζει μια γραμμή η οποία ονομάζεται **γραμμή επαφής**.

## 1.2 Η διαχωριστική επιφάνεια υγρού-στερεού

Όταν έρχεται σε επαφή το υγρό με μια στερεή επιφάνεια, το σχήμα που παίρνει καθορίζεται από τις τρεις δυνάμεις που ασκούνται σε αυτό: οι δυνάμεις βαρύτητας, οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού και οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού και των μορίων του στερεού. Την σχέση μεταξύ των δύο τελευταίων χαρακτηρίζει η **γωνία συνεπαφής ή γωνία επαφής** (βλ. Σχ. 1.3). Συνεπώς, όταν μια σταγόνα υγρού τοποθετηθεί πάνω σε μια επιφάνεια τότε η γωνία που σχηματίζεται στο τριπλό σημείο συνύπαρξης στερεού, υγρού και αερίου ονομάζεται **γωνία επαφής**,  $\theta^\circ$ . Η τιμή της γωνίας επαφής δίνεται από την συνθήκη ισορροπίας:  $F_{13} = F_{23} \cos \theta + F_{12}$

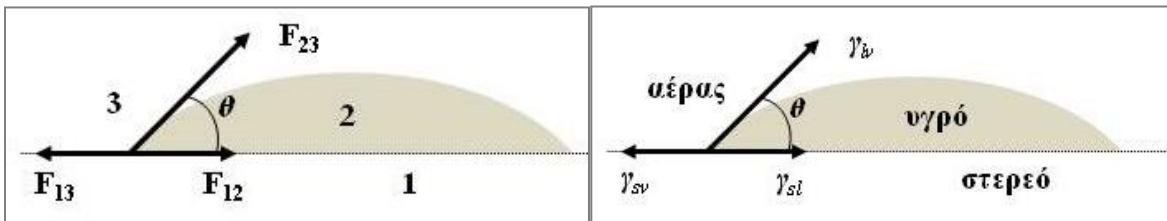
Ο Βρετανός φυσικός Thomas Young (1805) εισήγαγε την εξίσωση που περιγράφει την



ισορροπία μεταξύ των τριών διεπιφανειακών τάσεων (υγρού, στερεού και περιβάλλοντος μέσου) [Young 1805]:

$$\cos\theta = \frac{F_{13}-F_{12}}{F_{23}} = \frac{\gamma_{13}-\gamma_{12}}{\gamma_{23}} \quad \text{ή} \quad \cos\theta = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})/\gamma_{lv} \quad \text{Εξ. 1.1}$$

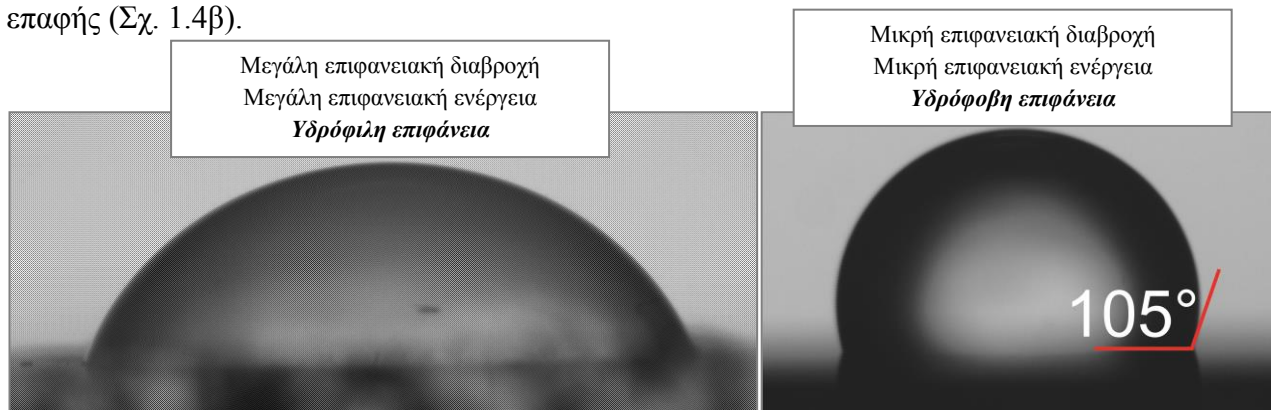
Όπου,  $\gamma_{lv}$  και  $\gamma_{sv}$  η διεπιφανειακή τάση του υγρού και του στερεού αντίστοιχα, και  $\gamma_{sl}$  η διεπιφανειακή τάση μεταξύ του στερεού και του υγρού.



**Σχήμα 1. 3.** α) Σχηματικό διάγραμμα ανυσμάτων των δυνάμεων μεταξύ στερεού / υγρού, υγρού / αέρα και στερεού / αέρα υγρού στο τριπλό σημείο συνύπαρξης στερεού, υγρού και αερίου καθώς και της μετρούμενης γωνία επαφής. β) οι συνιστώσες της διεπιφανειακής τάσης του υγρού και του στερεού μπορούν να υποδειχθούν και ως διανύσματα.

Ο όρος  $\cos\theta$  μεταβάλλεται από +1 (πλήρης διαβροχή) μέχρι -1 (πλήρης μη διαβροχή). Η εξίσωση Young ισχύει με την υπόθεση ότι η επιφάνεια του στερεού είναι **ομαλή** και **ομοιογενής**. Θα πρέπει επίσης να είναι χημικά και φυσικά αδρανής όσον αφορά τα υγρά με τα οποία έρχεται σε επαφή.

Όπως αναφέρθηκε η διεπιφανειακή τάση είναι η ιδιότητα, λόγω μοριακών δυνάμεων, εξαιτίας της οποίας όλα τα υγρά μέσω συστολής της επιφάνειας τείνουν να φέρουν τον όγκο που περικλείουν σε ένα σχήμα που να έχει το **μικρότερο επιφανειακό εμβαδόν**. Όσο μεγαλύτερη είναι η διεπιφανειακή ενέργεια του στερεού υποστρώματος σε σχέση με την διεπιφανειακή τάση ενός υγρού, τόσο καλύτερη είναι η διαβροχή, και τόσο μικρότερη η γωνία επαφής (Σχ. 1.4α). Αντιθέτως, όσο μικρότερη είναι η διεπιφανειακή ενέργεια του στερεού υποστρώματος σε σχέση με την διεπιφανειακή τάση ενός υγρού, τόσο μικρότερη είναι η διαβροχή, και τόσο μεγαλύτερη η γωνία επαφής (Σχ. 1.4β).



**Σχήμα 1.4.** Εικόνες υδρόφιλης (a) και υδρόφοβης (b) επιφάνειας όπου φαίνεται η μορφή της σταγόνας και η γωνία επαφής.

Έστω λοιπόν μία επιφάνεια στερεού πάνω στην οποία τοποθετούμε μια σταγόνα υγρού. Όπως φαίνεται και από το Σχ. 1.4 χαμηλές τιμές της γωνίας  $\theta$  δείχνουν ότι το υγρό εξαπλώνεται, ή διαβρέχει καλά την επιφάνεια, ενώ μεγάλες τιμές της γωνίας  $\theta$  σημαίνουν μικρή διαβροχή. Έτσι, όταν  $\theta < 90^\circ$  η επιφάνεια εμφανίζει **μεγάλη ικανότητα διαβροχής**, ενώ όταν  $\theta > 90^\circ$  η επιφάνεια εμφανίζει **μικρή ικανότητα διαβροχής**. Όταν το υπό εξέταση υγρό είναι νερό τότε γίνεται αναφορά σε **υδρόφιλες** και **υδρόφοβες** επιφάνειες αντίστοιχα. Όταν  $\theta = 0^\circ$  τότε το υγρό διαβρέχει πλήρως την επιφάνεια ή πλήρης διαβροχή. Η γωνία επαφής  $\theta$ , λοιπόν, αποτελεί μια τυπική μέτρηση της υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας μιας επιφάνειας στερεού, και είναι ευαίσθητη στο ανώτατο στρώμα της επιφάνειας, πάχους 3 –10 Å [Lam et al. 2002, Semal et al. 1999, Quere et al. 2002, Knok et al. 1998, Μπαγιάτη Π. 2007]

Σύμφωνα με τα παραπάνω, κάθε επιφάνεια μπορεί να τροποποιηθεί προς αύξηση της υδροφοβικότητας αν προστεθούν υδρόφοβες ομάδες όπως είναι οι υδρογονάνθρακες, το φθόριο κ.α. (το φθόριο, για παράδειγμα, έχει πολύ μικρή ατομική ακτίνα και την υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα στον περιοδικό πίνακα και σχηματίζει ένα πολύ σταθερό ομοιοπολικό δεσμό με τον άνθρακα). Στον παρακάτω πίνακα παραθέτουμε τις επιφανειακές τους ενέργειες για διάφορα κοινά πολυμερικά υλικά

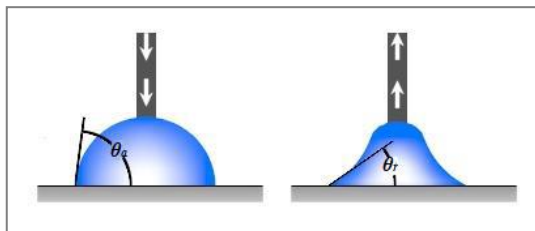
| Material                      | Surface Energy (mJ m <sup>-2</sup> ) | WCA (°) |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------|
| Polyacrylonitrile (PAN)       | 40                                   | 73      |
| Polymethylmethacrylate (PMMA) | 41                                   | 74      |
| Nylon 6.6                     | 38                                   | 79      |
| Polyethylene                  | 33                                   | 96      |
| Polypropylene                 | 26                                   | 108     |
| Paraffin                      | 19                                   | 110     |
| Teflon                        | 18                                   | 112     |

**Πίνακας 1. 1:** Επιφανειακές ενέργειες και γωνίες επαφής διαφόρων κοινών πολυμερών.

Από τον Πιν. 1.1 παρατηρούμε ότι το Teflon<sup>®</sup>, που είναι υλικό που θα μας απασχολήσει αρκετά σε αυτή τη Δ.Δ., έχει πολύ μικρή επιφανειακή ενέργεια και άρα ευνοεί την -κατά το δυνατόν- μη διαβροχή. Οι Tsibouklis and Nevell (2003) αναφέρουν τις χαρακτηριστικές ομάδες για την μείωση της επιφανειακής ενέργειας :  $-\text{CH}_2$  (36 mJ/m<sup>2</sup>) >  $-\text{CH}_3$  (30 mJ/m<sup>2</sup>) >  $-\text{CF}_2$  (23 mJ/m<sup>2</sup>) >  $-\text{CF}_2\text{H}$  >  $-\text{CF}_3$  (15 mJ/m<sup>2</sup>). Συνεπώς, μπορεί κανείς να «φτιάξει» μια επιφάνεια με πολύ χαμηλή ενέργεια αν τοποθετήσει πολύ κοντά μεταξύ τους ομάδες,  $-\text{CF}_3$ .

Όταν μια σταγόνα αποθεθεί σε μια επιφάνεια υπάρχει ένας αριθμός πρακτικά σταθερών φαινόμενων γωνιών επαφής [Johnoson and Dettre 1969]. Πειραματικά, όταν ο όγκος της σταγόνας αυξάνεται (βλ Σχ. 1.5α), η γραμμή επαφής φαίνεται να παραμένει σταθερή ενώ η φαινόμενη γωνία επαφής αυξάνεται. Όταν η φαινόμενη γωνία επαφής φτάσει στην μέγιστη τιμή τότε η γωνία που

καταγράφεται είναι γνωστή ως «γωνία προώθησης» (advancing contact angle,  $\theta_A$ ). Αντιστοίχως, αν ο όγκος της σταγόνας μειωθεί (βλ Σχ. 1.5β), η γωνία επαφής μειώνεται μέχρι να φτάσει στην ελάχιστη τιμή της που ορίζεται ως «γωνία υποχώρησης» (receding contact angle,  $\theta_R$ ) **Υστέρηση της γωνίας επαφής,  $\theta_{hyst}$  ή contact angle hysteresis (CAH)**, ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της γωνίας προώθησης και της γωνίας υποχώρησης.



**Σχήμα 1. 5:** α) Όταν ο όγκος αυξάνεται/ γωνία προώθησης,  $\theta_A$ . Όταν ο όγκος της σταγόνας μειώνεται/ γωνία υποχώρησης,  $\theta_R$ . [Verplanck 2007]

Η γωνία επαφής προκύπτει από το γεγονός ότι η καμπύλη της ενέργειας Gibbs για μια σταγόνα πάνω σε επιφάνεια χαρακτηρίζεται από πολλαπλά ελάχιστα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την κατάσταση της ιδανικής επιφάνειας, για την οποία αυτή η καμπύλη έχει μόνο ένα ελάχιστο. Έτσι, για μια πραγματική επιφάνεια, υπάρχουν πολλές 12 μετασταθείς γωνίες επαφής. Γενικά, το σύστημα τείνει να μεταβεί στην πιο σταθερή κατάσταση, που αντιστοιχεί στο γενικό ελάχιστο της ενέργειας [Marmur 1994, Marmur 1998].

### 1.3 Υπερυδροφοβες επιφάνειες

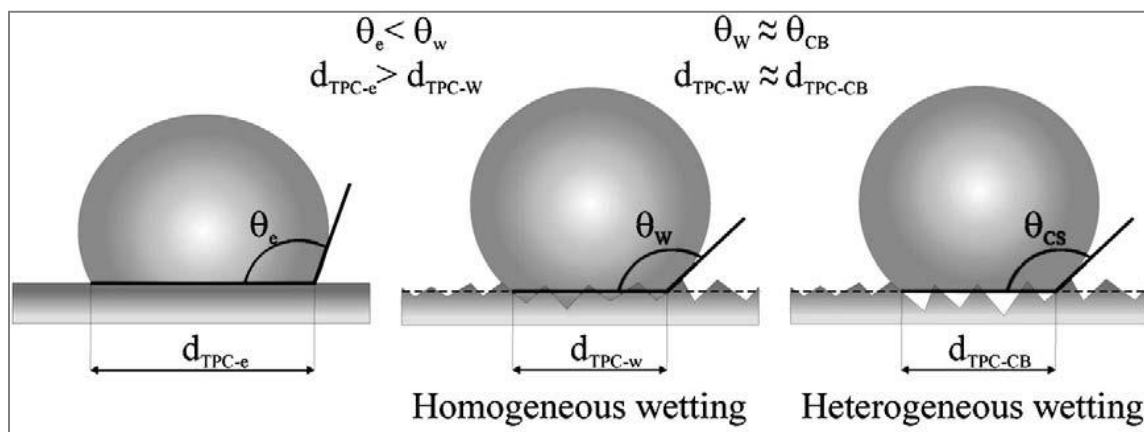
Τα φύλλα του λωτού είναι γνωστά για την «υπερυδροφοβικότητα» τους, που συνεπάγεται την ικανότητα να παραμένουν καθαρά από σκόνες που παρασύρονται από τις σταγόνες που ολισθαίνουν ελεύθερα στην επιφάνεια τους. Αυτό το φαινόμενο είναι αρκετά κοινό στην φύση όχι μόνο στα φύλλα του Λωτού αλλά και σε σχεδόν άλλα 200 είδη: λαχανικά, έντομα και μερικά ζωικά είδη. Όπως αναφέρθηκε, κοινός τόπος των υδατοαπωθητικών επιφανειών είναι η τραχύτητα τους σε συνδυασμό με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια του στερεού υποστρώματος.

Πράγματι, τέτοιες επιφάνειες συνθέτονται από μικρομετρικές δομές ελαττώνοντας την διαβροχή του στερεού από υγρό όσο το δυνατόν περισσότερο. Πολλές φορές, οι επιφάνειες έχουν και δεύτερη κλίμακα τραχύτητας (της τάξης των νανομέτρων) που ακολουθεί την πρώτη (της τάξης των μικρομέτρων) όπως στο φύλλο του Λωτού [Gao and McCarthy 2006, Nakanishi et al. 2008, Bok et al. 2008, Cortese et al. 2008, Manoudis et al. 2008, Shirtcliffe et al. 2004, Chen et al. 1999] Πάνω σε αυτές, η σταγόνα παίρνει σχεδόν σφαιρικό σχήμα ελαττώνοντας όσο το δυνατόν περισσότερο την επιφανειακή της ενέργεια. Για να περιγραφεί η παραπάνω συμπεριφορά,

χρησιμοποιείται ο όρος **υπερδροφοβικότητα** όταν η φαινόμενη γωνία επαφής της σταγόνας νερού φτάνει τιμές υψηλότερες από  $150^\circ$ , με αντίστοιχα πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής ( $\theta_{hyst} < 10^\circ$ ).

Στις **λείες επιφάνειες**, δηλαδή στις επιφάνειες που η τραχύτητα του υποστρώματος είναι επαρκώς χαμηλή ώστε να μην επηρεάζει τις ιδιότητες της διαβροχής της επιφάνειας, η τιμή της γωνίας επαφής,  $\theta$  ή  $\theta_Y$ , δίνεται από την εξίσωση Young. Ωστόσο όταν η επιφάνεια χαρακτηρίζεται από φυσική ανομοιογένεια (τραχύτητα) ή χημική ανομοιογένεια (υλικά με διαφορετική επιφανειακή ενέργεια), τότε η μετρούμενη γωνία επαφής καλείται μακροσκοπική/φαινόμενη γωνία επαφής και συνηθίζεται να συμβολίζεται με  $\theta^*$  ( $\theta_w$  ή  $\theta_{CB}$ ).

Δύο μοντέλα υφίστανται τα οποία περιγράφουν την ενίσχυση της φαινόμενης γωνίας επαφής: α) Wenzel [Wenzel 1936] και β) Cassie-Baxter [Cassie and Baxter 1944]. Μια σταγόνα που επικάθεται σε μια τραχειά και υδρόφοβη επιφάνεια μπορεί να περιέρχεται στις παρακάτω καταστάσεις: α) **κατάσταση Cassie - Baxter - suspended state** (αέρας παγιδεύεται μεταξύ της σταγόνας και της επιφάνειας – η σταγόνα σχεδόν «αιωρείται» πάνω από την τραχειά δομή) και β) **κατάσταση Wenzel- impaled state** (το υγρό «ακολουθεί» την τραχύτητα του στερεού – η σταγόνα εισχωρεί στην τραχειά δομή) [Yang et al. 2006]. Στο Σχ. 1.6 φαίνονται οι δύο καταστάσεις, όπου και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της φαινόμενης γωνίας επαφής  $\theta^*$  της σταγόνας (όπου  $\theta_w$ ,  $\theta_{CB}$  στις αντίστοιχες καταστάσεις διαβροχής).

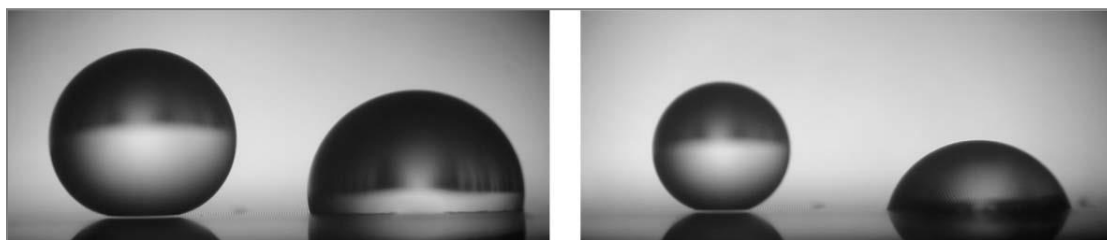


**Σχήμα 1. 6:** Καταστάσεις διαβροχής σταγόνας υγρού και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής α) σε λεία επίπεδη επιφάνεια,  $\theta_Y$  β) σε τραχειά επιφάνεια-κατάσταση Wenzel,  $\theta_w$  (γ) σε τραχειά επιφάνεια-κατάσταση Cassie-Baxter,  $\theta_{CB}$ . Στις περιπτώσεις β) και γ) παρατηρείται αύξηση της γωνίας επαφής ( $\theta_w = \theta_{CB}$ ). [Krasowska 2008]

Τα δύο μοντέλα αναδείχθηκαν από το πείραμα των Johnson και Dettre (1964). Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν προσπαθήσει έως σήμερα να κατανοήσουν σε βάθος το φαινόμενο της υπερυδροφοβικότητας και ιδιαίτερα τις μεταβάσεις καταστάσεων διαβροχής από Wenzel σε Cassie-Baxter [Nosonovsky 2007] και το αντίστροφο. Στην υπερυδροφοβή επιφάνεια (κατάσταση Cassie-Baxter) σε σχέση με την κατάσταση Wenzel η αξιοσημείωτη διαφορά είναι η τιμή υστέρησης γωνίας επαφής. Το πρώτο πείραμα ποσοτικοποίησης της υστέρησης διεξήχθη από τους Johnson και Dettre οι οποίοι μέτρησαν τις γωνίες προώθησης και υποχώρησης της σταγόνας συναρτήσει της επιφανειακής τραχύτητας.

Παρατηρήθηκε πειραματικά, ότι για σχετική μικρή τραχύτητα, η υστέρηση είναι πολύ μεγάλη, μέχρι περίπου  $100^\circ$  (κατάσταση Wenzel), το οποίο αποδίδεται στην αυξημένη διεπιφάνεια υγρού-στερεού σε σχέση με την αντίστοιχη λεία επιφάνεια. Από μία ορισμένη τιμή τραχύτητας και πάνω (που δεν ποσοτικοποιήθηκε στο πείραμά τους) η υστέρηση γίνεται μικρότερη, το οποίο προκύπτει από τη δημιουργία παγιδευμένων θυλάκων αέρα κάτω από την σταγόνα (κατάσταση Cassie-Baxter).

Ανεξάρτητα πειράματα έδειξαν ότι η σταγόνα στην κατάσταση Cassie-Baxter, είναι πιθανό να αποκτήσει γωνία επαφής σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με μία σταγόνα στην κατάσταση Wenzel στην ίδια επιφάνεια [Callies and Quere 2005]. Το παραπάνω σημαίνει ότι οι καταστάσεις Cassie-Baxter και Wenzel μπορούν να συνυπάρχουν στην ίδια επιφάνεια, όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.7. Σε κάθε στιγμιότυπο, η σταγόνα αριστερά βρίσκεται σε κατάσταση Cassie-Baxter ενώ η σταγόνα στα δεξιά βρίσκεται σε κατάσταση Wenzel.

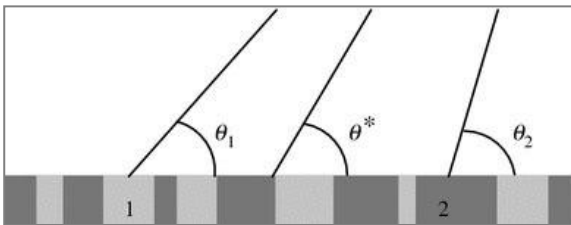


**Σχήμα 1. 7:** a, b) Σταγόνες νερού με ίδιο όγκο στην ίδια επιφάνεια. Η σταγόνα στα αριστερά βρίσκεται σε κατάσταση Cassie-Baxter, ενώ η σταγόνα στα δεξιά βρίσκεται σε κατάσταση Wenzel. a) Η σταγόνα στα δεξιά έχει υποστεί διαδικασία «πίεσης» για να περάσει στην κατάσταση Wenzel (γωνία επαφής  $>90^\circ$ , υδρόφοβη) ενώ η σταγόνα στα αριστερά βρίσκεται σε κατάσταση Cassie-Baxter (περνάει φως κάτω από την σταγόνα) –με χαμηλή  $\theta_{hyst}$  ) b) Δέκα λεπτά αργότερα, οι όγκοι των δύο σταγόνων έχουν μειωθεί λόγω εξάτμισης. Σε αυτήν την εικόνα είναι φανερή η διαφορά στην υστέρηση, αφού η σταγόνα στην κατάσταση Wenzel εμφανίζει γωνία επαφής  $< 90^\circ$ . [Callies and Quere 2005].

Ύστερα από μερική εξάτμιση της σταγόνας η φαινόμενη γωνία (η οποία είναι η γωνία υποχώρησης) είναι παρόμοια με την γωνία προώθησης της σταγόνας στην κατάσταση Cassie-Baxter κατάσταση ενώ η σταγόνα στην κατάσταση Wenzel εμφανίζεται να έχει παγιδευτεί στην τραχύτητα (**μόνιμη ακινητοποίηση**) με αποτέλεσμα η γωνία υστέρησης να είναι πάρα πολύ υψηλή. Στις επόμενες παραγράφους θα συζητήσουμε με περισσότερη λεπτομέρεια αυτά τα δύο μοντέλα που περιγράφουν τις καταστάσεις διαβροχής.

### 1.3.1 Κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter

Οι Cassie and Baxter δεν διερεύνησαν ακριβώς την διαβροχή σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες, αλλά περισσότερο τους ενδιέφερε η μελέτη επίπεδων επιφανειών με χημική ετερογένεια (βλ. Σχ. 1.8).



**Σχήμα 1. 8:** Λεία επίπεδη επιφάνεια που αποτελείται από δύο διαφορετικά και χημικά ετερογενή υλικά (το «**υλικό 1**» και «**υλικό 2**»),)

Στο Σχ. 1.8 η υπό μελέτη επιφάνεια αποτελείται από δύο υλικά (έστω «**υλικό 1**» και «**υλικό 2**»), κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετική επιφανειακή ενέργεια, χαρακτηριστική γωνία επαφής  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  και καταλαμβάνει διακριτό ποσοστό της επιφάνειας  $\varphi_1$  και  $\varphi_2$  αντιστοίχως ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ). Υποθέτουμε ότι αυτές οι περιοχές είναι πολύ μικρές σε σύγκριση με το συνολικό μέγεθος της σταγόνας. Αν  $dx$  είναι η απειροστή μετατόπιση από το σημείο της τριπλής γραμμής επαφής, η μεταβολή στην ενέργεια  $dE$  δίνεται από:

$$dE = \varphi_1(\gamma_{1,SL} - \gamma_{1,SV})dx + \varphi_2(\gamma_{2,SL} - \gamma_{2,SV})dx + \gamma_{LV}dx\cos\theta^* \quad \text{Εξ. 1.2}$$

Αν στην παραπάνω σχέση αντικατασταθεί η εξίσωση Young, τότε η ελάχιστη ενέργεια ( $dE=0$ ) οδηγεί στην εξίσωση Cassie-Baxter:  $\cos\theta^* = \varphi_1\cos\theta_1 + \varphi_2\cos\theta_2$

Εάν το **υλικό 1** είναι υδρόφοβο και το **υλικό 2** αντικατασταθεί από αέρα, τότε η επικαθήμενη σταγόνα που βρίσκεται σε επαφή με τις δύο φάσεις (στερεό και αέρας) σχηματίζει αντίστοιχες γωνίες επαφής  $\theta$  και  $180^\circ$ , ενώ το αντίστοιχο ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του στερεού για το **υλικό 1** είναι  $\varphi_s$  και για το **υλικό 2** είναι  $(1-\varphi_s)$ . Συνεπώς, σχηματίζεται η σχέση Cassie-Baxter για υπερυδρόφοβες επιφάνειες:

$$\cos\theta^* = -1 + \varphi_s(\cos\theta + 1) \quad \text{Εξ. 1.3}$$



### 1.3.2 Κατάσταση διαβροχής Wenzel

Στην κατάσταση Wenzel η σταγόνα ακολουθεί την τοπογραφία της τραχύτητας δηλαδή *εισχωρεί/εγκλωβίζεται* σε αυτήν. Σε αυτήν την περίπτωση οι ενέργειες στερεού/υγρού και οι στερεού/αερίου είναι αντίστοιχα  $r(\gamma_{SL})$  και  $r(\gamma_{SG})$ , όπου η τραχύτητα  $r$  ορίζεται ως το ποσοστό της πραγματικής επιφάνειας σε σχέση με την προβολή της επιφάνειας ( $r > 1$  για τραχεία επιφάνεια και  $r = 1$  για απολύτως λεία επιφάνεια). Αν  $dx$  είναι η απειροστή μετατόπιση από το σημείο της τριπλής γραμμής επαφής, η μεταβολή στην ενέργεια είναι:

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma dx \cos\theta^* \quad \text{Εξ. 1.4}$$

Στην ισορροπία ( $dE=0$ ), για μηδενική τραχύτητα, δηλ. για  $r=1$ , προκύπτει η εξίσωση Young. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, προκύπτει η εξίσωση Wenzel:

$$\cos\theta^* = r \cos\theta \quad \text{Εξ. 1.5}$$

Η εξίσωση Wenzel εμπεριέχει τα εξής:

Αν  $\theta < 90^\circ$  (υδρόφιλη επιφάνεια), τότε  $\theta^* < \theta$ ,  $r > 1$

Αν  $\theta > 90^\circ$  (υδρόφοβη επιφάνεια), τότε  $\theta^* > \theta$

Τα παραπάνω συμπεράσματα υποδεικνύουν ότι η επιφανειακή τραχύτητα ενισχύει την υδροφοβικότητα ή την υδροφιλικότητα της λείας επιφάνειας. Ακόμα, η πιο υδρόφοβη λεία επιφάνεια έχει γωνία επαφής σε σταγόνα νερού  $\theta \sim 120^\circ$ , ενώ η εξ. 1.5 μπορεί κανείς να φτάσει σε φαινόμενη γωνία επαφής  $180^\circ$ , όταν το γινόμενο  $r$  και  $\cos\theta$ , γίνει  $-1$ . Ωστόσο φαινόμενη γωνία επαφής  $\theta^* = 180^\circ$  δεν μπορεί να παρατηρηθεί, σύμφωνα με την υπόθεση της εξίσωσης, γιατί η σταγόνα θα πρέπει να είναι σε επαφή με το υπόστρωμα. Συνεπώς, η μόνη παράμετρος της εξίσωσης που μπορεί να μεταβληθεί είναι το  $r$ . Ωστόσο για μεγάλες τιμές του  $r$ , εφαρμόζεται η υπόθεση Cassie-Baxter. Συνεπώς η εξίσωση Wenzel ισχύει μόνο για συγκεκριμένο εύρος τραχύτητας.



### 1.3.3 Μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων Cassie-Baxter και Wenzel

Η χρησιμότητα των υπερυδροφобων επιφανειών βασίζεται στην κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter στην οποία μια σταγόνα κείται στις παρυφές της τραχύτητας, όπως ο φακίρης κάθεται πάνω σε ένα κρεβάτι από καρφιά. Σε αυτήν την κατάσταση η σταγόνα είναι ιδιαίτερος ευκίνητη και μπορεί εύκολα να ολισθήσει στην επιφάνεια. Αντιθέτως, μία σταγόνα σε κατάσταση Wenzel χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλή κινητικότητα και μεγάλη υστέρηση.

Συνεπώς έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον η κατανόηση του μηχανισμού διαβροχής που θα υποδείξει σε ποιά κατάσταση θα περιέλθει μία σταγόνα δεδομένου υγρού όταν αποτεθεί σε δεδομένη επιφάνεια. Ακόμα, η ικανότητα μετάβασης από την μία κατάσταση στην άλλη κατά βούληση δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησης των χαρακτηριστικών διαβροχής και των δύο καταστάσεων σε δεδομένη επιφάνεια.

Οι παραπάνω καταστάσεις διαβροχής, στις οποίες μπορεί να βρεθεί μια σταγόνα, είναι εν γένει μετασταθείς καταστάσεις, που σημαίνει ότι, αν δεν υποστεί η σταγόνα καμία εξωτερική διαταραχή ώστε να μεταβληθεί η ελεύθερη ενέργεια, τότε μπορεί να παραμείνει σε αυτή την κατάσταση, για σταθερές πειραματικές συνθήκες, π.χ. χωρίς εξάτμιση σταγόνας κλπ. Βέβαια, αν η σταγόνα διαταραχθεί κατάλληλα τότε μπορεί να μεταβεί σε κάποια άλλη κατάσταση διαβροχής. Ωστόσο, αντιστρεπτή μετάβαση από την κατάσταση Wenzel σε Cassie-Baxter είναι αρκετά δύσκολο να επιτευχθεί εξαιτίας του ενεργειακού φράγματος μεταξύ των καταστάσεων [Kusumaatmaja 2008, Ishino 2004]. Σε αυτήν την μετάβαση η σταγόνα είναι εξαιρετικά δύσκολο να «ξεκολλήσει» από το στερεό.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις εξωτερικής διαταραχής ώστε να γίνει εφικτή η μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων Cassie-Baxter και Wenzel: με μηχανικό τρόπο [Junghoon 2005, Chen 2007, Jonathan 2009], μαγνητικό πεδίο [Jin 2005, Hong 2007], χημικό τρόπο [Zhou 2005], θερμοκρασιακή μεταβολή [Sun 2004, Fu 2004], οπτικό τρόπο [Jin 2005, Athanassiou 2006, Lim 2006, Feng 2004], ηλεκτρικό τρόπο [Krupenkin 2007, Dhindsa 2006]. Σε πολλές από τις παραπάνω αναφορές οι μεταβάσεις επιτυγχάνονται από μια κατάσταση του τύπου Cassie-Baxter σε μια άλλη ενδιάμεση κατάσταση.

Σε αυτή τη Δ.Δ. γίνεται χρήση ηλεκτρικού πεδίου για την επίτευξη των μεταβάσεων. Η επίδραση της ηλεκτρικής δύναμης σε υγρά μπορεί να παρατηρηθεί από το εξής απλό πείραμα: Όταν ένα πλαστικό στέλεχος, π.χ. μια χτένα, φορτιστεί μέσω τριβής σε κάποιο κομμάτι υφάσματος, και το πλησιάσουμε σε μια δεξαμενή νερού, τότε η αλληλεπίδραση μεταξύ των φορτίων του υγρού και των φορτίων του πλαστικού έχει ως αποτέλεσμα την καμπύλωση της διεπιφάνειας υγρού-στερεού από τη μεριά του υγρού.

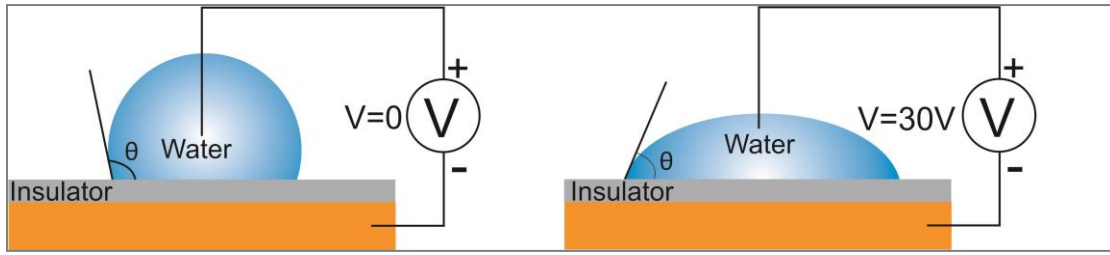
Το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για τη διαχείριση υγρών σε μικρή κλίμακα και με κατάλληλη εφαρμογή, μικροσταγόνες μπορούν να προωθηθούν σε ποικίλες περιορισμένες γεωμετρίες όπως μικροκανάλια, τριχοειδείς σωλήνες, παράλληλες πλάκες κ.ά. Πιο συγκεκριμένα, το φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής σχετίζεται με τη διηλεκτροφόρηση όπως έχει δειχθεί στη δημοσίευση Jones et al. (2004) και χρησιμοποιείται για τη διαχείριση μικροσταγόνων [Cho et al. 2003], την αλλαγή του σχήματος μικροσταγόνων [Biana et al. 2003] και για μελέτη της ευστάθειας μικροσταγόνων μεταξύ παράλληλων πλακών (υγρές γέφυρες) [Klingner 2003]

#### **1.4 Ηλεκτροδιαβροχή – Κορεσμός Γωνίας Επαφής– Τάση κατάρρευσης**

Λεπτομερής περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής δόθηκε για πρώτη φορά από τον Gabriel Lippmann (1875) που περιέγραψε το ηλεκτροτριχοειδές φαινόμενο (electrocapillarity) δηλ. την τριχοειδή αναρρίχηση υδραργύρου σε επαφή με ηλεκτρολύτες, με επιβολή ηλεκτρικής τάσης [Lippmann 1875]. Παρατήρησε ότι η τριχοειδής συμπίεση του υδραργύρου σε επαφή με ηλεκτρολυτικά διαλύματα μπορούσε να μεταβάλλεται εφαρμόζοντας τάση μεταξύ του υδραργύρου και του ηλεκτρολύτη (ηλεκτροτριχοειδές φαινόμενο). Βασιζόμενος στις παρατηρήσεις του ανέπτυξε διάφορες εφαρμογές μεταξύ των οποίων ένα πολύ ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο και έναν κινητήρα. Η Αγγλική μετάφραση της εργασίας του Lippmann δίνεται στο παράρτημα της δημοσίευσης [Mugele and Baret 2005]. Οι εργασίες που ακολούθησαν αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών σε απευθείας επαφή με επιφάνειες υδραργύρου ή σταγόνων υδραργύρου σε επαφή με στερεά διηλεκτρικά.

Τροχοπέδη στην διεύρυνση των εφαρμογών ήταν η ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού με την εφαρμογή τάσεων μεγαλύτερων από μερικές εκατοντάδες mVolts. Οι πρόσφατες εξελίξεις ξεκίνησαν από τον Berge [Berge 1993], ο οποίος εισήγαγε την ιδέα της χρήσης ενός λεπτού διηλεκτρικού στρώματος για να διαχωρίσει το αγωγίμο υγρό από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο με σκοπό να εξαλείψει το πρόβλημα της ηλεκτρόλυσης, αν και παρόμοια πειράματα είχαν γίνει και νωρίτερα [Minnema et al. 1980, Sheridan 1979, Hato 1988].

Στην περίπτωση αυτή το σύστημα αποτελείται από μία αγωγίμη σταγόνα που επικάθεται στην οριζόντια διηλεκτρική επικάλυψη ενός επιπέδου μεταλλικού ηλεκτροδίου. Η τάση εφαρμόζεται μεταξύ του μεταλλικού ηλεκτροδίου στο οποίο επικάθεται η σταγόνα και ενός άλλου ηλεκτροδίου βυθισμένου στο υγρό. Το σύστημα αυτό είναι γνωστό και ως σύστημα ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικό (electrowetting on dielectric, EWOD) (βλ. Σχ. 1.9). Στην σύντομη ανασκόπηση από τους [Quilliet and Berge 2001] περιγράφονται τα πρώτα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικό.



**Σχήμα 1. 9:** Σχηματική παράσταση του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής σε υδρόφοβο διηλεκτρικό υπόστρωμα. α) Σε μηδενική τάση η σταγόνα διαβρέχει μερικώς την στερεή επιφάνεια β) με επιβολή ηλεκτρικής τάσης η σταγόνα «απλώνει» και διαβρέχει σε μεγαλύτερο ποσοστό την επιφάνεια του διηλεκτρικού.

Η *ηλεκτροδιαβροχή πάνω σε διηλεκτρικό* αναφέρεται στην τροποποίηση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ ενός αγωγίμου ρευστού και ενός στερεού ηλεκτροδίου επικαλυμμένου με ένα διηλεκτρικό στρώμα εφαρμόζοντας ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ τους. Με την επιβολή ηλεκτρικής τάσης,  $V$ , μεταξύ του στερεού ηλεκτροδίου – στην διηλεκτρική επικάλυψη του οποίου επικάθεται η σταγόνα- και της σταγόνας, προκαλείται συσσώρευση φορτίων στο τοίχωμα του ηλεκτροδίου ενώ αντίθετα φορτία συγκεντρώνονται κοντά στη διεπιφάνεια στερεού/υγρού στο αγωγίμο υγρό. Η συσσωρευμένη ηλεκτροστατική ενέργεια που δημιουργείται, μειώνει τη διεπιφανειακή ενέργεια υγρού/στερεού με αποτέλεσμα την ενίσχυση της διαβροχής του στερεού από το υγρό - και κατά συνέπεια την μείωση της γωνίας επαφής (βλ. Σχ. 1.9).

Με βάση την εργασία του Lippmann, αν προστεθεί ο ηλεκτρικός όρος στην εξίσωση Young, τότε προκύπτει η γενικευμένη εξίσωση Young-Lippmann:

$$\gamma_{lv} \cos\theta(V) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V^2 \quad \text{Εξ. 1.6}$$

όπου  $\theta(V)$  είναι η γωνία επαφής για εφαρμογή τάσης  $V$ ,  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_r$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού και του διηλεκτρικού αντίστοιχα, και  $d$  το πάχος του διηλεκτρικού. Αν στην παραπάνω εξίσωση αντικαταστήσουμε την εξίσωση Young [Welters and Fokkink 1998] τότε προκύπτει η *εξίσωση Young-Lippmann*:

$$\cos\theta(V) = \cos\theta(0) + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d \gamma_{lv}} V^2 \quad \text{Εξ. 1.7}$$

Ο παρακάτω όρος είναι γνωστός ως σταθερά ηλεκτροδιαβροχής,  $\eta$ , (*electrowetting number*)

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d \gamma_{lv}} V^2 \quad \text{Εξ. 1.8}$$

Στην ηλεκτροδιαβροχή, σύμφωνα με την εξίσωση Young-Lippmann (Εξ. 1.7), όσο θα αυξάνεται η τιμή της επιβαλλόμενης ηλεκτρικής τάσης  $V$ , τόσο θα μειώνεται η γωνία επαφής  $\theta(V)$  ώσπου αυτή να θεωρητικά να μηδενιστεί (*πλήρης διαβροχή* του στερεού από το υγρό). Ωστόσο, όπως αναλύεται και πειραματικά στο Κεφ. 2, με την αύξηση της τάσης η γωνία επαφής μειώνεται έως ένα σημείο και από κει και πέρα, όσο και να αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση, μένει σταθερή.

Δηλαδή, πέρα από μια κρίσιμη επιβαλλόμενη τάση, που ονομάζουμε τάση κορεσμού ( $V_s$ ), η γωνία επαφής λαμβάνει μια κατώτατη τιμή ( $\theta_{sat}$  ή  $\theta_s$ ) χωρίς να έχει επιτευχθεί πλήρης διαβρεκτικότητα. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *κορεσμός της γωνίας επαφής (contact angle saturation)* και είναι θεμελιώδους σημασίας στην μελέτη της ηλεκτροδιαβροχής καθώς το φαινόμενο, μέχρι σήμερα, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως.

Η γωνία κορεσμού εξαρτάται από το σύστημα ηλεκτροδιαβροχής (είδος της πόλωσης, είδος διηλεκτρικών κ.α.) και κυμαίνεται μεταξύ  $\theta_{sat} = 20^\circ - 80^\circ$  [Berge 1993, Vallet et al. 1999, Verheijen and Prins 1999, Shapiro et al. 2003, Peykov et al. 2000, Moon et al. 2002, Parageorgiou et al. 2012](αναλυτικά βλ. Σχ. 2.X, Κεφ.2). Τα μοντέλα ηλεκτροδιαβροχής που περιγράφηκαν παραπάνω δεν μπορούν να εξηγήσουν το φαινόμενο του κορεσμού της γωνίας επαφής [Buehrle et al. 2003]. Ωστόσο, έχουν δοθεί διάφορες ερμηνείες για την εξήγηση του κορεσμού, οι πιο σημαντικές από τις οποίες, παρατίθενται παρακάτω συνοπτικά.

Στην δημοσίευση [Vallet et al. 1996] παρατήρησαν δύο φαινόμενα που μπορούν να συσχετιστούν με τον κορεσμό της γωνίας επαφής. Το πρώτο είναι ότι για χαμηλής αγωγιμότητας υγρά (απιονισμένο νερό και μίγμα νερό – αιθανόλης) σε υψηλές τιμές της επιβαλλόμενης τάσης, παρατηρείται αστάθεια στην γραμμή επαφής και εκπέμπονται μικρά σταγονίδια ακτινικά από την περιφέρεια της κύριας σταγόνας. Η παρατήρηση αυτή επαληθεύτηκε αργότερα από τους [Mugele and Herminghaus 2002] για μείγμα νερού-γλυκερόλης.

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων, και υψηλές τιμές της επιβαλλόμενης τάσης σε υδατικά διαλύματα άλατος, εκπέμπεται φως από τη γραμμή επαφής υπό τη μορφή μικρών παλμών με διάρκεια μικρότερη των 100 ns. Μετρώντας την ένταση του ρεύματος στο σύστημα προέκυψε ότι, ταυτόχρονα με την εμφάνιση των παλμών η ένταση του ρεύματος αποκτούσε στιγμιαία μεγάλες τιμές και οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι πραγματοποιείται *διαρροή φορτίου* από το διηλεκτρικό. Συνεπώς, ο ιονισμός του αέρα έδωσε μερική εξήγηση του κορεσμού της γωνίας επαφής [Vallet et al. 1996].

Παρόμοια επίδραση στον κορεσμό της γωνίας επαφής μπορεί να δημιουργηθεί από ηλεκτρικά φορτία παγιδευμένα στο διηλεκτρικό, μια θεωρία που αναπτύχθηκε από τους [Verheijen and Prins 1999], η οποία βασίζεται στο ότι ακινητοποιημένα φορτία βρίσκονται σε συγκεκριμένο βάθος μέσα στο στρώμα του διηλεκτρικού και η πυκνότητα τους είναι ομογενής, σε μια περιοχή (περίπου ίση με το πάχος του διηλεκτρικού) στις δύο πλευρές της γραμμής επαφής. Βάσει αυτών των υποθέσεων, ανέπτυξαν μια τροποποιημένη εξίσωση για την εξάρτηση της γωνίας επαφής από την εφαρμοζόμενη τάση και συσχέτισαν την ποσότητα των παγιδευμένων φορτίων με τον κορεσμό στη γωνία επαφής.

Τέλος, τα αποτελέσματα των [Parathanasiou and Boudouvis 2005] αναφέρουν ότι ο κορεσμός της γωνίας επαφής μπορεί να αποδοθεί στην κατάρρευση του διηλεκτρικού, προκαλώντας το

σχηματισμό ενός ηλεκτρικά αγωγίμου μονοπατιού διαμέσου του διηλεκτρικού. Παρατηρήθηκε πειραματικά μεγάλη αύξηση του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σχεδόν ταυτόχρονα με τον κορεσμό της γωνίας επαφής.

Η τάση διηλεκτρικής κατάρρευσης  $V_b$  (breakdown voltage) είναι χαρακτηριστική του διηλεκτρικού, και καθορίζει τη μέγιστη διαφορά τάσης που μπορεί να εφαρμοστεί κατά μήκος του υλικού πριν ο μονωτής καταρρεύσει και γίνει ηλεκτρικά αγωγίμος. Η θεωρητική διηλεκτρική αντοχή είναι εγγενής ιδιότητα του υλικού. Στο σημείο κατάρρευσης, το ηλεκτρικό πεδίο απελευθερώνει δεσμευμένα ηλεκτρόνια. Αν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά υψηλό, ελεύθερα ηλεκτρόνια μπορεί να επιταχυνθούν σε ταχύτητες που μπορούν να απελευθερώσουν επιπλέον ηλεκτρόνια κατά τη διάρκεια συγκρούσεων με ουδέτερα άτομα ή μόρια. Ο λόγος της τάσης κατάρρευσης  $V_b$  ενός διηλεκτρικού προς το πάχος του  $d$  δίνει τη διηλεκτρική αντοχή του υλικού  $a$ :

$$a = \frac{V_b}{d} \quad \text{Εξ. 1.9}$$

## 1.5 Δομή της διατριβής

### Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή- Βασικές Έννοιες

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε ανασκόπηση βασικών εννοιών σχετικές με τα διεπιφανειακά φαινόμενα όπως η διεπιφανειακή τάση (§1.1), η γωνία επαφής και η εξίσωση του Young και η υστέρηση γωνίας επαφής (§1.2). Αναλύονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά των υπερυδροφобων επιφανειών (§1.3) και μαθηματική έκφραση των καταστάσεων διαβροχής Cassie-Baxter (§1.3.1) και Wenzel (§1.3.2) και γίνεται αναφορά στους τρόπους μετάβασης μεταξύ αυτών των καταστάσεων διαβροχής (§1.3.3). Τέλος, γίνεται εισαγωγή στην ηλεκτροδιαβροχή σε διηλεκτρικό, δίνεται η εξ. Young-Lippmann και εξηγούνται συνοπτικά το φαινόμενο του κορεσμού της γωνίας επαφής και η τάση κατάρρευσης των διηλεκτρικών (§1.4). Δομή της διατριβής (§1.5).

### Κεφάλαιο 2: Πολυστρωματικά υδρόφοβα διηλεκτρικά με αυξημένη αξιοπιστία σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής

Στο κεφάλαιο αυτό για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών υδρόφοβων διηλεκτρικών, πραγματοποιείται με χημική απόθεση από ατμό, επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου η οποία προηγείται της τελικής επίστρωσης με Teflon<sup>®</sup>. Η προκύπτουσα πολυστρωματική δομή [κυρίως διηλεκτρικό-υμένιο φθοράνθρακα-υμένιο Teflon<sup>®</sup>] βελτίωσε συνολικά την αξιοπιστία των υδρόφοβων διηλεκτρικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής. Συγκεκριμένα, γίνεται εισαγωγή στα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των διατάξεων ηλεκτροδιαβροχής που ενσωματώνουν επίπεδες και λείες υδρόφοβες επιστρώσεις (§2.1) ενώ

ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των μεθόδων κατασκευής των διατάξεων αυτών και των διατάξεων χαρακτηρισμού (§2.2). Γίνεται εκτενής σύγκριση των συνήθων διηλεκτρικών (*επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*) με την προτεινόμενη διηλεκτρική δομή (πλάσμα φθοράνθρακα-Teflon<sup>®</sup> ή *σύνθετη επίστρωση*) με χαρακτηριστικές γωνίες επαφής-επιβαλλόμενης τάσης ( $\theta - V$ ) και ως προς διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής και αναδεικνύεται η παρεμπόδιση της εμφάνισης ηλεκτρόλυσης στην *σύνθετη επίστρωση* σε σχέση με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* (§2.3). Αναλύεται η ιδιαίτερη συμπεριφορά των επιστρώσεων που ενσωματώνουν πλάσμα φθοράνθρακα στον βρόχο υστέρησης στην ηλεκτροδιαβροχή (§2.4). Διαπιστώνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σταθερή (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας) κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής στη *σύνθετη επίστρωση*, εν αντιθέσει με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* όπου η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής αυξάνεται –αυτό συνιστά σημαντική ένδειξη υποβάθμισης του διηλεκτρικού όταν υπόκειται σε ηλεκτρική κόπωση (§2.5). Οι δοκιμασίες αντοχής αφενός επιβεβαίωσαν τη διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του *σύνθετου υμενίου* και αφετέρου υπέδειξαν την εξάρτηση της διηλεκτρικής κατάρρευσης από το μέγεθος των ιόντων του διαλύματος σε σχέση με το είδος της εφαρμοζόμενης τάσης (§2.6). Γίνεται παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο της επίδρασης της ηλεκτροδιαβροχής στην επιφάνεια των υδρόφοβων επιστρώσεων (§2.7). Έγιναν δοκιμασίες χαραγής (Nanoscratch tests) στις υδρόφοβες διηλεκτρικές δομές για την εκτίμηση της πρόσφυσης των επιστρώσεων στο υπόστρωμα (§2.8, §2.8.1). Συμπεράσματα (§2.9).

### **Κεφάλαιο 3: Υδρόφοβες και υπερυγρόφοβες επιστρώσεις με αυξημένη αξιοπιστία σε διατάξεις διηλεκτροφόρησης**

Στο κεφάλαιο αυτό, η *σύνθετη επίστρωση* που αναπτύχθηκε στο Κεφ. 2 εφαρμόζεται σε μικρορευστονικές διατάξεις επιφανείας (Surface Microfluidics- SMF) διαχείρισης σταγόνων με ηλεκτρικό πεδίο, σε: **α)** λείο υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου και **β)** υπόστρωμα με περιοδική τραχύτητα νανοκολόνων νιτριδίου του πυριτίου. Εκτεταμένες δοκιμές υπέδειξαν ότι οι επιστρώσεις που αναπτύχθηκαν ευνοούν την διαχείριση μικροσταγόνων (διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, θερμικοί κύκλοι) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοαναλύσεων όπως PCR σε διατάξεις τέτοιου τύπου.

Συγκεκριμένα, γίνεται εισαγωγή στις μικρορευστονικές διατάξεις επιφανείας (Surface Microfluidics- SMF) διαχείρισης σταγόνων με εφαρμογή διηλεκτροφόρησης (LDEP) (§3.1.1). Στο πρώτο μισό του κεφαλαίου αναλύονται οι μέθοδοι κατασκευής των διατάξεων και κυρίως οι τεχνικές κατασκευής *λειών επιφανειακών επιστρώσεων* (§3.1.2). Αναφέρονται οι τύποι των διατάξεων διανομής σταγόνων SMF [διατάξεις διανομής σταγόνων σταθερού -*τύπου (I)*- και μεταβλητού όγκου -*τύπου (II)*] (§3.1.2.1) και γίνεται χαρακτηρισμός της *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>* και



της *σύνθετη επίστρωση* με μετρήσεις AFM, στατικές μετρήσεις γωνιών επαφής, υστέρησης γωνίας επαφής, οπτική παρατήρηση της επιφάνειας με συμβατική CCD κάμερα και μετρήσεις γωνιών επαφής ύστερα από ηλεκτρική κόπωση (§3.1.2.2). Εν συνεχεία, πραγματοποιούνται κύκλοι ενεργοποίησης σε διατάξεις SMF διανομής μικροσταγόνων του τύπου (I) και (II) (§3.1.3.1) και πειράματα διάσπασης του jet υγρού (jet break-up) (§3.1.3.2). Στο δεύτερο μισό του κεφαλαίου γίνεται εισαγωγή στις διατάξεις SMF με *τραχεία υδρόφοβη επιφανειακή επίστρωση* και των απαιτήσεων που αυτές πρέπει να πληρούν ώστε να βελτιώσουν συνολικά τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων (§3.2.1). Αναλύεται η μέθοδος κατασκευής επιφανειών *περιοδικής τραχύτητας με κολλοειδή λιθογραφία*, εγχάραξη πλάσματος και εφαρμογή του σύνθετου υμενίου στην τοπογραφία, καθώς και παρουσιάζεται η εκτενής παραμετρική ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των νανο-κολόνων (nano-pillars) της τραχύτητας [ $d_p$ ,  $w_p$ ,  $h_p$ ] (§3.2.2). Πειράματα, διάσπασης του jet υγρού, διανομή μικροσταγόνων και ειδικότερα επιτυχής διανομή μικροσταγόνων που περιείχαν TAQ-DNA πολυμεράση σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες (§3.2.3). Η εφαρμογή του σύνθετου υμενίου δηλ. η πολυστρωματική δομή [κυρίως διηλεκτρικό( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )-φθοράνθρακας-Teflon<sup>®</sup>] βελτίωσε συνολικά τις διατάξεις SMF LDEP διανομής σταγόνων σταθερού και μεταβλητού όγκου σε πολλαπλές διαδοχικές επαναλήψεις με σημαντική αξιοπιστία διανομής. Οι υπερυδρόφοβες επιστρώσεις ευνοούν την διαχείριση μικροσταγόνων (διανομή TAQ-DNA) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοαναλύσεων σε διατάξεις SMF (§3.3).

#### **Κεφάλαιο 4: Δομική και Θερμοδυναμική σταθερότητα πολυμερικών επιφανειών με νανοϋφανση με πλάσμα**

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η υδρο-/υγρο-φοβικότητα επιφανειών από PMMA που φέρουν ιεραρχικού τύπου (πολλών κλιμάκων) τυχαία τραχύτητα έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα (νανοϋφανση) και απόθεση λεπτού στρώματος (~35nm) πλάσματος φθοράνθρακα. Μελετήθηκαν **α)** Η μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας (δομική σταθερότητα) της τραχύτητας έναντι των τριχοειδών δυνάμεων κατά τη διάρκεια διαδικασίας εμβάπτισης-στεγνώματος σε λουτρό απιονισμένου νερού και **β)** Η ευαισθησία στη μεταβολή της κατάστασης μη διαβροχής ύστερα από εξωτερική διαταραχή.

Συγκεκριμένα, γίνεται εισαγωγή στη σχεδίαση και κατασκευή υπερυδρόφοβων/υπερυγρόφοβων επιφανειών (§4.1.1) Εισαγωγή στη δομική σταθερότητα/αντοχή πολυμερικών νανοδομημένων επιφανειών (§4.1.2) και στην έννοια της ανθεκτικότητας της σύνθετης διεπιφάνειας υγρού-αέρα-στερεού (§4.1.3). Διαδικασία κατασκευής *τροποποιημένων επιφανειών* δηλ. *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* και απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων (§4.2). Μελέτη της δομικής σταθερότητας της τραχύτητας έναντι τριχοειδών δυνάμεων και ανάλυση

της διαδικασίας **δομικής σταθεροποίησης** των επιφανειών που περιλαμβάνει τα διαδοχικά βήματα: α) *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* β) *κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος* γ) *απόθεση πλάσματος φθορανθράκων* (§4.3). Μετρήσεις της γωνίας επαφής και της υστέρησης γωνίας επαφής για τα εξής υγρά: απιονισμένο νερό, διωδομεθάνιο, λάδι σόγιας, δεκαεξάνιο, δεκάνιο πάνω σε τροποποιημένες επιφάνειες για 10 sec, 20 sec, 1 min, 2 min, 4 min, 10 min και 20 min ύστερα από διαδικασία σταθεροποίησης (§4.4). Μελέτη της ανθεκτικότητας της υπερυδρόφοβης κατάστασης μέσω μιας επικαθήμενης σταγόνας νερού στην επιφάνεια, η οποία υπόκειται σε πίεση με διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια αυτή και περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που αναφέρεται ως *κύκλος πίεσης-ανακούφισης* (*compression-realxation cycle*) (§4.5). Μελέτη της ανθεκτικότητας υπερυγρόφοβης κατάστασης μέσω επικαθήμενων σταγόνων υγρών με χαμηλότερη διεπιφανειακή τάση από του νερού (§4.6). Πειραματική σύγκριση των δοκιμασιών πίεσης-ανακούφισης με την χρήση όμοιων και ανόμοιων άνω και κάτω επιφανειών (§4.7). Συμπεράσματα (§4.8).

## **Κεφάλαιο 5: Ακινητοποίηση σταγόνων σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες με την τεχνική LIFT υγρής φάσης**

Σε αυτό το κεφάλαιο προτείνεται η χρήση της τεχνικής LIFT (**L**aser **I**nduced **F**orward **T**ransfer) -κατευθυντικός πίδακα υγρού υπερυψηλής ταχύτητας- σαν εργαλείο για την εκτίμηση της αντίστασης στην προσκόλληση σταγόνων υγρού σε ισχυρά ανθεκτικές υπερυγρόφοβες επιφάνειες που ξεπερνούν τις δοκιμές αντοχής με «squeeze tests» του προηγούμενου Κεφ. 4. Αποδεικνύεται πειραματικά ότι η τεχνική LIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί **α)** για την ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής οιοδήποτε τραχειών επιφανειών με την μεταβολή της πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ **β)** για τη επιλεκτική προσκόλληση σταγόνων βιολογικού υλικού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες, γεγονός που μπορεί να φανεί εξαιρετικά χρήσιμο σε εφαρμογές βιοισθητήρων.

Συγκεκριμένα, γίνεται εισαγωγή στις μεθόδους διαταραχής της κατάστασης Cassie-Baxter, εισαγωγή στην τεχνική LIFT υγρής φάσης, στις μεταβάσεις των καταστάσεων διαβροχής καθώς και «αντίσταση στην προσκόλληση» διαμέσου της μέτρησης της μέγιστης πίεσης,  $P_{crit}$ , που εφαρμόζει η σταγόνα στην επιφάνεια μέχρι να προκληθεί προσκόλληση της σταγόνας στην τραχύτητα (§5.1). Μέθοδοι κατασκευής τροποποιημένων επιφανειών και χαρακτηρισμός (§5.2.1). Περιγραφή μεθόδων απεικόνισης της διαδικασίας LIFT υγρής φάσης κατά την δημιουργία και εξέλιξη του *jet υγρού* (τεχνική της χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης) (§5.2.2) Έλεγχος της διαβροχής σταγόνων σε τροποποιημένες επιφάνειες με LIFT και εκτίμηση των καταστάσεων διαβροχής από υπολογισμούς των εξισώσεων Cassie-Baxter και Wenzel (§5.3.1) Στιγμιότυπα της εξέλιξης του jet υγρού κατά την πρόσκρουση σε τροποποιημένες επιφάνειες (§5.3.2). Συμπεράσματα-Η τεχνική LIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί **α)** για την ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής οιοιδήποτε τραχειών



επιφανειών β) για τη επιλεκτική προσκόλληση σταγόνων βιολογικού υλικού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες, γεγονός που μπορεί να φανεί εξαιρετικά χρήσιμο σε εφαρμογές βιοαισθητήρων (§5.4).

#### **Κεφάλαιο 6: Ρύθμιση κινητικότητας μικροσταγόνων σε επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα**

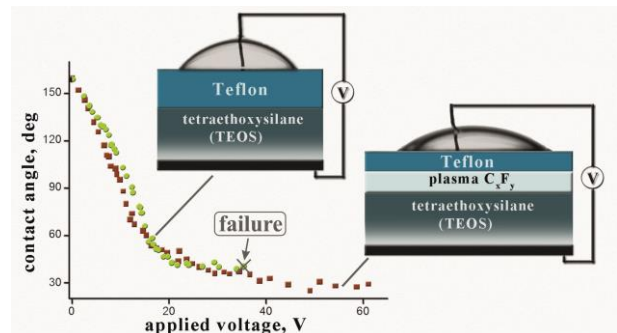
Εισαγωγή (§6.1). Πειραματικές μέθοδοι (§6.2). Προετοιμασία επιφανειών και υγρών (§6.2.1). Πειραματική διάταξη (§6.2.2). Λειτουργικά χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής (§6.2.2.1). Αποτελέσματα (§6.3). Μελέτη καταστάσεων διαβροχής μέσω χαρακτηριστικών C-V, I-V και CA-V, σε επιφάνειες με περιοδική και τυχαία τραχύτητα με εγχάραξη με πλάσμα (§6.3.1). Ταυτοποίηση του σημείου εμφάνισης φυσαλίδων ( ηλεκτρόλυση) με το σημείο τοπικής ακινητοποίησης της σταγόνας (§6.3.2). Μετρήσεις ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής (§6.3.3). Συμπεράσματα (§6.4).

#### **Κεφάλαιο 7: Επίλογος. Σχόλια- Συμπεράσματα**

#### **Κεφάλαιο 8: Βιβλιογραφία**

# 2 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΥΔΡΟΦΟΒΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΒΡΟΧΗΣ

Στα συστήματα ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικό, δηλαδή ηλεκτροστατικής ενίσχυσης της διαβρεκτικότητας στερεών από αγώγιμα υγρά, χρησιμοποιούνται λεπτές διηλεκτρικές δομές, ώστε να ικανοποιηθεί η απαίτηση για μικρή επιβαλλόμενη τάση προς την επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης μεταβολής στη διαβρεκτικότητα (λεπτά διηλεκτρικά στρώματα, εφαρμοζόμενη τάση <20V). Στην πλειονότητα των συστημάτων αυτών η δομή αποτελείται από ένα λεπτό (<500nm) κυρίως διηλεκτρικό στρώμα (όπως  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TEOS κ.α.) και μια υδρόφοβη επίστρωση, συνήθως Teflon<sup>®</sup>. Η επίστρωση γίνεται συνήθως με περιστροφή (spin coating). Πολύ συχνά, τέτοιες διηλεκτρικές δομές εμφανίζουν μειωμένη αντοχή σε επαναλαμβανόμενα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής και ειδικά για υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις, στις οποίες ενδέχεται να παρουσιαστεί ηλεκτρόλυση που σηματοδοτεί διηλεκτρική κατάρρευση. **Για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών τέτοιων υδρόφοβων διηλεκτρικών, πραγματοποιείται, με χημική απόθεση από ατμό, επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου η οποία προηγείται της τελικής επίστρωσης με Teflon<sup>®</sup>.** Η προκύπτουσα πολυστρωματική δομή [κυρίως διηλεκτρικό-υμένιο φθοράνθρακα-υμένιο Teflon<sup>®</sup>] παρουσιάζει αντοχή στην ηλεκτρόλυση σε υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις με συνακόλουθη διατήρηση των αρχικών διηλεκτρικών ιδιοτήτων, όπως αποδείχθηκε πειραματικά από μετρήσεις ρευμάτων διαρροής από το διηλεκτρικό, βελτιώνοντας συνολικά την αξιοπιστία των υδρόφοβων διηλεκτρικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής.



## 2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροδιαβροχή σε διηλεκτρικό (**Electrowetting On Dielectric, EWOD**), αναφέρεται στη μεταβολή της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ ενός αγώγιμου υγρού και ενός στερεού επίπεδου ηλεκτροδίου επικαλυμμένου με ένα διηλεκτρικό στρώμα, κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ τους. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του αγώγιμου υγρού και του στερεού ηλεκτροδίου δημιουργεί συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/διηλεκτρικού, ενώ αντίθετα φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού. Η συσσωρευμένη ηλεκτροστατική ενέργεια μειώνει τη διεπιφανειακή ενέργεια υγρού/στερεού ενισχύοντας τη διαβροχή του στερεού από το υγρό, που εκδηλώνεται με μείωση της γωνίας επαφής (βλ. Κεφ. 1). Η δυνατότητα μεγάλης μεταβολής της διαβρεκτικότητας ενός στερεού από κάποιο υγρό, με μικρή επιβολή τάσης, καθώς και η αντιστρεπτότητα στη μεταβολή αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη νέων τεχνολογικών εφαρμογών βασισμένων στην ηλεκτροδιαβροχή, όπως είναι οι υγροί φακοί ελεγχόμενης εστίασης [Berge 2000], οι οθόνες χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας [Hayes et al. 2003] και οι μικρορευστονικές διατάξεις υλοποίησης εργαστηρίου σε ψηφίδα (**Lab-On-Chip, LOC**) [Fair et al. 2007, Papageorgiou et al. 2012, Papageorgiou et al. 2013, Tsougeni et al. 2010]

Αν το σύστημα αγώγιμο υγρό/διηλεκτρικό/ηλεκτρόδιο θεωρηθεί ιδανικός πυκνωτής παραλλήλων πλακών, η εξάρτηση της μακροσκοπικής γωνίας επαφής (apparent contact angle),  $\theta_V$ , από την τάση  $V$ , δίνεται από την εξίσωση Lippmann [Vallet et al. 1999] (βλ. Σχ. 1.9):

$$\cos \theta_V = \cos \theta_Y + \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2d\gamma} V^2 \quad \text{Εξ. 2.1}$$

όπου  $\theta_Y$  είναι η γωνία επαφής Young,  $\gamma$  είναι η διεπιφανειακή τάση του υγρού,  $d$  είναι το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος με σταθερά  $\epsilon_r$ , και το  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Η Εξ. 2.1 προβλέπει ακόμη και πλήρη διαβροχή του στερεού από το υγρό ( $\theta_V = 0^\circ$ ) σε επαρκώς μεγάλη εφαρμοζόμενη τάση. Όμως, πειραματικά έχει βρεθεί ότι πέρα από την κρίσιμη τάση κορεσμού  $V_s$ , η γωνία επαφής λαμβάνει μια κατώτατη τιμή  $\theta_s$ , χωρίς να έχει επιτευχθεί πλήρης διαβροχή. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *κορεσμός της γωνίας επαφής* (βλ. Κεφ. 1). Η έρευνα για την εξήγηση του φαινομένου του κορεσμού είναι σε εξέλιξη, ενώ συνηθέστερα αποδίδεται σε παράγοντες όπως είναι η διηλεκτρική κατάρρευση [Papathanasiou et al. 2005], η παγίδευση φορτίων στο διηλεκτρικό [Verheijen and Prins 1999] και ο ιονισμός του αέρα κοντά στην επιφάνεια του διηλεκτρικού [Vallet et al. 1999], που είναι πιθανό να επιδρούν ανεξάρτητα στον κορεσμό.

Σύμφωνα με την εξίσωση Lippmann, όσο μικρότερο είναι το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος και όσο πιο υδρόφοβη είναι η επιφάνειά του, τόσο ευνοείται η εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις τα λεπτά διηλεκτρικά

δεν είναι ανθεκτικά σε συνεχή καταπόνηση, κυρίως όταν υπόκεινται σε μεγάλο αριθμό πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής, και ειδικότερα σε υψηλές τάσεις.

Συνηθέστερη μέθοδος απόθεσης υδρόφοβων υμενίων (όπως είναι το Teflon<sup>®</sup>) είναι η επίστρωση με περιστροφή (spin coating) στην επιφάνεια του κυρίως διηλεκτρικού<sup>†</sup> [όπως είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), το νιτρίδιο του πυριτίου (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) κ.ά.]. Στην παρούσα έρευνα, για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των λεπτών διηλεκτρικών, αποθέσαμε στο κυρίως διηλεκτρικό υμένιο φθοράνθρακα με χημική απόθεση από ατμό. Στη συνέχεια, έγινε επίστρωση με περιστροφή υδρόφοβου Teflon<sup>®</sup> πάνω στο στρώμα του υμενίου φθοράνθρακα. Η διηλεκτρική πολυστρωματική δομή που προέκυψε («κυρίως διηλεκτρικό»- υμένιο φθοράνθρακα- υμένιο Teflon<sup>®</sup>) παρουσίασε *α)* αντοχή στην εμφάνιση ηλεκτρόλυσης ακόμα και σε υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις, *β)* μεγάλο εύρος μεταβολής της γωνίας επαφής<sup>††</sup> (~110°) και *γ)* αξιοπιστία, όσον αφορά στην αντιστρεπτότητα στην ηλεκτροδιαβροχή, σε μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων πειραμάτων [Parageorgiou et al. 2012]. Τέλος, μετρήσεις του ρεύματος διαρροής από τη δομή αυτή, έδειξαν ότι η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής παραμένει σταθερή σε ακολουθία πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής, σε αντίθεση με τη συνήθη επίστρωση Teflon<sup>®</sup>. Το παραπάνω υποδεικνύει αυξημένη αξιοπιστία της προτεινόμενης πολυστρωματικής δομής σε σχέση με τις συνήθεις διηλεκτρικές δομές που ολοκληρώνονται σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής.

## 2.2 Πειραματικό Μέρος

Μια συνήθης υδρόφοβη διηλεκτρική δομή (ή «υδρόφοβο διηλεκτρικό») που χρησιμοποιείται σε πειράματα ηλεκτροδιαβροχής, αποτελείται από το κυρίως διηλεκτρικό στρώμα επικαλυμμένο με ένα υδρόφοβο υμένιο. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε τέτρα-εθόξυ-σιλάνιο (Tetra-Ethoxy-Silane, TEOS) ως το κυρίως διηλεκτρικό στρώμα και επίστρωση από πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο (poly-tetrafluoroethylene, PTFE - Teflon<sup>®</sup> AF 1600).

<sup>†</sup> Σε όλη την έκταση της Δ.Δ. αναφέρεται ως «κυρίως διηλεκτρικό» το διηλεκτρικό στρώμα οξειδίου, νιτρίδιου κλπ που έχει αναπτυχθεί πριν την οποιαδήποτε υδρόφοβη επίστρωση (υμένιο φθοράνθρακα, επίστρωση Teflon<sup>®</sup> κλπ.)

<sup>††</sup> Σε όλη την έκταση της Δ.Δ. ο όρος «εύρος μεταβολής της γωνίας επαφής» ή «μεταβολή στην διαβρεκτικότητα» αναφέρεται στην διαφορά μεταξύ της αρχικής γωνίας επαφής –όπως η σταγόνα αποτίθεται στην επιφάνεια, πριν την επιβολή τάσης- και της γωνίας επαφής υπό *V<sub>s</sub>*.

Το Teflon<sup>®</sup> επιστρώνεται στο διηλεκτρικό με περιστροφή (spin-coating), αλλά συνήθως τεχνική για να επιτευχθεί καλή πρόσφυση του Teflon<sup>®</sup> στο διηλεκτρικό είναι η χρήση φθοροσιλανίων [DuPontTM, Teflon<sup>®</sup> AF Amorphous Fluoropolymer, Product Information, 2006] πριν την επίστρωση από Teflon<sup>®</sup>. Στην παρούσα εργασία, για τη βελτίωση της πρόσφυσης του Teflon<sup>®</sup> στο κυρίως διηλεκτρικό, αποθέσαμε λεπτό υμένιο φθοράνθρακα με χημική απόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα (**P**lasma-**E**nhanced **C**hemical **V**apor **D**eposition, PECVD) [Datta et al. 2003].

Αναλυτικότερα, διάλυμα φθοροσιλανίου (Perfluorooctyltriethoxysilane) επιστρώνεται με περιστροφή στο TEOS και ύστερα τα επιστρωμένα δισκίδια θερμαίνονται στους 95 °C για 15 λεπτά. Κόκκοι εμπορικού Teflon<sup>®</sup> AF 1600 διαλύονται στο διαλύτη Fluorinert<sup>®</sup> Fluid FC-77 και ακολούθως γίνεται επίστρωση με περιστροφή του διαλύματος. Εν συνεχεία το δισκίδιο ψήνεται σε φούρνο στους 95 °C για 5 λεπτά. [*Προτείνεται θέρμανση στους 125 °C για 30 λεπτά ειδικότερα για επιστρώσεις σε νιτρίδιο του πυριτίου, βλ. Κεφ. 3*].

Στην παρούσα εργασία προτείνουμε μια εναλλακτική μέθοδο βελτίωσης της αποδοτικότητας των υδρόφοβων διηλεκτρικών στην ηλεκτροδιαβροχή με απόθεση φθορανθρακικού υμενίου. Με τη χρήση πρόδρομου αερίου φθοράνθρακα C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (οκταφθοροκυκλοβουτάνιο), σχηματίζεται -με πολυμερισμό στο πλάσμα πάνω στο κυρίως διηλεκτρικό- λεπτό φθορανθρακικό υμένιο (10-60 nm) που δομικά μοιάζει με το Teflon<sup>®</sup> [Μπαγιάτη Π. (2007)]. Γι' αυτό και τα αποτιθέμενα στο πλάσμα φθορανθρακικά υμένια λέγονται *Teflon-like* πολυμερή.

Ακολούθως, ένα λεπτό στρώμα διαλύματος Teflon<sup>®</sup> (30-100 nm) επιστρώνεται με περιστροφή πάνω στο φθορανθρακικό υμένιο σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγούμενα.

Το υδρόφοβο υμένιο που αποτελείται από φθοροσιλάνιο και Teflon<sup>®</sup> στο εξής θα αναφέρεται ως «*επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*» (*Teflon<sup>®</sup> coating*), ενώ το υδρόφοβο υμένιο που αποτελείται από πλάσμα φθοράνθρακα και Teflon<sup>®</sup> θα αναφέρεται ως «*σύνθετη επίστρωση*» ή «*σύνθετο υμένιο*» (*composite coating*).

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην διατριβή [Μπαγιάτη Π. (2007)] παρατηρήθηκαν τα εξής: **α)** επιβεβαιώθηκε συσχέτιση της υστέρησης της γωνίας επαφής με την αντιστρεπτότητα στην ηλεκτροδιαβροχή **β)** Η αντιστρεπτότητα δεν εξαρτάται από το πάχος του υποκείμενου διηλεκτρικού ή του εναποτιθέμενου φθοράνθρακα αλλά μόνο από τις επιφανειακές ιδιότητες του δεύτερου, ή αλλιώς την υστέρηση στη γωνία επαφής (κυρίως λόγω τραχύτητας) **γ)** η μεταβολή στην τάση πόλωσης του υποστρώματος (από 0 σε -120 Volts) για τις εξής συνθήκες : ροή 25 sccm, πίεση 40 mTorr, ισχύς 900 Watts και θερμοκρασία 0°C δεν επιφέρει μεγάλη μεταβολή στην υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή.

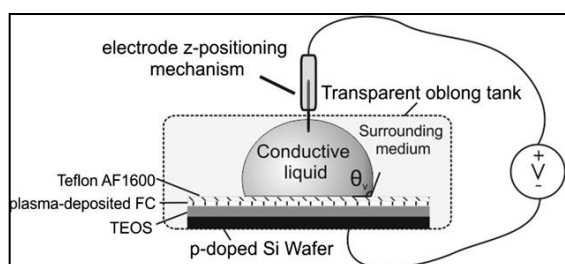
Με βάση τα παραπάνω όταν αναπτύσσονται stand-alone φθοράνθρακικά υμένια πλάσματος,

τότε χρησιμοποιούνται οι βέλτιστες συνθήκες απόθεσης - που οδηγούν στην μικρότερη υστέρηση γωνίας επαφής- που είναι οι εξής: ροή αερίου 25 sccm, πίεση θαλάμου 40 mTorr, ισχύς 900 Watts, τάση υποστρώματος – 100 Volts, και θερμοκρασία υποστρώματος 0°C. Όταν αναπτύσσεται το «σύνθετο υμένιο» τότε χρησιμοποιούνται συνθήκες με αυξημένη ροή αερίου 50-100 sccm, που αναπτύσσουν μεγαλύτερη τραχύτητα επιφάνειας (μεγαλύτερη υστέρηση γωνίας επαφής) και φαίνεται ότι βελτιώνεται η πρόσφυση του υπερκείμενου υμενίου Teflon<sup>®</sup> που επιστρώνεται με περιστροφή.

Η μέτρηση του πάχους των στρωμάτων του οξειδίου και των υδρόφοβων υμενίων πραγματοποιήθηκε με το ελλειψόμετρο model M2000 J.A. Woolam Co. με ακρίβεια 1 Å, ενώ η κατασκευή των δειγμάτων που μετρήθηκαν έγινε σε περιβάλλον καθαρού χώρου (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Τομέας Μικροηλεκτρονικής, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»).

Οι μετρήσεις ηλεκτροδιαβροχής έγιναν με τη χρήση σταγόνων απιονισμένου νερού και σταγόνων διαλύματος SDS (sodium dodecyl-sulfate, στις περισσότερες περιπτώσεις με περιεκτικότητα 0.1% SDS διαλυμένο σε 0.1N NaCl) με αγωγιμότητες 160-200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  και  $\sim 11.22$  mS/cm αντιστοίχως. AC εφαρμοζόμενη τάση (ημιτονική κυματομορφή 2.3 kHz) χρησιμοποιήθηκε για όλα τα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής σε αυτό το κεφάλαιο, ενώ DC τάση χρησιμοποιήθηκε, κατα κύριο λόγο, στα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής που αφορούν στις μετρήσεις του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό.

Μετρήσεις της εξάρτησης της γωνίας επαφής από την εφαρμοζόμενη τάση πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη, βλ. Σχ. 2.1 [Papathanasiou et al. 2008] στην οποία τα δείγματα βυθίζονται κατά προτίμηση σε 99+% καθαρό δωδεκάνιο μέσα σε ειδικά κατασκευασμένο διαφανές δοχείο από Plexiglass, ενώ για την ανάλυση του σχήματος της σταγόνας σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιείται επεξεργασία εικόνας σε πραγματικό χρόνο.



**Σχήμα 2. 1:** Σχηματικό διάγραμμα της διηλεκτρικής δομής/πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής (Τα πάχη των επιμέρους στρωμάτων της δομής που φαίνονται στο σχήμα δεν είναι υπό κλίμακα)

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των υδρόφοβων διηλεκτρικών που κατασκευάστηκαν, όσον αφορά στην αντοχή στη συνεχή ηλεκτρική καταπόνηση και στη σταθερότητα της πυκνότητας του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε επαναλαμβανόμενα πειράματα. Τα παραπάνω αποτελούν σημαντικά κριτήρια για την αξιολόγηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των συστημάτων ηλεκτροδιαβροχής.



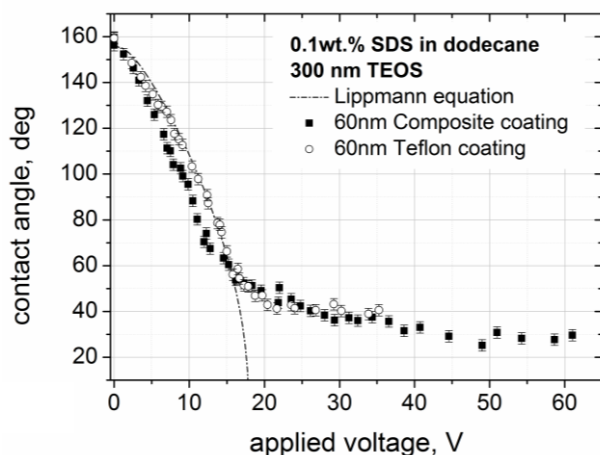
### 2.3 Παρεμπόδιση της εμφάνισης ηλεκτρόλυσης σε υδρόφοβο διηλεκτρικό με *σύνθετη επίστρωση* σε σχέση με την *επίστρωση Teflon®*

Συνήθως σε πειράματα ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικά ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TEOS κλπ.) με *επίστρωση Teflon®*, όταν η επιβαλλόμενη τάση υπερβαίνει την κρίσιμη τάση κορεσμού  $V_s$ , παρατηρείται δημιουργία φυσαλίδων μέσα στο υγρό. Οι φυσαλίδες αυτές είναι ένδειξη ηλεκτρόλυσης που σηματοδοτεί διηλεκτρική κατάρρευση και τελικά την καταστροφή του δείγματος. Στην παρούσα ενότητα παρατηρήθηκε ότι η χρήση της *σύνθετης επίστρωσης* σε συνήθη - για τις εφαρμογές της ηλεκτροδιαβροχής- διηλεκτρικά υποστρώματα εμποδίζει σημαντικά το φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης ακόμα και σε ηλεκτρικές τάσεις σημαντικά μεγαλύτερες από την κρίσιμη τάση κορεσμού για σύστημα ηλεκτροδιαβροχής με όμοια χωρητικότητα και *επίστρωση Teflon®* [Papageorgiou et al. 2012]

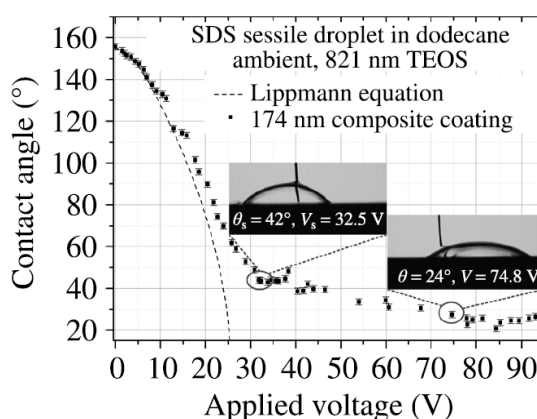
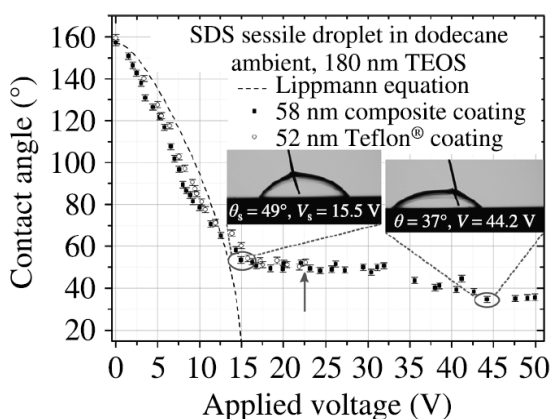
Τα δείγματα που δοκιμάστηκαν υπόκεινται σε επαναλαμβανόμενα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία που στο εξής θα αναφέρεται ως «*κύκλος ηλεκτροδιαβροχής*». Η επιβαλλόμενη τάση αυξάνεται βηματικά (με ρυθμό 1 V/s) από τα 0 Volts μέχρι 2.5 φορές την κρίσιμη τάση κορεσμού,  $V_s$ . (αυτή η διαδικασία των *κύκλων ηλεκτροδιαβροχής* προτάθηκε και εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία) [Papageorgiou et al. 2012]

Στο Σχ. 2.2 πραγματοποιείται σύγκριση δειγμάτων ως προς την εξάρτηση της γωνίας επαφής της σταγόνας (η σύσταση της σταγόνας είναι 0.1% sodium dodecyl sulfate (SDS) διαλυμένο σε 0.1 N NaCl, με αγωγιμότητα  $\approx 11.22$  mS/cm) από την επιβαλλόμενη τάση σε περιβάλλον μέσο δωδεκανίου. Συνήθως στη βιβλιογραφία, οι πειραματικές μετρήσεις εξάρτησης της γωνίας επαφής από την εφαρμοζόμενη τάση παρουσιάζονται μέχρι το όριο της κρίσιμης τάσης κορεσμού,  $V_s$ . Σε ελάχιστες περιπτώσεις και για σχετικά «παχιά» διηλεκτρικά υποστρώματα ( $\sim \mu\text{m}$ ) παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα για  $V > V_s$ . Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση δειγμάτων με πάχη του κυρίως διηλεκτρικού 300/ 180/ 821 nm TEOS που έχουν *επίστρωση Teflon®* και *σύνθετη επίστρωση*. Όπως αναμένεται, για όλα τα πάχη TEOS που μετρήθηκαν και για επιβαλλόμενες τάσεις μέχρι την κρίσιμη τάση κορεσμού, οι πειραματικές μετρήσεις είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις της εξίσωσης Lippmann.

Στο Σχ. 2.2α παρατηρείται ότι μέχρι την κρίσιμη τάση κορεσμού,  $V_s = 18$  V, η μεταβολή στη διαβρεκτικότητα είναι  $110^\circ$  (από  $\sim 160^\circ$  στις  $\sim 50^\circ$ ) και για τα δύο δείγματα. Η *σύνθετη επίστρωση* παρουσιάζει γωνία επαφής  $30^\circ$  σε εφαρμοζόμενη τάση 45 V (δηλαδή,  $2.5V_s$ ) και μέγιστη μεταβολή στη διαβρεκτικότητα  $\sim 128^\circ$ .



**Σχήμα 2. 1:** Εξάρτηση της γωνίας επαφής από την εφαρμοζόμενη τάση για δείγματα που έχουν επίστρωση Teflon® και σύνθετη επίστρωση σε κυρίως διηλεκτρικό (a) 300 nm TEOS (b) 180 nm TEOS (c) 821 nm TEOS [Papageorgiou et al. 2012]



Παρόμοια μεταβολή στη διαβρεκτικότητα (από  $\sim 150^\circ$  στις  $\sim 45^\circ$ ) παρατηρήθηκε και από τους [Paneru et al. 2010]. Στην εργασία αυτή, το υδρόφοβο διηλεκτρικό αποτελούνταν από εμπορικό Teflon® πάνω σε ηλεκτρόδιο από ITO (Indium Tin Oxide), ενώ το πάχος του στρώματος Teflon® ήταν  $2.3\mu\text{m}$ , δηλαδή πολύ μεγαλύτερο σε σύγκριση με τα πάχη των υδρόφοβων διηλεκτρικών στρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.

Συνεπώς, απαιτούνται υψηλές τάσεις για να επιτευχθεί μεγάλη μεταβολή στη διαβρεκτικότητα, που έρχεται σε αντίθεση με την απαίτηση των συστημάτων ηλεκτροδιαβροχής για μικρή εφαρμοζόμενη τάση προς την επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερης μεταβολής στη διαβρεκτικότητα (λεπτά διηλεκτρικά στρώματα, εφαρμοζόμενη τάση  $<20\text{V}$ ). Όσον αφορά στο δείγμα με επίστρωση Teflon® (βλ. Σχ. 2.2a), όταν η εφαρμοζόμενη τάση φτάσει περίπου  $1.4V_s$  ( $\approx 35\text{V}$ ), παρατηρούνται φυσαλίδες στη σταγόνα, δηλαδή εμφάνιση ηλεκτρόλυσης και κατά συνέπεια έναρξη της διηλεκτρικής κατάρρευσης στον πρώτο -μόλις- κύκλο ηλεκτροδιαβροχής. Αντιθέτως, η σύνθετη επίστρωση διατηρεί τις ιδιότητές της για επιβαλλόμενη ηλεκτρική τάση έως  $2.5V_s$  και μάλιστα για επαναλαμβανόμενους κύκλους ηλεκτροδιαβροχής. Ένδειξη καταστροφής (δηλαδή ηλεκτρόλυση) δεν είναι εμφανής τουλάχιστον για 30 κύκλους ηλεκτροδιαβροχής.



Στο Σχ. 2.2b παρατηρούμε ότι μέχρι την κρίσιμη τάση κορεσμού,  $V_s = 15 \text{ V}$ , η μεταβολή στη διαβρεκτικότητα είναι  $110^\circ$  (από  $\sim 160^\circ$  στις  $\sim 50^\circ$ ) και για τα δύο δείγματα (το δείγμα με *επίστρωση Teflon*<sup>®</sup> καταστράφηκε για  $\sim 1.4V_s$  – βλ. βέλος στο Σχ. 2.2b). Η *σύνθετη επίστρωση* παρουσιάζει γωνία επαφής  $37^\circ$  σε εφαρμοζόμενη τάση  $44.2 \text{ V}$  (δηλαδή,  $2.9V_s$ ) και μέγιστη μεταβολή στη διαβρεκτικότητα  $\sim 125^\circ$ . Παρατηρήσαμε ότι η μεταβολή στη γωνία επαφής μειώνεται από το μέγιστο των  $125^\circ$  στις  $110^\circ$  στους πρώτους τέσσερις κύκλους ηλεκτροδιαβροχής και από εκεί και πέρα, μέχρι και για τριάντα κύκλους, παραμένει σταθερή.

Στο Σχ. 2.2c παρατηρούμε μέγιστη μεταβολή στη διαβρεκτικότητα  $\approx 130^\circ$  σε εφαρμοζόμενη τάση  $74.8 \text{ V}$ . Όπως και προηγουμένως (βλ. Σχ. 2.2b), η μέγιστη μεταβολή στη διαβρεκτικότητα μειώθηκε στις  $115^\circ$  στους πρώτους τέσσερις κύκλους ηλεκτροδιαβροχής και από εκεί και πέρα, μέχρι και για τριάντα κύκλους, παραμένει σταθερή (η επανάληψη των τριάντα κύκλων ηλεκτροδιαβροχής δεν αναπαρίσταται στο διάγραμμα). Πιθανές αιτίες αυτής της μείωσης είναι ενδεχομένως τα εξής: **α)** είτε η παγίδευση φορτίων στα επιμέρους διηλεκτρικά στρώματα (ή στις διεπιφάνειες μεταξύ τους), η οποία μειώνει την ενίσχυση της διαβρεκτικότητας σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής [Verheijen and Prins 1999], **β)** ή η διάχυση φορτίων προς το δωδεκάνιο –που είναι το περιβάλλον μέσο της σταγόνας [Zhou et al 2009] **γ)** ή ο συνδυασμός των ανωτέρω μηχανισμών α) και β).

Στον παρακάτω Πιν. 2.1 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι τιμές κορεσμού της γωνίας επαφής και οι αντίστοιχες επιβαλλόμενες τάσεις για διαφορετικά πάχη του κυρίως διηλεκτρικού και είδους της υδρόφοβης επίστρωσης. Επίσης, αναφέρονται οι σχετικές τιμές κορεσμού της γωνίας επαφής για διαφορετικής σύστασης σταγόνες υγρού και για τα περιβάλλοντα μέσα της σταγόνας, αέρα και δωδεκάνιο. Στις δύο τελευταίες στήλες του Πιν. 2.1 αναφέρεται η *μικρότερη γωνία επαφής που επιτεύχθηκε* ( $\theta_{min}$ ) στην αντίστοιχη ηλεκτρική τάση.

| TEOS thickness (nm) | Type of coating     | Coating thickness (nm) | AC Electrowetting, 0.1 wt.% SDS<br>In dodecane |           |                    |          |
|---------------------|---------------------|------------------------|--|-----------|--------------------|----------|
|                     |                     |                        | $\theta_s$ (°)                                 | $V_s$ (V) | $\theta_{min}$ (°) | V (V)    |
| 150                 | Composite           | 55                     | 49 ± 1.5                                       | 13.8 ± 1  | 34 ± 2             | 40 ± 1.5 |
| 300                 | Composite           | 60                     | 50 ± 1.5                                       | 17.3 ± 1  | 30 ± 2             | 45 ± 1.5 |
| 300                 | Teflon <sup>®</sup> | 60                     | 50 ± 1.5                                       | 17.8 ± 1  | 39 ± 2             | 35 ± 1.5 |
| 830                 | Composite           | 200                    | 46 ± 1.5                                       | 32.1 ± 1  | 26 ± 2             | 77 ± 1.5 |

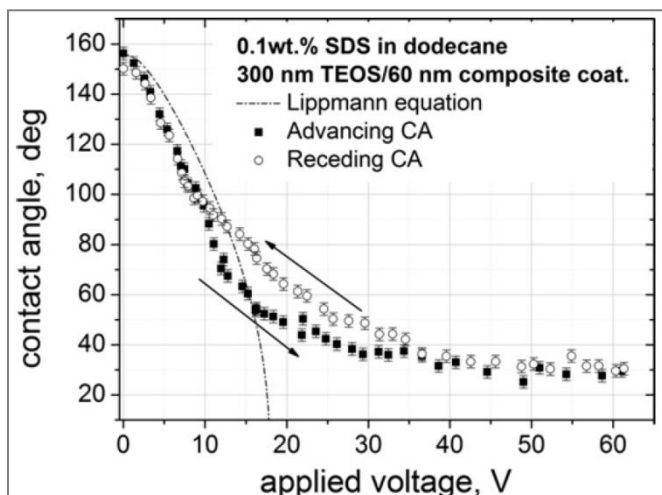
**Table 2**  
Contact angle hysteresis and electrowetting hysteresis data of the samples tested.

| TEOS thickness (nm) | Type of coating     | Coating thickness (nm) | AC electrowetting |                                  |                                   |
|---------------------|---------------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                     |                     |                        | Water droplet     |                                  | 0.1 wt.% SDS<br>EW hysteresis (°) |
|                     |                     |                        | In air<br>CAH (°) | In dodecane<br>EW hysteresis (°) |                                   |
| 150                 | Composite           | 55                     | 12 ± 2.5          | 6 ± 2.5                          | 6 ± 2.5                           |
| 300                 | Composite           | 60                     | 12 ± 2.5          | 6 ± 2.5                          | 5 ± 2.5                           |
| 300                 | Teflon <sup>®</sup> | 60                     | 11 ± 2.5          | 5 ± 2.5                          | 5 ± 2.5                           |
| 830                 | Composite           | 200                    | 12 ± 2.5          | 6 ± 2.5                          | 4 ± 2.5                           |

**Πίνακας 2. 1:** Τιμές γωνιών επαφής, υστέρησης γωνίας επαφής και υστέρησης στην ηλεκτροδιαβροχή για τα υπό μελέτη δείγματα.

## 2.4 Υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή

Υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή (δηλαδή η τιμή της μεταβολής στην γωνία επαφής σε μηδενική τάση σε δύο διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής) παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα που δοκιμάστηκαν και μετρήθηκε  $\sim 6^\circ$  σε περιβάλλον δωδεκανίου (βλ. Πίν. 2.1). Στο Σχ. 2.3 αναπαρίσταται ο βρόχος υστέρησης στην ηλεκτροδιαβροχή για δείγμα με *σύνθετη επίστρωση* (σημειώνεται ότι ακόμα και μετά από  $2.5V_s$  η υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή παραμένει μικρή,  $\leq 6^\circ$ ).



Σχ. 2.3. Υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή για AC εφαρμοζόμενη τάση σε στρώμα κυρίως διηλεκτρικού 300 nm TEOS με υδρόφοβη επίστρωση 60 nm *σύνθετου υμενίου*.

Σε συνήθη βρόχο υστέρησης σε μια συγκεκριμένη τιμή της επιβαλλόμενης τάσης η τιμή της γωνίας επαφής είναι μεγαλύτερη όταν η τάση αυξάνεται (*γωνία προώθησης-advancing contact angle*) από ό,τι όταν η τάση μειώνεται (*γωνία υποχώρησης-receding*

contact angle). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά υμενίων που περιέχουν πλάσμα φθορανθράκων [όπως είναι η *επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο* ή το *σύνθετο υμένιο*], στα οποία αυτή η συνήθης συμπεριφορά αντιστρέφεται (δηλαδή η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη όταν η τάση μειώνεται). Το παραπάνω γίνεται περισσότερο αντιληπτό για επιβαλλόμενες τάσεις κοντά στην κρίσιμη τάση κορεσμού ή και σε υψηλότερες τιμές τάσης όπου η διαρροή φορτίου από το διηλεκτρικό και η παγίδευση φορτίων στο διηλεκτρικό είναι αυξημένη. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε επίσης στην εργασία [Bayiati et al. 2008] για διάφορα πάχη υμενίων πλάσματος, καθώς και για θετική και αρνητική πόλωση DC ηλεκτρικής τάσης. Για το φαινόμενο αυτό προτείνεται η εξήγηση: όταν μειώνεται η επιβαλλόμενη τάση, η αποπαγίδευση/αποδέσμευση φορτίων είναι πιο αργή διαδικασία σε σχέση με την αύξηση της τάσης (για ρυθμό μείωσης της τάσης 1 V/s), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο παγιδευμένο φορτίο το οποίο αλλοιώνει την αντιστρεπτότητα στην ηλεκτροδιαβροχή και οδηγεί σε μεγαλύτερη γωνία επαφής. Ο μηχανισμός που σχετίζεται με την παγίδευση και αποδέσμευση φορτίων είναι αντικείμενο μελέτης στα συστήματα ηλεκτροδιαβροχής και εξαρτάται από το είδος των διηλεκτρικών και το είδος των υγρών που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του φαινομένου.

Όσον αφορά στο είδος των υγρών που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροδιαβροχή, τασιενεργά

υγρά μπορούν να μειώσουν την διεπιφανειακή τάση υγρού/λαδιού και, συνεπώς, να απαιτείται μικρότερη επιβολή τάσης για την επίτευξη του εύρους μεταβολής στη γωνία επαφής. Επίσης, σε εφαρμογές τύπου lab-on-chip προτιμάται η χρήση υγρών ιοντικού περιεχομένου (όπως είναι το SDS κ.λπ.), καθώς ευνοούν τη σταθερότητα βιολογικών δειγμάτων όπως οι πρωτεΐνες, τα κύτταρα, το DNA κ.ά. Από την άλλη μεριά, τα ιοντικά τασιενεργά ευνοούν την ηλεκτρόλυση και ειδικότερα σε DC εφαρμοζόμενη τάση [Raj et al. 2009]. Σημειώνεται ότι στο προτεινόμενο σύνθετο υμένιο δεν εμφανίζεται ηλεκτρόλυση σε επαναλαμβανόμενα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής μέχρι και  $2.5V_s$ , ακόμα και με τη χρήση ιοντικού τασιενεργού όπως είναι το SDS. Στην πρόσφατη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να αποτραπεί η διηλεκτρική κατάρρευση με τη χρήση μεγάλων ιόντων (δηλαδή ιόντων που έχουν μεγάλη αλκαλική αλυσίδα, για παράδειγμα, SOS, DTAC, DTA-OS κ.ά.) (Συρίγου Μ. 2012)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η χρήση του σύνθετου υμενίου σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής σε συνδυασμό με την προσεκτική επίλογη ιοντικού υγρού (σύμφωνα με το μέγεθος των ιόντων) θα μπορούσε να επιφέρει εξαιρετική βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των διατάξεων ηλεκτροδιαβροχής.

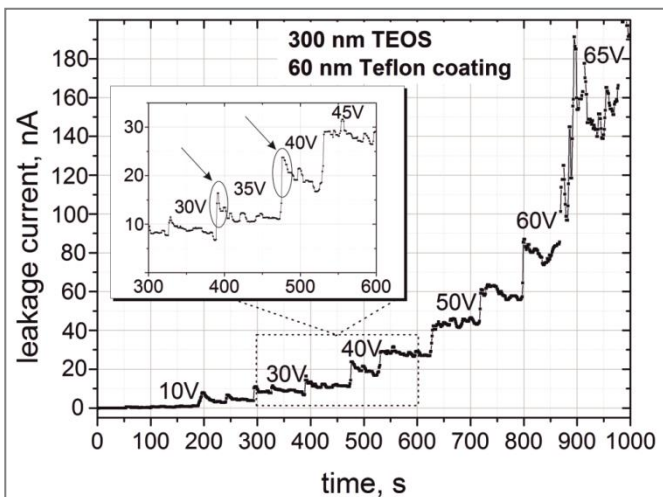
## **2.5 Μέτρηση ρευμάτων διαρροής από το διηλεκτρικό για επίστρωση Teflon<sup>®</sup>, σύνθετη επίστρωση και επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο.**

Τα φθοροπολυμερή (όπως το Teflon<sup>®</sup>) και φθορανθρακικά υμένια (πλάσμα φθορανθράκων) είναι πορώδη υλικά μικρής διηλεκτρικής σταθεράς (low-k dielectrics,  $\epsilon_r < 3.9$ ). Στα υλικά αυτά η εκτίμηση της πυκνότητας του ρεύματος διαρροής ή της πυκνότητας του παγιδευμένου φορτίου σε σχέση με την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου και τη θερμοκρασία, είναι πολύ σημαντική γιατί καθορίζει τα εγγενή λειτουργικά χαρακτηριστικά τους.

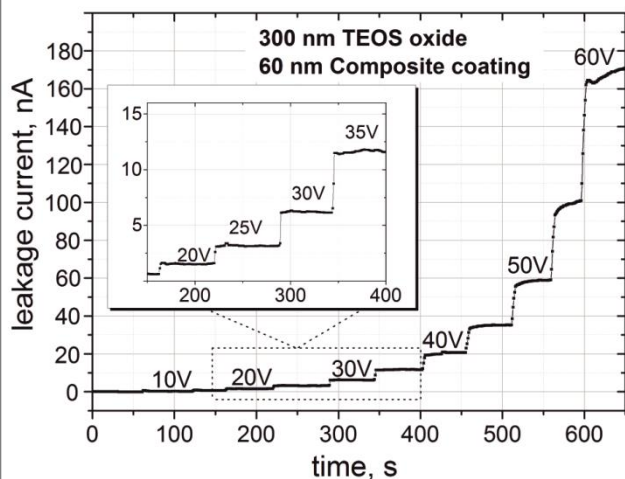
Προς αυτήν την κατεύθυνση, για τη μελέτη του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό κατασκευάστηκαν δείγματα με κυρίως διηλεκτρικό TEOS πάχους 300 nm και τις εξής υδρόφοβες επικαλύψεις: (α) επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (Teflon coating) (β) σύνθετη επίστρωση (composite coating) και (γ) επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο ή υμένιο πλάσματος φθορανθράκων (plasma-deposited FC). Έγινε σύγκριση των δειγμάτων όσον αφορά στην απόκριση στην εφαρμοζόμενη τάση (βλ. Σχ. 2.4) ακολουθώντας την εξής πειραματική διαδικασία: Σε κάθε μέτρηση η εφαρμοζόμενη τάση αυξάνεται κλιμακωτά με βήματα των 5 Volts (δεν μηδενίζουμε την εφαρμοζόμενη τάση μετά το κάθε βήμα/μέτρηση με σταθερή τάση). Αυτή η τεχνική μέτρησης χρησιμοποιήθηκε από τον [Gischia et al. 2010] για να υπολογίσει την ποσότητα του παγιδευμένου φορτίου σε επίπεδους πυκνωτές που είναι φτιαγμένοι από υλικό με πορώδη δομή και μικρή διηλεκτρική σταθερά όπως είναι ακριβώς και το φθορανθρακικό υμένιο.

Στο Σχ. 2.4 φαίνεται η απόκριση του ρεύματος στη βηματική αύξηση της τάσης για τις επιστρώσεις που αναφέρθηκαν. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η διηλεκτρική σταθερά του *φθορανθρακικού υμενίου* και του *Teflon<sup>®</sup>* είναι σχεδόν ίσες, συνεπώς η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας είναι πρακτικά ίση για δείγματα με ίδιο πάχος διηλεκτρικού.

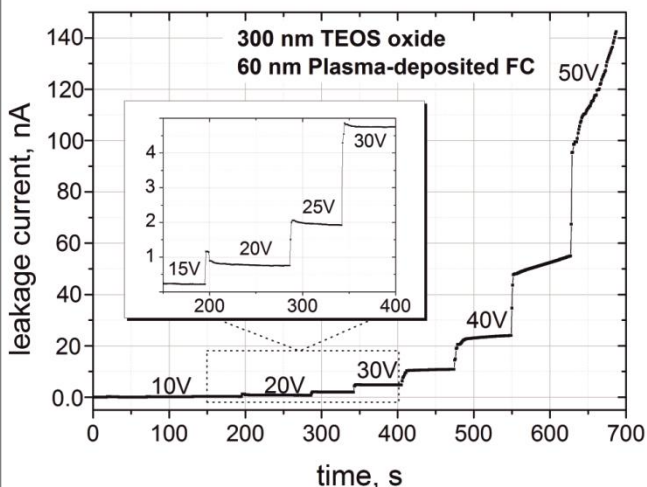
Στο δείγμα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*, η απόκριση του ρεύματος διαρροής εμφανίζει σημαντικές διακυμάνσεις υπό σταθερή τάση, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.4α. Παρατηρούνται αιχμές ρεύματος κατά τη βηματική αύξησης της τάσης, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην «κατάσταση φόρτισης» (βλ. βέλη στο ένθετο του Σχ. 2.4α) του πυκνωτή. Όταν η τάση παραμένει σταθερή, ενδεχομένως οι παγίδες φορτίου που υπάρχουν στο πορώδες του υλικού βαθμιαία συμπληρώνονται με φορτία και συνεπώς το ρεύμα μειώνεται -που είναι και αυτό που παρατηρούμε, βλ. Σχ. 2.4α. Συνεπώς, οι αιχμές ρεύματος ακολουθούνται από (για σταθερή τάση πόλωσης) βαθμιαία μείωση του ρεύματος διαρροής με έντονες διακυμάνσεις (*fluctuating current response*), που πιθανώς να μεταφράζεται σε παγίδευση φορτίου στο διηλεκτρικό. Ενδεχομένως, δομικές ατέλειες του διηλεκτρικού (κενά εξαιτίας της πορώδους δομής) να επηρεάζουν την παγίδευση και αποδέσμευση φορτίων και το διάγραμμα του ρεύματος διαρροής απεικονίζει τον μηχανισμό αυτό. Συνεπώς, οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στο υδρόφοβο διηλεκτρικό με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* ενδεχομένως να οφείλονται σε μηχανισμούς παγίδευσης και αποδέσμευσης φορτίων στο σώμα ή στη διεπιφάνεια των επιμέρους στρωμάτων που το αποτελούν. Η παγίδευση φορτίου ευνοείται, στην περίπτωση της *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>*, από την πορώδη δομή του *Teflon<sup>®</sup>* [Ding et al. 2001].



(a)



(b)



(c)

Αντιθέτως, όπως παρατηρείται στο Σχ. 2.4b, στο δείγμα με *σύνθετη επίστρωση* για εφαρμοζόμενες τάσεις μεταξύ 0-45V, η απόκριση του ρεύματος στην αύξηση της τάσης έχει σχεδόν τη μορφή βηματικής συνάρτησης, δηλαδή χωρίς διακυμάνσεις, το ρεύμα παίρνει σχεδόν ακαριαία μια μέση τιμή που διατηρείται υπό σταθερή τάση. Εφόσον η *σύνθετη επίστρωση* αποτελείται από φθορανθρακικό υμένιο και Teflon<sup>®</sup> αναμένεται, και σε αυτήν την περίπτωση, παγίδευση φορτίου στη διεπιφάνεια μεταξύ του οξειδίου (κυρίως διηλεκτρικού) και της υδρόφοβης επίστρωσης, όπως ακριβώς στην περίπτωση της *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>*. Όμως, η βελτίωση της πρόσφυσης που επιτυγχάνεται με το ενδιάμεσο στρώμα πλάσματος φθορανθράκων αναμένεται να μειώσει την εμφάνιση «κενών» στη διεπιφάνεια, γεγονός που σημαίνει και μειωμένη τάση για παγίδευση φορτίου.

**Σχήμα 2. 4:** Απόκριση του ρεύματος διαρροής σε βηματική αύξηση της τάσης για (a) *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* (b) *σύνθετη επίστρωση* (c) επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο

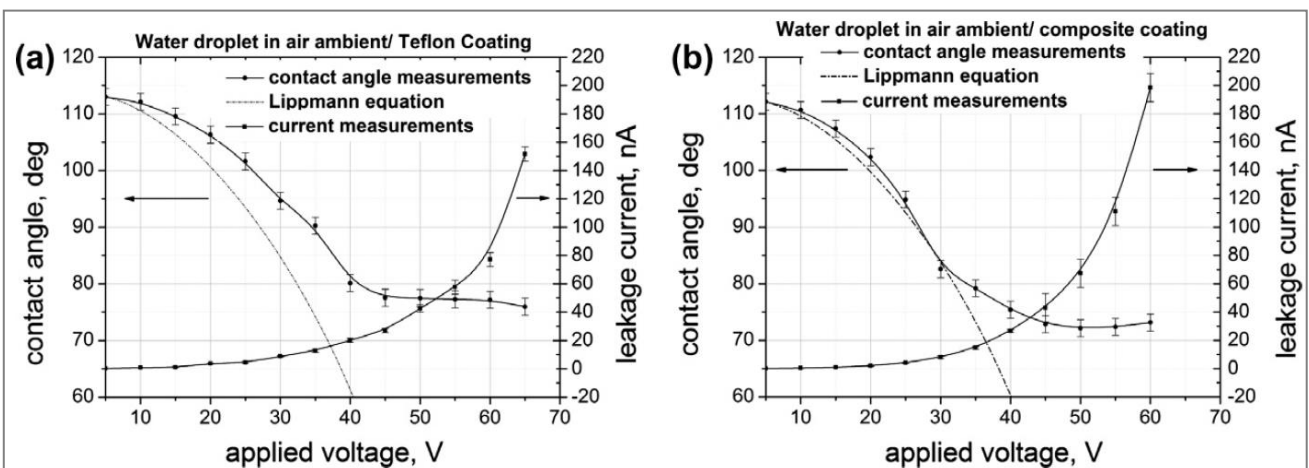


Η τάση προς παγίδευση φορτίων στην διεπιφάνεια ενδεχομένως να είναι πολύ μεγαλύτερη στην περίπτωση της *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>*.

Το δείγμα με μόνο την *επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου* (βλ. Σχ. 2.4c) έχει παρόμοια συμπεριφορά με το δείγμα με τη *σύνθετη επίστρωση* χωρίς διακυμάνσεις υπό σταθερή τάση. Επιπλέον, η απόκριση του ρεύματος διαρροής στην επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο βρέθηκε ότι είναι ανεξάρτητη από το πάχος του υμενίου (έγινε επικάλυψη με φθορανθρακικό υμένιο πάχους 15, 30 και 60 nm σε υπόστρωμα TEOS και παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά).

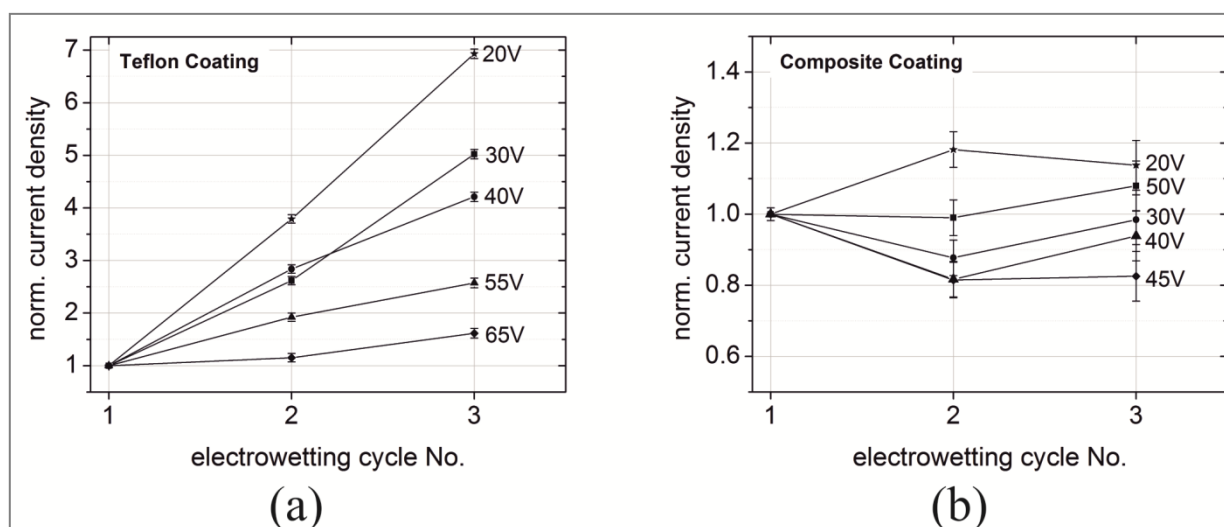
Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο των έντονων διακυμάνσεων του ρεύματος διαρροής (*fluctuating current response*), είναι συστηματικό στα δείγματα χωρίς το ενδιάμεσο υμένιο πλάσματος φθορανθράκων και για ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Οι μέσες τιμές του ρεύματος διαρροής για τα δείγματα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* και *σύνθετη επίστρωση* που αντιστοιχούν στο Σχ. 2.4 καταγράφηκαν και παρουσιάζονται στο σχήμα Σχ. 2.5 σε σχέση με τη μετρούμενη γωνία επαφής στην αντίστοιχη επιβαλλόμενη τάση. Η εξάρτηση της γωνίας επαφής από την τάση και στις δύο περιπτώσεις ακολουθεί την εξίσωση Lippmann μέχρι την τάση κορεσμού  $V_s = 45 \text{ V}$ , με μέγιστο εύρος μεταβολής στην τιμή της γωνίας επαφής  $\sim 35^\circ$ . Παρατηρούμε από τα διαγράμματα ότι η μέση τιμή του ρεύματος διαρροής στην περίπτωση της σύνθετης επίστρωσης είναι λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*. Οι μετρήσεις αυτές δείχνουν ότι ο κορεσμός της γωνίας επαφής συνοδεύεται από πολύ μεγάλη αύξηση του ρεύματος διαρροής. Μέχρι την τάση κορεσμού το μετρούμενο ρεύμα διαρροής είναι μικρότερο από 20 nA. Πέρα από την κρίσιμη τάση κορεσμού,  $1.4V_s$ , όπου η μετρούμενη γωνία επαφής δεν μειώνεται περαιτέρω, το ρεύμα αυξάνεται περίπου κατά μία τάξη μεγέθους από 20 nA μέχρι τα 200 nA.



**Σχήμα 2. 5:** Εξάρτηση της γωνίας επαφής (αριστερός άξονας),  $\theta_v$ , και του ρεύματος διαρροής (δεξιός άξονας) από DC εφαρμοζόμενη τάση για την (a) *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* και (b) *σύνθετη επίστρωση* (η διακεκομμένη γραμμή είναι η θεωρητική πρόβλεψη της εξίσωσης Lippmann)

Για να εκτιμηθεί περαιτέρω το πλεονέκτημα στην ηλεκτρική καταπόνηση της *σύνθετης επίστρωσης* σε σχέση με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*, πραγματοποιήθηκε η παρακάτω πειραματική δοκιμή: ακολουθία τριών διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής με ταυτόχρονη μέτρηση του ρεύματος διαρροής σε βηματική αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης από 0V έως τα 65V. Στο Σχ. 2.6 φαίνεται η κανονικοποιημένη πυκνότητα του ρεύματος διαρροής (ως προς την πυκνότητα ρεύματος στον πρώτο κύκλο) για κάθε κύκλο ηλεκτροδιαβροχής. Η επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος έχει υπολογιστεί διαιρώντας με το εμβαδό της διεπιφάνειας υγρού/διηλεκτρικού για κάθε τιμή της γωνίας επαφής.



**Σχήμα 2. 6:** Κανονικοποιημένη πυκνότητα ρεύματος για ακολουθία τριών διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής για (a) *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* και (b) *σύνθετη επίστρωση*

Ιδανικά, αναμένεται η πυκνότητα ρεύματος να παραμένει σταθερή (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας) κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής. Όμως, στο δείγμα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής αυξάνεται, όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.6a. Αντιθέτως, η πυκνότητα ρεύματος στη *σύνθετη επίστρωση* παραμένει σχετικά σταθερή, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.6b. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά τη διάρκεια της ακολουθίας των κύκλων ηλεκτροδιαβροχής συνιστά ένδειξη της υποβάθμισης του συστήματος/υλικού, ενώ αντίθετα σταθερή πυκνότητα ρεύματος σε ακολουθία διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής φανερώνει διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων της δομής, δηλαδή αυξημένη αξιοπιστία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, στην περίπτωση του δείγματος με τη *σύνθετη επίστρωση*, η τιμή του ρεύματος διαρροής κατά την διάρκεια του 3<sup>ου</sup> κύκλου αυξάνεται επτά φορές σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ρεύματος του πρώτου κύκλου (σε επιβαλλόμενη τάση 20 V).

Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι το δείγμα με τη *σύνθετη επίστρωση* εμφάνισε συστηματικά μεγαλύτερο ρεύμα διαρροής από ό,τι το δείγμα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* για επιβαλλόμενη τάση μεγαλύτερη από την τάση κορεσμού (βλ. Σχ. 2.5a,b). Όμως, αυτό που ενδιαφέρει είναι η σχετική

τιμή αύξησης του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό (σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής) και όχι η απόλυτη τιμή του, που εξαρτάται κυρίως από τη συγκεκριμένη διηλεκτρική δομή που δοκιμάζεται. Συνεπώς, επαναλαμβάνεται, ότι η σταθερή πυκνότητα ρεύματος που παρατηρήθηκε σε διαδοχικές δοκιμές, ενδεχομένως να οφείλεται στη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των επιμέρους στρωμάτων που συνθέτουν το υδρόφοβο διηλεκτρικό, κυρίως λόγω της βελτίωσης της χημικής συνάφειας μεταξύ του TEOS και του φθορανθρακικού υμενίου [Bayiati et al. 2004].

Με δεδομένο ότι, συνήθως στα συστήματα ηλεκτροδιαβροχής, χρησιμοποιούνται σχετικά παχιά υδρόφοβα υμένια (>500nm) για να επιτευχθεί επιθυμητή αξιοπιστία, η χρήση της *σύνθετης επίστρωσης*, που παρουσιάζεται ιδιαίτερα αξιόπιστη ακόμη και σε λεπτές επιστρώσεις, την καθιστά ιδιαίτερα πολύτιμη στην ολοκλήρωση σε σχετικές με την ηλεκτροδιαβροχή τεχνολογικές εφαρμογές.

## 2.6 «Δοκιμασίες αντοχής» στην ηλεκτροδιαβροχή

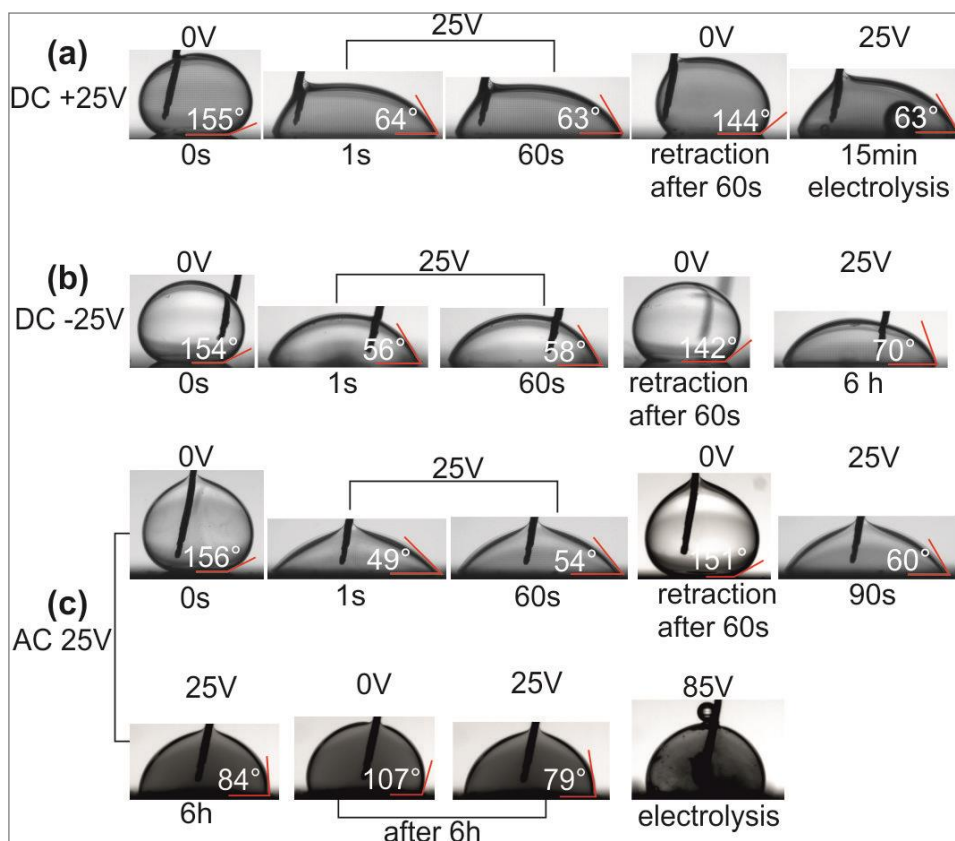
Οι «δοκιμασίες αντοχής» στην ηλεκτροδιαβροχή (*electrowetting lifetime tests*) έχουν στόχο αφενός να επιβεβαιώσουν διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων της δομής του σύνθετου υμενίου και αφετέρου να υποδείξουν την εξάρτηση της διηλεκτρικής κατάρρευσης από το μέγεθος των ιόντων του διαλύματος σε σχέση με το είδος της εφαρμοζόμενης τάσης. Οι δοκιμασίες αντοχής, όπως δημοσιεύθηκαν στην εργασία [Papageorgiou et al. 2012], πραγματοποιήθηκαν με συνεχή εφαρμογή (από μερικά λεπτά ως και ώρες) AC και +/- DC τάσης, με σταγόνα SDS (1.00 wt.% SDS διαλυμένο σε 0.1M, NaCl) σε περιβάλλον δωδεκανίου. Αφού καταγραφεί από πειράματα ηλεκτροδιαβροχής η τάση κορεσμού,  $V_s$ , στη συνέχεια επιβάλλουμε τάση ίση με  $\sim 1.5 V_s$ . Η διηλεκτρική δομή που χρησιμοποιήθηκε είναι 300 nm TEOS/ 60 nm *σύνθετης επίστρωσης*. Τα πειράματα αυτά είναι ευθέως συγκρίσιμα με τα πειράματα στη δημοσίευση [Dhindsa et al 2011] για 300 nm Parylene HT/50 nm Fluoropel<sup>®</sup> υδρόφοβου διηλεκτρικού.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: καταγράφεται η μεταβολή της γωνίας επαφής της σταγόνας σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση λαμβάνοντας στιγμιότυπα της σταγόνας ανά 30 s έως τα πρώτα 10 min και ύστερα στιγμιότυπα ανα 5 min για συνολικά 6 ώρες. Μετά το πέρας του πειράματος γίνεται μέτρηση της γωνίας επαφής της σταγόνας για κάθε στιγμιότυπο και τα αποτελέσματα παρατίθενται σε διάγραμμα γωνίας επαφής (°) – χρόνου (s). Μελετήθηκαν τρεις περιπτώσεις: +25V DC, -25V DC, και 25V AC (ημιτονική κυματομορφή 2.3kHz), όπως φαίνεται στο Σχ. 2.7, ώστε τα πειράματα να είναι ευθέως συγκρίσιμα με την δημοσίευση [Dhindsa et al 2011].

Για +25V DC επιβαλλόμενη τάση βλ. Σχ. 2.7a η γωνία επαφής παραμένει σχεδόν αμετάβλητη



στις  $\sim 63^\circ$  για 60 δευτερόλεπτα. Όταν μηδενιστεί η τάση, η σταγόνα επιστρέφει σε γωνία  $\sim 144^\circ$  (από  $155^\circ$  που είχε πριν την εφαρμογή τάσης). Με περαιτέρω επιβολή τάσης η γωνία επαφής επιστρέφει στις  $63^\circ$  για 15 λεπτά όπου εμφανίζεται ηλεκτρόλυση στο δείγμα. Η παραπάνω πειραματική δοκιμή για  $+25V$  DC αποδείχθηκε η πιο επίπονη δοκιμασία για το υδρόφοβο διηλεκτρικό (όσον αφορά την ηλεκτρόλυση) αφού για τις άλλες δύο περιπτώσεις ( $-25V$  DC και  $25V$  AC) δεν εμφανίζεται

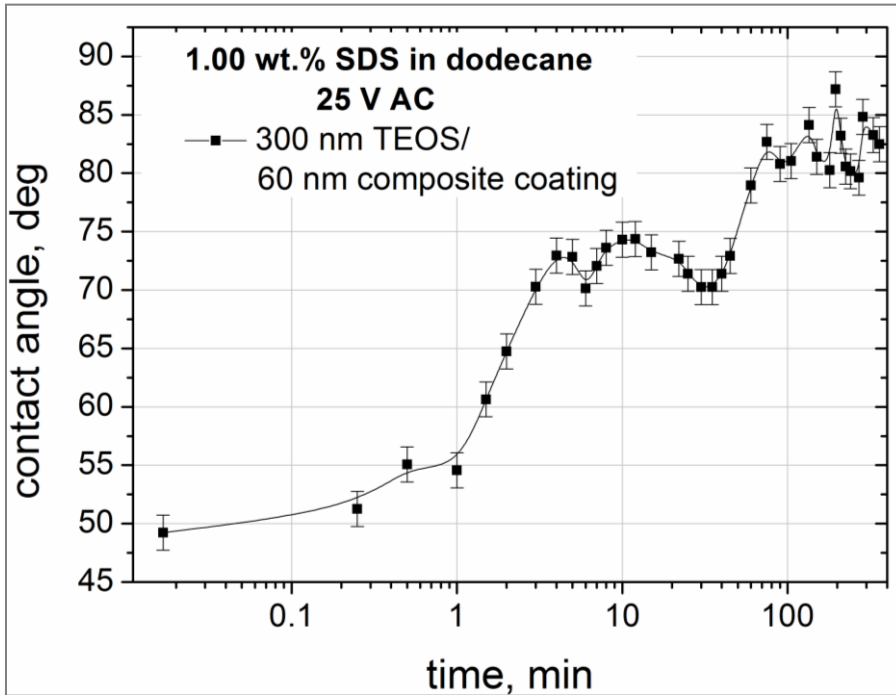


ηλεκτρόλυση ακόμη και μετά από 6 ώρες συνεχούς επιβολής τάσης.

**Σχήμα 2. 7:** Δοκιμασίες αντοχής στην ηλεκτροδιαβροχή για (a)  $+25$  V DC, (b)  $-25$  V DC, και (c)  $25$  V AC αντίστοιχα. (παρουσιάζονται μέσες τιμές γωνιών επαφής τριών πειραμάτων για την κάθε περίπτωση).

Για  $-25V$  DC επιβαλλόμενη τάση βλ. Σχ. 2.7b, το δείγμα εμφανίζει γωνία επαφής  $\sim 58^\circ$  για 60 sec. Όταν μηδενιστεί η τάση, η σταγόνα επιστρέφει σε γωνία  $\sim 142^\circ$  (από  $154^\circ$  που είχε πριν την εφαρμογή τάσης). Με περαιτέρω εφαρμογή τάσης η γωνία επαφής μετράται στις  $70^\circ$  και παραμένει αμετάβλητη για 6 ώρες χωρίς ένδειξη ηλεκτρόλυσης (φουσαλίδες μέσα στην σταγόνα). Όταν μηδενιστεί η τάση (η εικόνα αυτή δεν φαίνεται στο Σχ. 2.7b), η σταγόνα εμφανίζει γωνία επαφής  $125^\circ$ . Συνεπώς, εφόσον δεν εμφανίζεται ηλεκτρόλυση, το δείγμα χαρακτηρίζεται αξιόπιστο με εύρος μεταβολής στη γωνία επαφής  $\sim 55^\circ$ , ακόμα και ύστερα από 6 ώρες συνεχούς εφαρμογής τάσης. Το παραπάνω είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στη δημοσίευση [Dhindsa et al. 2011], στην οποία, η αρνητική πόλωση DC τάσης συσχετίζεται με χαμηλή υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή και μεγαλύτερη αξιοπιστία στο δείγμα ενδεχομένως εξαιτίας μικρότερης παγίδευσης φορτίου από ό,τι στις άλλες δύο περιπτώσεις ( $+25V$  DC και  $25V$  AC).

Για 25V AC επιβαλλόμενη τάση βλ. Σχ. 2.7c, το δείγμα εμφανίζει γωνία επαφής  $\sim 49^\circ$  η οποία αυξάνει στις  $\sim 54^\circ$  στην διάρκεια των πρώτων 60 δευτερολέπτων. Όταν μηδενιστεί η τάση, η σταγόνα επιστρέφει σε γωνία επαφής  $\sim 151^\circ$ , γεγονός το οποίο υποδεικνύει μικρή υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή. Ακόμα και μετά από 6 ώρες συνεχούς εφαρμογής τάσης, δεν παρατηρείται



ηλεκτρόλυση, ενώ το δείγμα εμφανίζει γωνία επαφής  $\sim 84^\circ$ . Αν μηδενιστεί και πάλι η τάση, η σταγόνα επιστρέφει σε γωνία  $\sim 107^\circ$ . Στην συνέχεια, για να ανιχνευτούν τα όρια αντοχής του δείγματος σε αυτό το είδος της πόλωσης, πραγματοποιούνται πέντε διαδοχικοί κύκλοι ηλεκτροδιαβροχής από 0 V

έως 25 V, ενώ το δείγμα εμφανίζει συστηματικά  $\sim 28^\circ$  εύρος μεταβολής γωνίας επαφής. Μετά την ολοκλήρωση των κύκλων ηλεκτροδιαβροχής αυξάνεται η επιβαλλόμενη τάση μέχρι τα 85 V, ώστε να προκληθεί σκόπιμα ηλεκτρόλυση στο δείγμα.

**Σχήμα 2. 8:** Εξέλιξη της τιμής της γωνίας επαφής με τον χρόνο σε πείραμα αντοχής στην ηλεκτροδιαβροχή για 25 V AC τάση (ο οριζόντιος άξονας είναι σε λογαριθμική κλίμακα).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της συνεχούς εφαρμογής AC τάσης, στην οποία η γωνία επαφής σταδιακά αυξάνεται (αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη συμπεριφορά που περιγράφεται στο Σχ. 2.3) από τις  $\sim 49^\circ$  στις  $\sim 72^\circ$  για τα πρώτα 30 min εφαρμογής τάσης και περίπου στις  $\sim 84^\circ$  μετά από 1.5 ώρες (βλ. Σχ. 2.8). Εν συνεχεία, η γωνία επαφής παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι το πέρας της δοκιμής. Το παραπάνω, που πιθανώς οφείλεται σε παγίδευση φορτίου στο διηλεκτρικό, δεν παρατηρείται στην περίπτωση της δοκιμής των -25V DC, στην οποία η γωνία επαφής παραμένει αμετάβλητη έως και 6 ώρες. Στην περίπτωση της *σύνθετης επίστρωσης* για 25V AC επιβαλλόμενη τάση το δείγμα δεν εμφάνισε ηλεκτρόλυση σε αντίθεση με το υδρόφοβο διηλεκτρικό που αναφέρεται στη δημοσίευση [Dhindsa et al. 2011], στο οποίο ύστερα από 2 ώρες το δείγμα καταστράφηκε (εμφάνιση ηλεκτρόλυσης). Συνεπώς, το δείγμα με την προτεινόμενη *σύνθετη επίστρωση* αποδίδει καλύτερα για αρνητική DC και AC τάση πόλωσης, γεγονός που υποδεικνύει καταλληλότητα για εφαρμογή σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής.

## 2.7 Οπτικός χαρακτηρισμός των υδρόφοβων επιστρώσεων ύστερα από πειράματα ηλεκτροδιαβροχής

Στόχος αυτής της ενότητας είναι να εξεταστεί το ίχνος που αφήνει μια σταγόνα υγρού στην επιφάνεια της υδρόφοβης επίστωσης ύστερα από πείραμα ηλεκτροδιαβροχής. Οι επιφάνειες παρατηρήθηκαν με οπτική μικροσκοπία αμέσως μετά από πείραμα ηλεκτροδιαβροχής. Η οπτική παρατήρηση εστιάζει στην περιοχή της τριπλής γραμμής επαφής (**Three Phase contact Line**), διότι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή αυτή αναμένεται να πάρει πολύ υψηλές τιμές στη μεγαλύτερη δυνατή διαβροχή του στερεού από το υγρό (δηλαδή για εφαρμοζόμενες τάσεις  $V \geq V_S$ ). Συνεπώς, σε εκείνη την περιοχή του δείγματος αναμένεται ενδεχομένως και η μεγαλύτερη καταστροφή [Mugele 2005].

Τα δείγματα παρατηρούνται με οπτική μικροσκοπία ύστερα από την ακόλουθη πειραματική διαδικασία: Η εφαρμοζόμενη τάση αυξάνεται βηματικά μέχρι  $2.5V_S$  και διατηρείται σταθερή στο σημείο αυτό για 30 sec σε κάθε πείραμα ηλεκτροδιαβροχής. Ύστερα, μηδενίζεται η επιβαλλόμενη τάση και ο παραπάνω κύκλος επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τριάντα φορές. Αφαιρείται η υγρή σταγόνα από την επιφάνεια του δείγματος και ακολουθεί η παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο. Τα δείγματα που παρατηρήθηκαν (με κυρίως διηλεκτρικό: 300nm TEOS) παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα Πιν. 2.2

| Sample | Coating             | Coating thickness (nm) | In air       |                           | In dodecane (SDS droplet) |                               |
|--------|---------------------|------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|
|        |                     |                        | Static CA    | hysteresis ( $^{\circ}$ ) | EWOD                      | Saturation voltage, $V_S$ (V) |
| S1     | Plasma FC           | 60                     | $42 \pm 2.5$ | —                         | $18 \pm 1$                |                               |
| S2     | Teflon <sup>®</sup> | 60                     | $11 \pm 2.5$ | $5 \pm 2.5$               | $17.8 \pm 1$              |                               |
| S3     | Composite           | 60                     | $12 \pm 2.5$ | $5 \pm 2.5$               | $17.3 \pm 1$              |                               |

**Πίνακας 2. 2:** Λεπτομέρειες των δειγμάτων που παρατηρήθηκαν με οπτική μικροσκοπία

Κατασκευάστηκαν τρία δείγματα με διαφορετικές επιφανειακές επιστώσεις (βλ. Πίν. 2.21 : *Υμένιο πλάσματος φθορανθράκων (S1), επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (S2) και σύνθετη επίστρωση (S3)*)

Το πρώτο δείγμα (**S1**) με υδρόφοβη επίστρωση πλάσματος φθορανθράκων, παρατηρήθηκε πειραματικά ότι σπανίως εμφανίζει ηλεκτρόλυση σε υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις, βλ. και Κεφ 2.6. Παρόλα αυτά, όταν μηδενιστεί η επιβαλλόμενη τάση, η σταγόνα δεν επανέρχεται στην αρχική γωνία επαφής (γωνία επαφής πριν την εφαρμογή τάσης). Η υστέρηση γωνίας επαφής για το δείγμα αυτό μετρήθηκε  $\sim 42^{\circ}$  που δικαιολογεί την μη αντιστρεπτότητα που αναφέρθηκε παραπάνω.

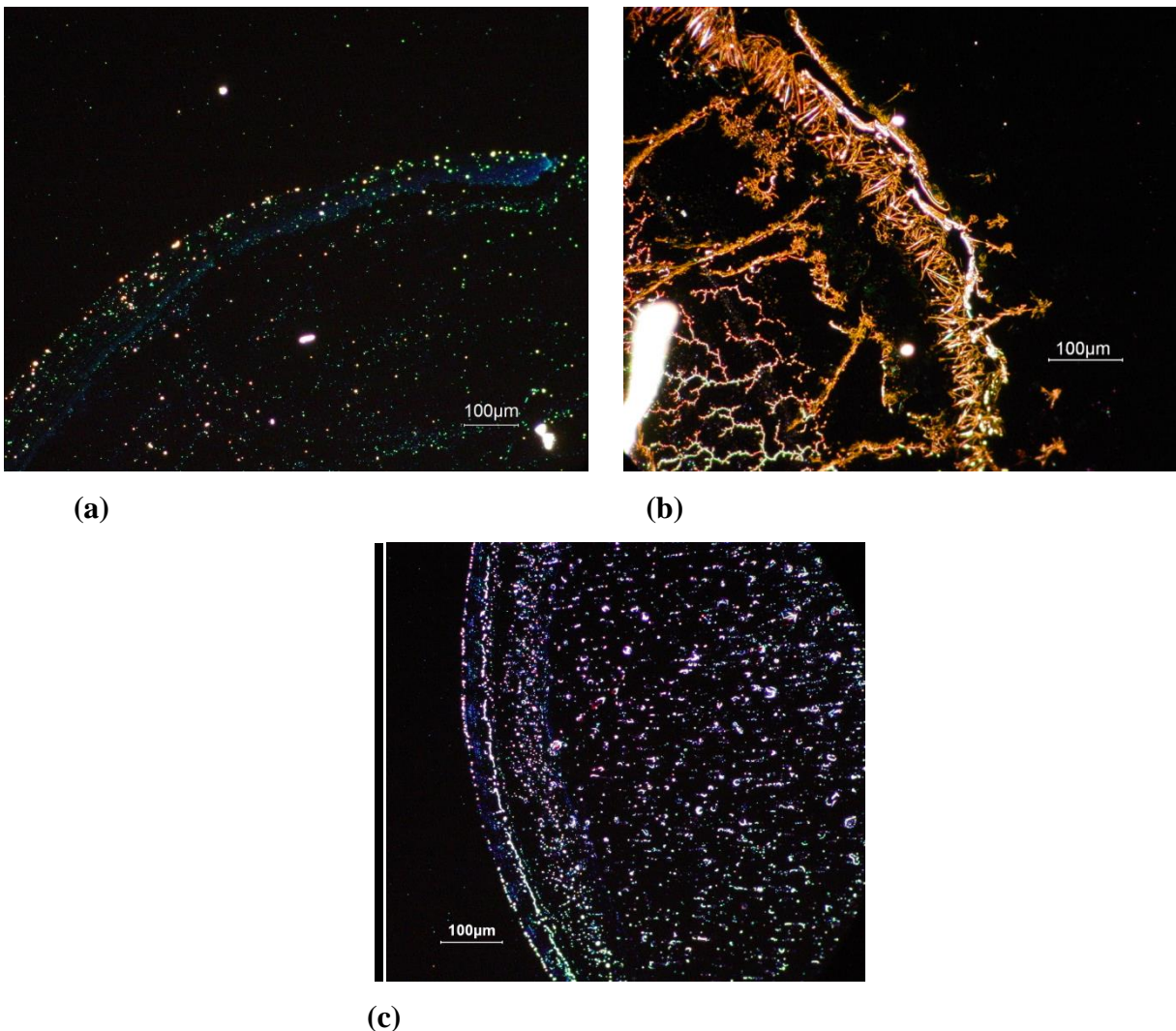
Συνεπώς, εφόσον για αυτό το δείγμα δεν κατέστη εφικτό να πραγματοποιηθούν αντιστρεπτοί κύκλοι ηλεκτροδιαβροχής εξαιτίας της μεγάλης υστέρησης γωνίας επαφής, πραγματοποιήθηκε επιβολή υψηλής τάσης ( $2.5V_s$ ) για 5 λεπτά. Παρόλο που δεν παρατηρήσαμε ενδείξεις ηλεκτρόλυσης στη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η οπτική παρατήρηση στο μικροσκόπιο έδειξε σχετική καταστροφή του δείγματος (βλ. Σχ. 2.9a). Σύμφωνα με το Σχ. 2.9a, παρατηρείται ότι κοντά στην περιοχή της τριπλής γραμμής επαφής (TPL) υπάρχει μια στενή περιμετρική ζώνη  $\sim 80 \mu\text{m}$  που δείχνει ότι η περιοχή αυτή της επιφάνειας έχει καταπονηθεί περισσότερο σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια. Η στενή αυτή ζώνη μοιάζει με δαχτυλίδι που δημιουργήθηκε στη μεγαλύτερη δυνατή διαβροχή του στερεού από το υγρό, δηλαδή  $V \geq V_s$ , ενώ εντός του δαχτυλιδιού παρατηρούνται τυχαίοι σχηματισμοί που ενδεχομένως να υποδεικνύουν επιφανειακή καταστροφή. Πρέπει να σημειωθεί ότι, παρόλο που παρατηρούμε τέτοιους τυχαίους σχηματισμούς, δεν υπάρχει μακροσκοπική ένδειξη καταστροφής του διηλεκτρικού (δηλαδή ηλεκτρόλυση) κατά την διάρκεια του πειράματος, όπως συμβαίνει στο δείγμα με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* που θα δούμε παρακάτω.

Το δεύτερο δείγμα **S2** που έχει *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* εμφανίζεται ιδιαίτερος καταπονημένο (βλ. Σχ. 2.9b) τόσο περιμετρικά του δαχτυλιδιού όσο και στο εσωτερικό του. Σε επιβαλλόμενη τάση  $\sim 1.7V_s$ , εμφανίστηκαν φυσαλίδες μέσα στην σταγόνα σηματοδοτώντας έναρξη ηλεκτρόλυσης στο δείγμα. Η στενή ζώνη στην άκρη του δαχτυλιδιού είναι ιδιαίτερα εμφανής, με πάχος  $\sim 75 \mu\text{m}$ , συγκρίσιμο με τη ζώνη που παρατηρήσαμε στο δείγμα **S1**. Στο εσωτερικό του δαχτυλιδιού παρατηρούνται τυχαίοι δενδροειδείς σχηματισμοί (δενδρίτες) που ενδεχομένως να είναι «εικόνα» επιφανειακών ρήξεων της *επίστρωσης* κατά την διηλεκτρική κατάρρευση. Από τη σύγκριση των Σχ. 2.9a και b παρατηρείται ότι δύο *Teflon-like* πολυμερή (το *plasma-deposited FC* και η *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*) εμφανίζουν διαφορετική «εικόνα» καταστροφής σε όμοια ηλεκτρική καταπόνηση.†

† Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του δείγματος **S1** παρατηρήθηκε και σε δείγμα που έχει υδρόφοβη *επίστρωση Cytop<sup>®</sup>* (υδρόφοβο υλικό παρόμοιο με το *Teflon<sup>®</sup>*, αλλά με διαπιστωμένα βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες από το *Teflon<sup>®</sup>*, που χρησιμοποιείται κατά κόρον σε επιστρώσεις υδρόφοβων διηλεκτρικών σε πειράματα ηλεκτροδιαβροχής). Η συγκεκριμένη *επίστρωση* παρουσίασε ηλεκτρόλυση σε εφαρμοζόμενη τάση  $\sim 1.4V_s$ . Η οπτική μικροσκοπία της επιφάνειας του *Cytop<sup>®</sup>* έδειξε κυματοειδή τοπογραφία που πιθανώς να αποδίδεται στη διαφορετική δομή του υλικού



Στο δείγμα με την *σύνθετη επίστρωση S3* (βλ. Σχ. 2.9c) παρατηρείται διαφορετικού είδους καταστροφή από ό,τι στις προηγούμενες επιστρώσεις. Η επίστρωση αυτή συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των προηγούμενων δύο επιστρώσεων γιατί εμφανίζει ανθεκτικότητα στην καταστροφή του δείγματος υπό ηλεκτρική καταπόνηση και μικρή υστέρηση στην ηλεκτροδιαβροχή. Συγκεκριμένα, από το οπτικό μικροσκόπιο παρατηρείται το ίχνος του δαχτυλιδιού που είδαμε και προηγουμένως κοντά στο TPL, με τη στενή ζώνη να είναι μικρότερη από τα προηγούμενα δύο δείγματα ~50  $\mu\text{m}$  αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους. Πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα παραμένει πλήρως λειτουργικό ακόμα και μετά από τριάντα κύκλους ηλεκτροδιαβροχής, όπως αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η οπτική παρατήρηση έδειξε απουσία δενδριτών, όπως παρατηρήσαμε στο δείγμα **S2**, παρόλο που το υψηλότερο στρώμα (αυτό που «βλέπει» το υγρό) του υδρόφοβου διηλεκτρικού της *σύνθετης επίστρωσης* παραμένει το Teflon<sup>®</sup>.



**Σχήμα 2. 9:** Επίδραση της ηλεκτροδιαβροχής στην επιφάνεια για (a) υμένιο πλάσματος φθορανθράκων (S1), (b) επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (S2) και (c) και *σύνθετη επίστρωση* (S3).

Πρέπει να σημειωθεί ότι όταν συμβαίνει ηλεκτρόλυση στα δείγματα, οι φυσαλίδες εμφανίζονται πρώτα στην περιοχή κοντά στο TPL, γεγονός που βεβαιώνει την υψηλή ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε αυτήν την περιοχή. Συνεπώς, η σύνθετη επίστρωση ενδεχομένως να έχει διττό ρόλο: **α)** μείωση του αριθμού των ατελειών της διεπιφάνειας του φθορανθρακικού υμενίου πλάσματος και του κυρίως διηλεκτρικού (οξειδίο, νιτρίδιο κ.λπ.) μέσω βελτιωμένης πρόσφυσης, και **β)** μείωση της τοπικής παγίδευσης φορτίου στο σύνολο του υδρόφοβου διηλεκτρικού εξαιτίας της λιγότερο πορώδους δομής του φθορανθρακικού υμενίου.

Στην ακόλουθη ενότητα εστιάζουμε στην νανο-μηχανικές ιδιότητες του υδρόφοβου διηλεκτρικού (σύνθετη επίστρωση και επίστρωση Teflon σε υπόστρωμα TEOS), ώστε να εκτιμηθεί η συνεισφορά αυτής της παραμέτρου στη συνολική απόδοση του διηλεκτρικού στην ηλεκτροδιαβροχή.

## 2.8 Νανομηχανικές δοκιμές στις υδρόφοβες διηλεκτρικές δομές

Η ενότητα αυτή εστιάζει στην ανίχνευση της πρόσφυσης των εκάστοτε υδρόφοβων επιστρώσεων, που χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα ηλεκτροδιαβροχής, με το αντίστοιχο υπόστρωμα (κυρίως διηλεκτρικό). Δηλαδή, μελετάται η πρόσφυση του κυρίως διηλεκτρικού στρώματος (TEOS) και της υδρόφοβης επίστρωσης (είτε της *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>* είτε της *σύνθετης επίστρωσης*) που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής στις προηγούμενες ενότητες.

Σύμφωνα με το Κεφ. 2.7, στο οποίο παρατηρήθηκε με οπτική μικροσκοπία η επιφάνεια των δειγμάτων έπειτα από εκτεταμένη ηλεκτρική καταπόνηση, είχαμε ενδείξεις ότι ακολούθως της ηλεκτρόλυσης -σε ορισμένες περιπτώσεις- το υδρόφοβο υμένιο φάνηκε να αποκολλάται από το υπόστρωμα. Η παρατήρηση αυτή έγινε στις περισσότερες περιπτώσεις σε δείγματα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*, ενώ σε ελάχιστες περιπτώσεις παρατηρήθηκε τοπική αποκόλληση στα δείγματα με την *σύνθετη επίστρωση*. Συνεπώς, δόθηκε το έναυσμα για να μελετηθεί εκτενέστερα η επαρκής διασύνδεση των επιμέρους υμενίων που αποτελούν τη *σύνθετη επίστρωση*.

Αρχικά, είναι γνωστό ότι η πρόσφυση του Teflon<sup>®</sup> σε οποιοδήποτε υπόστρωμα (όπως είναι το πυρίτιο, οξειδίο του πυριτίου, γυαλί κ.λπ.) βασίζεται κυρίως στην φυσική προσρόφηση, γιατί δεν έχει ενεργές χημικές ομάδες ώστε να επιτευχθεί χημικός δεσμός [Datta et al. 2003]. Αντιθέτως, τα φθοροπολυμερή αποτιθέμενα με το πλάσμα προσκολλώνται αρκετά καλά σε επιφάνειες οξειδίων εξαιτίας ενός ενδιάμεσου φθοριωμένου στρώματος που σχηματίζεται (*oxyfluoride interface layer*) και το οποίο μοιάζει χημικά με το Teflon<sup>®</sup> ( $1 < F/C < 2$ ), είναι δηλαδή *Teflon-like* υμένιο (ο λόγος F/C είναι ο λόγος φθορίου/άνθρακα του διηλεκτρικού). [A. Tserepi, in: *Plasma Processes and Polymers*, R. D'Agostino (Ed.), p. 51. Wiley-VCH, Weinheim (2005)]. Συνεπώς, η χημική συγγένεια του υμενίου πλάσματος φθορανθράκων βελτιώνει την συνολική πρόσφυση του Teflon<sup>®</sup> στο οξειδίο.

Σκοπός της ακόλουθης πειραματικής διαδικασίας των νανομηχανικών δοκιμών είναι η επιβεβαίωση της εκτίμησης ότι το ενδιάμεσο στρώμα πλάσματος φθορανθράκων βελτιώνει την πρόσφυση του εμπορικού Teflon<sup>®</sup> στο στρώμα του οξειδίου. Οι νανομηχανικές δοκιμές έγιναν με την διάταξη Hysitron TriboLab<sup>®</sup> Nanomechanical Test Instrument, στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί φορτίο από 1 to 10 000  $\mu\text{N}$ . Επίσης, η εν λόγω διάταξη, είναι εξοπλισμένη με Scanning Probe Microscope (SPM) στο οποίο η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού αισθητήρα σε τρεις άξονες. Όλες οι μετρήσεις έγιναν με πυραμιδική ακίδα τύπου Berkovich, με μέση ακτίνα καμπυλότητας 100 nm, σε περιβάλλον υψηλής καθαρότητας, 45% υγρασία και 23°C θερμοκρασία [Charitidis et al. 2010]. Όλες οι μετρήσεις *δοκιμασιών χαραγής* (Nanoscratch tests) που πραγματοποιήθηκαν και αναλύονται στην επόμενη ενότητα χωρίζονται σε τρία τμήματα: **α)** σάρωση της επιφάνειας (*pre-scratch scan*) με εφαρμογή πολύ μικρού σταθερού φορτίου στην ακίδα (1  $\mu\text{N}$ ), **β)** χαραγή της επιφάνειας με αυξανόμενο κάθετο φορτίο. Το εύρος των κάθετων φορτίων που εφαρμόζονται στην ακίδα (*applied Normal Load - NL*) σε αυτή την εργασία είναι 50–300  $\mu\text{N}$ , ενώ το μήκος της χαραγής (*scratch length*) είναι 10  $\mu\text{m}$ . **γ)** σάρωση της χαραγμένης επιφάνειας (*post-scratch scan*) με εφαρμογή όμοιου φορτίου με την αρχική σάρωση, δηλαδή 1  $\mu\text{N}$ .

### 2.8.1 Δοκιμασίες Χαραγής (Nanoscratch tests) στις υδρόφοβες διηλεκτρικές δομές

Με τις «δοκιμασίες χαραγής» (Nanoscratch tests ή Scratch tests) μπορεί να εκτιμηθεί η αντοχή στο «γδάρισμα» μιας επιφανειακής επίστρωσης και το ενδεχόμενο αποκόλλησής της από κάποιο υπόστρωμα μέσω ποιοτικής εκτίμησης της πρόσφυσης που έχει σε αυτό. Τα δείγματα που δοκιμάστηκαν ήταν τα εξής: **α)** δείγμα **S3** - 300 nm TEOS με *σύνθετη επίστρωση* πάχους 60 nm (η οποία αποτελείται από 30 nm επίστρωσης με περιστροφή Teflon<sup>®</sup> πάνω σε 30 nm υμενίου πλάσματος φθορανθράκων)· και **β)** δείγμα **S2** - 300 nm TEOS με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* πάχους 60 nm.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν *δοκιμές νανοδιείσδυσης* (Nanoindentation tests) για τον προσδιορισμό της σκληρότητας (Hardness,  $H$ ) και του μέτρου ελαστικότητας (Elastic modulus,  $E$ ) των επιμέρους υλικών από τα οποία αποτελούνται τα δείγματα **S2** και **S3**, όπως αναφέρθηκαν στη σχετική δημοσίευση [Koumoulos et al. 2012]. Συνοπτικά, για τον προσδιορισμό των  $E$ ,  $H$  δοκιμάστηκαν: **α)** το δείγμα **S1** του υμενίου πλάσματος φθορανθράκων, **β)** το δείγμα **S2** για το υμένιο Teflon<sup>®</sup> και **γ)** δισκίδιο μόνο με οξείδιο TEOS για τον αντίστοιχο προσδιορισμό των ιδιοτήτων του υλικού.

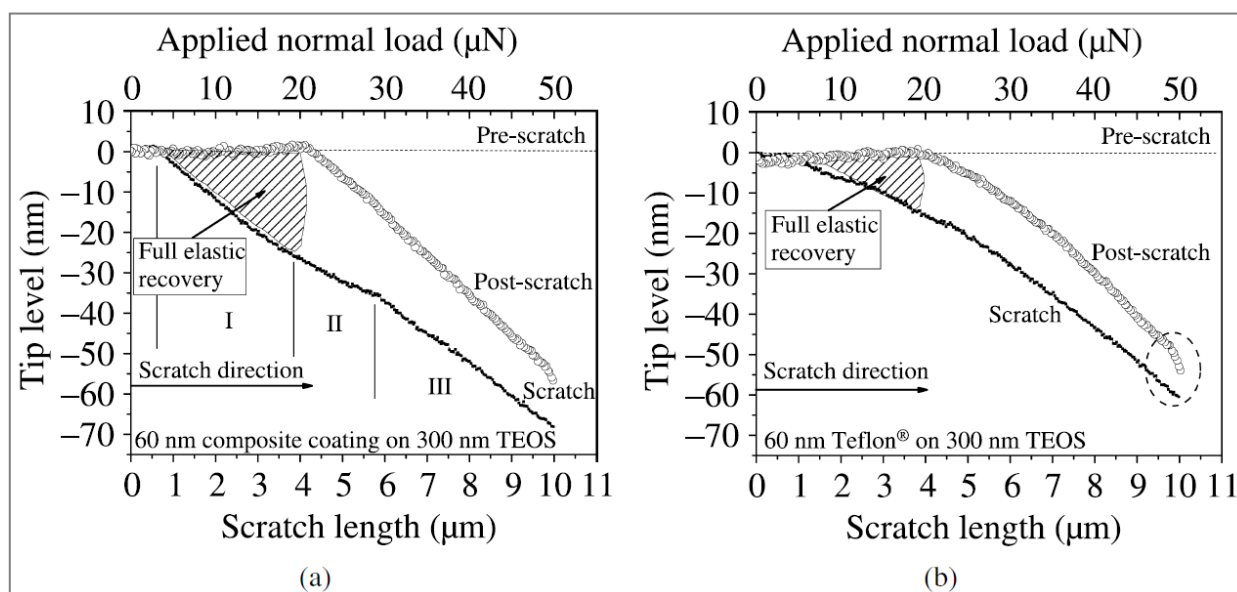
Οι τιμές των  $H$  και  $E$  για κάθε ενδιάμεσο στρώμα του υδρόφοβου διηλεκτρικού χρησιμοποιήθηκαν για να καθορίσουν τις παραμέτρους του πειράματος των *δοκιμασιών χαραγής*, δηλαδή το φορτίο που θα εφαρμοστεί από την ακίδα στην επιφάνεια (*applied Normal Load - NL*),



το μήκος της χαραγής (*scratch length*), καθώς και την ταχύτητα της ακίδας που πραγματοποιεί την χαραγή (*tip velocity*). Για αυτές τις δοκιμασίες χαραγής χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα **S2** και **S3** που αναφέρθηκαν προηγουμένως (βλ. και Πιν.2.2).

Τα αποτελέσματα των δοκιμασιών χαραγής φαίνονται στο Σχ. 2.10. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το κάθε διάγραμμα δοκιμασίας χαραγής χωρίζεται σε τρία κομμάτια (τρεις πειραματικές διαδικασίες): **α)** Η καμπύλη στο διάγραμμα «*pre-scratch scan curve*» αφορά στη σάρωση της επιφανειακής τοπογραφίας (προφίλ της επιφάνειας) της αρχικής επιφάνειας με πολύ μικρό εφαρμοζόμενο φορτίο  $\sim 1 \mu\text{N}$ , **β)** η καμπύλη «*scratch scan curve*» ή «*initial scratch*» (αρχική χαραγή) αφορά στο προφίλ της επιφάνειας κατά την διάρκεια της εφαρμογής φορτίου στην ακίδα και άρα εισχώρηση της ακίδας στο υλικό (*tip penetration*), και τέλος, **γ)** η καμπύλη στο διάγραμμα «*post-scratch scan curve*» ή «*final scratch*» (τελική χαραγή) αφορά στη σάρωση της επιφάνειας μετά τη χαραγή κατά την ακριβώς αντίθετη κίνηση της ακίδας με την αρχική χαραγή και με πολύ μικρό εφαρμοζόμενο φορτίο  $\sim 1 \mu\text{N}$ . Η τελευταία καμπύλη «*post-scratch curve*» αναφέρεται και ως καμπύλη υπολειπόμενης παραμόρφωσης του υλικού «*residual scratch*», η οποία δείχνει την πλαστική παραμόρφωση του υλικού μετά τη χαραγή. Ακόμη, αναφέρεται ότι το στατιστικό σφάλμα για το βάθος της χαραγής ή «*scratch depth*» (εισχώρηση της ακίδας) είναι μικρότερο από 10 nm, ενώ η ακρίβεια μέτρησης της ακίδας είναι μικρότερη από 0.1 nm. Τα παραπάνω σφάλματα μέτρησης είναι ικανοποιητικά ώστε να μπορούν να συγκριθούν αξιόπιστα υμένια τάξης μεγέθους μερικών δεκάδων νανομέτρων ως προς το βάθος χαραγής.

Η διαφορά μεταξύ των καμπυλών *initial scratch* και *residual scratch* για δεδομένο εφαρμοζόμενο φορτίο (NL) αντιστοιχεί στην ελαστική παραμόρφωση του υμενίου. Συνεπώς, με αυτή την τεχνική μπορεί κανείς να αναγνωρίσει τις ελαστικές και πλαστικές περιοχές των λεπτών υμενίων με βάση την εικόνα του διαγράμματος δοκιμασίας χαραγής. Στο Σχ. 2.10α,β φαίνονται οι καμπύλες αρχικής «*initial scratch*» και υπολοιπόμενης χαραγής «*residual scratch*» των δύο δειγμάτων **S2** και **S3** υπό NL = 50  $\mu\text{N}$  (δηλαδή ορίζεται στο σύστημα να κάνει εγχάραξη με αυξανόμενο φορτίο από 0  $\mu\text{N}$  έως 50  $\mu\text{N}$ ).



**Σχήμα 2. 10:** Διάγραμμα δοκιμασίας χαραγής του υλικού για την a) σύνθετη επίστρωση (δείγμα S3) και b) επίστρωση Teflon® (δείγμα S2), για εφαρμοζόμενο φορτίο 50  $\mu\text{N}$ .

Στο Σχ. 2.10a φαίνονται καθαρά τρεις περιοχές (I, II, III) που καθορίζονται από την διαφορετική κλίση της αρχικής καμπύλης χαραγής. Λεπτομερέστερα, για το δείγμα **S3** και για  $NL < 18 \mu\text{N}$  (περιοχή I), το βάθος εισχώρησης της ακίδας δεν ξεπέρασε τα 30 nm. Το παραπάνω μπορεί να συσχετιστεί με τη μηχανική απόκριση των επιμέρους υμενίων της *σύνθετης επίστρωσης* την οποία αποτελούν κατά σειρά -στο μήκος της χαραγής- τα εξής: Teflon® - πλάσμα φθοράνθρακα. Για το δείγμα **S2** (Σχ. 2.10b) και για  $NL < 18 \mu\text{N}$  το βάθος διείσδυσης της ακίδας καταγράφηκε στα ~20 nm, κάτι που ενδεχομένως οφείλεται μόνο στην αντίσταση που παρουσιάζει το υμένιο από Teflon® στην κίνηση της ακίδας.

Για  $18 \mu\text{N} < NL < 30 \mu\text{N}$  (περιοχή II στο 2.10a), η μικρότερη κλίση της καμπύλης υποδεικνύει ότι το υμένιο πλάσματος φθορανθράκων συνεισφέρει στη συνολική αντίσταση του σύνθετου υμενίου στην εφαρμογή  $NL$  [Liu et al. 2009]. Επιπλέον, εξαιτίας της εγγενούς «πιο πυκνής» δομής του υμενίου πλάσματος φθορανθράκων, το υμένιο αναμένεται να είναι πιο σκληρό στη *δοκιμασία χαραγής* από ό,τι η επίστωση Teflon®. Το παραπάνω εξηγείται ως εξής: η δομή (-C-C-) των πολυμερών τέτοιου τύπου σχετίζεται με τη σκληρότητα του υλικού (όσο περισσότεροι δεσμοί -C-C- τόσο μεγαλύτερη σκληρότητα) [Itoh et al. 2008]. Συγκεκριμένα, χημικός χαρακτηρισμός του υμενίου φθοράνθρακα μέσω ανάλυσης XPS έχει δείξει ότι η αναλογία φθορίου προς άνθρακα (F/C ratio) είναι ~1.5 [Bayiati et al. 2007], ενώ η αναλογία F/C για το Teflon® είναι ~2. Συνεπώς, το υμένιο φθοράνθρακα είναι είναι πιο «διασταυρωμένο», δηλαδή έχει περισσότερους δεσμούς (-C-C-) στον ίδιο όγκο υλικού, άρα δεν αποτελεί έκληξη ότι το υμένιο φθοράνθρακα ανθίσταται περισσότερο στο εφαρμοζόμενο φορτίο.

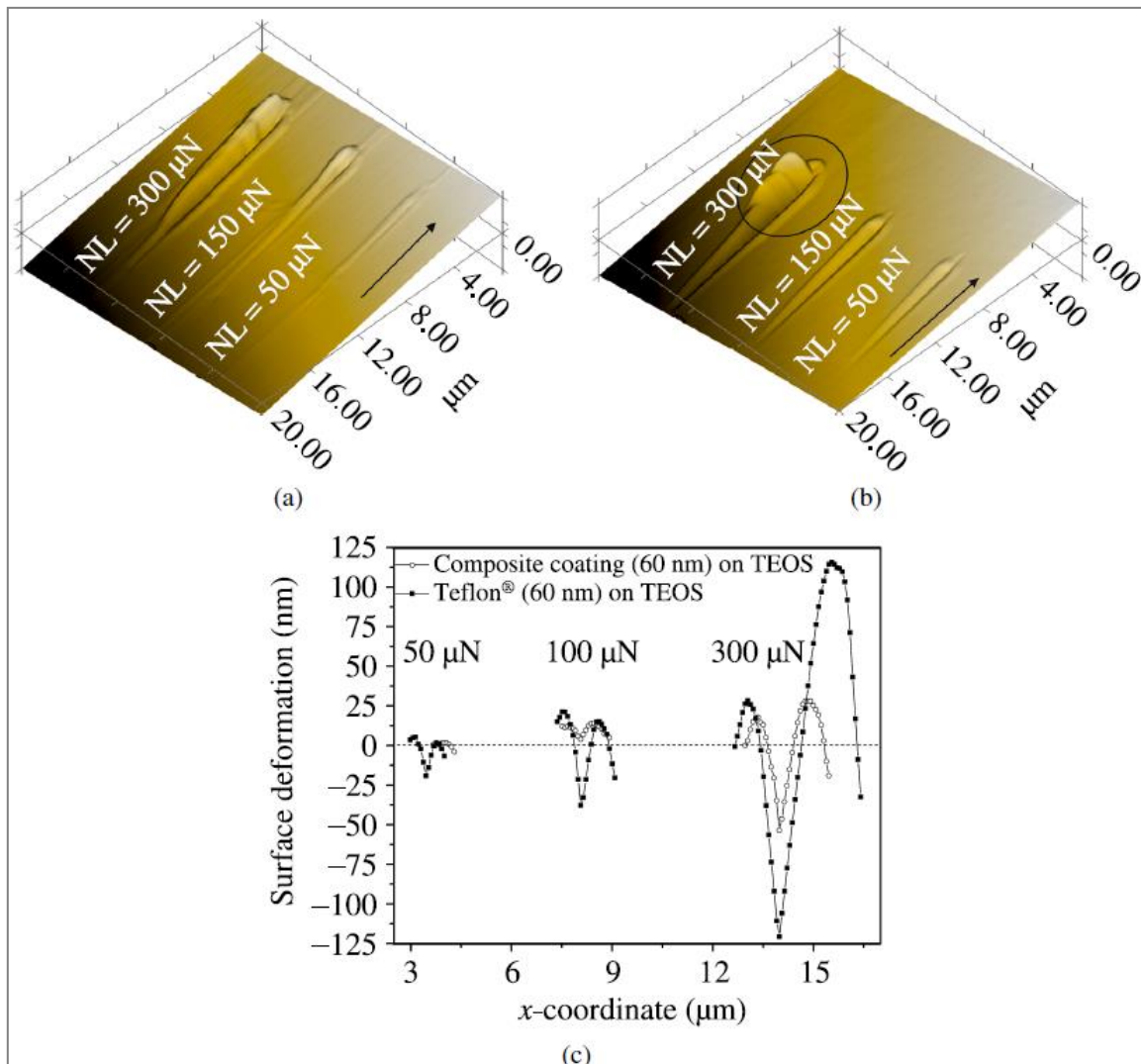
Αν συγκρίνουμε τα διαγράμματα στο Σχ. 2.10a και b, μέχρι  $NL = 20 \mu\text{N}$ , το δείγμα **S3** έχει

ανακτήσει ~30 nm, ενώ το δείγμα **S2** έχει ανακτήσει ~15 nm (βλ. διαγραμματισμένες περιοχές). Το παραπάνω δείχνει ότι το σύνθετο υμένιο έχει μεγαλύτερη ελαστική επαναφορά υπό το ίδιο εφαρμοζόμενο φορτίο. Συνεπώς, μπορεί να αντέξει υψηλότερα φορτία/τάσεις (δηλαδή υψηλότερη ανθεκτικότητα στο γδάρισμα/στην αμυχή σημαίνει βελτιωμένη δύναμη πρόσφυσης) από ό,τι η επίστρωση *Teflon*<sup>®</sup> [Liu et al. 2009].

Για  $30 \mu\text{N} < NL < 50 \mu\text{N}$  (περιοχή III στο Σχ. 2.10a) και τα δύο δείγματα εμφανίζουν **ελαστοπλαστική συμπεριφορά**†, με το δείγμα S2 να προσεγγίζει σχεδόν πλαστική παραμόρφωση στα τελευταία νανόμετρα της χαραγής (το προηγούμενο ανιχνεύεται στο διάγραμμα από την σύγκλιση της αρχικής και της υπολοιπούμενης γραμμής χαραγής - βλ. έλλειψη με διακεκομμένη γραμμή στο Σχ. 2.10b)

† *Ελαστοπλαστική* ή *ανελαστική* συμπεριφορά καλείται η απόκλιση των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης από την πλήρη ταύτιση (ελαστική συμπεριφορά), που εμφανίζουν ορισμένα υλικά (πολυμερή κυρίως). Το εμβαδόν που διαγράφεται μεταξύ των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης υποδηλώνει την ενέργεια ανά μονάδα όγκου που εκλύεται (αποθηκεύεται) από το σύστημα υπό μορφή θερμότητας.

Στο Σχ. 2.11 φαίνονται εικόνες της επιφανειακής τοπογραφίας ύστερα από *δοκιμασίες χαραγής*, για τιμές εφαρμοζόμενου φορτίου 50, 150 και 300  $\mu\text{N}$ , για τα δείγματα **S2** και **S3**. Όπως φαίνεται στην εικόνα Σχ 2.11a και b, υπάρχει σταδιακή μεταφορά και οικοδόμηση πολυμερικού υλικού περισσότερο στη μια εκ των δύο πλευρών έξω από το αυλάκι της χαραγής [Nie et al. 2006]. Αυτού του είδους η συγκέντρωση υλικού παρατηρείται σε όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, και υποδεικνύει ότι το υλικό έχει παραμορφωθεί πλαστικά, καθώς και ότι αυτή η οικοδόμηση υλικού προκύπτει πιθανώς από συσσώρευση συμπιεσμένου υλικού κατά τη διάρκεια της χαραγής. Το προηγούμενο εξηγείται ως εξής: όταν η ακίδα προχωράει αργά πάνω στην επιφάνεια και δημιουργεί τη χαραγή, τότε το υλικό είτε πιέζεται προς τα εμπρός (μπροστά από την ακίδα) είτε συσσωρεύεται στο πλάι της ακίδας. Η συσσώρευση δηλαδή υλικού στο πλάι της χαραγής συνιστά πλαστική παραμόρφωση του υμενίου [Jiang et al. 2009] [Bhushan *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. Springer, New York (2009)]. Το προηγούμενο συνήθως παρατηρείται σε ελατά (εύπλαστα) υλικά, όπως είναι και το *Teflon*<sup>®</sup> της δοκιμής [Sauer and Pae 1974].



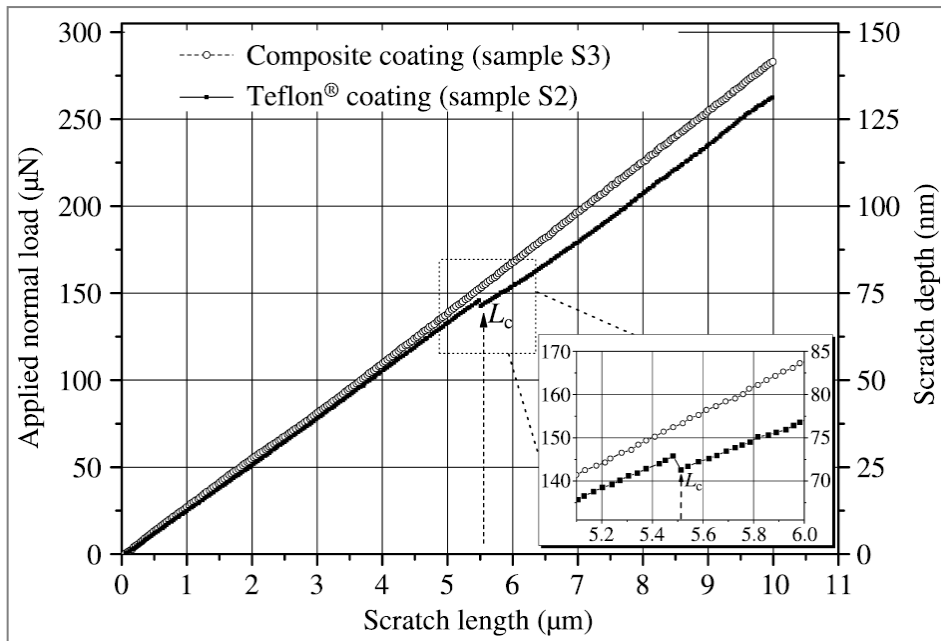
**Σχήμα 2. 11:** Εικόνες της επιφανειακής τοπογραφίας ύστερα από δοκιμασίες χαραγής, για τιμές εφαρμοζόμενου φορτίου 50, 150 και 300  $\mu\text{N}$ , για τα δείγματα με a) σύνθετη επίστρωση (δείγμα S3) και b) επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (δείγμα S3), c) τομή της επιφανειακής τοπογραφίας (από ανάλυση μετρήσεων SPM) για τα δείγματα S3 και S2 στο μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο 50, 150 και 300  $\mu\text{N}$ , δηλαδή στο τέλος της χαραγής. (Το βέλος στην εικόνα δείχνει την φορά κίνησης της ακίδας.)

Στο Σχ. 2.11c φαίνεται σε τομή η επιφανειακή τοπογραφία (ύστερα από ανάλυση μετρήσεων SPM) για τα δείγματα S3 και S2 για 50, 150 και 300  $\mu\text{N}$  εφαρμοζόμενου φορτίου. Στην περίπτωση της επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> (δείγμα S2) και για υψηλό εφαρμοζόμενο φορτίο (300  $\mu\text{N}$ ), το πολυμερικό υλικό συγκεντρώνεται στο πλάι του αυλακιού της χαραγής το οποίο φαίνεται στο Σχ. 2.11b,c. Το παραπάνω είναι ένδειξη καταστροφής της επίστρωσης, που οδηγεί σε οξεία προεξοχή της συγκέντρωσης του υλικού (κυκλωμένη περιοχή στο Σχ. 2.11b). Η δοκιμασία χαραγής δηλαδή προκάλεσε κατά κύριο λόγο πλαστική παραμόρφωση στην επίστρωση. Αυτή η εικόνα που προκύπτει, αποδίδεται σε υποχώρηση του υλικού ή και ενδεχόμενα σε τοπική αποκόλληση από το υπόστρωμα.

Στην περίπτωση του *σύνθετου υμενίου* (δείγμα **S3**), η χαραγή που δημιουργείται από την κίνηση της ακίδας έχει ως αποτέλεσμα πολύ μικρότερη συσσώρευση υλικού στην άκρη του αυλακιού, που υποδεικνύει ότι η καταστροφή της επίστρωσης για αυτό το υλικό δεν ευνοείται τόσο στην περίπτωση του δείγματος **S2**. Το εύρος της πλαστικής παραμόρφωσης φαίνεται στο Σχ. 2.11c για εφαρμοζόμενο φορτίο 300  $\mu\text{N}$ , όπου το υπολειπόμενο βάθος για το δείγμα S2 είναι πολύ μεγαλύτερο από το δείγμα S3 τη στιγμή που το συνολικό βάθος εισχώρησης της ακίδας και στις δύο περιπτώσεις ήταν σχεδόν ίδιο.

Σε κάθε δείγμα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*, παρατηρήθηκε απότομη μεταβολή στην εφαρμογή τάσης σε ένα εύρος από *βάθη χαραγής* (από 68 - 76 nm). Αυτή η απότομη μεταβολή αποδίδεται στην ασυνέχεια του υλικού και ενδεχομένως να είναι «εικόνα» της πρόσφυσης μεταξύ της επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> και του υποστρώματος οξειδίου. Αυτή η απότομη μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του *σύνθετου υμενίου*, που σημαίνει ότι ενδεχομένως το ενδιάμεσο στρώμα του φθορανθρακικού υμενίου γεφυρώνει τις μηχανικές ιδιότητες μεταξύ του οξειδίου και του Teflon<sup>®</sup>, με τελικό αποτέλεσμα τη βελτίωση στην απόδοση στην ηλεκτροδιαβροχή.

Στο Σχ. 2.12 φαίνεται το διάγραμμα του εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με το *βάθος* και το *μήκος χαραγής*. Η ακίδα χαράσσει την επιφάνεια υπό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο κατά μήκος προκαθορισμένης διαδρομής. Το βέλος στο διάγραμμα δείχνει το σημείο στο οποίο παρατηρείται «ξέσπασμα» του εφαρμοζόμενου φορτίου για δεδομένο κρίσιμο *μήκος χαραγής*  $\approx 5.5 \mu\text{m}$  και  $NL \approx 150 \mu\text{N}$  και το οποίο, όπως αναφέρθηκε, παρατηρείται μόνο στην περίπτωση της επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> [Kim et al. 2009, Liu et al. 2009, Ye et al. 2004]. Το *μήκος χαραγής* αντιστοιχεί σε εισχώρηση της ακίδας στην περιοχή κοντά στην διεπιφάνεια Teflon<sup>®</sup>/TEOS. Η αντίστοιχη κρίσιμη εφαρμογή φορτίου ή το κρίσιμο φορτίο συνήθως αναφέρεται ως  $L_c$  (*critical load*). Η ύπαρξη του  $L_c$  είναι ένδειξη καταστροφής της επίστρωσης, κάτι που μπορεί να σημαίνει αποκόλληση ή προσωρινό θρυμματισμό της επίστρωσης που προκαλείται από τη δοκιμασία της χαραγής. [Zhang et al. 2006]. Όμως, το Teflon<sup>®</sup> έχει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας,  $E$ , και μικρό συντελεστή σκληρότητας,  $H$ , που ευνοούν την αποκόλληση του υμενίου από την επιφάνεια και όχι το σπάσιμο του υμενίου ή το θρυμματισμό του. Ακόμα, η επίστρωση Teflon<sup>®</sup> είναι περίπου 60 nm, τιμή που είναι κοντά στην τιμή του βάθους χαραγής στην οποία εμφανίζεται το κρίσιμο φορτίο,  $L_c$ .



**Σχήμα 2. 12:** Διάγραμμα του εφαρμοζόμενου φορτίου σε συνάρτηση με το βάθος και το μήκος χαραγής για τα δείγματα S3 και S2. Το βέλος δείχνει την περιοχή του κρίσιμου εφαρμοζόμενου φορτίου  $L_c$ . Η ένθετη εικόνα είναι μεγέθυνση του τετραγώνου που φαίνεται με διακεκομμένη γραμμή.

Αυτό συνιστά ασυνέχεια των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών της επίστρωσης (strain mismatch) και δεν παρατηρείται στην περίπτωση της σύνθετης επίστρωσης σε κανένα από τα δείγματα που δοκιμάστηκαν. Συνεπώς, το ενδιάμεσο στρώμα πλάσματος φθοράνθρακα δημιουργεί γέφυρα μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ της επίστρωσης Teflon® και του στρώματος του οξειδίου. Αυτό φαίνεται και στην καμπύλη του σχήματος Σχ. 2.12 στην οποία η μετάβαση από τα ενδιάμεσα στρώματα είναι πιο ομαλή στην περίπτωση της σύνθετης επίστρωσης.



## 2.9 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο δείξαμε βελτίωση της αξιοπιστίας λεπτών υδρόφοβων διηλεκτρικών σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής που ενσωματώνουν φθορανθρακικό υμένιο με χημική απόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα. Η προτεινόμενη υδρόφοβη *σύνθετη επίστρωση* βελτίωσε τη συνολική απόδοση του συστήματος ηλεκτροδιαβροχής επιτυγχάνοντας μεγάλο εύρος μεταβολής στη γωνία επαφής ( $>110^\circ$ ) με μικρή εφαρμοζόμενη τάση ( $<20\text{V}$ ), αντοχή στην εμφάνιση ηλεκτρόλυσης και διατήρηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της ύστερα από έντονη ηλεκτρική καταπόνηση. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν τα εξής:

**α)** *Παραμπόδιση στην εμφάνιση ηλεκτρόλυσης σε υδρόφοβο διηλεκτρικό με σύνθετη επίστρωση* σε σχέση με την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* σε επαναλαμβανόμενα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής μέχρι και  $2.5\text{V}_s$ , ακόμα και με τη χρήση ιοντικού τασιενεργού όπως είναι το SDS. Η χρήση του σύνθετου υμενίου σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής σε συνδυασμό με την προσεκτική επίλογη ιοντικού υγρού με μεγάλο μέγεθος ιόντων θα μπορούσε να επιφέρει εξαιρετική βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των διατάξεων ηλεκτροδιαβροχής.

**β)** Η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας) στη *σύνθετη επίστρωση* παραμένει σταθερή, σε σύγκριση με το δείγμα με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* στο οποίο η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ακολουθίας τριών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής [(η τιμή του ρεύματος διαρροής κατά την διάρκεια του  $3^{\text{ου}}$  κύκλου αυξάνεται επτά φορές σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ρεύματος του πρώτου κύκλου (σε επιβαλλόμενη τάση  $20\text{V}$ )]. Η αύξηση του ρεύματος διαρροής είναι ένδειξη της υποβάθμισης του συστήματος/υλικού, ενώ αντίθετα σταθερή πυκνότητα ρεύματος φανερώνει *διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων* της δομής, δηλαδή αυξημένη αξιοπιστία.

**γ)** Η *δοκιμασία χαραγής στην επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* προκάλεσε κατά κύριο λόγο *πλαστική παραμόρφωση* στην επίστρωση. Η εικόνα που προκύπτει, αποδίδεται σε υποχώρηση του υλικού ή και ενδεχόμενα σε τοπική αποκόλληση από το υπόστρωμα. Αντιθέτως, στην περίπτωση του *σύνθετου υμενίου* η χαραγή που δημιουργείται από την κίνηση της ακίδας έχει ως αποτέλεσμα πολύ μικρότερη συσσώρευση υλικού στην άκρη του αυλακιού, που υποδεικνύει ότι η καταστροφή της επίστρωσης είναι πολύ περιορισμένη.

**δ)** Η ύπαρξη του κρίσιμου φορτίου (critical load)  $L_c$ , ή αλλιώς «ξέσπασμα» του εφαρμοζόμενου φορτίου, κοντά στην διεπιφάνεια Teflon<sup>®</sup>/TEOS είναι ένδειξη καταστροφής της επίστρωσης, κάτι που μπορεί να σημαίνει αποκόλληση ή προσωρινό θρυμματισμό της επίστρωσης που προκαλείται από τη δοκιμασία της χαραγής. Αντιθέτως δεν παρατηρήθηκε  $L_c$  στο σύνθετο υμένιο.

Στην ηλεκτροδιαβροχή εφαρμόζονται χαμηλές τάσεις (1-100 Vpp), χαμηλές συχνότητες (~kHz) AC ή DC, συνεπώς κρίθηκε σκόπιμο να εφαρμοστεί η σύνθετη επίστρωση σε διατάξεις διαχείρισης υγρών σε υψηλές επιβαλλόμενες τάσεις για υψηλές συχνότητες. Στο επόμενο Κεφ.3 εφαρμόστηκε η *σύνθετη επίστρωση* σε ρευστονικές διατάξεις *διαχείρισης σταγόνων υγρού* με έμφαση στην διανομή σταγόνων με τη βοήθεια διηλεκτροφόρησης (στην διηλεκτροφόρηση εφαρμόζονται υψηλές τάσεις (~500 Vpp), υψηλές συχνότητες (~100 kHz) για την διαχείριση σταγόνων υγρού) [Prakash et al 2012].

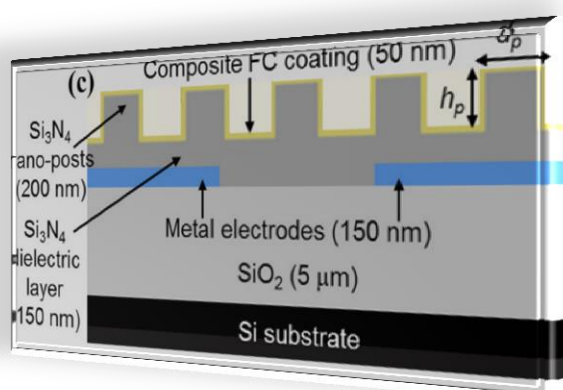
Όπως αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο, από τις κυριότερες λειτουργικές απαιτήσεις των ρευστονικών διατάξεων (Surface Microfluidics-SMF) είναι η υδρόφοβη επίστρωση της επιφάνειας που βρίσκεται σε επαφή με το υγρό, διότι επηρεάζει άμεσα την απόδοση και την αξιοπιστία τους. Προς αυτή την κατεύθυνση ολοκληρώθηκε η *σύνθετη επίστρωση* που περιγράφηκε σε αυτή την ενότητα σε διατάξεις SMF με κύρια εφαρμογή την υγρή διηλεκτροφόρηση (Liquid Dielectrophoresis-LDEP), όπου παρατηρήθηκε αυξημένη αξιοπιστία σε επαναλαμβανόμενα πειράματα LDEP των διατάξεων με την *σύνθετη επίστρωση* σε σύγκριση με τις συμβατικές επιστρώσεις που χρησιμοποιούνταν μέχρι και σήμερα.



# 3

## ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΥΓΡΟΦΟΒΕΣ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΥΞΗΜΕΝΗ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑ ΣΕ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗΣ

Οι μικρορευστονικές διατάξεις επιφανείας (*Surface Microfluidics- SMF*) είναι οι διατάξεις διαχείρισης σταγόνων με ηλεκτρικό πεδίο, εξαιρετικά μικρού όγκου (έως  $\mu\text{L}$ ), στις οποίες η επιφανειακή μορφολογία είναι ιδιαίτερα κρίσιμη γιατί επηρεάζει την αλληλεπίδραση του υγρού με το στερεό και άρα τη συνολική απόδοση της διάταξης. Για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των διατάξεων *SMF* εφαρμόστηκε η «σύνθετη επίστρωση» που αναπτύχθηκε στο Κεφ.2. Όπως αποδείχθηκε πειραματικά, η πολυστρωματική δομή [κυρίως διηλεκτρικό( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )-φθοράνθρακας-Teflon<sup>®</sup>] βελτίωσε συνολικά τις διατάξεις *SMF LDEP* διανομής σταγόνων σταθερού και μεταβλητού όγκου σε πολλαπλές διαδοχικές επαναλήψεις με σημαντική αξιοπιστία διανομής. Εν συνεχεία, εφαρμόστηκε σε αυτές τις διατάξεις υπερυγρόφοβη επίστρωση περιοδικής τραχύτητας πάνω στα ηλεκτρόδια ενεργοποίησης. Οι υπερυγρόφοβες επιφάνειες, όπως έχει αναφερθεί, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ( $>150^\circ$ ) γωνία επαφής και χαμηλή υστέρηση γωνίας επαφής, το οποίο σχετίζεται άμεσα με μειωμένη προσρόφηση στην επιφάνεια, ενζύμων και λοιπών μακρομορίων. Με τις υπερυγρόφοβες επιστρώσεις που κατασκευάστηκαν ικανοποιήθηκε η απαίτηση περιορισμού της φυσικής προσρόφησης βιολογικού υλικού της σταγόνας στην επιφάνεια διατάξεων *SMF* και έγινε επιτυχής διανομή μικροσταγόνων που περιείχαν *TAQ-DNA* πολυμεράση. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι οι επιστρώσεις που κατασκευάστηκαν ευνοούν την διαχείριση μικροσταγόνων (διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, θερμικοί κύκλοι) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοαναλύσεων, όπως η *PCR*, σε διατάξεις τέτοιου τύπου.



### 3.1 Διατάξεις του τύπου SMF με λεία υδρόφοβη επιφανειακή επίστρωση

#### 3.1.1 Εισαγωγή

Ο όρος «μικρορευστονική» (microfluidics) αναφέρεται στον χειρισμό υγρών πολύ μικρού όγκου (με εύρος από  $\mu\text{L}$  έως  $\text{pL}$ ), σε αντίστοιχα πολύ μικρές διατάξεις του τύπου «εργαστηρίου σε ψηφίδα» (Lab-on-a-Chip/LoC) με διαστάσεις της τάξης των  $\mu\text{m}$  ή υπό- $\mu\text{m}$ . [Whitesides 2009]. Τέτοιες διατάξεις LoC διαχείρισης υγρών σε μικρή κλίμακα μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

(α) Διατάξεις που ολοκληρώνονται με κλειστά ροϊκά μικροκανάλια (closed-channel microfluidics), και

(β) μικρορευστονικές διατάξεις επιφανείας («open-channel microfluidics» ή «Surface MicroFluidics»/SMF) - στο εξής, «διατάξεις SMF».

Στη περίπτωση (α), οι ολοκληρωμένες διατάξεις συνήθως περιλαμβάνουν εξωτερικές μικροβαλβίδες και μικροαντλίες (ενεργητικές ή παθητικές), ενώ κατασκευάζονται κυριότερα σε πολυμερικά υποστρώματα (όπως PDMS, PMMA, κ.λπ.) [Whitesides 2009, Tsougeni et al. 2010]. Στη περίπτωση (β), οι διατάξεις SMF συνήθως αποτελούνται από ειδικές επιφανειακές επιστρώσεις πάνω σε μεταλλικά ηλεκτρόδια καθορισμένης γεωμετρίας, ενώ συνηθίζεται να κατασκευάζονται σε υποστρώματα πυριτίου [Whitesides 2009, Kaler et al. 2010]. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές και στις δύο κατηγορίες διατάξεων οι οποίες χρησιμοποιούνται ως (i) μικροαναλυτικά συστήματα [Lagally et al. 2001, Hashimoto et al. 2004, Burns et al. 1998, Liu et al. 2004, Mathies και Lagally 2004] (ii) διατάξεις ανίχνευσης παθογόνων [Lagally et al. 2001, Boehm et al. 2007] και (iii) πολλές άλλες εφαρμογές του τύπου LoC [Srinivasan et al. 2004].

Οι διατάξεις SMF που θα μας απασχολήσουν σε αυτό το κεφάλαιο, αφορούν κυρίως στη διαχείριση σταγόνων πολύ μικρού όγκου (έως  $\text{pL}$ ) και πλεονεκτούν έναντι των κλειστών μικροροϊκών διατάξεων στο ότι: α) λόγω του μειωμένου όγκου απαιτείται μικρότερη ποσότητα δειγμάτων και αντιδραστηρίων, και β) αποτελούν βάση για ευκολότερη ολοκλήρωση ηλεκτροδίων για αισθητήρες (όπως αισθητήρες Surface Acoustic Waves).

Στο εξής, ο όρος «διαχείριση σταγόνων υγρού» θα αναφέρεται σε διατάξεις που έχουν στόχο ένα από τα παρακάτω ή και συνδυασμό τους: στη διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, και στο διαχωρισμό μικροσταγόνων [Pollack et al. 2002]. Οι δύο πιο δημοφιλείς μέθοδοι διαχείρισης σταγόνων υγρού που εφαρμόζονται σε διατάξεις SMF είναι: η ηλεκτροδιαβροχή (electrowetting, EW) και η διηλεκτροφόρηση υγρών ή «διηλεκτροφόρηση» (liquid dielectrophoresis, LDEP).

Στην ηλεκτροδιαβροχή εφαρμόζονται χαμηλές τάσεις (1-100 Vpp), χαμηλές συχνότητες (~kHz) AC ή DC ενώ στην διηλεκτροφόρηση εφαρμόζονται υψηλές τάσεις (~500 Vpp), υψηλές

συχνότητες (~100 kHz) για την διαχείριση σταγόνων υγρού. Ο όρος «διηλεκτροφόρηση», που θα μας απασχολήσει στο παρόν κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την περιγραφή της πόλωσης και την επαγόμενη κίνηση διηλεκτρικών σωματιδίων από ένα μη-ομογενές ηλεκτρικό πεδίο [Pohl 1958]. Η διηλεκτροφόρηση είναι ηλεκτροκινητικό φαινόμενο που εμφανίζεται σε πολικά ή διηλεκτρικά υγρά όταν υποβάλλονται σε χωρικά μη ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο [Jones 2001, Wang et al. 2007, Fan et al. 2009].

Στην αναφορά [Jones 2001] εφαρμόστηκε για πρώτη φορά η μέθοδος της διηλεκτροφόρησης σε σταγόνα διηλεκτρικού υγρού (με όγκο της τάξης ~ $\mu\text{L}$ ) για τη διανομή σταγόνων εξαιρετικά μικρού όγκου (της τάξης ~ $\text{nL}$ ). Το παραπάνω πραγματοποιήθηκε με επιτυχία με χρήση κατάλληλα ενεργοποιημένων (300-500 V, 100 kHz AC τάσης) ομοεπίπεδων και παράλληλων ηλεκτροδίων σε διάταξη SMF.

Στις αναφορές [Jones 2002, Fan et al. 2009, Prakash and Kaler 2009] αποδείχθηκε πειραματικά ότι οι διατάξεις SMF μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία συστοιχιών σταγόνων εξαιρετικά μικρού όγκου (i) ομογενών σταγόνων†–*homogeneous droplets*, (ii) γαλακτωμάτων–*emulsion droplets* (iii) σταγόνες διπλοστοιβάδας –*bilayer vesicles* [Prakash and Kaler 2010], οι οποίες εν συνεχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολλαπλές βιοαναλύσεις [Fan et al. 2009, Prakash and Kaler 2010].

†Ομογενείς σταγόνες σχηματίζονται σε «περιβάλλον μέσο αέρα» δηλ. αναφέρεται στο περιβάλλον μέσο της σταγόνας προς διαχείριση, ώστε να γίνεται ξεκάθαρος διαχωρισμός από το γαλάκτωμα που αναφέρεται σε σταγόνα DI μέσα σε σταγόνα σιλικονούχου λαδιού 5cSt ή (γαλάκτωμα DI/5cSt).

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων SMF διαχείρισης υγρών επηρεάζονται κυρίως από την επιφανειακή επίστρωση και άρα είναι πολύ κρίσιμη η ανάπτυξη καινοτόμων επιφανειακών επιστρώσεων ή βελτιστοποίηση των μεθόδων κατασκευής των ήδη υπαρχόντων. [Prakash et al. 2012]. Εν γένει, θα πρέπει η επιφανειακή επίστρωση των διατάξεων SMF να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

- i) να είναι υδρόφοβη
- ii) να είναι ανθεκτική σε ιδιαίτερος υψηλό επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (~MV/m)

Όσον αφορά στο **i)** όσο μικρότερη είναι η επιφανειακή ενέργεια του στερεού υποστρώματος σε σχέση με την διεπιφανειακή τάση ενός υγρού, τόσο μικρότερη είναι η διαβροχή, και τόσο μεγαλύτερη η γωνία επαφής. Άρα, σε τέτοιες υδρόφοβες επιφάνειες, μειώνεται η διεπιφάνεια υγρού-στερεού με αποτέλεσμα να ευνοείται η διαχείριση σταγόνων *εξαιρετικά μικρού όγκου* (εύρους nL-pL) και κυρίως με *σαφώς καθορισμένο όγκο*. Επίσης, στην περίπτωση **ii)**, θα πρέπει η υδρόφοβη διηλεκτρική επίστρωση να αντέχει ιδιαίτερος υψηλό ηλεκτρικό πεδίο (10-50 MV/m) όπως προβλέπει το μοντέλο «lumped capacitance model» [Jones 2001, Prakash et al. 2010].

Για την «υδροφοβοποίηση» της επιφάνειας συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται επιστρώσεις από Teflon<sup>®</sup>, είτε κατευθείαν πάνω σε «γυμνά» ηλεκτρόδια [Pollack et al. 2002], είτε πάνω σε διηλεκτρικά υποστρώματα (όπως Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και SiO<sub>2</sub>) [Wang et al. 2007, Kaler et al. 2010]. Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, συνηθέστερη μέθοδος απόθεσης υδρόφοβων υμενίων (όπως είναι το Teflon<sup>®</sup>) είναι η επίστρωση με περιστροφή (spin coating) στην επιφάνεια του *κυρίως διηλεκτρικού* [όπως είναι SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> κ.ά.]. Όπως και στο Κεφ.2, το υδρόφοβο υμένιο που αποτελείται από φθοροσιλάνιο και Teflon<sup>®</sup> στο εξής θα αναφέρεται ως «επίστρωση Teflon<sup>®</sup>» (Teflon<sup>®</sup> coating), ενώ το υδρόφοβο υμένιο που αποτελείται από υμένιο πλάσματος φθοράνθρακα και επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> θα αναφέρεται ως «*σύνθετη επίστρωση*» ή «*σύνθετο υμένιο*» (composite coating).

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η βελτιωμένη απόδοση του *σύνθετου υμενίου* οφείλεται στα εξής:

**i)** Το υμένιο πλάσματος φθορανθράκων, έχει βελτιωμένη πρόσφυση σε επιφάνειες οξειδίου, εξαιτίας ενός ενδιάμεσου στρώματος του τύπου «oxyfluoride interface layer» που σχηματίζεται κατά την απόθεση [Tsereri 2005]. Παρόμοια βελτίωση στην πρόσφυση παρατηρήθηκε και σε υπόστρωμα *νιτριδίου του πυριτίου* που αναφέρεται σε αυτό το κεφάλαιο.

**ii)** Η διεπιφάνεια υμενίου πλάσματος φθορανθράκων/ Teflon<sup>®</sup>, είναι ιδιαίτερα ομοιογενής καθότι το υμένιο πλάσματος φθορανθράκων και το υμένιο Teflon<sup>®</sup> έχουν εξαιρετική χημική συγγένεια.

Στη δημοσίευση [Papageorgiou et al. 2012] αναπτύσσονται τα λειτουργικά πλεονεκτήματα

του σύνθετου υμενίου σε διάταξη ηλεκτροδιαβροχής, τα οποία συνοπτικά είναι α) αντοχή στην εμφάνιση ηλεκτρόλυσης ακόμα και σε υψηλές επιβαλλόμενες τάσεις, β) αξιοπιστία του υμενίου σε μεγάλο αριθμό διαδοχικών πειραμάτων, και γ) σταθερή πυκνότητα του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε ακολουθία πειραμάτων ηλεκτροδιαβροχής, σε αντίθεση με τη συνήθη επίστρωση Teflon<sup>®</sup>. Το παραπάνω υποδεικνύει αυξημένη αξιοπιστία της προτεινόμενης πολυστρωματικής δομής σε σχέση με τις συνήθεις διηλεκτρικές δομές που ολοκληρώνονται σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής. Ακόμη, οι διατάξεις με σύνθετη επίστρωση δοκιμάστηκαν για τουλάχιστον 30 διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής σε επιβαλλόμενες τάσεις έως και 2,5 φορές την κρίσιμη τάση κορεσμού χωρίς την εμφάνιση ηλεκτρόλυσης (σχηματισμοί μικρών «φουσαλίδων» στο εσωτερικό των σταγόνων) που αποτελεί ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης

Συνεπώς η σύνθετη επίστρωση εμφανίζει συνολικά βελτιωμένες *ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες* που έχουν αντίκτυπο στη συνολικά βελτιωμένη λειτουργική εικόνα των διατάξεων [Parageorgiou et al. 2012, Parageorgiou et al. 2011] .

Σε αυτό το κεφάλαιο εφαρμόσαμε το *σύνθετο υμένιο σε διατάξεις SMF LDEP διανομής σταγόνων καθορισμένου όγκου* για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών χαρακτηριστικών τους. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη της συνήθους *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>* και του *σύνθετου υμενίου*, των εξής λειτουργικών χαρακτηριστικών:

**A.** Ενεργοποίηση ηλεκτροδίων, «Σχηματισμός» jet υγρού (liquid jet actuation) (βλ. §3.1.3.1)

**B.** Απενεργοποίηση ηλεκτροδίων, «Διάσπαση» του jet υγρού (liquid jet break-up) [στο εξής «διάσπαση του jet»] με συνακόλουθη διανομή συστοιχίας σταγόνων καθορισμένου όγκου (βλ. §3.1.3.2)

**Γ.** Ελεγχόμενη μεταφορά και διανομή μικροσωματιδίων και νανοσωματιδίων

Παρακάτω παρατίθενται λεπτομέρειες της κατασκευής διατάξεων SMF διανομής σταγόνων και δίνεται έμφαση στην δυνατότητα χρήσης τους ως βιοαναλυτικές διατάξεις.

### **3.1.2 Υλικά κατασκευής και πειραματικές μέθοδοι**

#### **3.1.2.1 Κατασκευή των διατάξεων SMF**

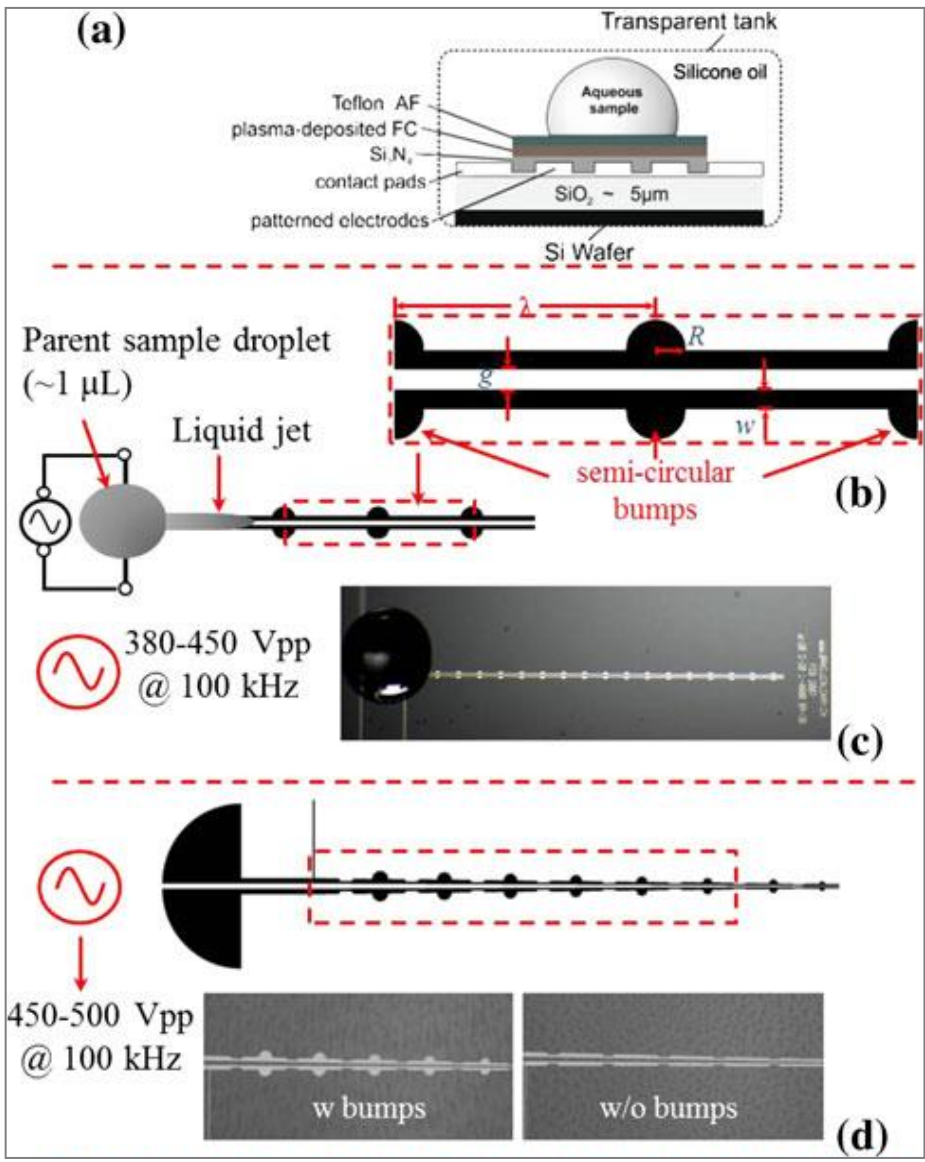
Οι διατάξεις SMF αποτελούνται από επίπεδα μεταλλικά ηλεκτρόδια καθορισμένης γεωμετρίας, επικαλυμμένα με ένα λεπτό διηλεκτρικό στρώμα ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), πάνω σε στρώμα  $\text{SiO}_2$  (στρώμα παθητικοποίησης) σε δισκίδιο πυριτίου όπως φαίνεται στο Σχ. 3.1. Αρχικά, αποτίθεται στρώμα αλουμινίου πάχους 150- 200 nm με sputtering (magnetron sputtering process) και ύστερα με κλασικές μεθόδους φωτολιθογραφίας και υγρής εγχάραξης γίνεται η σχηματοποίηση τους.

Σημειώνεται ότι οι διατάξεις SMF (σχεδιασμός, μεταλλικά ηλεκτρόδια, επίστρωση νιτριδίου)



αναπτύχθηκαν και κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο Βιοαναλυτικών συστημάτων του Παν. Calgary, Canada. Στο Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημ. Μηχ. ΕΜΠ έγινε η ανάπτυξη του σύνθετου υμενίου και η επιπλέον απόθεση νιτριδίου του πυριτίου στις διατάξεις που κρίθηκε απαραίτητο.

Στη συνέχεια, τα μεταλλικά ηλεκτρόδια επικαλύπτονται από λεπτό διηλεκτρικό στρώμα  $\text{Si}_3\text{N}_4$  με πάχος 450-500 nm με χημική απόθεση από ατμό (PECVD). Δεδομένου ότι ο κύριος στόχος της εργασίας αυτής είναι η σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της επίστρωσης *Teflon*<sup>®</sup> και της *σύνθετης επίστρωσης*, δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην προετοιμασία της επιφάνειας.



**Σχήμα 3. 1:** (a) Σχηματικό διάγραμμα (σε τομή) της διάταξης SMF με ολοκλήρωση της σύνθετης επίστρωσης (b, c) Σχηματικό διάγραμμα και εικόνα της διάταξης SMF διανομής σταγόνων *σταθερού όγκου*. Στο διάγραμμα φαίνεται λεπτομέρεια των γεωμετρικών παραμέτρων ( $g$ ,  $w$ ,  $R$ ,  $\lambda$ ) των ηλεκτροδίων ενεργοποίησης (d) σχηματικό διάγραμμα και εικόνα διάταξης SMF διανομής σταγόνων *μεταβλητού όγκου*. Στο διάγραμμα φαίνεται λεπτομέρεια των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροδίων  $w=g=40 \mu\text{m}$  μέχρι  $w=g=10 \mu\text{m}$ , με και χωρίς ημικυκλικές προεξοχές.

Στο Κεφ. 2 αναφέρεται αναλυτικά η διαδικασία κατασκευής του σύνθετου υμενίου και της επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>.

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ.2 στην επιφάνεια του TEOS ή SiO<sub>2</sub> όταν αναπτύσσεται το «σύνθετο υμένιο» τότε χρησιμοποιούνται συνθήκες με αυξημένη ροή αερίου 50-100 sccm, που επιφέρουν μεγαλύτερη τραχύτητα επιφάνειας και φαίνεται ότι βελτιώνεται η πρόσφυση του υπερκείμενου υμενίου Teflon<sup>®</sup> που επιστρώνεται με περιστροφή. (ροή αερίου 50-100 sccm, πίεση θαλάμου 40 mTorr, ισχύς 900 Watts, τάση υποστρώματος – 100 Volts, και θερμοκρασία υποστρώματος 0°C)

Ωστόσο, τα υμένια που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> παρατηρήθηκε με δοκιμή σε σφάλμα ότι σε τυπικά πειράματα ηλεκτροδιαβροχή έχουν *μεγαλύτερη αντοχή όταν αναπτύσσονται σε θερμοκρασία υποστρώματος 15°C και με μεγάλη ροή αερίου 100 sccm*. Με αυτές τις τροποποιημένες συνθήκες έγινε η κατασκευή όλων των σύνθετων υμενίων που αναφέρονται σε αυτό το κεφάλαιο.

Σε αυτή την ενότητα, κατασκευάστηκαν οι εξής διατάξεις διανομής σταγόνων SMF :

**I) Διάταξη SMF LDEP διανομής σταγόνων σταθερού όγκου [ή «Διάταξη (I) (w,g)»]** (βλ. Σχ. 1b-c ). Η διάταξη αυτή, αποτελείται από ζεύγος ομοεπίπεδων και πανομοιότυπων ηλεκτροδίων με καθορισμένες χαρακτηριστικές διαστάσεις (π.χ.  $w = g = 20 \mu\text{m}$ ) - *uniform electrode structure*. Στα ηλεκτρόδια αυτά έχουν σχηματιστεί ημικυκλικές προεξοχές (semi- circular bumps ) με συγκεκριμένη περιοδικότητα ( $\lambda$ ).

**II) Διάταξη SMF LDEP διανομής σταγόνων μεταβλητού -μειούμενου- όγκου [ή «Διάταξη (II) (w,g)»]** (βλ. Σχ.1 d). Η διάταξη αυτή, αποτελείται από ζεύγος ομοεπίπεδων και πανομοιότυπων ηλεκτροδίων με χαρακτηριστικές διαστάσεις που ξεκινούν από ( $w = g = 40 \mu\text{m}$ ) μέχρι ( $w = g = 10 \mu\text{m}$ ) - *tapered electrode structure*. Η διάταξη αυτή, ολοκληρώνεται είτε με ημικυκλικές προεξοχές, είτε χωρίς.

### 3.1.2.2 Χαρακτηρισμός των επιφανειακών επιστρώσεων

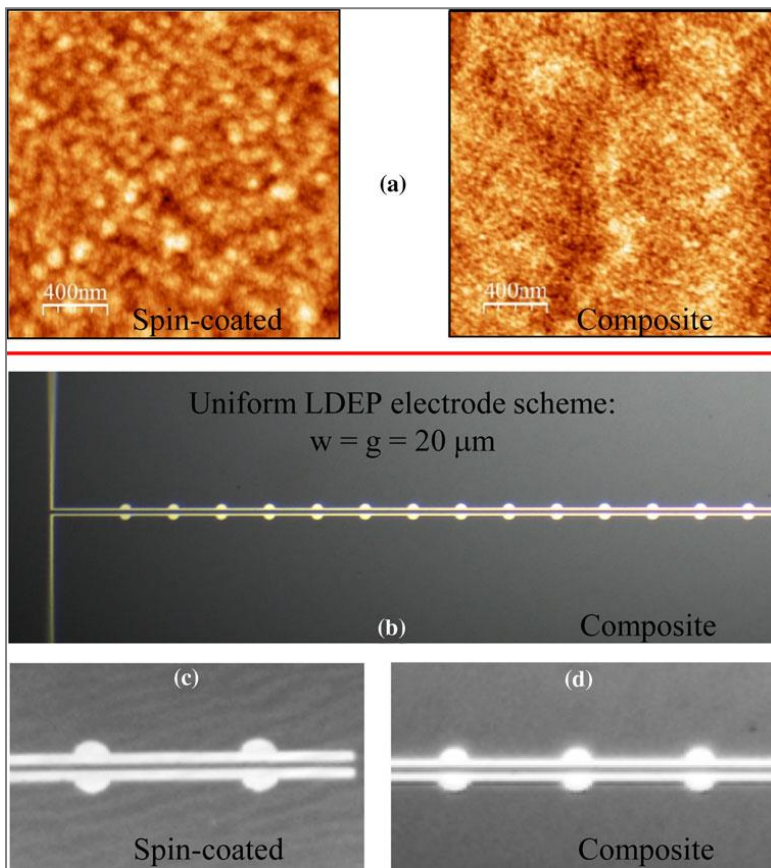
Στη παρούσα ενότητα γίνεται σύγκριση της *σύνθετης επίστρωσης* και *επίστρωσης Teflon<sup>®</sup>*. Πραγματοποιούνται μετρήσεις της γωνίας επαφής σταγόνων DI, και αντίστοιχες μετρήσεις ύστερα από ηλεκτρική κόπωση. Επίσης γίνονται μετρήσεις της επιφανειακής τραχύτητας και του πάχους της κάθε επίστρωσης.

Αναλυτικότερα, όπως αναφέρθηκε, η σύνθετη επίστρωση αποτελείται από *υμένιο πλάσματος φθοράνθρακα* και *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>*. Το *υμένιο πλάσματος φθοράνθρακων* [Bayiati et al. 2007] και η *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* έχουν πανομοιότυπη διηλεκτρική σταθερά (βλ. Πίνακας 3.1), συνεπώς εφόσον αποτίθενται διαδοχικά, λογίζονται ως ένα σχετικά ομογενές διηλεκτρικό.

| Coating type | Thickness (nm) | RMS roughness (nm) | CA (°)      | CAH (°)    | Effective dielectric permittivity |
|--------------|----------------|--------------------|-------------|------------|-----------------------------------|
| Composite    | 51.6           | 1.0                | 116.7 ± 1.9 | 12.3 ± 2.1 | 2.3                               |
| Spin coated  | 124.8          | 0.6                | 115.3 ± 1.8 | 15.7 ± 1.9 | 2.1                               |

**Πίνακας 3. 1:** Τιμές γωνιών επαφής (CA), υστέρησης γωνίας επαφής (CAH) και επιφανειακής τραχύτητας (rms) των υδρόφοβων επιστρώσεων

Η μέτρηση του πάχους των στρωμάτων του οξειδίου και των υδρόφοβων υμενίων πραγματοποιήθηκε με το ελλειψόμετρο model M2000 J.A. Woolam Co. με ακρίβεια 1 Å, ενώ η κατασκευή των δειγμάτων που μετρήθηκαν έγινε σε περιβάλλον καθαρού χώρου.



Οι γωνίες επαφής σταγόνων απιονισμένου (DI) νερού ( $\gamma_{lv} = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) μετρώνται με γωνιόμετρο που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο για αυτόν τον σκοπό, σε θερμοκρασία  $\sim 21^\circ\text{C}$  και υγρασία 40%.

**Σχήμα 3. 2:** (a) Εικόνες AFM της επίστρωσης Teflon® και της σύνθετης επίστρωσης (b) εικόνα υψηλής ανάλυσης CCD της επιφάνειας της διάταξης (I) ( $w = g = 20 \mu\text{m}$ ) που ενσωματώνει την σύνθετη επίστρωση (εικόνα υπό γωνία  $\approx 52^\circ$ ) (c, d) λεπτομέρεια εικόνας CCD των επιφανειών των διατάξεων (I) της επίστρωσης Teflon® και της σύνθετης επίστρωσης.

Η υστέρηση της γωνίας επαφής υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ της *γωνίας προώθησης* και της *γωνίας υποχώρησης* και στο εξής αναφέρεται ως *γωνία υστέρησης* ή *CAH*. Μια τυπική τιμή γωνίας επαφής προκύπτει από τον μέσο όρο τριών μετρήσεων σταγόνων  $\sim 5 \mu\text{l}$  που έχουν αποθεθεί στην επιφάνεια (σε διαφορετική θέση) με ρυθμό  $0.5\text{-}1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  σε τρία διαφορετικά δείγματα. Οι τιμές των γωνιών επαφής και της υστέρησης γωνίας επαφής φαίνονται στον Πίν. 3.1.

Στο Σχ. 3.2a φαίνονται εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης [CP-II AFM instrument (Veeco Instruments)] των δύο επιστρώσεων ενώ στον Πιν. 3.1 αναφέρεται η τιμή της τραχύτητας (rms) των επιφανειών. Ακόμη, οι επιφανειακές επιστρώσεις παρατηρήθηκαν με κάμερα CCD υπό



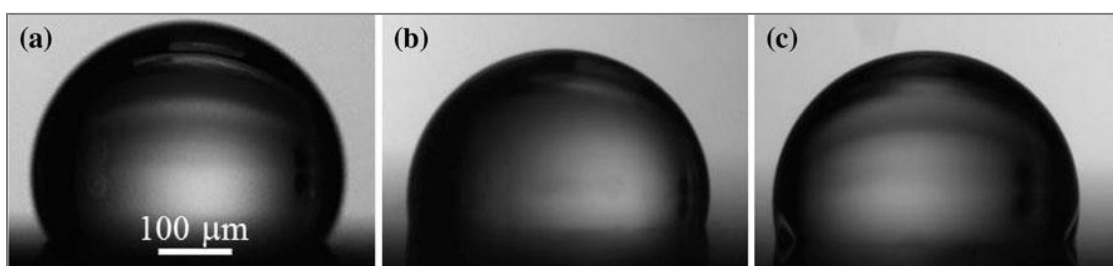
γωνία  $\sim 52^\circ$  και οι εικόνες φαίνονται στο Σχ. 3.2b,c,d. Παρατηρήθηκε ότι η επίστρωση Teflon<sup>®</sup> χαρακτηρίζεται από «κυματισμό» στην επιφάνεια της (μακροσκοπική παρατήρηση) που γίνεται αντιληπτός ακόμα και με CCD κάμερα, το οποίο συνιστά σχετική επιφανειακή ανομοιογένεια. Αντιθέτως στην σύνθετη επίστρωση δεν παρατηρείται αντίστοιχη εικόνα «κυματισμού» στην επιφάνεια Σχ. 3.2b,d. .

Οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν ότι η σύνθετη επίστρωση είναι περισσότερο ομοιογενής σε σύγκριση με την επίστρωση Teflon<sup>®</sup>.

Στις διατάξεις **(I)** και **(II)** το ζεύγος των ηλεκτροδίων ενεργοποιείται με επιβαλλόμενη τάση 380–500 V<sub>pp</sub> AC και συχνότητα  $\sim 100$  kHz ενώ το σχηματικό διάγραμμα της οπτοηλεκτρονικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, αναφέρεται στην δημοσίευση [Kaler et. al 2010]. Επίσης, οι διατάξεις αυτές δοκιμάζονται, είτε σε περιβάλλον μέσο αέρα, είτε σε λουτρό σιλικονούχου λαδιού ( $\gamma_{lv}=20\text{mN/m}$ ) [Prakash and Kaler 2009].

Ακόμη, η διαδικασία: **A.** Ενεργοποίηση ηλεκτροδίων, «Σχηματισμός» jet υγρού και **B.** Απενεργοποίηση ηλεκτροδίων, «Διάσπαση» του jet υγρού –με συνακόλουθη διανομή συστοιχίας σταγόνων καθορισμένου όγκου- θα ονομάζεται στο εξής, «κύκλος ενεργοποίησης».

Σε **διάταξη (I)** ( $w = g = 20 \mu\text{m}$ ), μετρήθηκε η γωνία επαφής σταγόνας DI ώστε να παρατηρηθεί η μεταβολή στη γωνία επαφής κατά τη διάρκεια κύκλων ενεργοποίησης. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3 η γωνία επαφής στη σύνθετη επίστρωση μεταβάλλεται σε πολύ μικρό βαθμό ακόμα και μετά από 8 κύκλους ενεργοποίησης. Αντιθέτως, στην επίστρωση Teflon<sup>®</sup> παρατηρήθηκε μεταβολή  $\approx 20^\circ$  που είναι ένδειξη υποβάθμισης του υλικού, και άρα ενδεχόμενη αναξιοπιστία χρήσης της επίστρωσης σε βιοαναλυτικές διατάξεις.



**Σχήμα 3. 3:** Εικόνες σε **διάταξη (I)** ( $w = g = 20 \mu\text{m}$ ), που φαίνεται η μεταβολή της γωνίας επαφής των δύο επιστρώσεων κατά τη διάρκεια κύκλων ενεργοποίησης σε περιβάλλον μέσο αέρα. (a) σταγόνα 1  $\mu\text{L}$  DI με γωνία επαφής  $\approx 118,37^\circ$  ύστερα από 8 κύκλους ενεργοποίησης (400 V) στη σύνθετη επίστρωση (b) σταγόνα 1  $\mu\text{L}$  DI με γωνία επαφής  $\approx 96,94^\circ$  ύστερα από τον πρώτο κύκλο ενεργοποίησης (600 V) στη επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (c) σταγόνα 1  $\mu\text{L}$  DI με γωνία επαφής  $\approx 101,99^\circ$  ύστερα από 8 κύκλους ενεργοποίησης (400 V) στη επίστρωση Teflon<sup>®</sup> .

### 3.1.3 Αποτελέσματα

#### 3.1.3.1 Κύκλοι ενεργοποίησης σε διατάξεις SMF LDEP του τύπου (I) και (II)

Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της διαχείρισης υγρών με διατάξεις SMF LDEP είναι η πολύ γρήγορη διανομή συστοιχιών σταγόνων με πολύ μικρό όγκο (της τάξης από nL έως pL). Επιπλέον, σε αυτές τις διατάξεις είναι δυνατόν να επιτευχθεί εξαιρετικά υψηλή απόδοση αν ολοκληρωθούν πολλαπλά ζεύγη ηλεκτροδίων σε μία διάταξη για ταυτόχρονη διανομή πολλαπλών συστοιχιών σταγόνων [Prakash and Kaler 2011]. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες ενότητες, για να επιτευχθεί η διανομή σταγόνων απαιτείται υψηλή επιβαλλόμενη τάση (350–500 V, 100 kHz) στα ζεύγη ηλεκτροδίων.

Στη δημοσίευση [Prakash and Kaler 2010] έχει δειχθεί πειραματικά ότι είναι εφικτή η αξιόπιστη διανομή σταγόνων πολύ μικρών σταγόνων που περιέχουν ποσότητα μικροσωματιδίων, νανοσωματιδίων και βιομορίων. Ωστόσο αυτές οι διατάξεις υποφέρουν στο ότι το υψηλό πεδίο αλλοιώνει την επιφάνεια κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης. Όπως αποδείχθηκε και πειραματικά (βλ. Σχ. 3.3) κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης μειώθηκε η γωνία επαφής της σταγόνας  $\approx 20^\circ$  το οποίο είναι «ένδειξη αλλοίωσης ή υποβάθμισης της στερεής επιφάνειας» του συστήματος/υλικού.

Είναι καθοριστικής σημασίας η επιφανειακή επίστρωση να διατηρεί τα αρχικά

χαρακτηριστικά

διαβρεκτικότητας

χωρίς αλλοιώσεις

(αύξηση της

διαβροχής) σε κάθε

κύκλο ενεργοποίησης,

ώστε η διανομή των

σταγόνων να είναι

αυστηρά

πανομοιότυπη.

**Σχήμα 3. 4:** Κύκλοι

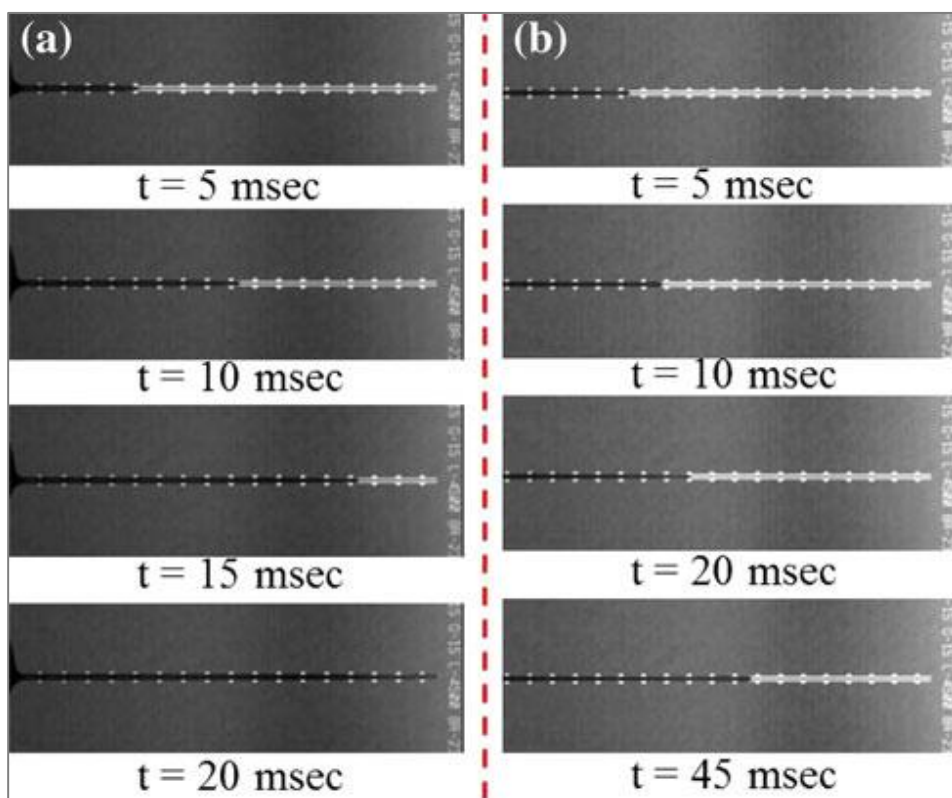
ενεργοποίησης σε *διάταξης*

**(I)** ( $w = g = 15 \mu\text{m}$ )

σταγόνας DI σε περιβάλλον

μέσο αέρα, για a) *σύνθετη*

*επίστρωση* ( $10^{05}$  κύκλος) και



b) *επίστρωση Teflon*<sup>®</sup> ( $5^{05}$  κύκλος).

Παρακάτω γίνεται σύγκριση στην απόκριση (ταχύτητας) του σχηματισμού του jet υγρού καθώς και στην αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους ενεργοποίησης των δύο επιφανειακών επιστρώσεων σε διατάξεις SMF LDEP διανομής σταγόνων: (I) σταθερού όγκου, (II) μεταβλητού όγκου.

Στο Σχ. 3.4 φαίνονται κύκλοι ενεργοποίησης της **διάταξης (I) ( $w = g = 15 \mu\text{m}$ )** σταγόνας DI σε περιβάλλον μέσο αέρα, για α) την *σύνθετη επίστρωση* ( $10^{05}$  κύκλος) και β) την *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* ( $5^{05}$  κύκλος). Όπως αποδείχθηκε πειραματικά, στη διάταξη αυτή, η *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* άντεξε μέχρι 5 διαδοχικούς κύκλους ενεργοποίησης, καθώς στους αμέσως επόμενους κύκλους το jet υγρού είχε ράθυμη απόκριση και απρόβλεπτη δυναμική συμπεριφορά (βλ. Σχ.3.4b).

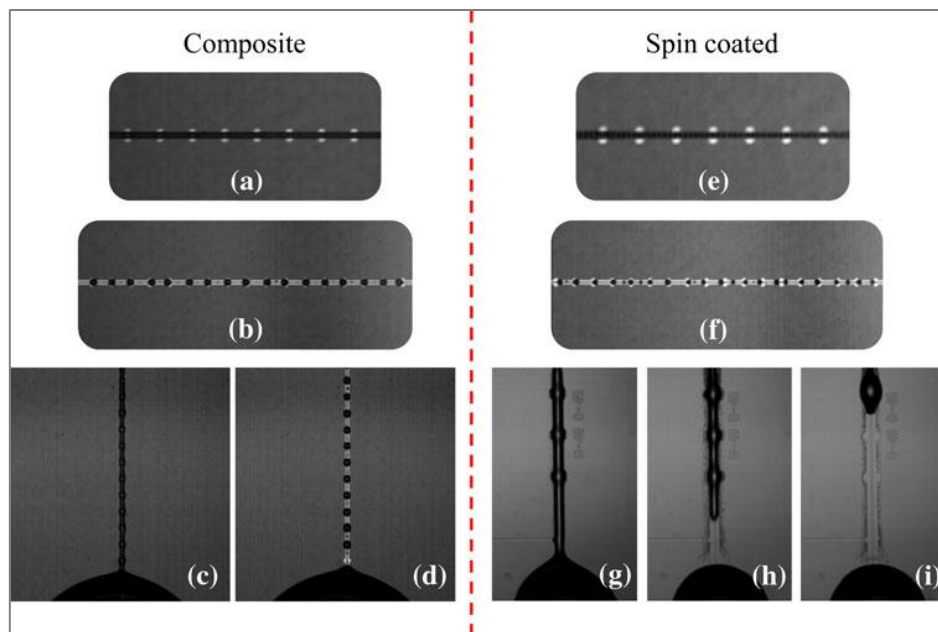
Εν αντιθέσει, η *σύνθετη επίστρωση* δοκιμάστηκε μέχρι και για τουλάχιστον 15 διαδοχικούς κύκλους, με συνακόλουθη διατήρηση των δυναμικών χαρακτηριστικών ενεργοποίησης (βλ. Σχ. 3.4a). Επίσης, στην ίδια **διάταξη (I) ( $w = g = 15 \mu\text{m}$ )** με σύνθετη επίστρωση, παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη βελτίωση στη δυναμική συμπεριφορά και για γαλάκτωμα DI/5cSt [Prakash and Kaler 2009, Ren et al. 2002].

Πολύ σημαντική είναι επίσης η βελτίωση της λειτουργικής συμπεριφοράς με σύνθετη επίστρωση της **διάταξης τύπου (II) ( $w = g = 40 \mu\text{m} \rightarrow w = g = 10 \mu\text{m}$ )**. Σε αυτή τη διάταξη, στην περιοχή που οι χαρακτηριστικές διαστάσεις των ηλεκτροδίων ενεργοποίησης είναι  $w = g = 40 \mu\text{m}$ , η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου είναι 10 MV/m, και στην «στενότερη» περιοχή των ηλεκτροδίων ενεργοποίησης όπου  $w = g = 10 \mu\text{m}$ , το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται 5 φορές (50MV/m). Η αύξηση αυτή στην ισχύ του πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τοπική ραγδαία αλλοίωση της επιφανειακής επίστρωσης σε διαδοχικούς κύκλους ενεργοποίησης. Όπως αποδείχθηκε πειραματικά, στη **διάταξη (II)**, η *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* παρουσίασε ακανόνιστη συμπεριφορά, ακόμα και από τον πρώτο κύκλο ενεργοποίησης, καθώς στην περιοχή του ισχυρού πεδίου εμφανίστηκε σχεδόν αμέσως ηλεκτρόλυση, που αποτελεί ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης. Από την άλλη μεριά, η *σύνθετη επίστρωση* άντεξε μέχρι και για 5 διαδοχικούς κύκλους, με συνακόλουθη διατήρηση των δυναμικών χαρακτηριστικών ενεργοποίησης.

### 3.1.3.2 Διάσπαση του jet υγρού (jet break-up) και ελεγχόμενη διανομή σταγόνων

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, στις διατάξεις SMF διανομής σταγόνων καθορισμένου όγκου διακρίνονται δυο φάσεις: **A**. ενεργοποίηση ηλεκτροδίων-σχηματισμός του jet υγρού και **B**. διάσπαση του jet με ταυτόχρονη διανομή σταγόνων. Η φάση **B** της διάσπασης του jet προκύπτει όταν διακόπτεται το ηλεκτρικό πεδίο (μηδενισμός επιβαλλόμενης τάσης). Όταν συμβαίνει αυτό, το jet αποσταθεροποιείται και εκφυλίζεται σε συστοιχία σταγόνων προκαθορισμένου όγκου, που δημιουργούνται σε περιοχές των ηλεκτροδίων ενεργοποίησης με συγκεκριμένη περιοδικότητα [Jones 2001]. Η διάσπαση του jet εξαρτάται από την επιφανειακή τραχύτητα και από τις διεπιφανειακές δυνάμεις υγρού – στερεού.

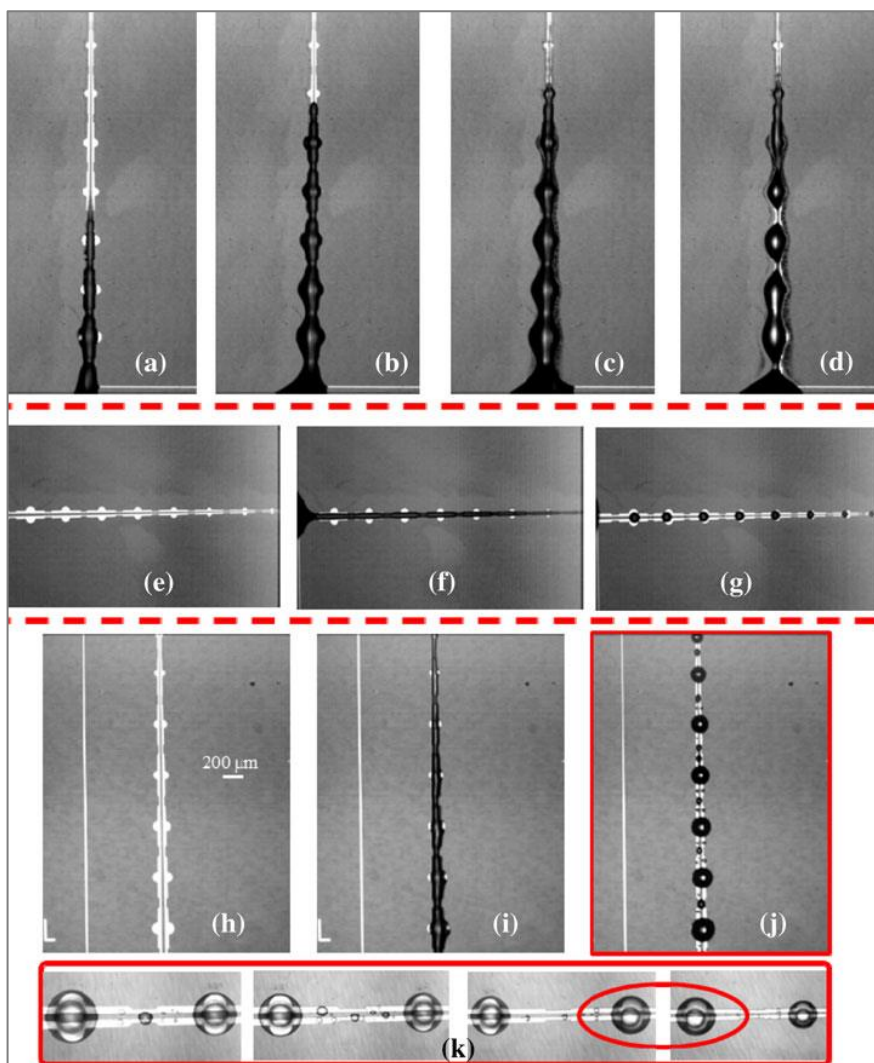
Σε περίπτωση ανομοιόμορφης επιφανειακής επίστρωσης ή τοπικής κατάρρευσης, η διάσπαση του jet ενδέχεται να γίνει ακανόνιστα με αποτέλεσμα είτε τον ακαθόριστο όγκο των σταγόνων είτε την σχετικά απροσδιόριστη θέση τους κατά μήκος των ηλεκτροδίων ενεργοποίησης. Στο Σχ. 3.5 γίνεται σύγκριση της επίστρωσης του σύνθετου υμενίου (Σχ. 3.5 a,b,c,d) και της επίστρωσης Teflon® (Σχ. 3.5 e, f, g, h, i) όσον αφορά στη διάσπαση του jet, **διάταξης (I)** διανομής ομογενών σταγόνων και γαλακτώματος DI/5cSt.



**Σχήμα 3. 5:** (a, b, c, d) Σύνθετο υμένιο όπου (a, b) πλήρως σχηματισμένο jet απιονισμένου νερού και διανομή σταγόνων 300pL. ( $10^{05}$  κύκλος σε περιβάλλον μέσο αέρα) (c, d) πλήρως σχηματισμένο jet γαλακτώματος DI/5cSt και διανομή σταγόνων 300pL [ $10^{05}$  κύκλος) (e, f, g, h, i) Επίστρωση Teflon® όπου (e, f) πλήρως σχηματισμένο jet απιονισμένου νερού. Παρατηρήθηκε ηλεκτρόλυση στο jet κατά την ενεργοποίηση των ηλεκτροδίων (μικρές φυσαλίδες) με αποτέλεσμα τη διανομή σταγόνων ακαθόριστου όγκου (200-300pL). (g, h, i) πλήρως σχηματισμένο jet γαλακτώματος DI/5cSt ( $5^{05}$  κύκλος ενεργοποίησης) και ακανόνιστη διάσπαση του jet με αποτέλεσμα την ελλειμματική διανομή μικροσταγόνων.

Στο Σχ. 3.5 (a, b) φαίνεται το πλήρως σχηματισμένο jet απιονισμένου νερού και ακολούθως η διανομή σταγόνων, κατά τον 10<sup>ο</sup> κύκλο ενεργοποίησης, σε περιβάλλον μέσο αέρα. Στο Σχ. 3.5 (c, d) φαίνονται παρόμοια αποτελέσματα από το δέκατο κύκλο ενεργοποίησης σταγόνων DI γαλακτωμάτων DI/5cSt. Στο Σχ. 3.5 (e, f) φαίνεται το πλήρως σχηματισμένο jet απιονισμένου νερού και ακολούθως η διανομή σταγόνων, κατά τον όγδοο κύκλο ενεργοποίησης, σε περιβάλλον μέσο αέρα. Σε αυτό το πείραμα παρατηρήθηκαν φυσαλίδες μέσα στις μικροσταγόνες, που υποδεικνύουν ηλεκτρόλυση, δηλαδή ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης. Ακόμα, λόγω της μειωμένης απόδοσης επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> παρατηρείται ακανόνιστη διάσπαση του jet γαλακτώματος με συνέπεια την ανομοιόμορφη διανομή σταγόνων.

Στο Σχ. 3.6 γίνεται σύγκριση της επίστρωσης του σύνθετου υμενίου (Σχ. 3.6 e-k) και της επίστρωσης Teflon<sup>®</sup> (Σχ. 3.6 a-d) σε διανομής στη **διάταξη (II)** διανομής σταγόνων DI και γαλακτωμάτων.



**Σχήμα 3. 6: Διάταξη (II)** (a-d) Επίστρωση Teflon<sup>®</sup>: η επίστρωση Teflon<sup>®</sup> κατέρρευσε από την 1<sup>η</sup> μόλις ενεργοποίηση -σε περιβάλλον μέσο αέρα- με αποτέλεσμα την ακανόνιστη διάσπαση του jet υγρού. (e-k) Επίστρωση του σύνθετου υμενίου: (e-g) Αξιόπιστη διανομή σταγόνων μεταβλητού όγκου -σε περιβάλλον μέσο αέρα- (h-j) Αξιόπιστη διανομή σταγόνων γαλακτώματος DI/5cSt μεταβλητού όγκου. (k) εικόνες με μεγένθυση 20x διανομής σταγόνων γαλακτώματος DI/5cSt μεταβλητού όγκου για την παρατήρηση της μεταβολής του μεγέθους των σταγόνων (βλ. κυκλωμένη περιοχή δύο διαδοχικών στιγμιότυπων)



Στην περίπτωση που το περιβάλλον της σταγόνας είναι ο αέρας, η επίστρωση Teflon<sup>®</sup> κατέρρευσε από την πρώτη μόλις ενεργοποίηση (βλ. Σχ. 6a-d). Αντιθέτως, στη σύνθετη επίστρωση πραγματοποιήθηκαν 4-5 επιτυχείς κύκλοι ενεργοποίησης, με επαναλήψιμα αποτελέσματα διανομής σταγόνων μειούμενου όγκου.

### 3.2 Διατάξεις SMF με τραχεία υδρόφοβη επιφανειακή επίστρωση

#### 3.2.1 Εισαγωγή

Στις διατάξεις SMF εφαρμόζεται εξωτερικά ηλεκτρικό πεδίο για την διαχείριση μικροσταγόνων, τόσο με την μέθοδο της διηλεκτροφόρησης υγρών [Kaler et. al. 2010, Jones 2001] όσο και με την ηλεκτροδιαβροχή [Heikenfeld et al. 2008]. Στην ιδανική περίπτωση, η στερεή επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με την σταγόνα υγρού θα πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

**α)** να εμποδίζει τη φυσική προσρόφηση βιολογικού υλικού που περιέχονται στη σταγόνα

**β)** να είναι όσο το δυνατόν πιο υδρόφοβη

**γ)** να αντέχει σχετικά υψηλό επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (η αναφορά γίνεται στο σύνολο του διηλεκτρικού δηλ. το κυρίως διηλεκτρικό και η επιφανειακή επίστρωση).

Η φυσική προσρόφηση βιολογικού υλικού στην επιφάνεια μπορεί να προκαλέσει μείωση της γωνίας επαφής της σταγόνας και μόλυνση του δείγματος κατά τη διάρκεια μιας χημικής διεργασίας (assay process) με αποτέλεσμα συνολική δυσλειτουργία της διάταξης SMF. Όπως έχει αναφερθεί και στο κεφάλαιο Κεφ.2, η συνήθης δομή αποτελείται από ένα λεπτό κυρίως διηλεκτρικό στρώμα (όπως SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TEOS κ.α.) και μια υδρόφοβη επίστρωση. Ο λόγος για το παραπάνω είναι ότι η πλειονότητα των ανόργανων κυρίως διηλεκτρικών είναι εγγενώς υδρόφιλα (γωνία επαφής <90°) συνεπώς κρίνεται απαραίτητη η χρήση λεπτών υδρόφοβων οργανικών επιστρώσεων (Parylene, Cytop, Silane, Teflon<sup>®</sup>) πάνω από το κυρίως διηλεκτρικό για την αύξηση της γωνίας επαφής στις ~115° [Kaler et al. 2010, Jones 2001, Heikenfeld et al. 2008]. Ωστόσο, οι συμβατικές μέθοδοι επιστρώσεων των υδρόφοβων υμενίων εν γένει χαρακτηρίζονται από: α) μειωμένη πρόσφυση της επίστρωσης στο υπόστρωμα, και β) ασυνέχεια διηλεκτρικών ιδιοτήτων στο σύνολο του διηλεκτρικού, με αποτέλεσμα οι να μην ευνοούνται διαδοχικές επαναλήψεις πειραμάτων διαχείρισης υγρών και τελικά καταστροφή των διατάξεων. [Parageorgiou et al. 2012]

Για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των υδρόφοβων διηλεκτρικών που ολοκληρώνονται σε διατάξεις SMF εφαρμόστηκε η σύνθετη επίστρωση τα πλεονεκτήματα της οποίας αναφέρονται και στην ενότητα 3.1. Δηλαδή πραγματοποιείται, με χημική απόθεση από ατμό, επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου η οποία προηγείται της τελικής επίστρωσης με Teflon<sup>®</sup>. Όπως αποδείχθηκε πειραματικά, η προκύπτουσα πολυστρωματική δομή [κυρίως διηλεκτρικό-

φθοράνθρακας-Teflon<sup>®</sup>] βελτίωσε συνολικά τις διατάξεις *SMF LDEP διανομής σταγόνων (I) και (II) (w,g) δηλ. σταθερού και μεταβλητού όγκου* σε πολλαπλές διαδοχικές επαναλήψεις με σημαντική αξιοπιστία διανομής. [Prakash et al. 2012].

Συνεπώς, τις απαιτήσεις β) και γ) τις απαντήσαμε στην ενότητα 3.1 με την ολοκλήρωση του σύνθετου υμενίου σε διατάξεις SMF. Στην ενότητα αυτήν εστιάζουμε στην απαίτηση του περιορισμού της φυσικής προσρόφησης βιολογικού υλικού της σταγόνας στην επιφάνεια.

Παρότι η σύνθετη επίστρωση βελτιώνει τις διατάξεις SMF, εξακολουθεί να υφίσταται το πρόβλημα της προσρόφησης βιολογικού υλικού στην επιφάνεια, και συνακόλουθα της μόλυνσής τους. Τα μεγάλα μακρομόρια, όπως είναι τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες, έχουν την τάση να προσκολλώνται ισχυρά στην επιφάνεια όταν έρχονται σε επαφή με αυτή [Beverung et al. 1999, Yoon et al. 2003, Erill et al. 2003] με ταυτόχρονη μείωση της γωνίας επαφής της σταγόνας στην οποία περικλείονται κατά τη διάρκεια χημικών διεργασιών. Η φυσική προσρόφηση οδηγεί σε μεταβολή της ισορροπίας των διεπιφανειακών τάσεων στο τριπλό σημείο επαφής (TPL), με αποτέλεσμα την μείωση της γωνίας επαφής του υγρού [Yoon et al. 2003, Erill et al. 2003, Prakash et al. 2008].

Ειδικότερα, η TAQ-DNA πολυμεράση, που είναι μια συνήθης πρωτεΐνη σφαιροειδούς σχήματος [Kim et al. 1995], χρησιμοποιείται εκτενώς στην μέθοδο ενίσχυσης του DNA, (**Polymerase Chain Reaction /PCR**) [Mathies et al. 2004, Lagally et al. 2001]. Στην δημοσίευση [Prakash et al. 2008] μελετάται η προσρόφηση μιας σταγόνας που περιέχει TAQ-DNA πολυμεράση (συγκέντρωσης 0.30 mg/mL) σε επιφάνεια με υμένιο από Teflon<sup>®</sup>. Παρατηρήθηκε πειραματικά, ότι η αρχική γωνία επαφής σταγόνας με TAQ-DNA (μόλις αποτίθεται η σταγόνα στην επιφάνεια) είναι περίπου ~116° ενώ μετά από κάποια δευτερόλεπτα πέφτει στις ~60°. Με βάση φασματοσκοπικές και γωνιομετρικές (μετρήσεις γωνίας επαφής) αναλύσεις, το Teflon<sup>®</sup> έχει χαρακτηριστεί ως «contained adsorption material». Ο χαρακτηρισμός αυτός αναφέρεται στο ότι η προσρόφηση βιολογικού υγρού είναι σχεδόν ακαριαία (σε μερικά δευτερόλεπτα) από τη στιγμή που θα τοποθετηθεί μια σταγόνα στην επιφάνεια, με συνακόλουθα μεγάλη μείωση της γωνίας επαφής (από ~116° σε ~60°).

Συμπερασματικά, τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι η διαχείριση βιολογικών υγρών, όπως είναι τα προϊόντα της PCR, σε διατάξεις SMF, είναι εξαιρετικά δύσκολη σε λείες υδρόφοβες επιφάνειες όπως τέτοιες με επίστρωση Teflon<sup>®</sup>. [Yoon et al. 2003, Prakash et al. 2008].

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της προσρόφησης βιολογικού υλικού, στη βιβλιογραφία αναφέρονται οι εξής δύο τρόποι: **α) επιφανειοδραστικά μόρια** (pluronic<sup>®</sup>) [Chang et al. 2008], και **β) κατάλληλα σχεδιασμένες υπερυγρόφοβες επιφάνειες** [Roach et al. 2008, Koc et al. 2008]. Στην πρώτη περίπτωση η προσθήκη αμφίφυλων μορίων (pluronic<sup>®</sup>) στη σταγόνα του



βιολογικού υλικού, εμποδίζει τα ένζυμα, τις πρωτεΐνες και λοιπά μακρομόρια να αλληλεπιδράσουν με την επιφάνεια του στερεού. Ωστόσο η γωνία επαφής τέτοιων σταγόνων εξακολουθεί να είναι μικρή ( $<90^\circ$ ) γεγονός που επηρεάζει την ευκολία μετακίνησης σταγόνων σε διατάξεις SMF.

Όσο μικρότερη η διεπιφάνεια υγρού-στερεού τόσο μειώνεται η πιθανότητα προσρόφησης και συνεπώς γίνεται εφικτή η υλοποίηση διατάξεων που θα μπορούν να διαχειρίζονται υγρά βιολογικής σύστασης. Συνεπώς, σταγόνες βιολογικού υλικού που αποτίθενται σε κατάλληλα σχεδιασμένες (ως προς την τραχύτητα και υδρόφοβη επίστρωση) υπερυγρόφοβες επιφάνειες, είναι δυνατόν να εμφανίζουν γωνία επαφής  $>150^\circ$ . Η γωνία επαφής σε τέτοιες επιφάνειες δίνεται από τη σχέση (Cassie-Baxter) [Roach et al. 2008]:

$$\cos \theta_c = \varphi_s (\cos \theta_e) + (1 - \varphi_s) \cos \theta_x \quad (\text{εξ. 3.1})$$

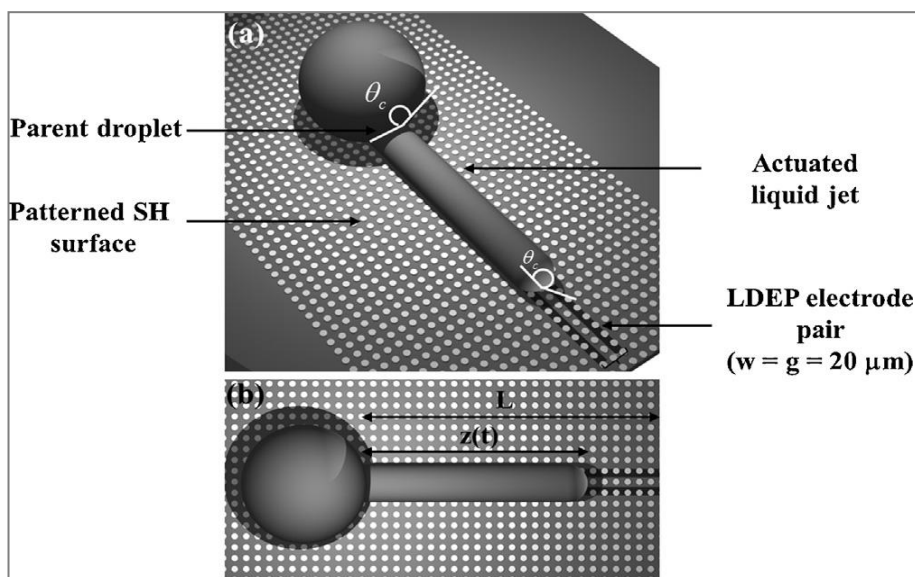
$$\text{Για } \theta_x = \pi, \cos \theta_c = -1 + \varphi_s (1 + \cos \theta_e)$$

Όπου,  $\theta_c$  είναι η γωνία επαφής στην ισορροπία,  $\varphi_s$  το ποσοστό κάλυψης της στερεής επιφάνειας από το υγρό,  $\theta_e$  η γωνία επαφής στο στερεό,  $\theta_x$  η γωνία επαφής στον αέρα ( $\sim 180^\circ$ ). Το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας ( $\varphi_s$ ) δίνεται από (βλ. Σχ. 3.8) :  $\varphi_s$  (roughness parameter)  $= [d_p / (d_p + w_p)]^2 = (d_p / d_{p0})^2$  (εξ. 3.2)

Τέτοιες επιφάνειες έχει αποδειχθεί ότι ελαχιστοποιούν την προσρόφηση ενζύμων και μακρομορίων [Koc et al. 2008]. Σε αυτήν την ενότητα θα παρουσιαστεί η σχεδίαση και κατασκευή υπερυγρόφοβων επιφανειών που ευνοούν την διαχείριση βιολογικού υλικού σε διατάξεις SMF. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τραχύτητας επιφάνειας που έχει προκύψει με την μέθοδο της *κολλοειδούς λιθογραφίας* [Egitto et al. 1990] (συρρίκνωση νανοσφαιριδίων και εγχάραξη). Ειδικότερα, αναλύεται η συμπεριφορά των επιφανειών με βάση την υγρή διηλεκτροφόρηση, δηλαδή την τάση ενεργοποίησης, τη δυναμική συμπεριφορά του υγρού jet και τη σύγκριση τους με τις αντίστοιχες λείες επιφάνειες. Τέλος πραγματοποιείται με επιτυχία η διανομή σταγόνων καθορισμένου όγκου που περιέχεται TAQ-DNA πολυμεράση.

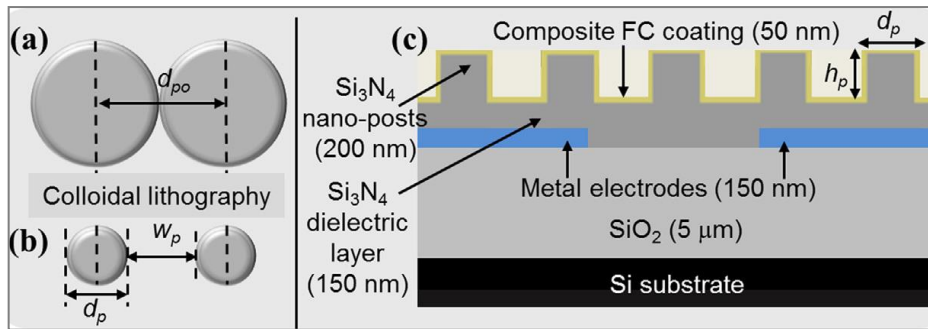
### 3.2.2 Πειραματικό μέρος

Η διηλεκτροφόρηση υγρού (LDEP) [Pohl 1958, Pohl 1978] απαιτεί αδρανοποιημένα μεταλλικά ηλεκτρόδια για την δημιουργία χωρικά μη ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου μέχρι να ξεπεραστεί η αντίσταση της επιφανειακής τάσης του υγρού και των ιξωδών δυνάμεων. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής έγινε εφικτή η διαχείριση υδατικών διαλυμάτων με πολύ μικρό όγκο (της τάξης των nI-pI). Για την υλοποίηση της μεθόδου υπάρχουν δύο μορφολογίες, η πρώτη συνίσταται σε ομοεπίπεδα ηλεκτρόδια [Kaler et al. 2010, Jones et al. 2001] και η δεύτερη σε ηλεκτρόδια σε δύο επίπεδα [Chatterjee et al. 2009]. Και στις δύο περιπτώσεις έχει δειχθεί η διαχείριση υδατικών διαλυμάτων υγρών [Kaler et al. 2010, Jones et al. 2001, Prakash and Kaler 2009]. Από τις δύο, η τεχνική των ομοεπίπεδων ηλεκτροδίων είναι πιο ευνοϊκή γιατί σε αυτή μπορεί να ολοκληρωθούν διατάξεις οπτικοί τρόποι ανίχνευσης και παρατήρησης (π.χ. μικροσκόπιο, PMT).



**Σχήμα 3. 7:** Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης LDEP κατά την επιβολή τάσης και ενεργοποίησης των ηλεκτροδίων (a) σχήμα 3-D υπό γωνία and (b) πάνω όψη.

Στο Σχ. 3.7 φαίνεται σε τομή σχηματικό διάγραμμα της ολοκληρωμένης διάταξης SMF, χαρακτηριστικά μεγέθη των νανο-κολόνων της τραχύτητας και τα χαρακτηριστικά μεγέθη των νανοσφαιριδίων πριν και μετά την συρρίκνωση τους. Αναλυτικότερα, η διάταξη SMF (βλ. Σχ.3.8c) είναι πολυστρωματική δομή που αποτελείται από τα εξής στρώματα (από κάτω προς τα πάνω): στρώμα παθητικοποίησης  $\text{SiO}_2$  (5  $\mu\text{m}$ ) πάνω σε δισκίδιο πυριτίου, λιθογραφημένα μεταλλικά ηλεκτρόδια (150 nm), νανοκολόνες  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (150- 200 nm), επίστρωση σύνθετου υμενίου (~50 nm).



**Σχήμα 3. 8:** (a) Σχηματικό διάγραμμα ζεύγους μικροσωματιδίων πολυστερενίου μετά από την επίστρωση και αυτοοργάνωση τους στο υπόστρωμα (πάνω όψη) (b) Συρρίκνωση των μικροσωματιδίων με πλάσμα οξυγόνου – σύγκριση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (διάμετρος/ απόσταση μεταξύ των) πριν και μετά την συρρίκνωση (c) Σχηματικό διάγραμμα σε τομή, της ολοκληρωμένης διάταξης LDEP ύστερα από κολλοειδή λιθογραφία, εγχάραξη και απόθεση σύνθετου υδρόφοβου υμενίου. Στο σχήμα φαίνονται τα πάχη των επιμέρους στρωμάτων.

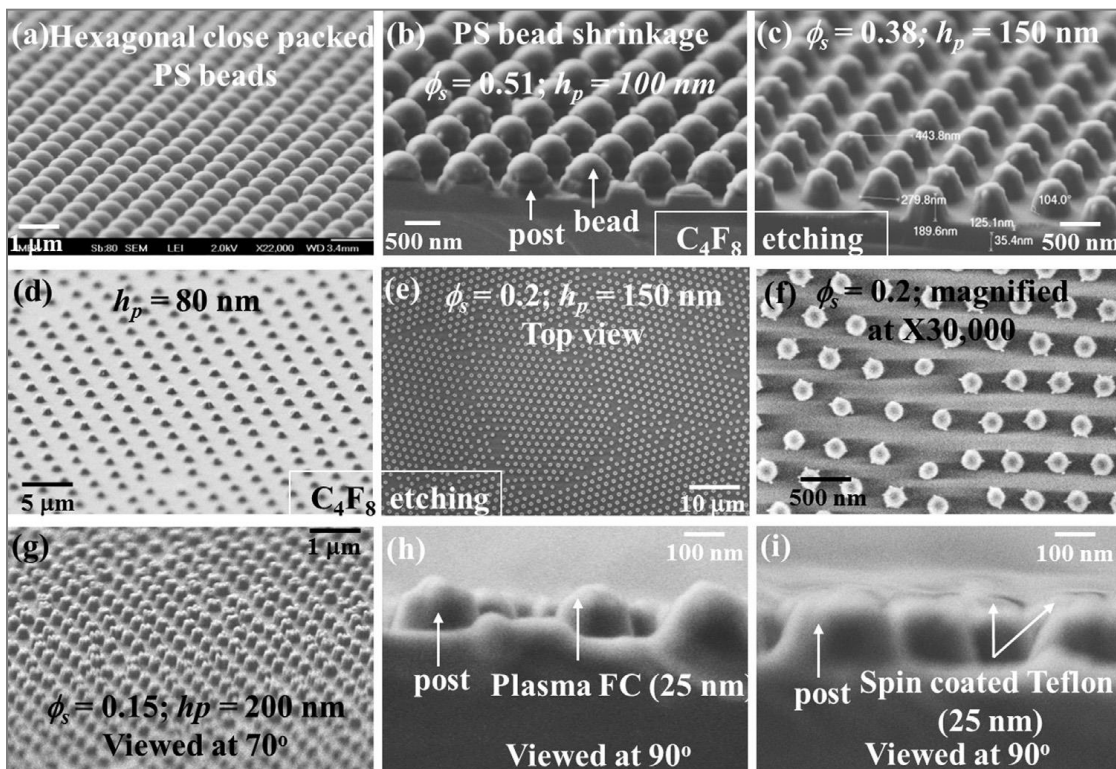
Σημειώνεται ότι οι διατάξεις SMF (σχεδιασμός, μεταλλικά ηλεκτρόδια, επίστρωση νιτριδίου) αναπτύχθηκαν και κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο Βιοαναλυτικών συστημάτων του Παν. Calgary, Canada. Στο Ινστ. Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημ. Μηχ. ΕΜΠ, έγιναν η μελέτη και κατασκευή της τραχύτητας στην επιφάνεια και η ανάπτυξη της επίστρωσης. Αναλυτικά πραγματοποιήθηκαν τα εξής: α) παραμετρική ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας επιφάνειας που προκύπτει με την μέθοδο της *κολλοειδούς λιθογραφίας*, μετρήσεις γωνιών επαφής για να προκριθούν οι επιφάνειες με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, β) ανάπτυξη του σύνθετου υμενίου στις τραχείες επιφάνειες που προκρίθηκαν, γ) απόθεση νιτριδίου του πυριτίου στις διατάξεις που κρίθηκε απαραίτητο δ) ηλεκτροκινητικός χαρακτηρισμός των διατάξεων SMF με ηλεκτρόδια ηλεκτροδιαβροχής.

Παρακάτω εστιάζουμε στην παραμετρική ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των νανο-κολόνων της τραχύτητας. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές σε πλειάδα μεθόδων κατασκευής μικρο/νανο-τραχύτητας επιφάνειας στις οποίες -με την κατάλληλη επιφανειακή χημεία- μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη αρχική γωνία επαφής [Roach et. al 2008]. Στην παρούσα ενότητα χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο της *κολλοειδούς λιθογραφίας* για την σχηματοποίηση της τραχύτητας διότι μας επέτρεψε να πραγματοποιήσουμε σχετικά εύκολα νανοδομές μεταβάλλοντας την διάμετρο των νανοσφαιριδίων (αντιστοίχως, τον χρόνο συρρίκνωσης των σφαιρών σε πλάσμα οξυγόνου) [Egitto et. al 1990].

Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν κολλοειδή νανοσφαιρίδια πολυστυρενίου PS (διάμετρος: 450 nm, 1% solid), από την εταιρεία Corpuscular Inc., USA. Χρησιμοποιήθηκε μείγμα διαλύτη Triton X100: MeOH (1:400) και στοιχειομετρική αναλογία διάλυμα PS σωματίδια: διαλύτη(7:1) (κατ' όγκο). Οι παραπάνω αναλογίες οριστικοποιήθηκαν μετά από πολλές επαναλήψεις για να εξασφαλιστεί η μονο-διασκορπισμένη αυτοοργάνωση των νανοσφαιρών, όπως

φαίνεται στο Σχ. 3.9a με επίστρωση με περιστροφή.

Για την συρρίκνωση των νανοσφαιρών χρησιμοποιήθηκε πλάσμα οξυγόνου έως η διάμετρός τους να γίνει 150-200 nm. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 3.8b,c το  $\phi_s$  σχετίζεται με την αρχική διάμετρο των σφαιριδίων ( $d_{po}$ ). Στο Σχ. 3.9d,e φαίνεται η ομοιομορφία της αυτοοργάνωσης των σφαιριδίων (πριν την εγχάραξη) σε μικρή επιφάνεια (5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ ) και σε μεγαλύτερη επιφάνεια (20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ ) αντίστοιχα. Εν συνεχεία, τα νανοσφαιρίδια χρησιμοποιούνται ως μάσκα εγχάραξης του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  με πλάσμα φθορανθράκων πρόδρομου αερίου  $\text{C}_4\text{F}_8$ . Το αποτέλεσμα είναι νανοκολόνες με διάμετρο 150-200 nm. Στο Σχ. 3.9f,g φαίνεται άποψη της νανοτραχύτητας για  $\phi_s=0.2$  και  $\phi_s=0.15$  αντίστοιχα. Ακολούθως, αφαιρέθηκαν τα σφαιρίδια με υπερήχους σε λουτρό ακετόνης για 40 min. Στο τελευταίο βήμα της κατασκευής έγινε ανάπτυξη του σύνθετου υμενίου (πάχους 45–50 nm) που ακολουθεί την τοπογραφία από τις νανοκολόνες  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Το υμένιο αποτελείται από ~25 nm πλάσμα φθορανθράκων και ~25 nm Teflon<sup>®</sup> AF 1600 (βλ. Σχ. 3.9h,i).



**Σχήμα 3. 9:** Εικόνες SEM από τα διάφορα στάδια της κατασκευής των επιφανειών με νανοτραχύτητα (αναλυτικότερα βλ. Παράρτημα Α).

Τελικά, μετά από εκτενή παραμετρική ανάλυση των διαστάσεων των σφαιριδίων καταλήξαμε στα εξής γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανο-κολόνων (nano-pillars) της τραχύτητας: διάμετρος ( $d_p$ ): ~180 nm, διάκενο ( $w_p$ ): ~300 nm και ύψος ( $h_p$ ): ~300 nm. Οι βελτιστοποιημένες επιφάνειες που προέκυψαν εμφάνισαν γωνία επαφής ~145°-156° και υστέρηση γωνίας επαφής ~5°-10°, για το βιολογικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε.



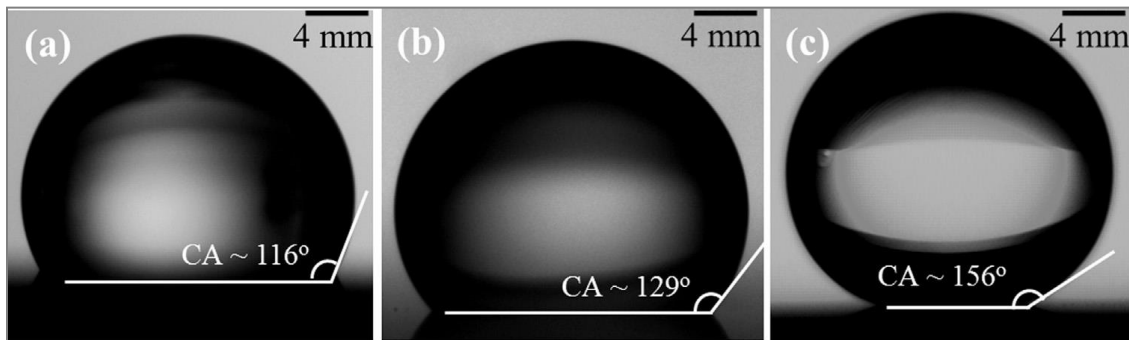
Στον Πίνακα 3.2 φαίνεται το ύψος ( $h_p$ ) και το κλάσμα κάλυψης ( $\phi_s$ ) των νανοκολόνων που κατασκευάστηκαν για την βελτιστοποίηση των γεωμετρικών παραμέτρων της τραχύτητας και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής και η υστέρηση γωνίας επαφής για κάθε συνδυασμό αυτών.

| Height ( $h_p$ in nm) | Solid fraction ( $\phi_s$ )                                  | 0.15      | 0.20      | 0.30      | 0.38      | 0.51      | 0.68      |
|-----------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 80                    | Contact angle (CA)/<br>Contact angle hysteresis (CAH) matrix | 145°/ 19° | 144°/ 18° | 140°/ 15° | 135°/ 19° | 129°/ 16° | 121°/ 20° |
| 100                   |  | 154°/ 10° | 150°/ 12° | 144°/ 10° | 141°/ 14° | 129°/ 16° | 124°/ 18° |
| 150                   |  | 156°/ 9°  | 152°/ 10° | 146°/ 8°  | 143°/ 9°  | 135°/ 6°  | 128°/ 16° |
| 180                   |  | 156°/ 10° | 153°/ 9°  | 148°/ 7°  | 144°/ 10° | 136°/ 8°  | 128°/ 12° |
| 200                   |  | 155°/ 12° | 152°/ 15° | 147°/ 12° | 144°/ 12° | 136°/ 13° | 128°/ 12° |

**Πίνακας 3. 2:** Μετρούμενες τιμές γωνίας επαφής και υστέρησης γωνίας επαφής συναρτήσει των  $h_p$  και  $\phi_s$ .

Οι γωνίες επαφής και η υστέρηση γωνίας επαφής των σταγόνων των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την ενότητα μετρώνται με το γωνιόμετρο της εταιρίας GBX-DIGIDROP σε θερμοκρασία  $\sim 21^\circ\text{C}$  και υγρασία 40%. Μια τυπική τιμή γωνίας επαφής προκύπτει από τον μέσο όρο τριών μετρήσεων σταγόνων 5  $\mu\text{l}$  που έχουν αποθεθεί στην επιφάνεια (σε διαφορετική θέση στην τροποποιημένη επιφάνεια) με ρυθμό  $0.5\text{-}1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  σε τρία διαφορετικά δείγματα. Οι μέσες τιμές των γωνιών επαφής και υστέρησης γωνίας επαφής αναφέρονται στον Πίνακα 3.2. βάσει των πέντε ανεξάρτητων μετρήσεων σε κάθε δείγμα. Η τυπική απόκλιση των μετρήσεων, με βάση την ακρίβεια της διαδικασίας, βρέθηκε ότι είναι της τάξης του  $\pm 2^\circ$ .

Στο Σχ. 3.10 φαίνονται οι γωνίες επαφής σταγόνας απιονισμένου νερού των εξής επιφανειών: (a) λεία υδρόφοβη επιφάνεια με απόθεση σύνθετου υμενίου, σε νανοδομημένη επιφάνεια με  $\phi_s=0.51$  και  $h_p = 100 \text{ nm}$  και σε νανοδομημένη επιφάνεια με  $\phi_s=0.15$  και  $h_p = 180 \text{ nm}$ .



**Σχήμα 3. 10:** Γωνίες επαφής σταγόνας νερού 5  $\mu\text{l}$  σε (a) λεία υδρόφοβη επιφάνεια με επίστρωση σύνθετου υμενίου και σε νανοδομημένες επιφάνειες με επίστρωση σύνθετου υμενίου με (b)  $\phi_s=0.51$  και  $h_p = 100 \text{ nm}$  και με (c)  $\phi_s=0.15$  και  $h_p = 180 \text{ nm}$ .

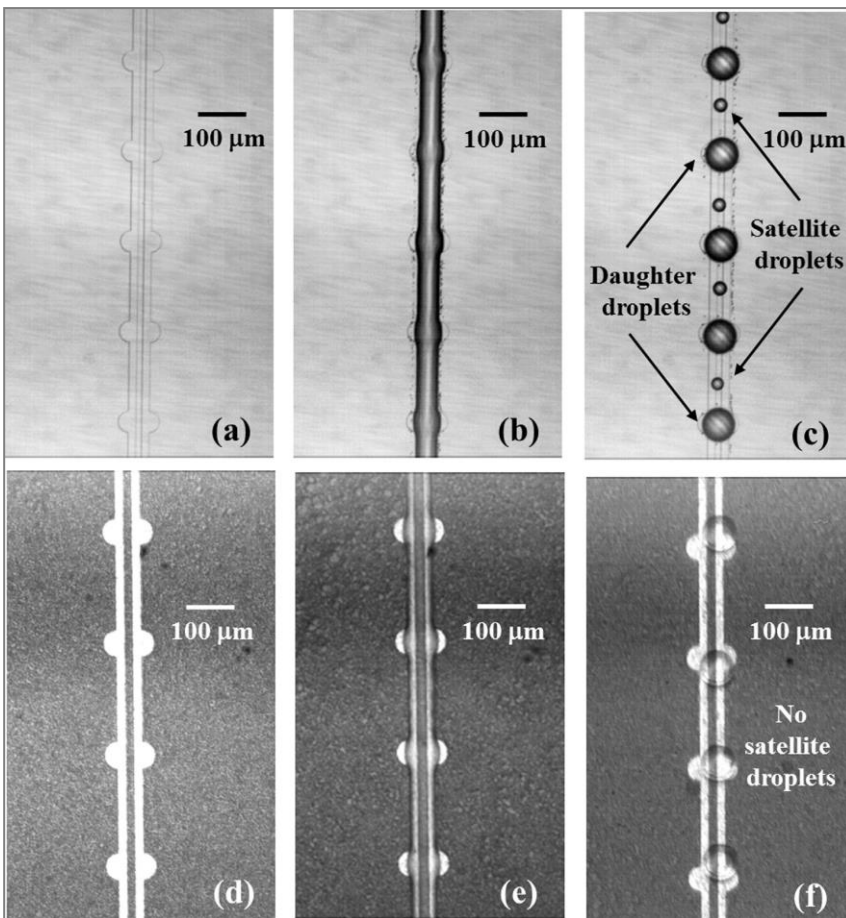
Στο εξής, τις νανοδομημένες επιφάνειες με βελτιστοποιημένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τραχύτητας [δηλ. διάμετρος ( $d_p$ ):  $\sim 180 \text{ nm}$ , διάκενο ( $w_p$ ):  $\sim 300 \text{ nm}$  και ύψος ( $h_p$ ):  $\sim 300 \text{ nm}$ ,  $\phi_s=0.15\text{-}0.2$  (οι οποίες εμφάνισαν γωνία επαφής  $\sim 145^\circ\text{-}156^\circ$  και υστέρηση γωνίας επαφής  $\sim 5^\circ\text{-}10^\circ$ , για τα

βιολογικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν)] και επίστρωση του *σύνθετου υμενίου*, θα τις καλούμε *υπερυγρόφοβες επιφάνειες*.

### 3.2.3. Διάσπαση του jet υγρού και διανομή σταγόνων.

Η ενότητα αυτή αναφέρεται στις νανοδομημένες διατάξεις SMF LDEP που έχουν ως στόχο την διανομή σταγόνων καθορισμένου όγκου σε *διάταξεις (I) και (II)*. Η λειτουργικότητα των διατάξεων διανομής μικροσταγόνων, εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την επιτυχή αποσταθεροποίηση (διάσπαση) του jet υγρού μετά την απομάκρυνση της επιβαλλόμενης τάσης. Το προηγούμενο καθορίζει και την διανομή μικροσταγόνων στις προβλεπόμενες θέσεις κατά μήκος των μεταλλικών ηλεκτροδίων.

Όπως έχει αναπτυχθεί και στην δημοσίευση [Kaler et. al 2012], η διάσπαση του jet υγρού επηρεάζεται από τα *χαρακτηριστικά της επιφάνειας* και από τη *φύση του υγρού* προς διανομή. Εν γένει, σε υδρόφιλες επιφάνειες και σε επιφάνειες που εμφανίζουν σχετική ανομοιομορφία, η διάσπαση του jet υγρού έχει αργή απόκριση και με μη επαναλήψιμη συμπεριφορά σε διαδοχικούς κύκλους ενεργοποίησης, σε σχέση με αντίστοιχη υδρόφοβη και περισσότερο ομοιογενή επιφάνεια [Prakash et. al 2009, Kaler et. al 2012].



Στο Σχ. 3.11 γίνεται σύγκριση της διάσπασης του jet υγρού διατάξεων SMF τύπου *(I)* διανομής ομογενών σταγόνων με *1) επίστρωση σύνθετου υμενίου* (όπως έχει αναπτυχθεί και στην παράγραφο 3.1.) και *2) υπερυγρόφοβη επίστρωση*.

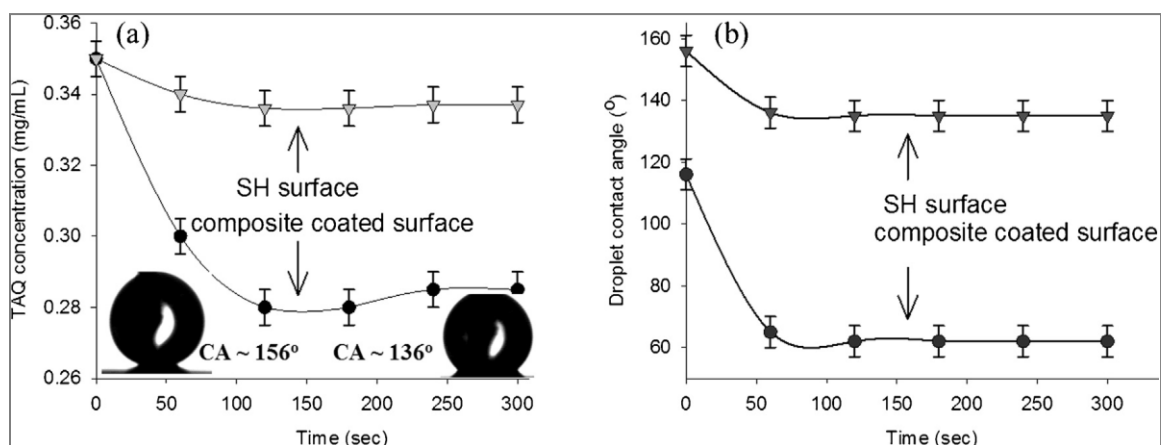
**Σχήμα 3. 11:** *Διάταξη SMF (I)* διανομής ομογενών σταγόνων σε λουτρό σιλικονούχου λαδιού 5cSt (a–c) Σε διάταξη SMF με *1) επίστρωση σύνθετου υμενίου*, (d–f) με *2) υπερυγρόφοβη επίστρωση* (τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίων ενεργοποίησης στις δύο διατάξεις είναι απολύτως όμοια)

Στην επιφάνεια με επίστρωση *1*) *σύνθετο υμένιο* (βλ. Σχ. 3.11c) παρατηρείται ο σχηματισμός εξαιρετικά μικρών δορυφορικών σταγόνων (satellite drops) ενδιάμεσως της σειράς των σταγόνων που έχουν διανεμηθεί στα προβλεπόμενα σημεία [Prakash et. al 2012]. Στη *2*) *υπερυγρόφοβη επίστρωση* αποδείχθηκε πειραματικά ότι η διάσπαση του jet υγρού είναι ταχύτερη (<0,25 ms) σε σχέση με την το σύνθετο υμένιο (1.5-2 ms) και περισσότερο αξιόπιστη σε διαδοχικούς κύκλους ενεργοποίησης ως προς την ομοιογένεια του όγκου των διανεμημένων σταγόνων κατά μήκος των ηλεκτροδίων. Όπως γίνεται φανερό, το προηγούμενο είναι άμεση συνέπεια της ελαχιστοποίησης της διεπιφάνειας υγρού-στερεού σε αυτήν την επιφάνεια. Τέλος, συστηματικά σε κάθε κύκλο ενεργοποίησης στην επιφάνεια με επίστρωση *2*) δεν παρατηρείται σχηματισμός δορυφορικών σταγόνων με αποτέλεσμα την βελτίωση της ακρίβειας της διανομής των μικροσταγόνων στις διατάξεις αυτού του τύπου. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη περίπτωση της διανομής μικροσταγόνων βιολογικού υλικού καθώς δεν έχουμε απώλεια ποσότητάς του από τις προβλεπόμενες θέσεις.

Συνοψίζοντας, οι διατάξεις SMF LDEP διανομής μικροσταγόνων με *υπερυγρόφοβη επίστρωση* πλεονεκτούν έναντι των επιφανειών με *σύνθετο υμένιο* στο ότι ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό δορυφορικών σταγόνων, διευκολύνουν την διανομή σταγόνων βιολογικού υλικού και ευνοούν διατάξεις διανομής σταγόνων με μεγαλύτερα μήκη ηλεκτροδίων ενεργοποίησης και άρα αύξηση του αριθμού των διανεμημένων σταγόνων ανά ζεύγος ηλεκτροδίων ενεργοποίησης.

Στο Σχ. 3.12 φαίνεται η εξέλιξη συγκέντρωσης σε σταγόνα που περιέχει ένζυμο TAQ-DNA (mg/mL) και η εξέλιξη της γωνίας επαφής της σταγόνας κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης στις επιφάνειες *1*) και *2*). Παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ενζύμου στην επιφάνεια *1*) σε σχέση με την επιφάνεια *2*) εξαιτίας της προσρόφησης της αρχικής σταγόνας (parent drop) καθώς και αντίστοιχη σημαντική μείωση στις τιμές των γωνιών επαφής (από 120° σε 60°).

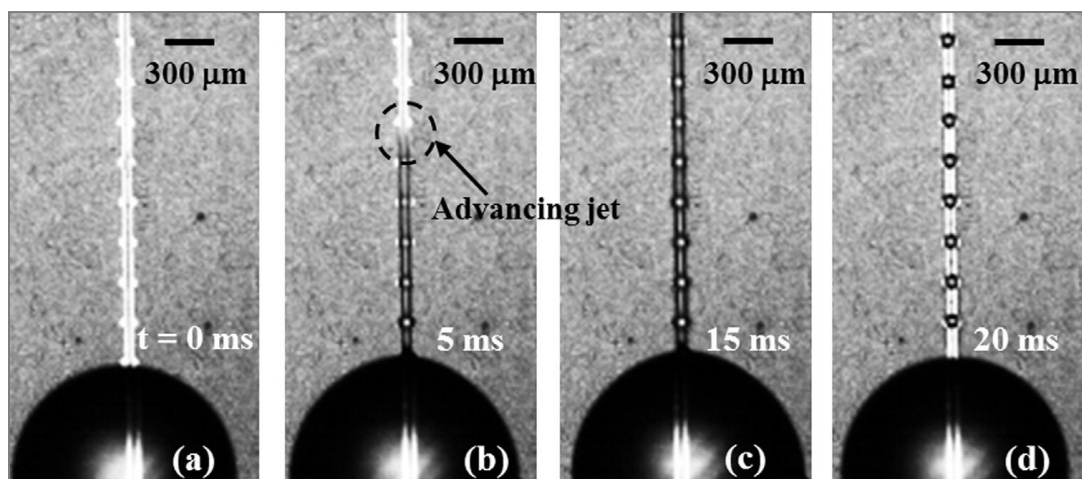




**Σχήμα 3. 12:** Σύγκριση διάταξης SMF με 1) σύνθετο υμένιο και 2) υπερυγρόφοβη επίστρωση (a) Διάγραμμα εξέλιξης συγκέντρωσης του ενζύμου TAQ –DNA (mg/mL). Παρατηρείται σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του ενζύμου στην επιφάνεια 1) σε σχέση με την επιφάνεια 2), εξαιτίας της προσρόφησης της αρχικής σταγόνας (parent drop) (b) Διάγραμμα εξέλιξης τιμών γωνιών επαφής κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης (οι τιμές των γωνιών επαφής προκύπτουν από μετρήσεις γωνιών 6-8 σταγόνων, με τυπική απόκλιση 5° -βλ. σφάλμα στο διάγραμμα).

Οι μετρήσεις προσρόφησης της TAQ-DNA γίνονται στην περιοχή της αρχικής σταγόνας (parent drop) κατά τη διάρκεια διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης (6 κύκλοι ενεργοποίησης – κενό μεταξύ τους 60s). Η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι και 20% στην επιφάνεια 1) (μετρήσεις με σπεκτροφωτόμετρο). Αντιθέτως, η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι ~2% στην επιφάνεια 2) το οποίο υποδεικνύει εξαιρετική διατήρηση της συγκέντρωσης του ενζύμου στην αρχική σταγόνα. Όσον αφορά στις γωνίες επαφής, τόσο στην αρχική σταγόνα (μέτρηση με γωνιόμετρο) όσο και στις διανεμημένες σταγόνες (ανάλυση εικόνας των διαμέτρων 6-8 διαδοχικών διανεμημένων σταγόνων) παρατηρούμε μείωση της τάξης 48% στην επιφάνεια 1) ενώ στην επιφάνεια 2) έχουμε μείωση της τάξης 11.5% ως προς τις αρχικές τιμές γωνιών επαφής (υπογραμμίζεται ότι οι μετρήσεις αυτές έγιναν κατά τη διάρκεια 6 διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης). Επίσης, δεν παρατηρείται περαιτέρω μείωση της γωνίας επαφής (αρχικής και διανεμημένων) μέχρι και 15 επόμενων διαδοχικών κύκλων ενεργοποίησης στο ίδιο ζεύγος ηλεκτροδίων.

Στο Σχ. 3.13 φαίνεται η επιτυχής διανομή ενζύμου TAQ-DNA (0.35 mg/mL) σε σταγόνες καθορισμένου όγκου (η αρχική γωνία επαφής της σταγόνας είναι ~156°). Οι διανεμημένες σταγόνες που προκύπτουν, έχουν όγκο 300pL, εμφανίζουν γωνία επαφής ~138° και διανεμήθηκαν σημαντικά γρήγορα ~20sec. Το παραπάνω, πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ακρίβεια για τουλάχιστον 5 επαναλήψεις.



**Σχήμα 3.13.** Στιγμιότυπα διανομής μικροσταγόνων TAQ DNA (0.35 mg/mL) σε διάταξη SMF με υπεργρόφοβη επίστρωση.

Οι πειραματικές παρατηρήσεις που αναφέρονται σε αυτό το κεφάλαιο επιβεβαιώνουν ότι οι νανοδομημένες επιφάνειες με επίστρωση σύνθετου υμενίου που αναπτύχθηκαν είναι κατάλληλες για διανομή TAQ-DNA πολυμεράσης και άλλων παρόμοιων μακρομορίων. Η μεγάλη γωνία επαφής των σταγόνων που περιέχουν TAQ-DNA που επιτυγχάνεται σε αυτές τις επιφάνειες ευνοεί τη διαχείριση μικροσταγόνων (διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, θερμικοί κύκλοι) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοανάλυσεων όπως είναι η polymerase chain reaction σε διατάξεις του τύπου Lab-on-a-Chip.

### 3.3 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα συνοψίζονται παρακάτω:

1) Σε Διάταξη SMF LDEP διανομής σταγόνων σταθερού όγκου ( $w = g = 20 \mu\text{m}$ ) με επίστρωση σύνθετου υμενίου πραγματοποιήθηκαν 10 επιτυχείς κύκλοι διανομής ομογενών σταγόνων 300pL και γαλακτώματος DI/5cSt. Αντιθέτως στην επίστρωση Teflon<sup>®</sup> παρατηρήθηκε ηλεκτρόλυση στο jet κατά την ενεργοποίηση των ηλεκτροδίων (μικρές φυσαλίδες) με αποτέλεσμα τη διανομή σταγόνων ακαθόριστου όγκου (200-300pL) τόσο ομογενών σταγόνων όσο και γαλακτωμάτων DI/5cSt.

2) Σε διάταξη SMF LDEP διανομής σταγόνων μεταβλητού -μειούμενου- όγκου με χαρακτηριστικές διαστάσεις που ξεκινούν από ( $w = g = 40 \mu\text{m}$ ) μέχρι ( $w = g = 10 \mu\text{m}$ ) πραγματοποιήθηκε Αξιόπιστη διανομή σταγόνων μεταβλητού όγκου -σε περιβάλλον μέσο αέρα- και γαλακτώματος DI/5cSt . Αντιθέτως η επίστρωση Teflon<sup>®</sup> κατέρρευσε από την 1<sup>η</sup> μόλις ενεργοποίηση με αποτέλεσμα την ακανόνιστη διάσπαση του jet υγρού και αποτυχία διανομής μικροσταγόνων.

3) Ύστερα από εκτενή παραμετρική ανάλυση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας με νανοδόμηση κυλινδρικών κολόνων [δηλ. διάμετρος ( $d_p$ ):~180 nm, διάκενο ( $w_p$ ):~300 nm και ύψος ( $h_p$ ): ~300 nm,  $\phi_s = 0.15-0.2$  ] και επίστρωση του *σύνθετου υμενίου*, οι επιφάνειες εμφάνισαν γωνία επαφής ~145°-156° και υστέρηση γωνίας επαφής ~5°-10°, για τα βιολογικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν. Δηλαδή, κατασκευάστηκαν *υπερυγρόφοβες επιστρώσεις σε διάταξεις SMF*.

4) Οι διάταξεις SMF LDEP διανομής μικροσταγόνων με *υπερυγρόφοβη επίστρωση* πλεονεκτούν έναντι των επιφανειών με *σύνθετο υμένιο* στο ότι ελαχιστοποιούν τον σχηματισμό δορυφορικών σταγόνων, διευκολύνουν την διανομή σταγόνων βιολογικού υλικού και ευνοούν διάταξεις διανομής σταγόνων με μεγαλύτερα μήκη ηλεκτροδίων ενεργοποίησης και άρα αύξηση του αριθμού των διανεμημένων σταγόνων ανά ζεύγος ηλεκτροδίων ενεργοποίησης.

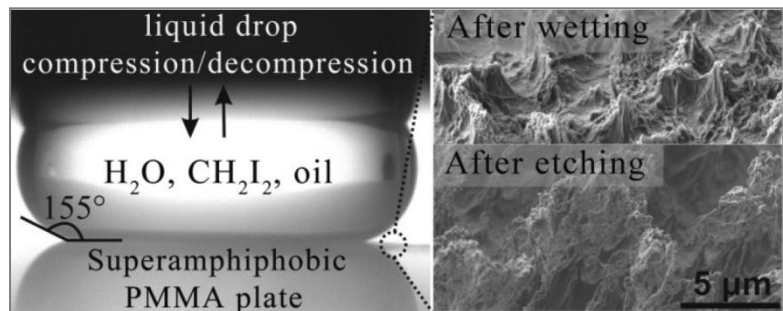
5) Η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι και 20% στην επιφάνεια με *σύνθετο υμένιο*. Αντιθέτως, η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι μόλις ~2% στην επιφάνεια με *υπερυγρόφοβη επίστρωση* το οποίο υποδεικνύει εξαιρετική διατήρηση της συγκέντρωσης του ενζύμου στην αρχική σταγόνα. Όσον αφορά στις γωνίες επαφής, τόσο στην αρχική σταγόνα όσο και στις διανεμημένες σταγόνες παρατηρούμε μείωση της τάξης 48% στην επιφάνεια με *σύνθετο υμένιο* ενώ στην επιφάνεια με *υπερυγρόφοβη επίστρωση* έχουμε μείωση της τάξης 11.5% ως προς τις αρχικές τιμές γωνιών επαφής.

6) Τέλος, έγινε επιτυχής διανομή σταγόνων σταθερού όγκου με ένζυμο TAQ-DNA (0.35 mg/mL) -η αρχική γωνία επαφής της σταγόνας είναι ~156°. Οι διανεμημένες νανο-σταγόνες που προκύπτουν, έχουν όγκο 300pL, εμφανίζουν γωνία επαφής ~138° και διανεμήθηκαν πολύ γρήγορα ~20sec. Το παραπάνω, πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ακρίβεια για τουλάχιστον 5 επαναλήψεις.

# 4

## ΔΟΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΥΦΑΝΣΗ ΜΕ ΠΛΑΣΜΑ

Ο συνδυαστικός ρόλος της επιφανειακής τραχύτητας και της επίστρωσης υλικού χαμηλής επιφανειακής ενέργειας που ακολουθεί την μορφολογία της τραχύτητας μπορεί να οδηγήσει σε επιφάνειες που απωθούν ισχυρά το νερό («κατάσταση μη διαβροχής»). Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η υδρο-/υγροφοβικότητα επιφανειών από PMMA που φέρουν ιεραρχικού τύπου (πολλών κλιμάκων) τυχαία τραχύτητα έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα (νανοϋφανση) και απόθεση λεπτού στρώματος (~35nm) πλάσματος φθοράνθρακα. Με κίνητρο που προκύπτει από την ανάγκη «ρεαλιστικής» χρήσης των επιφανειών, μελετήσαμε δύο κύρια ζητήματα σταθερότητας αυτών: 1) Τη μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας (δομική σταθερότητα) της τραχύτητας έναντι των τριχοειδών δυνάμεων κατά τη διάρκεια διαδικασίας εμβάπτισης-στεγνώματος σε λουτρό απιονισμένου νερού 2) Την ευαισθησία της κατάστασης μη διαβροχής (θερμοδυναμική σταθερότητα) σε εξωτερική διαταραχή. Πιο συγκεκριμένα, επικαθήμενη σταγόνα υγρού στην επιφάνεια υπόκειται σε πίεση σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια αυτή και μετράται η μέγιστη δυνατή πίεση για την οποία διατηρείται η κατάσταση μη διαβροχής (squeeze tests). Παρατηρήθηκε πειραματικά ότι επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου έως 4 min (~600nm ύψος τραχύτητας) είναι δομικά σταθερές έναντι των τριχοειδών δυνάμεων ύστερα από την διαδικασία εμβάπτισης- στεγνώματος. Επιφάνειες με νανοϋφανση >4min παρουσιάζουν μορφολογία υψηλού πορώδους και οι πολυμερικές νανοϊνες ύστερα από την διαδικασία εμβάπτισης-στεγνώματος συνενώνονται και σχηματίζουν δεύτερης κλίμακας τραχύτητα που ακολουθεί την μορφολογία της πρώτης κλίμακας. Η διαδικασία εμβάπτισης- στεγνώματος χρησιμοποιείται για την δομική σταθεροποίηση των πολυμερικών νανοϊνών που έχουν προκύψει από την νανοϋφανση. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια πειραμάτων συμπίεσης σταγόνων νερού και διωδομεθανίου σε επιφάνειες με νανοϋφανση 4 και 10 min παρατηρήθηκε ότι διατηρείται η κατάσταση μη διαβροχής ακόμα και κατά τη μέγιστη δυνατή συμπίεση της σταγόνας (~1.5 kPa) το οποίο υποδεικνύει ικανή θερμοδυναμική σταθερότητα για την χρήση των επιφανειών σε πλειάδα εμπορικών εφαρμογών.



## 4.1 Εισαγωγή

### 4.1.1. Σχεδίαση και κατασκευή υπερυδροφобων/υπερυγρόφobων επιφανειών

Όπως έχει αναφερθεί στην εισαγωγή (βλ. Κεφ. 1) ο συνδυαστικός ρόλος της επιφανειακής τραχύτητας και της επίστρωσης υλικού χαμηλής επιφανειακής ενέργειας που ακολουθεί τη μορφολογία της τραχύτητας μπορεί να οδηγήσει σε επιφάνειες που απωθούν ισχυρά το νερό ( $\gamma_{lv-water} = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Αυτές τις επιφάνειες ονομάζονται **υπερυδροφobες**. Στις επιφάνειες αυτές η σταγόνα αναπηδά στην επιφάνεια και μπορεί να ξεγλιστρήσει μακριά από αυτήν. Επιφάνειες που έχουν υποστεί **εγχάραξη με πλάσμα** για την δημιουργία τραχύτητας και ακολούθως επίστρωση με υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (τύπου Teflon<sup>®</sup>) εμφανίζουν υπερυδροφobικότητα και υπό συνθήκες ενδέχεται να απωθούν και υγρά μικρότερης επιφανειακής τάσης από του νερού, όπως είναι τα διοξομεθάνιο, δεκαεξάνιο, δεκάνιο και άλλα αλκάνια. Στην βιβλιογραφία οι επιφάνειες συνηθίζεται να καλούνται υπερelaiόφobες (**Superoleophobic**) [Gnanappa et al. 2012] ή υπεραμφίφobες (**Superamphiphobic**) [Gnanappa et al. 2012]. Σε αυτή την εργασία επιλέγουμε να καλούμε τις επιφάνειες που απωθούν πλέον του νερού και υγρά χαμηλότερης επιφανειακής τάσης ως **υπερυγρόφobες**.

Το παραπάνω συμβαίνει -για δεδομένη επιφανειακή χημεία- σε επιφανειακή τραχύτητα είτε **καθορισμένων** γεωμετρικών χαρακτηριστικών και περιοδικότητας είτε **τυχαίας** δόμησης. Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η υδρο-/υγροφobικότητα των επιφανειών με τυχαία τραχύτητα που δημιουργείται με «εγχάραξη με πλάσμα» ή αλλιώς «**νανοϋφανση με πλάσμα**» [Tsougeni et al. 2010].

Οι επιφάνειες αυτές έχουν εξαιρετικό ερευνητικό ενδιαφέρον γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές καινοτόμες τεχνολογικές εφαρμογές, μερικές από τις οποίες είναι: αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες [Solga et al. 2007, Cheng et al. 2006], μείωση της τριβής των υγρών που ρέουν σε μικροκανάλια [Papageorgiou et al. 2013, Ou et al. 2004, Zhou et al. 2009] τροποποιημένα υφάσματα/ρούχα που απωθούν το νερό [Zimmermann et al. 2008, Leng et al. 2009].

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή (βλ. Κεφ. 1) για να χαρακτηριστεί μια επιφάνεια ως **υπερυδροφobη** πρέπει μία σταγόνα νερού που αποτίθεται σε αυτή να εμφανίζει: **α)** γωνία επαφής μεγαλύτερη από  $150^\circ$  και **β)** υστέρηση γωνίας επαφής μικρότερη από  $10^\circ$ . Ωστόσο είναι ιδιαίτερα επιθυμητό τέτοιες επιφάνειες να μπορούν να απωθούν και υγρά μικρότερης επιφανειακής τάσης από το νερό, όπως είναι τα αλκάνια ( $\gamma_{lv} \sim 15 \text{ mN/m}$ ). Ισοδύναμα, **υπερυγρόφobες** επιφάνειες χαρακτηρίζονται αυτές στις οποίες οι σταγόνες υγρών (με εύρος τιμών:  $\gamma_{lv} \sim 15-72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) που αποτίθενται, εμφανίζουν γωνία επαφής  $>150^\circ$  και υστέρηση γωνίας επαφής  $< 10^\circ$ .

Πρόσφατα, [Im et al. 2010, Ahuja et al. 2008, Kumar et al. 2010] αναπτύχθηκαν

υπερυγρόφοβες επιφάνειες με πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής με την βοήθεια κατάλληλης επιφανειακής τοπογραφίας ειδικού τύπου, δηλαδή τραχύτητα καθορισμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και περιοδικότητας της οποίας τα επιμέρους δομικά στοιχεία έχουν -σε τομή- μανιταροειδές σχήμα (στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως «*re-entrant cross-sectional profile*» ή «*mushroom-like profile*», βλ. § 4.3).

Ωστόσο η κατασκευή τέτοιας τραχύτητας επιφάνειας με «*re-entrant profile*» συχνά απαιτεί πολύπλοκες διαδικασίες λιθογραφίας και εγχάραξης που ενδέχεται να είναι περιοριστικές για την κατασκευή τέτοιων επιφανειών σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής. Συνεπώς, είναι ιδιαίτερα επιθυμητή η κατασκευή τραχύτητας που θα δίνει παρόμοια χαρακτηριστικά διαβροχής (*υπερυγροφοβικότητα*) αλλά με σημαντικά ευκολότερες μεθόδους κατασκευής ώστε να ευνοηθεί η μαζική παραγωγή τους.

Σε αυτό το κεφάλαιο αναδεικνύεται η **εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου** ως μέθοδος κατασκευής τραχύτητας επιφάνειας με τυχαία δόμηση που προσομοιώνει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της τραχύτητας με «*re-entrant profile*» (κάποιες δομές εμφανίζουν «υποφάγωμα» βλ. Σχ. 4.2). Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου **εγχάραξης με πλάσμα** τον σχηματισμό τραχύτητας συνοψίζονται στα εξής: **α)** δεν απαιτεί λιθογραφία πριν την εγχάραξη **β)** δημιουργείται τυχαία τραχύτητα -με την επιλογή κατάλληλων συνθηκών εγχάραξης- που έχει χαρακτηριστικά «*re-entrant profile*» **γ)** δημιουργία ιεραρχικής τραχύτητας (τραχύτητα της τάξης των νανομέτρων πάνω σε τραχύτητα της τάξης μικρομέτρων) **δ)** ευνοεί την μαζική παραγωγή τέτοιων επιφανειών με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου και του κόστους κατασκευής τους.

Πρόσφατα έχει αναφερθεί η κατασκευή παρόμοιων υπερυγρόφοβων επιφανειών με τη χρήση κολλοειδούς λιθογραφίας και εγχάραξης με πλάσμα που είναι οικονομικά αποδοτικότερη μέθοδος σε σύγκριση με τις συμβατικές λιθογραφικές τεχνικές [Ellinas et al. 2011]. Παρόλα αυτά οι επιφάνειες που δύναται να κατασκευαστούν χωρίς λιθογραφικά βήματα δηλ. με τυχαία τραχύτητα, θα ήταν ακόμα αποδοτικότερες. Στην βιβλιογραφία έχει ήδη αναφερθεί η κατασκευή τέτοιων υπερυγρόφοβων επιφανειών με τη χρήση τεχνολογίας πλάσματος σε πυρίτιο [Coffinier et al. 2010]

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι να αναδειχθεί η χρήση της νανοϋφανσης με πλάσμα για την κατασκευή υπερυγρόφοβων επιφανειών σε πολυμερικά υποστρώματα με τυχαία τραχύτητα ιεραρχικού χαρακτήρα.



#### 4.1.2 Δομική σταθερότητα/αντοχή πολυμερικών νανοδομημένων επιφανειών.

Η κατασκευή υπερυδρο-/υγρόφοβων επιφανειών προϋποθέτει την ανάπτυξη επιφανειακής τραχύτητας. Εν γένει οι τραχείες δομές με υψηλό λόγο ασυμμετρίας (high aspect ratio) ευνοούν την υπερυδροφοβικότητα. Ωστόσο, όσο μεγαλύτερος ο λόγος ασυμμετρίας τόσο μικρότερη είναι η αντοχή των δομών αυτών στην μηχανική καταπόνηση και όπως θα αναφέρεται στο εξής, οι δομές αυτές έχουν *χαμηλή δομική σταθερότητα*.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν λιγοστές αναφορές που εστιάζουν στη δομική σταθερότητα της επιφανειακής τραχύτητας και ειδικότερα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους εμβάπτισης-στεγνώματος της τραχείας επιφάνειας σε νερό, οι οποίοι συχνά οδηγούν στη μεταβολή της επιφανειακής τοπογραφίας (αναλυτικότερα η πειραματική διαδικασία περιγράφεται στην παράγραφο §4.2).

Ωστόσο, υπάρχουν αναφορές που εστιάζουν στη σύμφυση πολυμερικών νανοδομών εξαιτίας των δυνάμεων συνάφειας [Glassmaker et al. 2004] και των τριχοειδών δυνάμεων που δημιουργούνται σε κάποιο υγρό μηνίσκο στη διαδικασία εμβάπτισης στεγνώματος [Chandra et al. 2005, Journet et al. 2005].

Οι περισσότερες αναφορές εστιάζουν στην δομική σταθερότητα πολυμερικών δομών που έχουν κατασκευαστεί με λιθογραφία και εγχάραξη (δηλ. τραχύτητα καθορισμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και περιοδικότητας) ενώ λιγότερες στη δομική σταθερότητα τυχαίων νανοδομών, που είναι και η μορφολογία της τραχύτητας που θα μας απασχολήσει στην επόμενη ενότητα.

Το αντικείμενο της ενότητας 4.3 είναι η μελέτη της *δομικής σταθερότητας* της τραχύτητας, δηλαδή της μεταβολής της επιφανειακής τοπογραφίας πριν και μετά την εμβάπτιση της τροποποιημένης επιφάνειας σε απιονισμένο νερό που προκαλείται από τις τριχοειδείς δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία. Η μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας έχει επίδραση στην υδροφοβικότητα, συνεπώς η μελέτη αυτή είναι σημαντική για την ανάδειξη της κατασκευής υπερυδρο-/υγρόφοβων επιφανειών με τεχνολογία πλάσματος.

#### 4.1.3 Ανθεκτικότητα της σύνθετης διεπιφάνειας υγρού-αέρα-στερεού

Μια επιφάνεια με υπερυδρο-/υγρόφοβα χαρακτηριστικά (κατάσταση μη διαβροχής) για να είναι υποψήφια για πρακτικές εφαρμογές εκτός από δομική σταθερότητα της τραχύτητας που περιγράφηκε παραπάνω §4.1.2 πρέπει εμφανίζει και «*ανθεκτικότητα στην κατάσταση μη διαβροχής*» ή «*θερμοδυναμική αντοχή*».

Στις τραχείες επιφάνειες υπάρχουν δύο ακραίες-διακριτές καταστάσεις διαβροχής του στερεού από κάποιο υγρό. Η κατάσταση διαβροχής Wenzel και η κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter. Η

κατάσταση Wenzel χαρακτηρίζεται από πλήρη διαβροχή του στερεού από το υγρό, το υγρό ακολουθεί-«διαβάζει» πλήρως την επιφανειακή τοπογραφία. Στην κατάσταση Cassie-Baxter υπάρχει ένα παγιδευμένο στρώμα αέρα στην τραχύτητα μεταξύ της σταγόνας και του στερεού, με αποτέλεσμα η σταγόνα να «κάθεται» στην επιφάνεια όπως ο φακίρης κάθεται πάνω σε ένα κρεβάτι από καρφιά, με σχήμα σχεδόν σφαιρικό. Η μετάβαση από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel απαιτεί την υπέρβαση ενεργειακού φράγματος το οποίο εξαρτάται από την επιφανειακή μορφολογία και την επιφανειακή χημεία. Το ενεργειακό φράγμα από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ ενδιάμεσης (των Cassie-Baxter και Wenzel) ασταθούς κατάστασης ισορροπίας από την κατάσταση Cassie-Baxter. Όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό φράγμα τόσο πιο δύσκολη είναι η μετάβαση από Cassie-Baxter σε Wenzel, τόσο πιο «εύρωστη είναι η επιφάνεια» ή τόσο πιο «εύρωστη είναι η κατάσταση Cassie-Baxter».

Στη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται συχνά ο όρος μετασταθής κατάσταση για την κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter. Αυτό απλά σημαίνει ότι η κατάσταση Cassie-Baxter είναι σε υψηλότερη ενέργεια από την Wenzel. Το τελευταίο δεν συμβαίνει πάντα. Εκτός από τις δύο ακραίες καταστάσεις διαβροχής υπάρχουν και ενδιάμεσες ευσταθείς καταστάσεις διαβροχής οι οποίες συνήθως είναι μετασταθείς: αντιστοιχούν σε ενέργειες υψηλότερες από αυτές της μετάβασης από Cassie-Baxter σε Wenzel. Συνεπώς, μέτρο χαρακτηρισμού της ανθεκτικότητας της επιφάνειας, είναι η διαφορά ενεργειών από την κατάσταση Cassie-Baxter και την κοντινότερη ενδιάμεση ασταθή κατάσταση ισορροπίας.

Ωστόσο, ακόμα και οι ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής (*μερική διαβροχή*, δηλ. τοπικά ελάχιστα ενέργειας μεταξύ των ακραίων καταστάσεων Cassie-Baxter και Wenzel) ενδέχεται να μπορούν να χάσουν τη σταθερότητα τους με εφαρμογή εξωτερικής διαταραχής και να υποστούν μεταβάσεις σε άλλες καταστάσεις διαβροχής [Lafuma and Quere 2003, Kwon et al. 2009].

Πρακτικά η *ανθεκτικότητα της κατάστασης Cassie-Baxter* ή *ενδιάμεσων καταστάσεων διαβροχής* μπορεί να εκτιμηθεί από το εξής: μια σταγόνα να μπορεί να παραμένει στην κατάσταση που βρίσκεται (Cassie-Baxter ή σε άλλη ενδιάμεση) μετά από μια οποιαδήποτε είδους διαταραχή και να μην μεταβαίνει είτε σε οποιαδήποτε ενδιάμεση κατάσταση μεγαλύτερης διαβροχής είτε στην κατάσταση Wenzel [Journet et al. 2005, Lafuma and Quere 2003, Kwon et al. 2009].

Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας της κατάστασης Cassie. Οι [Lafuma and Quere 2003] πρώτοι μελέτησαν την ανθεκτικότητα της κατάστασης Cassie-Baxter σε τραχείες υδρόφοβες επιφάνειες μέσω μιας επικαθήμενης σταγόνας νερού μεταξύ δύο πλακών, η οποία υπόκειται σε πίεση σε διεύθυνση κάθετη στις επιφάνειες. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην βιβλιογραφία για την ανίχνευση της

θερμοδυναμικής ανθεκτικότητας αναφέρονται στο επόμενο Κεφ. 5.

## 4.2 Πειραματικό Μέρος

Όλα τα πολυμερικά πλακίδια από Poly(Methyl Methacrylate) PMMA (Plexiglas) αγοράστηκαν από την εταιρεία IRPEN S.A. (Spain) και είναι οπτικά διαφανή με πάχος 2 mm. Τα δείγματα αφού κοπούν στις επιθυμητές διαστάσεις καθαρίζονται με ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA) και ύστερα με απιονισμένο νερό πριν από την είσοδό τους στον αντιδραστήρα πλάσματος για την σχετική επεξεργασία/τροποποίηση τους. Στο εξής, σε όλο το παρόν κεφάλαιο οποιαδήποτε διεργασία αναφέρεται αποκλειστικά και μόνο σε τέτοια πλακίδια από PMMA.

Τα πλακίδια PMMA εγχαράσσονται με πλάσμα οξυγόνου για την δημιουργία τυχαίας επιφανειακής τραχύτητας –στις επόμενες ενότητες αναφέρεται η διαδικασία αυτή και ως «*Νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου*» ή «*Νανοϋφανση με πλάσμα*» ή απλούστερα «*Νανοϋφανση*». Ακολουθεί απόθεση πλάσματος φθορανθράκων στην τραχεία επιφάνεια προς επίτευξη είτε *υπερυδρόφοβων* είτε *υπερυγρόφοβων* επιφανειών. Στο εξής, όταν έχουν γίνει τα κατώθι:

α) *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* και

β) *απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων*

η μεν συνολική διαδικασία [*α*] και [*β*]) θα αναφέρεται ως «*επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα*» οι δε *επιφάνειες* θα αναφέρονται ως «*τροποποιημένες επιφάνειες*» εφόσον δεν έχει γίνει ειδικός χαρακτηρισμός της γωνίας επαφής και της υστέρησης γωνίας επαφής σε αυτές, ώστε να γίνει χαρακτηρισμός της υδρο-/υγροφοβικότητας.

Στο εξής, *επι παραδείγματι*, όταν γίνεται η αναφορά: «*τροποποιημένες επιφάνειες για 2 min*» ή «*επιφάνεια των 2min*» εννοείται ότι οι επιφάνειες έχουν υποστεί *α*) *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* για 2 min και ακολούθως *β*) *απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων*. Ενώ, στο εξής, όταν γίνεται η αναφορά: «*επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου για 2 min*» ή «*νανοϋφανση για 2min*» εννοείται ότι στις επιφάνειες αυτές *δεν* έχει γίνει απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων.

Όλες οι διεργασίες τροποποίησης πραγματοποιήθηκαν με πηγή πλάσματος RF στα 13.56 Mhz. Περισσότερες λεπτομέρειες για τον αντιδραστήρα πλάσματος βλ. [Papageorgiou et al. 2013]. Στην παρούσα ενότητα οι συνθήκες της εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου είναι οι εξής: Ισχύς: 1900 W, Πίεση: 0.75 Pa, Ροή οξυγόνου: 100 sccm, Τάση πόλωσης: -100V, Θερμοκρασία: 15°. Για την απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων (c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) (~35 nm) χρησιμοποιήθηκαν οι συνθήκες που αναφέρονται στην δημοσίευση [Bayiati et al. 2004]. Η μελέτη της τοπογραφίας των τροποποιημένων επιφανειών πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM) με JEOL JSM-7401F FEG SEM (για τη λήψη των περισσότερων

εικόνων SEM που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο, το δείγμα τοποθετείται με κλίση  $\sim 65^\circ$  σε σχέση με την ηλεκτρονική δέσμη).

Η μελέτη της *δομικής σταθερότητας* της τραχύτητας (δηλαδή της μεταβολής της επιφανειακής τοπογραφίας πριν και μετά την εμβάπτιση της τροποποιημένης επιφάνειας σε απιονισμένο νερό) έναντι των τριχοειδών δυνάμεων, πραγματοποιείται ακολουθώντας την εξής πειραματική διαδικασία: Αρχικά τα δείγματα εμβάπτιζονται για 5 λεπτά σε τριβλίο Petri που περιέχει απιονισμένο νερό. Εν συνεχεία τα δείγματα στεγνώνονται με τη χρήση αέριου αζώτου (με χαμηλή πίεση) και ύστερα τοποθετούνται σε έναν ξηραντήρα για 20 min για να ακολουθήσει χαρακτηρισμός της επιφανειακής τοπογραφίας με μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM). Η παραπάνω πειραματική διαδικασία αναφέρεται στο εξής ως «κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος» ή απλά «εμβάπτιση-στέγνωμα».

Οι γωνίες επαφής όλων των σταγόνων των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την ενότητα [απιονισμένο νερό ( $\gamma_{lv} = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), διωδομεθάνιο ( $\gamma_{lv} = 50.88 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), λάδι σόγιας ( $\gamma_{lv} = 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), δεκαεξάνιο ( $\gamma_{lv} = 27.47 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) και δεκάνιο ( $\gamma_{lv} = 23.83 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )] μετρώνται με το γωνιόμετρο της εταιρίας GBX-DIGIDROP σε θερμοκρασία  $\sim 21^\circ\text{C}$  και υγρασία 40%. Η υστέρηση της γωνίας επαφής υπολογίζεται ως η διαφορά της μεταξύ της *γωνίας προώθησης* (Advancing Contact Angle - ACA) και της *γωνίας υποχώρησης* (Receding Contact Angle - RCA), ονομάζεται *γωνία υστέρησης*,  $\theta_{hyst}$ . (αναλυτικότερα βλ. Κεφ. 1). Μια τυπική τιμή γωνίας επαφής προκύπτει από τον μέσο όρο τριών μετρήσεων σταγόνων 5  $\mu\text{l}$  που έχουν αποτεθεί στην επιφάνεια (σε διαφορετική θέση στην τροποποιημένη επιφάνεια) με ρυθμό  $0.5\text{-}1 \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  σε τρία διαφορετικά δείγματα.

Ύστερα από την -κατά περίπτωση- διαδικασία του κύκλου εμβάπτισης-στεγνώματος εξετάστηκε η *θερμοδυναμική ανθεκτικότητα των τροποποιημένων επιφανειών* (θερμοδυναμική σταθερότητα της υπερυγρόφοβης κατάστασης). Το προηγούμενο έγινε συμπίεζοντας μια σταγόνα υγρού μέσω μιας υδρόφοβης επιφάνειας-οδηγού ενάντια στην υπό μελέτη επιφάνεια. Για τη μέτρηση της απόστασης μεταξύ των πλακών, η επιφάνεια προσαρτάται σε μικρομετρικής ακρίβειας σύνδεσμο κοχλία-περικοχλίου σε άξονα κάθετο στην επιφάνεια.

Αναλυτικότερα η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της *θερμοδυναμικής ανθεκτικότητας* είναι η ακόλουθη: Αρχικά αποτίθεται μια σταγόνα υγρού  $\approx 4\text{-}5 \mu\text{l}$  που «κρέμεται» από την υδρόφοβη (συνήθως με επίστρωση Teflon<sup>®</sup>) άνω επιφάνεια [γωνία επαφής σταγόνας νερού  $\approx 115^\circ$ ]. Εν συνεχεία, μειώνεται η απόσταση μεταξύ των πλακών με την βοήθεια του κοχλία, μέχρι η σταγόνα να φτάσει στην κάτω πλάκα (υπό εξέταση τροποποιημένη επιφάνεια). Η φάση αυτή του πειράματος ονομάζεται *φάση εφαρμογής της πίεσης* στην οποία εφαρμόζεται πίεση στην τροποποιημένη επιφάνεια -μέχρι κάποια μετρούμενη απόσταση μεταξύ των πλακών- μέσω μιας σταγόνας υγρού. Στην συνέχεια, κατά την *φάση ανακούφισης της πίεσης* (relaxation), επαναφέρουμε την πάνω

πλάκα στην αρχική απόσταση στην οποία, εάν αυτό είναι εφικτό, δεν υπάρχει επαφή της σταγόνας με την τροποποιημένη επιφάνεια. Η παραπάνω πειραματική διαδικασία αναφέρεται στο εξής ως **κύκλος πίεσης-ανακούφισης**. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνεται με μειούμενη απόσταση μεταξύ των πλακών. Οι τιμές των αποστάσεων άνω-κάτω πλάκας χρησιμοποιούνται στην εξίσωση Laplace ( $\Delta P = \gamma(\cos\theta_b + \cos\theta_t)/x$ , για  $x \ll R$ ) όπου  $\gamma$  είναι η επιφανειακή τάση υγρού,  $R$  η ακτίνα της σταγόνας, και το άθροισμα των συνημίτονων αφορούν την γωνία επαφής της κάτω ( $\cos\theta_b$  / **bottom**) και της άνω ( $\cos\theta_t$  / **top**) πλάκας, όπως αναφέρονται και στην δημοσίευση [Journet et al. 2005] για τον υπολογισμό της καμπυλότητας της σταγόνας. Για τη λήψη εικόνων και συνακόλουθα για τη μέτρηση της γωνίας επαφής, χρησιμοποιείται κάμερα υψηλής ανάλυσης με την οποία εστιάζουμε στο τριπλό σημείο επαφής (TPL) σε κάθε **κύκλο πίεσης-ανακούφισης**.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι έγινε επιλογή ανόμοιων πλακών δηλαδή υδρόφοβη άνω πλάκα, στην οποία τοποθετείται αρχικά η σταγόνα, και τροποποιημένη κάτω πλάκα έναντι τις οποίας η σταγόνα πιέζεται. Η επιλογή αυτή έγινε για να αντιμετωπιστεί μια χαρακτηριστική δυσκολία στη συγκράτηση της σταγόνας μεταξύ δύο τροποποιημένων πλακιδίων κατά την συμπίεση. Στις περισσότερες περιπτώσεις η σταγόνα «γλιστρούσε» εκτός των πλακών μετά από κάποια τιμή πίεσης. Παρόλα αυτά οι τιμές της πίεσης Laplace υπολογίζονται σύμφωνα με τη δημοσίευση [Journet et al. 2005] που αναφέρθηκε προηγουμένα. Επίσης, πραγματοποιείται σύγκριση των μεθόδων των όμοιων και ανόμοιων πλακών (βλ. §4.7), οι οποίες αποδεικνύεται ότι δίνουν ποιοτικά παρόμοια αποτελέσματα.

Στις επόμενες ενότητες αναφέρονται οι όροι **προσωρινή** και **μόνιμη** τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια. Αν κατά την διάρκεια της φάσης ανακούφισης της πίεσης η σταγόνα αποκολλάται πλήρως από την τροποποιημένη επιφάνεια (συχνά, ακόμα και με δυσκολία αποκόλλησης) τότε πρόκειται για **προσωρινή τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια** (*slight pinning*). Αν η σταγόνα κατά την φάση ανακούφισης της πίεσης προσκολληθεί μόνιμα στην τροποποιημένη επιφάνεια τότε πρόκειται για **μόνιμη τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια** (*strong pinning*).

Η τοπική ακινητοποίηση (είτε προσωρινή είτε μόνιμη) σχετίζεται με την υστέρηση της γωνίας επαφής. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις ύστερα από μόνιμη τοπική ακινητοποίηση δεν παρατηρήθηκε αύξηση στην υστέρηση της γωνίας επαφής στην φάση ανακούφισης δηλαδή ο κύκλος πίεσης-ανακούφισης ήταν αντιστρεπτός. Για την αποφυγή σύγχυσης των όρων ακινητοποίησης της σταγόνας με την υστέρηση γωνίας επαφής σε αυτό το κεφάλαιο ορίζουμε ως **αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής (irreversibility)** την μεταβολή αρχικής και τελικής γωνίας επαφής σε έναν πλήρη κύκλο πίεσης-ανακούφισης και αντίστοιχα η **αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής** αναφέρεται στη μηδενική μεταβολή αρχικής και τελικής γωνίας επαφής σε έναν πλήρη



κύκλο πίεσης-ανακούφισης. Η επαναληψιμότητα όλων των μετρήσεων επαληθεύεται με σφάλμα  $\pm$

† Σε αυτό το κεφάλαιο ο όρος *αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής* αναφέρεται στην μεταβολή αρχικής και τελικής γωνίας επαφής σε έναν πλήρη κύκλο πίεσης-ανακούφισης. Αντιστοίχως, ο όρος *αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής* αναφέρεται στην μηδενική μεταβολή αρχικής και τελικής γωνίας επαφής σε έναν πλήρη κύκλο πίεσης-ανακούφισης.

4° με την επανάληψη του κάθε πειράματος τουλάχιστον τρεις φορές.

### 4.3 Μελέτη της δομικής σταθερότητας της τραχύτητας έναντι τριχοειδών δυνάμεων

Η *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* σε επιφάνειες από PMMA έχει μελετηθεί για εφαρμογές που εκμεταλλεύονται είτε τα υπερ-/υδρόφιλα είτε τα υπερ-/υδρόφοβα χαρακτηριστικά τους όπως είναι [Papageorgiou et al. 2013, Prakash et al. 2013, Tsougeni et al. 2009, Vourdas et al. 2007]. Όπως έχει αναφερθεί, για την κατασκευή τέτοιων επιφανειών χρησιμοποιείται πλάσμα οξυγόνου υπό ανισοτροπικές συνθήκες μαζί με μικρό ποσοστό υλικού (sputtering) από τα τοιχώματα του αντιδραστήρα [Tsougeni et al. 2009, Vourdas et al. 2009, Gogolides et al. 2010]. Οι επιφάνειες αυτές από PMMA έχουν υψηλό λόγο ασυμμετρίας (ύψους προς βάθος *νανο-κολώνες/νανοϊνες*) όπως φαίνεται και από τις εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (βλ. Σχ. 4.1).

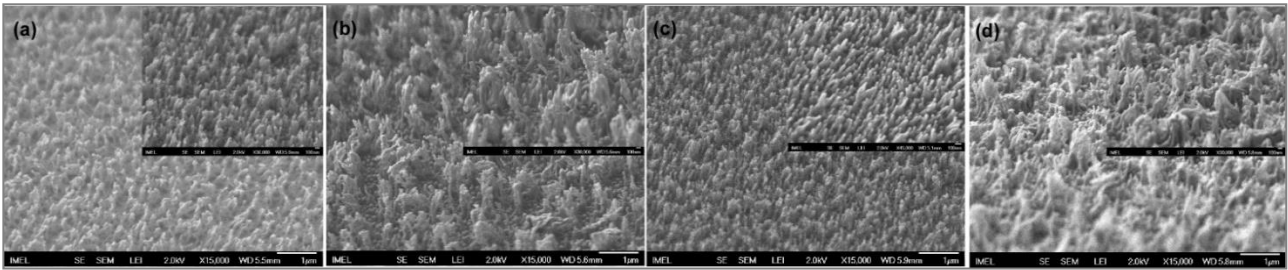
Η ανάλυση με SEM δείχνει ότι το ύψος της τραχύτητας αυξάνει σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο εγχάραξης στο πλάσμα από το πρώτο μέχρι το δέκατο λεπτό εγχάραξης. Από το Σχ. 4.1 γίνεται φανερό ότι οι επιφάνειες όπως προκύπτουν από την *νανοϋφανση με πλάσμα (as etched)* εμφανίζουν **ιεραρχική τραχύτητα**, δηλαδή δομές μερικών δεκάδων *νανομέτρων* (πολυμερικές *νανοϊνες* με ‘*θυσανώδεις*’ σχηματισμούς) ακολουθούν την επιφανειακή τοπογραφία τυχαίας τραχύτητας μερικών δεκάδων *μικρομέτρων*. Ακολούθως, για περισσότερα από δέκα λεπτά εγχάραξης (βλ. Σχ. 4.2a) η τραχύτητα εμφανίζει *ινώδη μορφολογία* και μικρότερες *νανοκολώνες* εμφανίζονται κάτω από τις *δενδροειδείς νανοϊνες*. Αυτή η *ιεραρχική μορφολογία* δίνει ανθεκτικές *υπερυδρόφοβες επιφάνειες* καθώς και σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται *ειδική μορφολογία* τύπου «*re-entrant*» (βλ. Σχ. 4.2e) που είναι ένδειξη ότι η επιφάνειες αυτές ευνοούν την **υγροφοβικότητα** [Tuteja et al. 2008].

Ωστόσο η *ινώδης μορφολογία* της τραχύτητας αποδείχτηκε πειραματικά ότι είναι *εξαιρετικά εύθραυστη* (για χρόνο εγχάραξης μεγαλύτερο από 4 min) όταν η επιφάνεια έρθει σε επαφή με μια σταγόνα νερού. Συνεπώς, κρίθηκε σημαντικό να εξακριβωθεί η *δομική/μορφολογική σταθερότητα* της τραχύτητας -με *νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* από 1 έως 10 min – έναντι των *τριχοειδών δυνάμεων* εφαρμόζοντας το πρωτόκολλο *εμβάπτισης-στεγνώματος* που αναφέρθηκε προηγουμένως (§4.2).

Τα αποτελέσματα των κύκλων *εμβάπτισης-στεγνώματος* έδειξαν ότι μέχρι και για 4 min



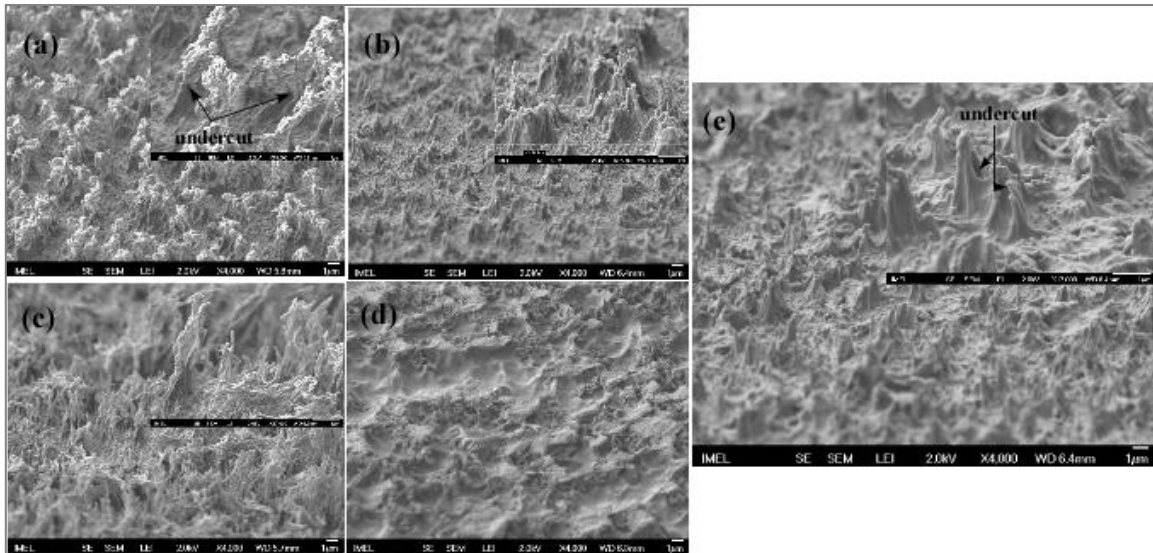
νανοϋφανση, η μορφολογία της τραχύτητας παραμένει αμετάβλητη (βλ. Σχ. 4.1a,b,c,d)



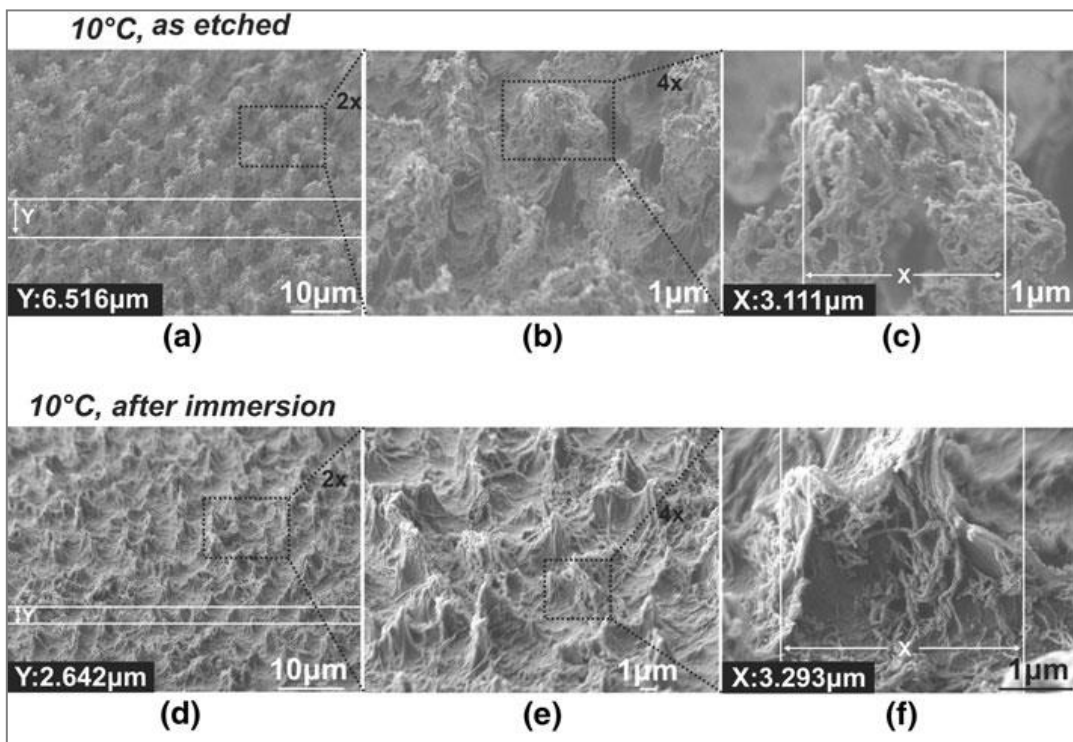
**Σχήμα 4. 1:** Εικόνες SEM επιφανειών πλακιδίων PMMA ύστερα από νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου για 2 και 4 λεπτά, πριν και μετά από εμβάπτιση-στεγνώμα. Στις εικόνες (a) και (b) παρατηρούμε ανάπτυξη ιεραρχικής τραχύτητας για 2 και 4 λεπτά ενώ το ύψος της τραχύτητας είναι 400 nm και 600 nm αντιστοίχως. Οι εικόνες (c) -2 λεπτά εγχάραξη- και (d) - 4 λεπτά εγχάραξη- είναι οι αντίστοιχες εικόνες μετά από εμβάπτιση-στεγνώμα. Παρατηρούμε ότι μέχρι και για για 4 min νανοϋφανση δεν μεταβάλλεται εμφανώς η επιφανειακή τοπογραφία, δηλαδή η επιφανειακή τραχύτητα είναι ανθεκτική έναντι στις τριχοειδείς δυνάμεις κατά την διάρκεια κύκλων εμβάπτισης-στεγνώματος.

Από την άλλη μεριά, στην επιφάνεια με 10 min νανοϋφανση (βλ. Σχ. 4.2) η μορφολογία της τραχύτητας υπέστη μεγάλη μεταβολή. Από τις εικόνες φαίνεται ότι η ινώδης μορφολογία που είχε αναπτυχθεί αμέσως μετά την εγχάραξη, ύστερα από τον κύκλο εμβάπτισης-στεγνώματος έχει πλέον καταστραφεί και το συνολικό ύψος της τραχύτητας μειώθηκε από ~1.5  $\mu\text{m}$  στο ~1.0  $\mu\text{m}$ . Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με δημοσιεύσεις από τους [Chandra et al. 2010, J.M. Velasco et al. 2006, Chandra et al. 2009] και δείχνει ότι κατά τη διάρκεια της εξάτμισης του νερού, οι τριχοειδείς δυνάμεις προκαλούν την σύμφυση των νανοϊνών, οι οποίες εν συνεχεία «απλώνονται» ακαθόριστα πάνω στην τοπογραφία της μικροκλίμακας (βλ. Σχ. 4.2b).

Ακολούθως παρατηρήθηκε με SEM η μεταβολή στην επιφανειακή μορφολογία σε ***α)*** **τροποποιημένη επιφάνεια για 10 min** δηλ. νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου για 10 min και ακολούθως απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων (πριν και μετά την τροποποίηση) και ***β)*** ύστερα από κύκλο εμβάπτισης-στεγνώματος στην τροποποιημένη επιφάνεια (πριν και μετά τον κύκλο). Στην ***α)*** περίπτωση παρατηρήθηκε ότι η μορφολογία επιφάνειας ύστερα από την απόθεση πλάσματος φθορανθράκων δεν μεταβάλλεται (βλ. Σχ. 4.2c). Ωστόσο, στην περίπτωση ***β)*** παρατηρήθηκε σύμφυση της ινώδους μορφολογίας (βλ. Σχ. 4.2d). Συνεπώς, η επιφανειακή μορφολογία που προκύπτει ύστερα από νανοϋφανση με πλάσμα για περισσότερο από 4 min, μεταβάλλεται σε κάθε περίπτωση -δηλ. είτε πριν είτε μετά την απόθεση πλάσματος φθορανθράκων- κύκλου εμβάπτισης-στεγνώματος.



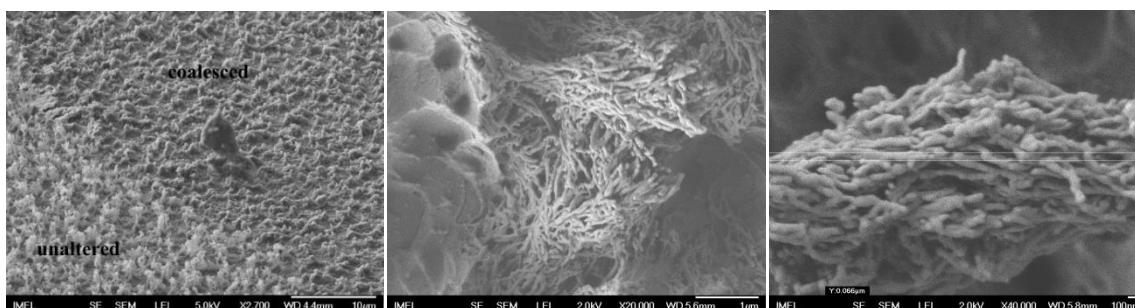
**Σχήμα 4. 2:** Εικόνες SEM επιφανειών πλακιδίων PMMA ύστερα από τροποποίηση με πλάσμα για 10 λεπτά, i) πριν και μετά από εμβάπτιση-στέγνωμα και ii) χωρίς και με απόθεση πλάσματος φθορανθράκων. (a) Εικόνα της ιεραρχικής μορφολογίας της επιφάνειας- δενδροειδής ινώδης δομή- τραχύτητας με «υποφάγωμα» (undercut) (βλ. βέλη στην ένθετη εικόνα) πριν την εμβάπτιση-στέγνωμα. (b) μετά την εμβάπτιση-στέγνωμα (c) Όπως η εικ. (a), με επίστρωση πλάσματος φθορανθράκων. (d) Εικόνα (c) μετά την εμβάπτιση-στέγνωμα σε απιονισμένο νερό προκαλείται σύμφυση της ινώδους δομής ακόμα και στις υδρόφοβες ίνες. (e) Επιβεβαίωση της παρατήρησης ότι η μορφολογία παραμένει αμετάβλητη στους επόμενους κύκλους εμβάπτισης-στεγνώματος



**Σχήμα 4. 3:** Εικόνες SEM επιφανειών πλακιδίων PMMA ύστερα από τροποποίηση με πλάσμα για 20 λεπτά, πριν και μετά από εμβάπτιση-στέγνωμα (a,b,c) Εικόνες με αυξανόμενη μεγέθυνση της μορφολογίας της επιφάνειας πριν από την εμβάπτιση (ύψος τραχύτητας ~6 μm) (d,e,f) μετά την εμβάπτιση-στέγνωμα/έμφαση στην ιεραρχική μορφολογία. (ύψος τραχύτητας ~2-3 μm) [Papageorgiou et al. 2013]

Παρόλα αυτά, είναι αξιοσημείωτο ότι ύστερα από τον πρώτο κύκλο εμβάπτισης-στεγνώματος, η μορφολογία παραμένει αμετάβλητη στους επόμενους κύκλους (έγινε παρατήρηση της μορφολογίας με SEM, βλ. Σχ. 4.2e). Το παραπάνω επιβεβαιώνεται έμμεσα και από μετρήσεις της γωνίας επαφής και της υστέρησης γωνίας επαφής καθώς παραμένουν αμετάβλητες για κάθε επόμενο κύκλο. Επιπλέον, η νέα μορφολογία που προκύπτει μετά την εμβάπτιση-στέγνωμα εμφανίζει ιεραρχική δομή τραχύτητας (πολυμερικές νανοϊνες που ακολουθούν την τραχεία τοπογραφία μικροκλίμακας) που είναι ευνοϊκή για την υπερυγροφοβικότητα (βλ. Σχ. 4.2b, Σχ. 4.3f). Συνεπώς, προτάθηκε η ακόλουθη **διαδικασία δομικής σταθεροποίησης των επιφανειών διαδοχικά:** α) νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου β) κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος γ) απόθεση πλάσματος φθορανθράκων. Στο εξής ο **κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος** θα αναφέρεται και ως «**διαδικασία σταθεροποίησης**».

Στο Σχ. 4.4a φαίνεται εικόνα SEM επιφάνειας πλακιδίου PMMA ύστερα από νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου για 10 λεπτά. Παρατηρούμε την μορφολογική διαφορά που αναφέρθηκε προηγούμενα όσον αφορά την σύμφυση του ινώδους πλέγματος εξαιτίας των τριχοειδών δυνάμεων κατά το στέγνωμα.

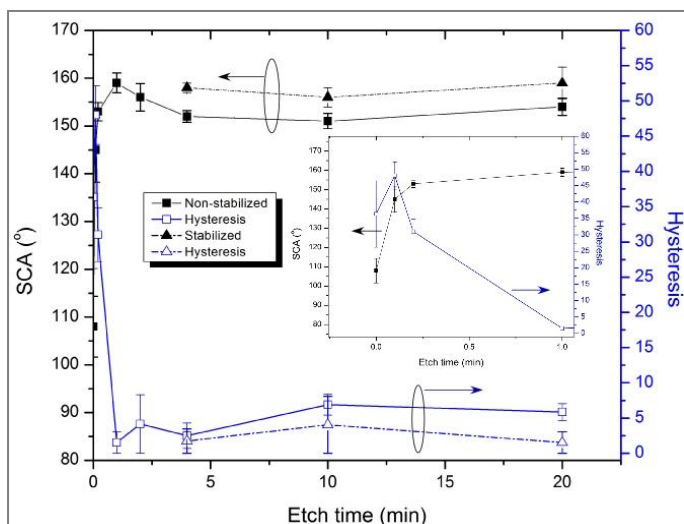


**Σχήμα 4. 4:** (a)Εικόνα SEM επιφάνειας πλακιδίου PMMA ύστερα από νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου για 10 λεπτά. Στο δεξιά μισό της εικόνας έχει πραγματοποιηθεί κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος ενώ στο αριστερό μισό της εικόνας η επιφάνεια δεν έχει υποστεί καμία τροποποίηση μετά την εγχάραξη (as etched). Παρατηρούμε την μορφολογική διαφορά που αναφέρθηκε προηγούμενα όσον αφορά την σύμφυση του ινώδους πλέγματος εξαιτίας των τριχοειδών δυνάμεων κατά το στέγνωμα της επιφάνειας (b,c) Λεπτομέρειες σύμφυσης των πολυμερικών ινών. [Παπαγεωργίου Δ. 2009]

#### 4.4 Υπερυγροφικότητα επιφανειών τροποποιημένων με πλάσμα

Σε αυτήν την ενότητα καταγράφονται πειραματικά η γωνία επαφής και η υστέρησης γωνίας επαφής για τα εξής υγρά: *απιονισμένο νερό, διωδομεθάνιο, λάδι σόγιας, δεκαεξάνιο, δεκάνιο* πάνω σε τροποποιημένες επιφάνειες για 10 sec, 20 sec, 1 min, 2 min, 4 min, 10 min και 20 min (βλ. Σχ. 4.5). Στο Σχ. 4.5 παρατηρείται επίσης ότι οι σταθεροποιημένες επιφάνειες έχουν καλύτερη συμπεριφορά (μεγαλύτερη γωνία επαφής και μικρότερη υστέρηση) σε σχέση με τις μη σταθεροποιημένες. Στο εξής σε όλες τις ακόλουθες ενότητες θα χρησιμοποιούνται επιφάνειες που έχουν υποστεί διαδικασία σταθεροποίησης.

Στον πίνακα 4.1 φαίνονται συγκεντρωτικά οι τιμές στατικών γωνιών επαφής (SCA), γωνίας προώθησης (ACA) και γωνίας υποχώρησης (RCA) σε σταθεροποιημένες και μη σταθεροποιημένες επιφάνειες σε συνάρτηση με τον χρόνο εγχάραξης (από 10 sec έως 20 min). (Σε όλες οι επιφάνειες έχει αποθεθεί υμένιο πλάσματος φθορανθράκα με πάχος ~35 nm)



**Σχήμα 4. 5:** Στατικές γωνίες επαφής (SCA) και υστέρηση γωνιών επαφής σε σταθεροποιημένες (συμπαγής γραμμές) και μη σταθεροποιημένες (διακεκομμένες γραμμές) επιφάνειες πλακιδίων PMMA σε συνάρτηση με τον χρόνο εγχάραξης (10 sec-20 λεπτά). Σε όλες οι επιφάνειες έχει αποθεθεί υμένιο πλάσματος φθορανθράκων με πάχος ~35 nm (αμέσως μετά την εγχάραξη ή μετά τη διαδικασία εμβάπτιση-στέγνωμα)

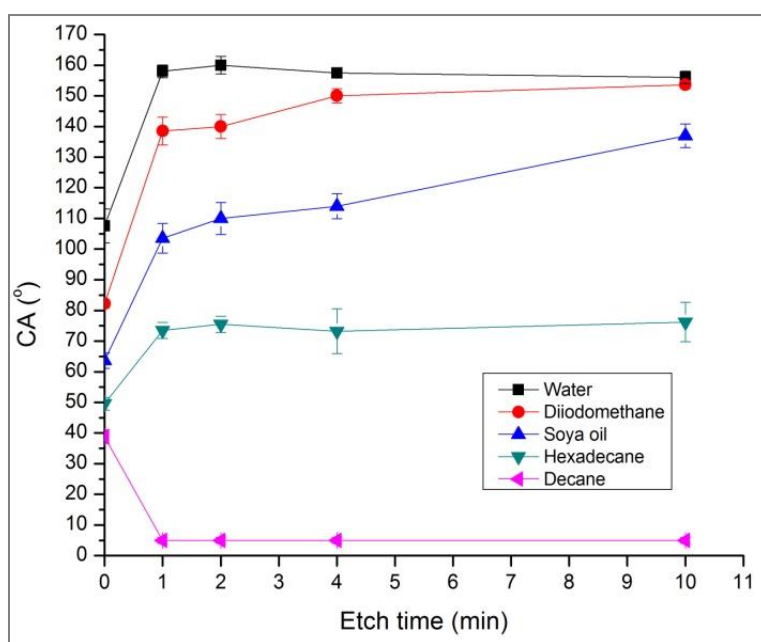
| Description                  | SCA<br>(error $\pm 6^\circ$ ) | ACA<br>(error $\pm 6^\circ$ ) | RCA<br>(error $\pm 6^\circ$ ) |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Plane fluorocarbon           | 108                           | 110                           | 73                            |
| 10 s etched                  | 145                           | 146                           | 98                            |
| 20 s etched                  | 153                           | 153                           | 122                           |
| 1 min etched                 | 159                           | 159                           | 156                           |
| 2 min etched                 | 156                           | 157                           | 147                           |
| 4 min etched and stabilized  | 158                           | 159                           | 156                           |
| 4 min etched non-stabilized  | 156                           | 156                           | 150                           |
| 10 min etched and stabilized | 156                           | 158                           | 149                           |
| 10 min etched non-stabilized | 153                           | 155                           | 151                           |
| 20 min etched and stabilized | 159                           | 160                           | 152                           |
| 20 min etched non-stabilized | 158                           | 159                           | 155                           |

**Πίνακας 4. 1:** Συγκεντρωτικός πίνακας στατικών γωνιών επαφής (SCA), γωνίας προώθησης (ACA) και γωνίας υποχώρησης (RCA) σε σταθεροποιημένες και μη σταθεροποιημένες επιφάνειες πλακιδίων PMMA σε συνάρτηση με τον χρόνο εγχάραξης (από 10 sec - 20 min)



Στο Σχ. 4.6 φαίνονται οι γωνίες επαφής και η υστέρηση γωνίας επαφής για επιφάνειες ύστερα από νανοϋφανση με πλάσμα, διαδικασία σταθεροποίησης και απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων. Η γωνία επαφής που αντιστοιχεί σε λεία επιφάνεια αναφέρεται ως  $\theta_Y$  ή  $\theta_{flat}$ , είναι προσέγγιση της γωνίας επαφής Young.

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, οι επιφάνειες μπορούν να χαρακτηριστούν υπέρυδροφοβες εφόσον εμφανίσουν γωνία επαφής  $>150^\circ$  και υστέρηση  $<5^\circ$  σε σταγόνα νερού. Οι επιφάνειες για χρόνους νανοϋφανσης μεγαλύτερους από 4 min εμφανίζουν γωνία επαφής στο διωδομεθάνιο  $>150^\circ$  και υστέρηση  $<5^\circ$  όπου  $\theta_{flat-diiodomethane} \sim 82^\circ$ . Για σταγόνα από λάδι σόγιας η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί υγρόφοβη αφού εμφανίζει αρχική γωνία επαφής  $\theta_{flat-soya} \sim 64^\circ$  και  $\sim 135^\circ$  για 10 min εγχάραξης. Στο δεκαεξάνιο όπου  $\theta_{flat-hexadecane} \sim 50^\circ$ , η γωνία επαφής αυξάνεται απότομα ύστερα από 1 min εγχάραξης και κορέννεται στις  $\sim 75^\circ$  για 1, 4 και 10 min εγχάραξης. Για το δεκάνιο  $\theta_{flat-decane} \sim 38^\circ$  εμφάνισε μείωση στη γωνία επαφής κάτω από  $5^\circ$  δηλαδή υπερ-υγροφιλική συμπεριφορά και παρέμεινε σταθερή για όλους τους μεγαλύτερους χρόνους εγχάραξης.



**Σχήμα 4. 6:** Γωνίες επαφής για διάφορες σταγόνες υγρού (απιονισμένο νερό, διωδομεθάνιο κ.α.) σε επιφάνειες πλακιδίων PMMA συναρτήσει του χρόνου εγχάραξης με πλάσμα οξυγόνου από 1 μέχρι 10 λεπτά. Μετά την εγχάραξη οι επιφάνειες έχουν υποστεί διαδικασία σταθεροποίησης (όπου χρειάζεται) και απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων με πάχος  $\sim 35\text{nm}$ .

Επίσης πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων των γωνιών επαφής των επιφανειών με την βιβλιογραφία. Στην δημοσίευση του [Zimmermann et al. 2008] μετρήθηκαν γωνίες επαφής για το δεκαεξάνιο  $\sim 140^\circ$  και για το διωδομεθάνιο  $\sim 165^\circ$ , με μικρή υστέρηση γωνίας επαφής και για τα δύο υγρά. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και από τους [Wu and Suzuki 2011] αλλά και στην δημοσίευση αυτή χρησιμοποιήθηκε PFOTS (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane) self-assembled monolayer (SAM), το οποίο δίνει γωνίες επαφής για λείες επιφάνειες  $\theta_{flat-hexadecane} \sim 70^\circ$ ,  $\theta_{flat-diiodomethane} \sim 98^\circ$ ,  $\theta_{flat-water} \sim 115^\circ$  (σε σύγκριση με  $\sim 50^\circ$ ,  $\sim 82^\circ$  και  $\sim 108^\circ$  αντιστοίχως για 35

nm υμένιο πλάσματος φθορανθράκων που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την εργασία).

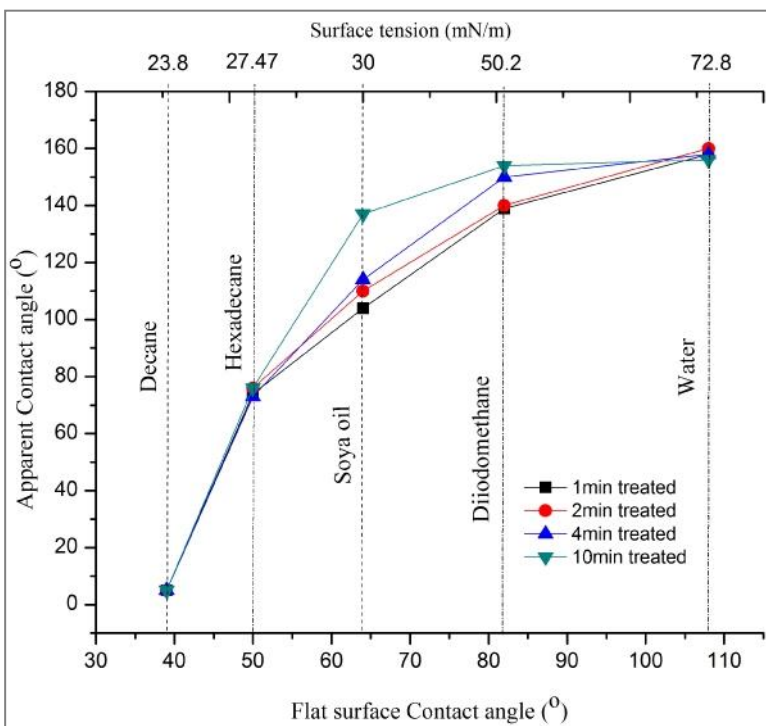
Βελτιωμένες υδρόφοβες επιστρώσεις χρησιμοποιήθηκαν από τον [Tuteja et al. 2007] ο οποίος χρησιμοποίησε fluorodecyl POSS (heptadecafluorodecyl polyhedral oligomeric silsesquioxane) και οι επιφάνειες εμφάνισαν αρχική γωνία επαφής  $\theta_{flat-water} \sim 138^\circ$ . Συνεπώς αν είχε χρησιμοποιηθεί επιφανειακή επίστρωση με μικρότερη επιφανειακή ενέργεια, ενδεχομένως, για δεδομένη επιφανειακή τραχύτητα των επιφανειών που κατασκευάστηκαν, να προέκυπταν μεγαλύτερες γωνίες επαφής.

Στο Σχ. 4.7 φαίνεται η φαινόμενη γωνία επαφής  $\theta_A$  συναρτήσει της γωνιάς Young,  $\theta_{flat}$ , για τα διαφορετικά υγρά (διωδομεθάνιο, λάδι σόγιας, δεκαεξάνιο και δεκάνιο) για τροποποιημένες επιφάνειες έως και 10 min. Παρατηρούμε ότι η φαινόμενη γωνία επαφής  $\theta_A$  αυξάνεται όχι μόνο για υγρά που έχουν  $\theta_{flat} > 90^\circ$  αλλά και για υγρά που έχουν  $\theta_{flat} > 50^\circ$  (δηλ. για υγρά με διεπιφανειακή τάση  $> 30$  mN/m) που είναι ένδειξη ότι οι ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής τύπου Cassie ευνοούνται σε αυτές τις επιφάνειες. Από την άλλη μεριά, για  $\theta_{flat} < 50^\circ$  η φαινόμενη γωνία επαφής μειώνεται με την αύξηση του χρόνου έκθεσης στο πλάσμα, που είναι ενδεικτικό ότι για αυτά τα υγρά οι ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής τύπου Wenzel ευνοούνται.

Αυτή η συμπεριφορά για υγρά που εμφανίζουν  $50 < \theta_{flat} < 90^\circ$  στα οποία θα περίμενε κανείς πλήρη διαβροχή αντί για ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής τύπου Wenzel μπορεί να οφείεται στην τοπικής ακινητοποίησης της σταγόνας στις κορυφές της τραχύτητας (pinning) κατά την κίνηση της γραμμής επαφής [Quere 2008] ή στην επιφανειακή ανομοιογένεια [Johnson, and Dettre 1964]. Στην δημοσίευση [Herminghaus et al. 2008] έγινε η πρόβλεψη ότι για επιφάνεια με αυλάκια με λόγο ασυμμετρίας  $> 0.5$ , έχουμε πλήρη διαβροχή για μια σταγόνα με  $\theta_{flat} < 45^\circ$ , το οποίο βρίσκεται σε

συμφωνία με τα δεδομένα που παρουσιάζονται σε αυτήν την ενότητα.

**Σχήμα 4. 7:** Γωνίες επαφής για διάφορες σταγόνες υγρού σε επιφάνειες πλακιδίων PMMA συναρτήσει του χρόνου εγχάραξης και της αντίστοιχης γωνιάς επαφής σε επίπεδη ομαλή επιφάνεια (που αποτελεί προσέγγιση της ιδανικής γωνιάς Young). Μετά την εγχάραξη όλες οι επιφάνειες έχουν υποστεί διαδικασία σταθεροποίησης και έχει αποθεθεί πλάσμα φθορανθράκων με πάχος 35nm.



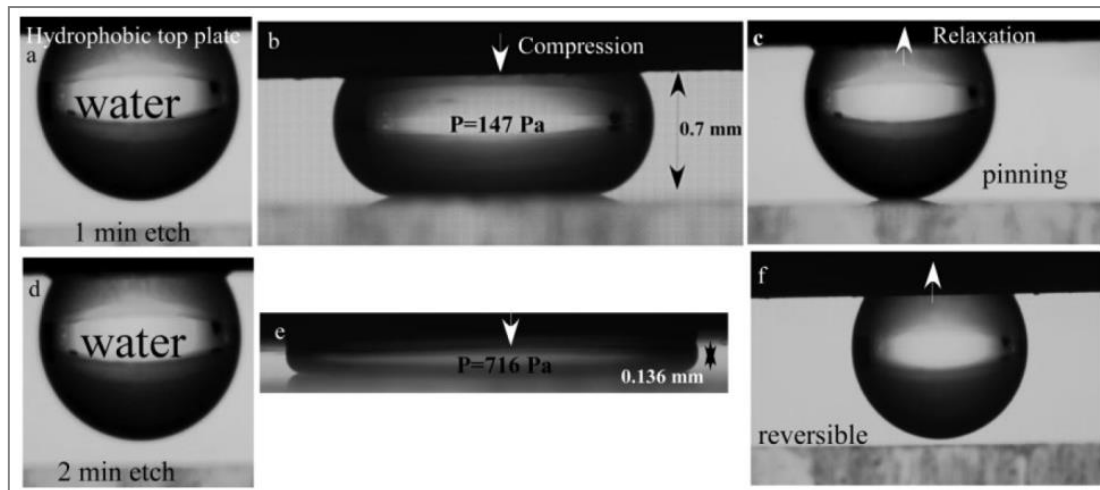


#### 4.5 Ανθεκτικότητα υπερυδρόφοβης κατάστασης (πίεσεις διαμέσου σταγόνων νερού)

Αρχικά, μελετάται η *ανθεκτικότητα της υπερυδρόφοβης κατάστασης* δηλαδή η θερμοδυναμική σταθερότητα της υπερυδρόφοβης κατάστασης μέσω μιας επικαθήμενης σταγόνας νερού στην επιφάνεια, η οποία υπόκειται σε πίεση σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια αυτή.

Προς αυτήν την κατεύθυνση, πραγματοποιήθηκαν δοκιμασίες πίεσης με σταγόνες απιονισμένου νερού, όπως περιγράφηκε στην πειραματική διαδικασία παραπάνω (βλ. §4.2). Εν συντομία, κατά την *φάση εφαρμογής της πίεσης*, εφαρμόζεται πίεση στην πάνω πλάκα (υδρόφοβη επιφάνεια) η οποία με την σειρά της συμπιέζει μια σταγόνα υγρού έναντι της κάτω πλάκας (υπό εξέταση τροποποιημένη επιφάνεια) μέχρι κάποια -μετρούμενη- απόσταση μεταξύ τους. Στην συνέχεια, κατά τη *φάση ανακούφισης της πίεσης*, επαναφέρεται η πάνω πλάκα στην αρχική απόσταση στην οποία ιδανικά δεν θα υπάρχει επαφή της σταγόνας με την τροποποιημένη επιφάνεια. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλαμβάνεται με μειούμενη απόσταση μεταξύ των πλακών ώστε να εντοπιστεί η *ελάχιστη ή κρίσιμη απόσταση* (ή ισοδύναμα η *κρίσιμη πίεση*) στην οποία η σταγόνα ξεκινά να εισχωρεί στην τραχύτητα δηλαδή να παρατηρηθεί *τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας* στην επιφάνεια (pinning).

Στο Σχ. 4.8 φαίνονται εικόνες από κύκλους πίεσης-ανακούφισης έναντι τροποποιημένων επιφανειών για 1 min (Σχ. 4.8a,b,c) και 2 min (Σχ. 4.8d,e,f) (δηλ. α) νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου και ακολούθως β) απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων). Για την τροποποιημένη επιφάνεια 1 min παρατηρήθηκε *προσωρινή τοπική ακινητοποίηση* (slight pinning) της σταγόνας στην επιφάνεια για πίεση ίση με 147 Pa (βλ. Σχ. 4.8c). Στην περίπτωση της τροποποιημένης επιφάνειας των 2 min παρόλο που φτάσαμε σε πίεση 716 Pa (*κρίσιμη πίεση*) δεν παρατηρείται τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας και κατά τη φάση ανακούφισης της πίεσης αποκτά ξανά το αρχικό της σχήμα (βλ. Σχ. 4.8f).

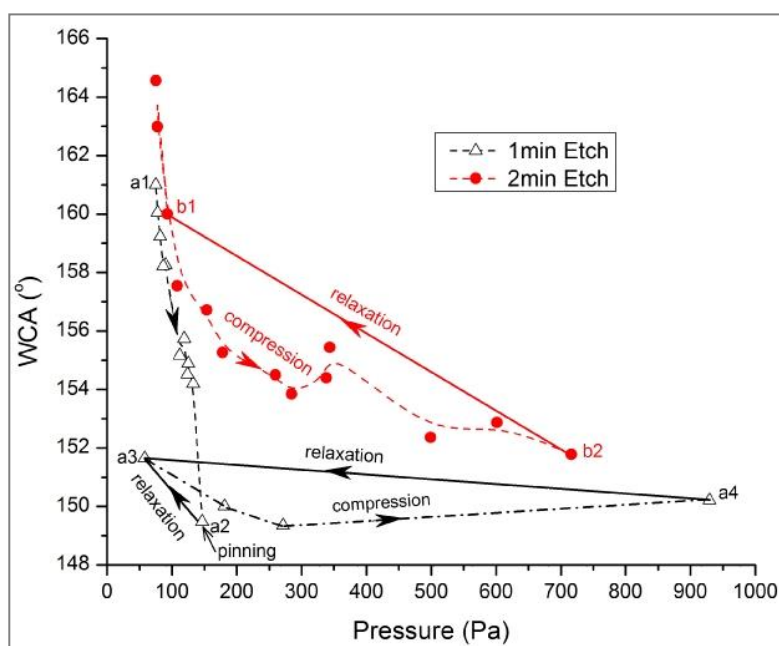


**Σχήμα 4. 8:** Διαδοχικές εικόνες ενός κύκλου πίεσης-ανακούφισης. Η πάνω επιφάνεια είναι δισκίδιο πυριτίου με επίστρωση Teflon<sup>®</sup> (ομαλή επιφάνεια) ενώ η κάτω είναι τροποποιημένη επιφάνεια για 1 min (a,b,c) και 2 min νανοϋφανσης (d,e,f). Η μέγιστη πίεση (και άρα η κρίσιμη απόσταση μεταξύ των πλακών) που αντέχει η κάθε επιφάνεια φαίνεται στις εικόνες (b) και (e). Τα διαγράμματα γωνίας επαφής-εφαρμοζόμενης πίεσης για τις δύο αυτές επιφάνειες παρατίθενται στο Σχ. 4.9.

Στο Σχ. 4.9 φαίνεται το διάγραμμα γωνίας επαφής της σταγόνας απιονισμένου νερού συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης (διαδοχικοί κύκλοι πίεσης-ανακούφισης) για τροποποιημένες επιφάνειες 1 min και 2 min. Όσον αφορά στην επιφάνεια 2 min στο διάγραμμα φαίνονται μόνο οι γωνίες επαφής της σταγόνας όταν βρίσκεται υπό πίεση στις αντίστοιχες αποστάσεις πλακών (και όχι στη φάση ανακούφισης) αφού μετά από κάθε εφαρμοζόμενη πίεση η σταγόνα αποκτά ξανά το αρχικό της σχήμα. Επί παραδείγματι, ένα κύκλος πίεσης-ανακούφισης είναι ο ακόλουθος b1→b2→b1 (όπου η διαδρομή b2→b1 φαίνεται με συνεχή γραμμή στο διάγραμμα). Στην επιφάνεια αυτή δεν παρατηρείται τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας ακόμα και μετά από πίεση 716 Pa. Παρόμοια συμπεριφορά δηλαδή ανθεκτικότητα υπερυδρόφοβης κατάστασης, παρατηρήθηκε και για τις επιφάνειες των 4 και 10 min (για τις επιφάνειες αυτές δεν παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για σταγόνα απιονισμένου νερού).

Αντιθέτως, στο δείγμα που έχει τροποποιηθεί για 1 min μετά από κάθε κύκλο πίεσης-ανακούφισης η σταγόνα επιστρέφει στο σημείο a1 έως ότου εφαρμοστεί κρίσιμη πίεση 147 Pa (σημείο a2). Έπειτα, κατά την φάση ανακούφισης, η σταγόνα επιστρέφει στο σημείο a3 αντί του a1 που έχει ως αποτέλεσμα τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας. Όταν εφαρμοστεί πίεση ξανά στη σταγόνα δηλαδή ξεκίνημα από το σημείο a3, οποιαδήποτε μεγαλύτερη πίεση, οδηγεί πάλι στο σημείο a3 [για παράδειγμα a3→a4→a3 (όπου η διαδρομή a4→a3 παρίσταται με συνεχή γραμμή στο διάγραμμα)]. Η παραπάνω παρατήρηση δηλαδή η αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής [Lafuma and Quere 2003] στην επαναφορά στην αρχική κατάσταση που παρατηρήθηκε μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: **α)** είτε η σταγόνα μεταβαίνει σε κάποια από τις ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας όπως

αναφέρεται στις σχετικές δημοσιεύσεις [Johnson and Detre 1964, Boutopoulos et al. 2013] β) είτε η γραμμική επαφής κατά την εφαρμογή πίεσης διαβρέχει τοπικά τις άκρες/αιχμές και το πλευρικό τοίχωμα της τραχύτητας αφήνοντας ένα λεπτό φιλμ υγρού το οποίο κατά την αμέσως επόμενη φάση εφαρμογής πίεσης λειτουργεί ευνοϊκά για την ευκολότερη εισχώρηση της σταγόνας στην τραχύτητα αφού η σταγόνα «βλέπει» το λεπτό φιλμ υγρού και όχι το στερεό (σύνθετη επιφάνεια αέρα-υγρού-υγρού φιλμ) [Quere 2008, Chen et al. 2010, Roura and Fort 2001]. Συνεπώς, όταν οι αιχμές της τραχύτητας είναι καλυμμένες με ένα λεπτό φιλμ υγρού τότε, στον επόμενο κύκλο, στην φάση εφαρμογής πίεσης εννοείται η εισχώρηση της σταγόνας περαιτέρω μέσα στην τραχύτητα με συνέπεια την μείωση της γωνίας επαφής.



**Σχήμα 4. 9:** Διάγραμμα γωνίας επαφής – εφαρμοζόμενης πίεσης κατά την εφαρμογή κύκλων πίεσης-ανακούφισης. Για την επιφάνεια των 2 min (κόκκινες τελείες) φαίνονται μόνο οι γωνίες επαφής της σταγόνας όταν βρίσκεται υπό πίεση στις αντίστοιχες αποστάσεις πλακών (και όχι στη φάση ανακούφισης) αφού μετά από κάθε εφαρμοζόμενη πίεση η σταγόνα αποκτά ξανά το αρχικό της σχήμα (σημείο b1). Η επιφάνεια των 2 min εμφανίζει αντιστρεπτότητα στην γωνία επαφής για όλες τις πιέσεις που εφαρμόστηκαν. Αντιθέτως, στην επιφάνεια του 1 min

(τρίγωνα) κατά την φάση ανακούφισης, η σταγόνα επιστρέφει στο σημείο a3 αντί του a1 που έχει ως αποτέλεσμα τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας (pinning). Όταν εφαρμοστεί πίεση ξανά στην σταγόνα δηλαδή ξεκίνημα από το σημείο a3 τότε, η φάση ανακούφισης, για οποιαδήποτε μεγαλύτερη πίεση, οδηγεί πάλι στο σημείο a3 [για παράδειγμα a3→a4→a3 (όπου η διαδρομή a4→a3 παρίσταται με συνεχή γραμμή στο διάγραμμα)] δηλαδή δεν παρατηρείται περαιτέρω μείωση της γωνίας επαφής.

Με τη χρήση της δεδομένης πειραματικής διάταξης (παρατήρηση της σταγόνας σε επίπεδο κάθετο του επιπέδου των πλακών - από το «πλάι») υπήρξε δυσκολία να μετρηθεί η γωνία επαφής της σταγόνας για πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ των πλακών της τάξης των μερικών μικρομέτρων, ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες πιέσεις στις επιφάνειες. Στις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, η μικρότερη απόσταση μεταξύ των πλακών μετρήθηκε ~30 μm, στην οποία υπήρξε εγγενής δυσκολία για την ακριβή μέτρηση της γωνίας επαφής γιατί η περιοχή κοντά στο τριπλό σημείο επαφής δεν ήταν ευδιάκριτη. Εναλλακτικά, για μεγαλύτερη ακρίβεια στις μετρήσεις γωνιών επαφής, στην δημοσίευση του [Journet et al. 2005], χρησιμοποιήθηκε διαφανής πάνω πλάκα

και παρατήρηση της σταγόνας σε παράλληλο επίπεδο με το επίπεδο των πλακών (παρατήρηση από «πάνω»). Με αυτόν τον τρόπο παρατήρησης κατέστη εφικτή η μέτρηση αντίστοιχων γωνιών επαφής για ελάχιστη απόσταση πλακών ίση με 8  $\mu\text{m}$  (αντίστοιχη μέγιστη πίεση  $\sim 10\text{kPa}$ ).

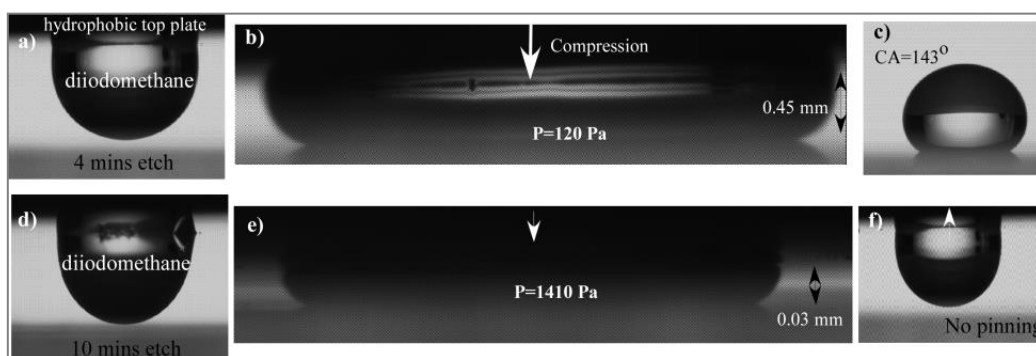
Είμαστε σε θέση να διατυπώσουμε τον ισχυρισμό: Η ανθεκτικότητα των επιφανειών που δοκιμάζονται, οφείλεται στην **τραχύτητα δύο κλιμάκων** και στα διαμήκη νάνο-αυλάκια που υπάρχουν στο πλευρικό τοίχωμα της μικρο-κιονοειδούς δομής (βλ. Σχ. 4.2b). Τα διαμήκη νάνο-αυλάκια προστατεύουν το πλευρικό τοίχωμα από την εισχώρηση υγρού κατά την εφαρμογή πίεσης διατηρώντας ένα λεπτό στρώμα αέρα μεταξύ του υγρού και της στερεής επιφάνειας. Ακόμα και οι επιφάνειες εγχαραγμένες στο πλάσμα για 1 και 2 min με περίπου 100 nm τραχύτητα έχουν τραχύτητα δεύτερης κλίμακας ίση με  $\sim 10$  nm. Η τραχύτητα αυτή δεύτερης κλίμακας  $\sim 10$  nm βρίσκεται μεταξύ των νανοκολώνων στο επίπεδο της βάσης τους (βλ. Σχ.4.2b,c και Σχ.4.3f). Η τραχύτητα αυτή στον πυθμένα της επιφάνειας ενδεχομένως να προστατεύει, πάλι μέσω της διατήρησης ενός λεπτού στρώματος αέρα, από μετάβαση στην κατάσταση πλήρους διαβροχής για μεγάλες εφαρμοζόμενες πιέσεις.

Παρόμοια αποτελέσματα, όσον αφορά στον σχηματισμό τραχύτητας διπλής (dual scale) ή πολλαπλής κλίμακας (multi/hierarchical scale) έχουν δημοσιευτεί από τους Kwon και Shieh [Kwon et al. 2009, Shieh et al. 2010]. Στις δημοσιεύσεις αυτές αποδεικνύεται ότι η επιφάνεια με τραχύτητα διπλής κλίμακας εμφανίζει χαρακτηριστική ανθεκτικότητα στην διατήρηση ενός λεπτού στρώματος αέρα μεταξύ του υγρού και του στερεού, σε σχέση με όμοια επιφάνεια που έχει τραχύτητα μιας κλίμακας.

Στην ενότητα αυτή δείξαμε ότι η τροποποιημένη επιφάνεια για 2 min -η οποία εμφανίζει τραχύτητα διπλής κλίμακας- αντέχει 5 φορές μεγαλύτερη πίεση από αντίστοιχη επιφάνεια με τραχύτητα διπλής κλίμακας που αναφέρεται στην δημοσίευση [Shieh et al. 2010]. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται είναι επίσης πανομοιότυπα με αυτά στη δημοσίευση του [Journet et al. 2005] στην οποία αναφέρεται ότι δάσος από «carbon nanotubes» μπορεί να αντέξει εφαρμοζόμενη πίεση της τάξης των 10 kPa. Έχει δειχθεί ότι πανομοιότυπες τραχείες επιφάνειες που φτιάχνονται με εγχάραξη πλάσματος οξυγόνου αντέχουν σε πιέσεις υπό ροή νερού σε μικροκανάλια [Parageorgiou et al. 2012]. Παρόμοια αποτελέσματα, που αφορούν την σημασία της ιεραρχικής τραχύτητας αναφέρονται από τους [Lee et al. 2011] και [Nguyen et al. 2010].

## 4.6 Ανθεκτικότητα υπερυγρόφοβων επιφανειών

Σε αυτήν την ενότητα μελετώνται αρχικά τροποποιημένες επιφάνειες για 4 min και 10 min ύστερα από κύκλο εμβάπτισης-στεγνώματος. Αυτές οι επιφάνειες εμφανίζουν μεγάλες γωνίες επαφής ( $> 140^\circ$ ) και για υγρά μικρότερης διεπιφανειακής τάσης από το νερό, όπως είναι το ιωδιούχο μεθυλένιο ή διωδομεθάνιο ( $\gamma_{lv} = 50.88 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Για να δοκιμαστεί η ανθεκτικότητα των επιφανειών, χρησιμοποιήθηκε αρχικά σταγόνα από διωδομεθάνιο (βλ. Σχ. 4.10) ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στο Σχ. 4.11 φαίνεται το διάγραμμα γωνίας επαφής συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης (διαδοχικοί κύκλοι πίεσης-ανακούφισης) στις τροποποιημένες επιφάνειες των 4 min και 10 min.



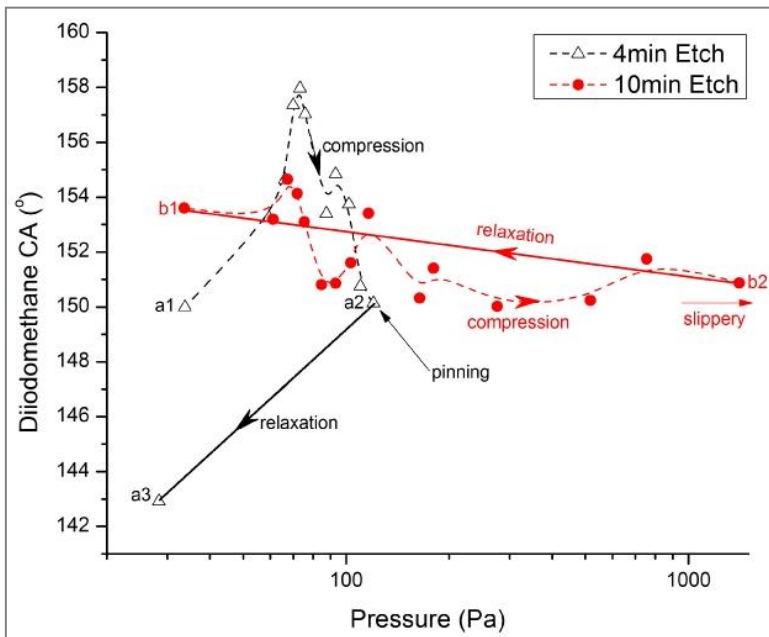
**Σχήμα 4. 10:** Διαδοχικές εικόνες ενός κύκλου πίεσης-ανακούφισης διαμέσου σταγόνας διωδομεθανίου σε τροποποιημένες επιφάνειες (a,b,c) 4 min και (d,e,f) 10 min. Η μέγιστη πίεση (κρίσιμη απόσταση μεταξύ των πλακών) που αντέχει η κάθε επιφάνεια φαίνεται στις εικόνες (b) και (e). Στην εικόνα (f) η σταγόνα αποκολλάται πλήρως από την τροποποιημένη επιφάνεια χωρίς ένδειξη τοπικής ακινητοποίησης για πίεση που φτάνει τα 1410 Pa (που είναι και η μέγιστη πίεση που καταφέραμε να εφαρμόσουμε ακολουθώντας αυτήν την πειραματική μεθοδολογία). Όλη η ακολουθία των κύκλων πίεσης-ανακούφισης για την επιφάνεια 10 min εγχάραξης εμφανίζει αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής.

Αρχικά, για την τροποποιημένη επιφάνεια για 10 min δεν παρατηρήθηκε τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια, για πίεση μέχρι και 1410 Pa (βλ. σημείο b2 στο βλ. Σχ. 4.11). Κατέστη δυνατή η μείωση της απόστασης μεταξύ των πλακών στα 30  $\mu\text{m}$  με ικανοποιητική ορατότητα από το πλάι στην σταγόνα ώστε να φαίνεται καθαρά η περιοχή κοντά στην τριπλή γραμμή επαφής, για την μέτρηση της αντίστοιχης γωνίας επαφής. Συνεπώς, για κάθε κύκλο πίεσης-ανακούφισης παρατηρείται αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής, που υποδεικνύει **ανθεκτικότητα της υπερυγρόφοβης κατάστασης** σε μεγάλο εύρος πιέσεων για υγρό μικρότερης διεπιφανειακής τάσης από το νερό, όπως είναι το διωδομεθάνιο.

Εν συνεχεία, δοκιμάστηκε η επιφάνεια με τροποποίηση με πλάσμα για 4 min. Σε αντίθεση με την επιφάνεια των 10 min, στην επιφάνεια των 4 min, παρατηρήθηκε **μόνιμη τοπική ακινητοποίηση** της σταγόνας (strong pinning) διωδομεθανίου στην επιφάνεια. Η σταγόνα παραμένει ακινητοποιημένη στην επιφάνεια ύστερα από πίεση 120 Pa (που είναι και η κρίσιμη πίεση βλ. Σχ.



4.11) (a1→a2) και ακόλουθα ανακούφιση της πίεσης (a2→a3). Συνεπώς παρατηρείται αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής έως το σημείο a2.



**Σχήμα 4. 11:** Διάγραμμα γωνίας επαφής – εφαρμοζόμενης πίεσης κατά την εφαρμογή κύκλων πίεσης-ανακούφισης σε τροποποιημένες επιφάνειες 4 min και 10 min διαμέσου σταγόνας διωδομεθανίου. Ο χ-άξονας της εφαρμοζόμενης πίεσης είναι σε λογαριθμική κλίμακα. Για την επιφάνεια των 10 min (κόκκινες τελείες) παρατηρείται πλήρης αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής - φαίνονται μόνο οι γωνίες επαφής της σταγόνας όταν βρίσκεται υπό πίεση στις αντίστοιχες αποστάσεις πλακών (και όχι στη φάση ανακούφισης), αφού μετά από κάθε εφαρμοζόμενη πίεση η σταγόνα αποκτά

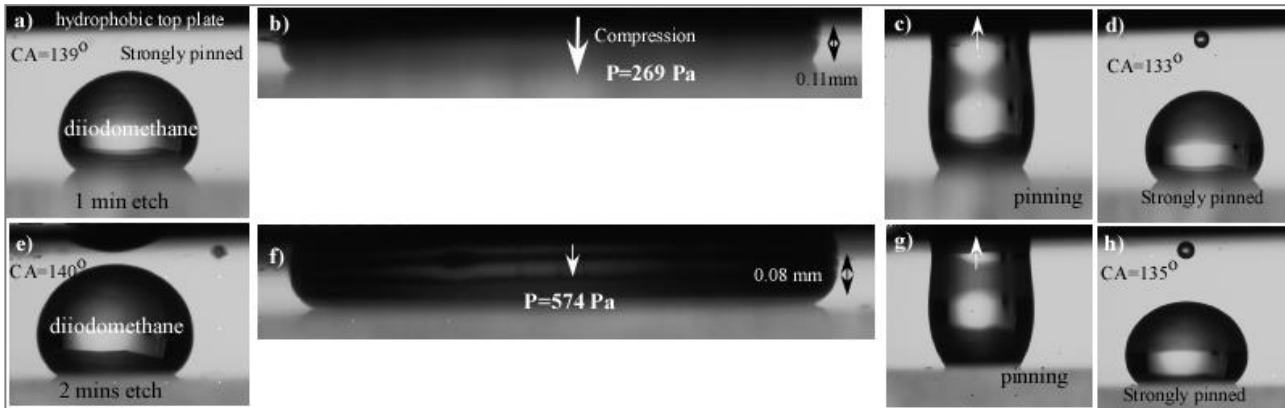
ξανά το αρχικό της σχήμα (σημείο b1). Επί παραδείγματι, ένα κύκλος πίεσης-ανακούφισης είναι ο ακόλουθος b1→b2→b1 (όπου η διαδρομή ανακούφισης b2→b1 φαίνεται με συνεχή γραμμή). Αντιθέτως, στην επιφάνεια των 4 min (τρίγωνα) κατά την φάση ανακούφισης, η σταγόνα επιστρέφει στο a1 μέχρι πίεση 120Pa (σημείο a2). Από το σημείο αυτό και ύστερα παρατηρείται *μόνιμη τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας* δηλαδή όταν εφαρμοστεί πίεση ξανά στην σταγόνα (ξεκίνημα από το σημείο a2) η φάση ανακούφισης οδηγεί πάλι στο σημείο a3.

Στο δεύτερο μέρος αυτής της ενότητας που αναφέρεται στην *ανθεκτικότητα υπερυγρόφοβων κατάστασης*, μελετώνται τροποποιημένες επιφάνειες 1 και 2 min διαμέσου σταγόνας διωδομεθανίου (4 μl). Οι επιφάνειες αυτές εμφανίζουν υγρόφοβη συμπεριφορά αλλά παρατηρείται *ισχυρή τοπική ακινητοποίηση* (strong pinning) της σταγόνας στην επιφάνεια από το ξεκίνημα της φάσης εφαρμογής πίεσης. Στο Σχ. 4.12 φαίνονται διαδοχικές εικόνες ενός κύκλου πίεσης-ανακούφισης σε αυτές τις επιφάνειες, ενώ η αρχική γωνία επαφής μετράται στις 139° και 140° για 1 και 2 min εγχάραξης αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.12e,g η σταγόνα διωδομεθανίου είναι *ισχυρά τοπικά ακινητοποιημένη* στις υπό εξέταση επιφάνειες αντί για την λεία επιφάνεια με επίστρωση Teflon® (πάνω πλάκα). Τα διαγράμματα γωνίας επαφής-εφαρμοζόμενης πίεσης παρατίθενται στο Σχ. 4.13.

Στην αρχή της φάσης εφαρμογής πίεσης, η τιμή της γωνίας επαφής (κατά την εφαρμογή της πίεσης) αυξάνεται και πλέον των 150°. Στην περίπτωση της επιφάνειας των 2 min, η γωνία επαφής παραμένει μεγαλύτερη από 150° και επανέρχεται στο ίδιο σημείο (b1). Παρόλο που η σταγόνα είναι τοπικά ακινητοποιημένη στην επιφάνεια από την αρχή του πειράματος, ο κύκλος πίεσης-ανακούφισης οδηγεί ξανά στο αρχικό σημείο (b1→b2→b1), πράγμα που υποδεικνύει



αντιστρεπτότητα γωνία επαφής. Στην περίπτωση της επιφάνειας 1 min μετά από πίεση 269 Pa (a2) (κρίσιμη πίεση για την μετάβαση από κατάσταση μερικής διαβροχής σε μια άλλη κατάσταση μεγαλύτερης διαβροχής) η γωνία επαφής μειώνεται δραματικά στις  $\sim 120^\circ$  ενώ μετά την ανακούφιση της πίεσης ανακτά την τιμή των  $133^\circ$  (a3) που δείχνει μικρή μείωση από a1 ( $139^\circ$ ) και άρα αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής.



**Σχήμα 4. 12:** Διαδοχικές εικόνες ενός κύκλου πίεσης-ανακούφισης σε επιφάνειες για 1 (a-d) και 2 min (e-h). Η σταγόνα διωδομεθανίου είναι αρχικά ισχυρά τοπικά ακινητοποιημένη και στις δύο επιφάνειες (a,e). Η μέγιστη πίεση (και άρα η κρίσιμη απόσταση μεταξύ των πλακών) που αντέχει η επιφάνεια φαίνεται στις εικόνες (b) και (f) για 1 και 2 min εγχάραξης αντίστοιχα. Η επιφάνεια των 2 min παρόλο που είναι ισχυρά τοπικά ακινητοποιημένη, παρατηρείται αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής δηλαδή η σταγόνα ανακτά την αρχική γωνία επαφής.

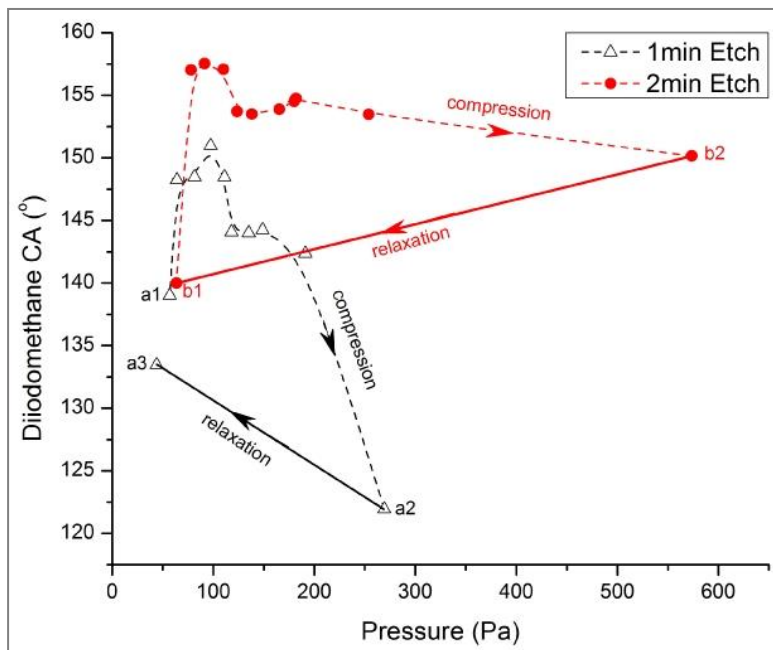
Παρατηρούνται τα εξής:

**α)** σε κάθε περίπτωση κύκλου πίεσης-ανακούφισης η σταγόνα διωδομεθανίου δεν μεταβαίνει σε κατάσταση πλήρους διαβροχής ή μεγαλύτερης διαβροχής, όπως θα περίμενε κανείς για ένα υγρό που εμφανίζει  $\theta_{flat} = 82^\circ$ .

**β)** Η σταγόνα διωδομεθανίου πάνω στις επιφάνειες των 4 και 10 min είναι στην κατάσταση Cassie ακόμα και ύστερα από τα πειράματα πίεσης-ανακούφισης, ενώ η σταγόνα κυλάει πάνω σε αυτές αν δοθεί μια μικρή κλίση στην επιφάνεια.

**γ)** Όσον αφορά στις επιφάνειες 1 και 2 min, παρουσιάζουν σχετική ανθεκτικότητα (ειδικότερα η επιφάνεια των 2 min) υπό την έννοια ότι παρουσιάζουν αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής σε κύκλους πίεσης-ανακούφισης μετά την αρχική τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας.

Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι οι παραπάνω καταστάσεις είναι μετασταθείς μόνιμες καταστάσεις διαβροχής (metastable steady states). Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με το αποτέλεσμα του [Boreyko et al. 2011] όπου αναφέρεται ότι σε επιφάνειες με ιεραρχική τραχύτητα διαβρέχεται πρώτα η μεγάλη κλίμακα της τραχύτητας. Στην περίπτωση μας, η μεγάλη κλίμακα της τραχύτητας είναι μερικές δεκάδες μικρόμετρα ενώ η μικρή κλίμακα μερικές δεκάδες νανόμετρα, και παρόλα αυτά παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά.

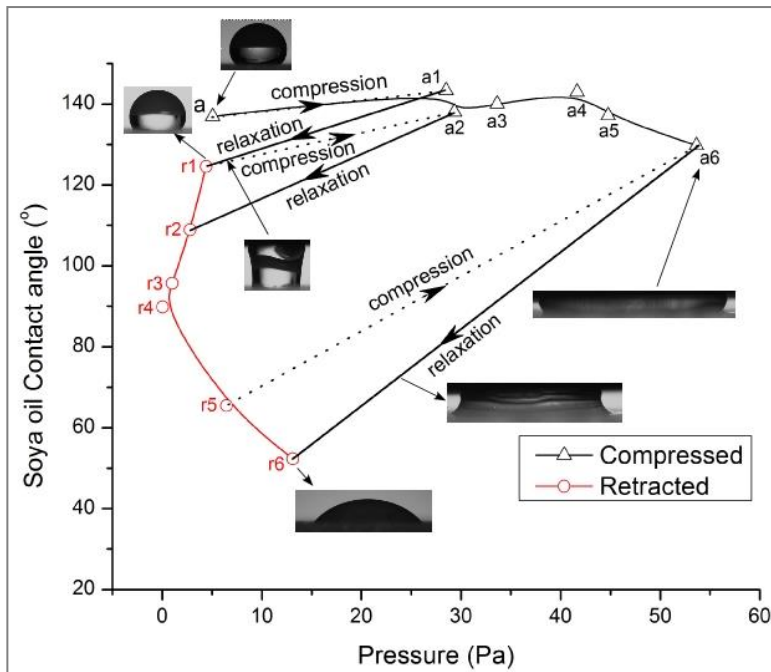


**Σχήμα 4. 13:** Διάγραμμα γωνίας

επαφής –εφαρμοζόμενης πίεσης κατά την εφαρμογή κύκλων πίεσης-ανακούφισης σε τροποποιημένες επιφάνειες 1 min και 2 min με σταγόνα διωδομεθανίου. Παρατηρείται αύξηση της γωνίας επαφής αρχικά ενώ η γωνία μειώνεται όσο αυξάνεται η πίεση στην συνέχεια. Η επιφάνεια των 2 min παρουσιάζει αντιστρεπτότητα γωνία επαφής για όλες τις πιέσεις που εφαρμόστηκαν, αφού μετά από κάθε εφαρμοζόμενη πίεση η σταγόνα αποκτά ξανά το αρχικό της σχήμα (σημείο b1). Για ένα κύκλο πίεσης-ανακούφισης έχουμε b1→b2→b1 (όπου η διαδρομή ανακούφισης b2→b1 φαίνεται με συνεχή γραμμή). Η

επιφάνεια 1 min εμφανίζει αναντιστρεπτότητα μέχρι το σημείο a2 (269 Pa) και ύστερα όλα τα πιέσεις επιστρέφουν στο σημείο a3. Συνεπώς, αυτές οι επιφάνειες μπορούν να χαρακτηριστούν ότι έχουν εύρωστη κατάσταση μερικής διαβροχής.

Τέλος, έγινε προσπάθεια επίτευξης μη αντιστρεπτής κατάστασης πλήρους διαβροχής στην οποία ενδεχομένως να διαβρέχεται όχι μόνο η μικρο-τραχύτητα αλλά και η νάνο-τραχύτητα που αναπτύσσεται πάνω σε αυτήν. Για αυτό τον σκοπό δοκιμάστηκε σταγόνα από λάδι σόγιας ( $\gamma_{lv} = 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) που έχει την μικρότερη διεπιφανειακή τάση από όλα τα προηγούμενα υγρά που δοκιμάστηκαν. Για την παραπάνω δοκιμή επελέγη η επιφάνεια των 10 min η οποία εμφανίζει τη μεγαλύτερη γωνία επαφής στο λάδι σόγιας (~140°). Στο Σχ. 4.14 φαίνεται το διάγραμμα γωνίας επαφής–εφαρμοζόμενης πίεσης για διαδοχικούς κύκλους πίεσης-ανακούφισης, καθώς και χαρακτηριστικές εικόνες από την κάθε κατάσταση στην οποία περιέρχεται η σταγόνα. Εφόσον με το λάδι σόγιας αυξάνεται η διαβροχή της επιφάνειας για κάθε κύκλο πίεσης-ανακούφισης (δηλαδή η σταγόνα δεν επιστρέφει σε κανένα κύκλο σε προηγούμενη κατάσταση διαβροχής κατά τη φάση ανακούφισης της πίεσης) οι γωνίες επαφής που φαίνονται στο διάγραμμα αντιστοιχούν σε κάθε διαδοχική φάση πίεσης και σε κάθε διαδοχική φάση ανακούφισης (σε αντίθεση με τα προηγούμενα διαγράμματα στα οποία φαίνονται μόνο οι γωνίες επαφής κατά τη φάση πίεσης).



**Σχήμα 4.14:** Διάγραμμα γωνίας επαφής από λάδι σόγιας-εφαρμοζόμενης πίεσης κατά την εφαρμογή κύκλων πίεσης-ανακούφισης σε τροποποιημένη επιφάνεια 10 min. Η αρχική γωνία επαφής σημειώνεται με το σημείο (a). Τα σημεία στα οποία εφαρμόζεται πίεση αναφέρονται στο διάγραμμα ως  $a_i$  ενώ τα σημεία κατά την φάση ανακούφισης αναφέρονται ως  $r_i$ . Η πρώτη εφαρμογή πίεσης είναι από  $a \rightarrow a_1$  και ύστερα κατά την ανακούφιση η σταγόνα υποχωρεί στο σημείο  $r_1$ . Η δεύτερη εφαρμογή πίεσης είναι από το  $r_1 \rightarrow a_2$  και ύστερα ανακούφιση στο σημείο  $r_2$  κ.λπ. Η τελευταία πίεση είναι από το  $r_5 \rightarrow a_6$  και

ύστερα ανακούφιση στο  $r_6$  (χρησιμοποιούνται οι απόλυτες τιμές των σημείων  $r_5$  και  $r_6$ ). Παρατηρείται πλήρης αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής καθώς και κατάρρευση της σύνθετης επιφάνειας υγρού-αέρα-στερεού.

Τα σημεία στα οποία εφαρμόζεται πίεση αναφέρονται στο διάγραμμα ως  $a_i$  ενώ τα σημεία κατά την φάση ανακούφισης αναφέρονται ως  $r_i$ . Παρατηρείται λοιπόν, ότι κατά την φάση πίεσης το λάδι σόγιας διαβρέχει διαδοχικά όλες τις κλίμακες της τραχύτητας εφόσον παρατηρείται πλήρης αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής [Forsberg et al. 2009, Boreyko et al. 2011].

#### 4.7 Πειραματική σύγκριση των δοκιμασιών πίεσης-ανακούφισης με την χρήση όμοιων και ανόμοιων άνω και κάτω επιφανειών.

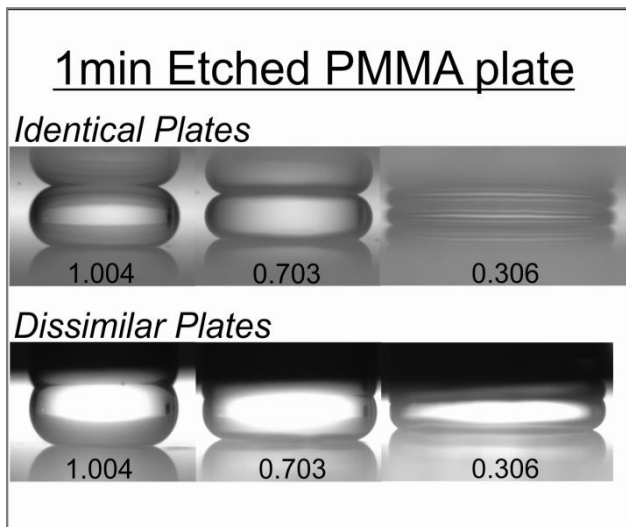
Σε αυτήν την ενότητα γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της μεθόδου -που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις προηγούμενες ενότητες- των *ανόμοιων επιφανειών*-(*Dissimilar Plates*) (δηλαδή κάτω πλάκα: τραχεία υπερυδροφώβη επιφάνεια/ άνω πλάκα: λεία υδροφώβη επιφάνεια) και της δεύτερης μεθόδου των *όμοιων επιφανειών*-(*Identical Plates*) (άνω και κάτω πλάκα: τραχεία υπερυδροφώβη επιφάνεια).

Επίσης, στην παρούσα ενότητα, εστιάζουμε την σύγκριση σε μια μόνο περίπτωση τραχείας επιφάνειας δηλαδή τροποποιημένη επιφάνεια PMMA για 1 min (δηλ. ναούφανση με πλάσμα οξυγόνου και ακολούθως απόθεση με πλάσμα λεπτού φιλμ φθορανθράκων (~35 nm)). Επίσης, η επιφάνεια που στο εξής θα αναφέρεται ως «*λεία υδροφώβη*» είναι δισκίδιο πυριτίου με *επίστρωση Teflon<sup>®</sup>* (επίστρωση με περιστροφή ~30 nm υμενίου Teflon<sup>®</sup> AF 1600).

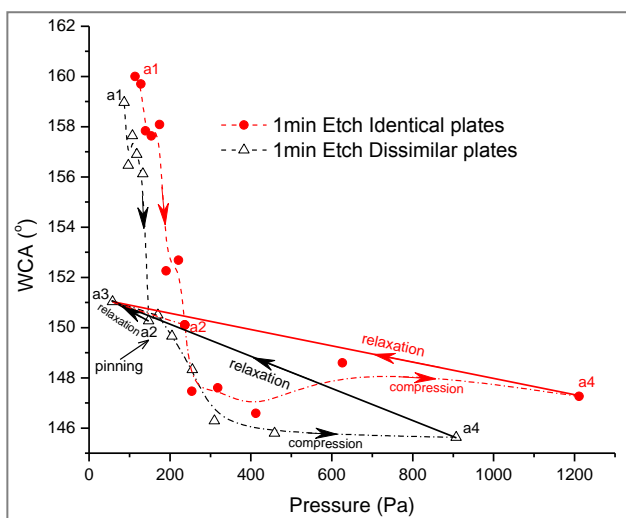
Αρχικά, στο Σχ. 4.15 φαίνονται στιγμιότυπα από πειράματα κύκλων πίεσης-ανακούφισης (κατά τη φάση εφαρμογής πίεσης) σταγόνες νερού σε όμοιες και ανόμοιες επιφάνειες, ακολουθεί το

Σχ. 4.16 στο οποίο παρουσιάζεται διάγραμμα γωνίας επαφής συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης για τις δύο μεθόδους· και τέλος στο Σχ. 4.17 παρουσιάζεται το διάγραμμα γωνίας επαφής συναρτήσει του αντιστρόφου της απόστασης μεταξύ των πλακών (reciprocal separation distance  $1/x$ )

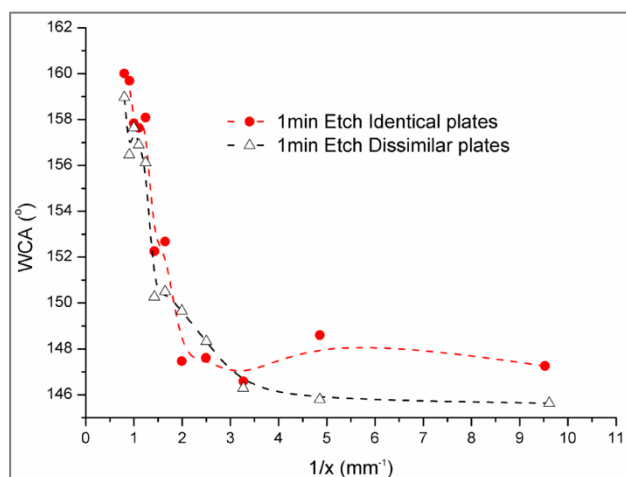
Στο Σχ. 4.15 φαίνεται ποιοτικά ότι τα πειράματα για όμοιες και ανόμοιες πλάκες δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα -η υπερυδροφόβη επιφάνεια ανακλά την σταγόνα και στις δύο πλάκες. Στο Σχ. Σχ. 4.17 φαίνεται ότι οι καμπύλες ακολουθούν την ίδια διαδρομή ενώ στο Σχ. 4.16 φαίνεται ότι ενώ οι καμπύλες είναι σε καλή συμφωνία μέχρι κάποια πίεση, η μέθοδος των όμοιων πλακών αποκλίνει για μεγαλύτερες πιέσεις (η μεταβολή είναι της τάξης μερικών δεκάδων Pa). Η μεταβολή αυτή είναι πιο εμφανής για μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ των πλακών. Η μεταβολή ενδεχομένως να οφείλεται στη χρήση διαφορετικών εξισώσεων, και στο ότι οι εξισώσεις δεν είναι ακριβείς όταν η απόσταση  $x$  είναι συγκρίσιμη με την ακτίνα  $R$  της σταγόνας δηλαδή για μεγάλες αποστάσεις μεταξύ των πλακών. Οι τελικές γωνίες επαφής είναι παρόμοιες και για τις δύο μεθόδους και μικρότερη ακόμη και από το σχετικό σφάλμα των γωνιών επαφής (που είναι της τάξης  $\pm 4^\circ$ )



**Σχήμα 4. 15:** Σύγκριση των πειραμάτων πίεσης σε όμοιες υπερυδροφώβες πλάκες (*Identical Plates*) και ανόμοιες πλάκες (*Dissimilar Plates*) Οι αριθμοί κάτω από κάθε εικόνα αφορούν στην απόσταση μεταξύ των πλακών.



**Σχήμα 4. 16:** Διάγραμμα σύγκρισης γωνιών επαφής συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης για όμοιες (τελείες) και ανόμοιες επιφάνειες (τρίγωνα). Παρατηρείται μικρή μετατόπιση των δύο καμπυλών εξαιτίας των διαφορετικών δύο εξισώσεων που εφαρμόζονται στην κάθε περίπτωση δηλαδή  $\Delta P = \gamma (\cos\theta_b + \cos\theta_c)/x$ , for  $x \ll R$  αντί για  $\Delta P = 2\gamma \cos\theta_b/x$  καθώς επίσης και το σφάλμα της εξίσωσης για αποστάσεις,  $x$ , που είναι συγκρίσιμες με την ακτίνα  $R$  της σταγόνας.



**Σχήμα 4. 17:** Διάγραμμα σύγκρισης γωνιών επαφής συναρτήσει του αντιστρόφου της απόστασης των επιφανειών για όμοιες (τελείες) και ανόμοιες επιφάνειες (τρίγωνα). Φαίνεται ότι το διάγραμμα των όμοιων επιφανειών είναι σε καλή συμφωνία με το διάγραμμα των ανόμοιων επιφανειών τόσο για μικρές όσο για μεγάλες αποστάσεις ( $1 \text{ mm}^{-1} < 1/x < 9.5 \text{ mm}^{-1}$ ).

## 4.8 Συμπεράσματα

Σε αυτή την ενότητα εξετάστηκε η δομική και θερμοδυναμική σταθερότητα πολυμερικών επιφανειών από PMMA με νανοϋφανση με πλάσμα και απόθεση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων (~35nm). Παρατηρήθηκαν πειραματικά τα εξής:

- Προτάθηκε η ακόλουθη **διαδικασία δομικής σταθεροποίησης των επιφανειών διαδοχικά:**  
α) νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου β) κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος γ) απόθεση πλάσματος φθορανθράκων. Ο κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος αναφέρεται και ως «**διαδικασία σταθεροποίησης**».

- Σε επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου από 1 min έως 4 min (έως ~600nm ύψος τραχύτητας) δεν μεταβάλλεται εμφανώς η επιφανειακή τοπογραφία, δηλαδή η επιφανειακή τραχύτητα είναι ανθεκτική (δομική σταθερότητα) έναντι των τριχοειδών δυνάμεων κατά τη διάρκεια κύκλων εμβάπτισης-στεγνώματος. Συνεπώς η «**διαδικασία σταθεροποίησης**» **δεν εφαρμόζεται** σε αυτές τις επιφάνειες γιατί είναι εγγενώς δομικά σταθερές.

- Επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου από 4 min-10 min εμφανίζουν μορφολογία υψηλού πορώδους και οι πολυμερικές νανοϊνες ύστερα από τη διαδικασία εμβάπτιση- στέγνωμα, συνενώνονται. Η μορφολογία που προκύπτει μετά την εμβάπτιση-στέγνωμα εμφανίζει **ιεραρχική δομή τραχύτητας** (πολυμερικές νανοϊνες που ακολουθούν την τραχεία τοπογραφία μικροκλίμακας) που είναι ευνοϊκή για την υπερυγροφοβικότητα.

- Η θερμοδυναμική αντοχή των τροποποιημένων επιφανειών, ενδεχομένως να οφείλεται στην **τραχύτητα δύο κλιμάκων** και στα διαμήκη νάνο-αυλάκια που υπάρχουν στο πλευρικό τοίχωμα της μικρο-κιονοειδούς δομής που «μοιάζουν» -σε τομή- με μανιταροειδές σχήμα.

- Σε πειράματα συμπίεσης σταγόνων νερού και διωδομεθανίου σε επιφάνειες με νανοϋφανση 4 και 10 min δεν παρατηρήθηκε μετάβαση διαβροχής ακόμα και κατά τη μέγιστη δυνατή συμπίεση της σταγόνας (**1.5kPa**)



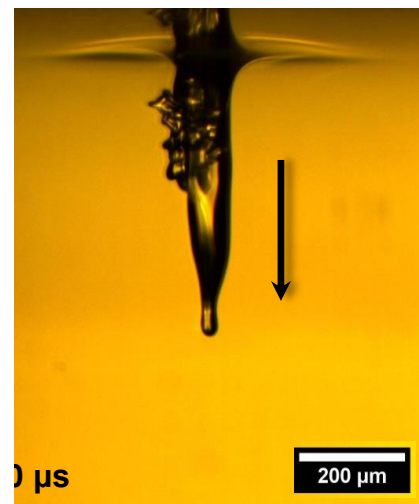
• *Αναντιστρεπτότητα γωνίας επαφής* σε τροποποιημένες επιφάνειες 1 min (μεταβολή αρχικής και τελικής γωνίας επαφής σε έναν πλήρη κύκλο πίεσης-ανακούφισης) **α)** είτε η σταγόνα μεταβαίνει σε κάποια από τις ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας **β)** είτε η γραμμή επαφής κατά την εφαρμογή πίεσης διαβρέχει τοπικά τις άκρες/αιχμές και το πλευρικό τοίχωμα της τραχύτητας αφήνοντας ένα λεπτό φιλμ υγρού το οποίο κατά την αμέσως επόμενη *φάση εφαρμογής πίεσης* λειτουργεί ευνοϊκά για την ευκολότερη εισχώρηση της σταγόνας στην τραχύτητα αφού η σταγόνα «βλέπει» το λεπτό φιλμ υγρού και όχι το στερεό (σύνθετη επιφάνεια αέρα-υγρού-υγρού φιλμ)

Τέλος, η νανοτραχύτητα διατηρεί ένα πολύ λεπτό στρώμα αέρα μεταξύ των νανοδομών το οποίο διευκολύνει την απομάκρυνση της σταγόνας όταν ελευθερώνεται από την εφαρμοζόμενη πίεση.

# 5 ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΥΠΕΡΥΓΡΟΦΟΒΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ LIFT ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

---

Η ταχύτητα κατευθυντικού πίδακα υγρού (liquid jet) που δημιουργείται με τη χρήση λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer – LIFT) μπορεί να φτάσει πολύ υψηλές τιμές έως  $\sim 270\text{m/s}$ . Το αποτέλεσμα της πρόσκρουσης ενός τέτοιου jet σε μια στερεά επιφάνεια είναι η δημιουργία δυναμικής πίεσης μέχρι  $\sim 35\text{MPa}$ . Με τη μέθοδο αυτή, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία αύξηση του ορίου της μέγιστης δυναμικής πίεσης που μπορεί να εφαρμοστεί, ώστε να προκληθεί προσκόλληση σταγόνας υγρού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες που ξεπερνούν τις δοκιμασίες αντοχής λοιπών συμβατικών τεχνικών (βλ. Κεφ.4). **Προτείνεται λοιπόν, η χρήση αυτής της τεχνικής σαν εργαλείο για την εκτίμηση της αντίστασης στην προσκόλληση σταγόνων υγρού σε ισχυρά ανθεκτικές υπερυγρόφοβες επιφάνειες.** Αποδεικνύεται πειραματικά ότι η τεχνική LIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί **α)** για τη ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής οποιωνδήποτε τραχειών επιφανειών με τη μεταβολή της πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ **β)** για τη επιλεκτική προσκόλληση σταγόνων βιολογικού υλικού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες, που μπορεί να φανεί ιδιαίτερα χρήσιμο σε εφαρμογές βιοαισθητήρων.



## 5.1 Εισαγωγή

Ο συνδυασμός κατάλληλης επιφανειακής τραχύτητας (μίκρο-/νάνο τραχύτητα) με την υδροφοβικότητα του υλικού μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία επιφανειών που απωθούν ισχυρά το νερό. Το παραπάνω προκύπτει από τη μίμηση του φαινομένου του φύλλου του λωτού (lotus effect)[Barthlott and Neinhuis 1997] που απωθεί ισχυρά τις σταγόνες νερού από την επιφάνειά του, ενώ τέτοιες επιφάνειες στην βιβλιογραφία συνηθίζεται να τις ονομάζουμε «*υπερυδρόφοβες*». Όταν μια σταγόνα νερού αποθεθεί σε μια τέτοια επιφάνεια εμφανίζει γωνία επαφής μεγαλύτερη από 150° συνοδευόμενη από πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η *υπερυδροφοβικότητα* είναι τόσο προφανής που ακόμα και υγρά με χαμηλότερη διεπιφανειακή τάση ( $\gamma_{lv} = 15-50$  mN/m) μπορούν εύκολα να απωθηθούν, και οι επιφάνειες στη βιβλιογραφία συνηθίζεται να καλούνται «*υπερελαιόφοβες*» (superoleophobic) ή «*παντο-φοβικές*» (omniphobic) [Tuteja et al. 2008, Ahuja et al. 2008, Wu and Suzuki 2011]. Σε αυτή τη Δ.Δ. επιλέγουμε να καλούμε τέτοιες επιφάνειες «*υπερυγρόφοβες*».

Οι ελκυστικές δυνατότητες των *υπερυδρό-/υγρόφοβων επιφανειών* έχουν οδηγήσει σε εξαιρετικό ενδιαφέρον για ποικίλες εμπορικές εφαρμογές όπως, επί παραδείγματι, τη μείωση τριβής υγρών που διαρρέουν ρευστονικά μικροκανάλια [Papageorgiou et al. 2013], τον αυτό-καθαρισμό επιφανειών [Marmur 2004, Patankar 2004], τα υγρό-αποθητικά υφάσματα [Deng et al. 2010, Zimmermann et al. 2008], τις μικρο-μπαταρίες [Lifton et al. 2008] κ.α.

Στην ιδανική περίπτωση, οι σταγόνες υγρού που αποτίθενται πάνω σε τέτοιες επιφάνειες «στέκονται» στα υψηλότερα σημεία της τραχύτητας και -ιδανικά- παίρνουν το σχήμα σφαίρας. Ωστόσο, αυτή η «*υπερυδρόφοβη κατάσταση*» (γνωστή ως “Cassie-Baxter state”) δεν είναι ανθεκτική, δηλαδή η σταγόνα ενδέχεται, ύστερα από κάποια διαταραχή να ανασκολοπιστεί (η σταγόνα να «προσκολληθεί» στην τραχύτητα) μερικώς ή πλήρως από την τραχύτητα.

Για να εκτιμηθεί η αντοχή της *υπερυδρόφοβης κατάστασης*, είναι δυνατό να εξαναγκαστεί η προσκόλληση της σταγόνας στην επιφάνεια μέσω εξωτερικής διαταραχής. Τέτοια διαταραχή συνήθως προκαλείται είτε με μηχανική είτε με ηλεκτρική ώθηση της σταγόνας προς την τραχεία μορφολογία της επιφάνειας. Σχετικές μέθοδοι *επιβαλλόμενης διαταραχής* είναι οι ακόλουθες:

- α) εφαρμογή πίεσης στην σταγόνα μέσω δεύτερης επιφάνειας (“*squeeze test*” *method*) (αναλυτικά βλ. Κεφ. 4)[Kwon et al. 2009, Gnanappa et al. 2012]
- β) πτώσης σταγόνας από ύψος (*drop impact from height*) [Nguyen et al. 2010]
- γ) ηλεκτροδιαβροχή (βλ. Κεφ. 6) [Ahuja et al. 2008, Lapierre et al. 2009, Lapierre et al. 2010]

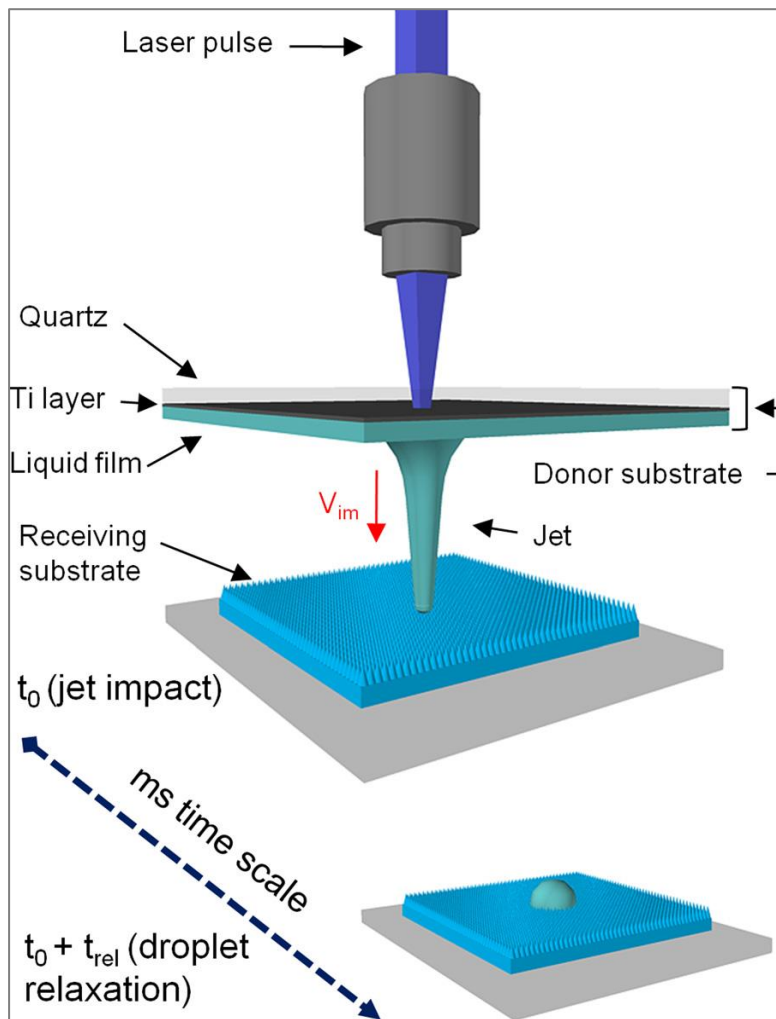
Στο εξής, σε αυτό το κεφάλαιο, θα αναφέρουμε ως «αντίσταση στην προσκόλληση ή ανασκολοπισμό» μιας σταγόνας υγρού σε μια τραχεία επιφάνεια, την ανθεκτικότητα που εμφανίζει στην διατήρηση της υπερυδρό/υγρό-φοβης κατάστασης ή αλλιώς την «ανθεκτικότητα της υπερυγρόφοβης κατάστασης» [αντιστοίχως, «ανθεκτικότητα της υπερυγρόφοβης επιφανείας»]. Η «αντίσταση στην προσκόλληση» μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με την μέτρηση της μέγιστης πίεσης,  $P_{crit}$ , που εφαρμόζει η σταγόνα στην επιφάνεια μέχρι να προκληθεί προσκόλληση της σταγόνας στην τραχύτητα [Lapierre et al. 2010].

Οι τεχνικές για την εξαναγκασμένη διαταραχή, που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό της  $P_{crit}$ . Ωστόσο με αυτές τις τεχνικές δεν δύναται να μετρηθούν πιέσεις μεγαλύτερες από ~50 kPa εξαιτίας εγγενών περιορισμών των μεθόδων. Συνεπώς, ενδέχεται κάποια επιφάνεια να εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση στην προσκόλληση της σταγόνας υγρού, από αυτήν που μπορεί να προσδιοριστεί με τις παραπάνω τεχνικές, με αποτέλεσμα την αδυναμία προσδιορισμού της  $P_{crit}$ . Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι υπάρχει έλλειμμα στο χαρακτηρισμό εύρωστων υπερυγρόφοβων επιφανειών που ξεπερνούν τις δοκιμασίες των συμβατικών τεχνικών, και άρα κρίνεται αναγκαία μια νέα μέθοδος προσδιορισμού της  $P_{crit}$  σε τέτοιες επιφάνειες [Liu and Lange 2006, Deng et al. 2009].

Το παραπάνω αντιμετωπίστηκε με την εφαρμογή της τεχνικής LIFT (**L**aser **I**nduced **F**orward **T**ransfer – στο εξής «τεχνική LIFT» ή «LIFT»). Η τεχνική LIFT συνίσταται στην δυνατότητα ελεγχόμενης μεταφοράς υγρής μάζας (λεπτού υμενίου υγρού†) ή στερεού υλικού, από ένα υπόστρωμα-δότη σε ένα υπόστρωμα-αποδέκτη μέσω ακτινοβολήσης με παλμικό λέιζερ. Με τη μέθοδο αυτή, προσαρμοσμένη στις ανάγκες προσδιορισμού της  $P_{crit}$ , πραγματοποιήθηκε με επιτυχία **αύξηση του ορίου της μέγιστης δυναμικής πίεσης που μπορεί να εφαρμοστεί**, ώστε να προκληθεί προσκόλληση σταγόνας υγρού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες που ξεπερνούν τις δοκιμασίες αντοχής λοιπών συμβατικών τεχνικών.

|   |
|---|
| †εφόσον το υγρό έχει «απλωθεί» πάνω στο υπόστρωμα-δότης, αρχικά το υγρό προς μεταφορά βρίσκεται στην μορφή λεπτού υμενίου |
|---|

Ένα τυπικό πείραμα LIFT σε υπόστρωμα-δότη υγρής φάσης αποτελείται από ένα διάφανο φορέα (Quartz) καλυμμένο με ένα λεπτό στερεό υμένιο (Ti layer) που απορροφά την ακτινοβολία (ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα ή υμένιο απορρόφησης) πάνω στο οποίο εφαρμόζεται ένα υγρό φιλμ (υγρό προς μεταφορά στο υπόστρωμα-αποδέκτη). Μετά την ακτινοβολήση με παλμό λέιζερ, ακολουθεί η δημιουργία ενός θύλακα αερίου υψηλής πίεσης στη διεπιφάνεια του υμενίου απορρόφησης ακτινοβολίας/υγρού φιλμ λόγω της εντοπισμένης μεταφοράς ενέργειας από το λέιζερ



[Arnold et al. 2007]. Η εκτόνωση του θύλακα αερίου γίνεται προς την μεριά του υγρού υλικού και δημιουργεί ένα «δυναμικό jet υγρού» (dynamic liquid jet) το οποίο καταλήγει στο υπόστρωμα-αποδέκτη με μεγάλη ταχύτητα πρόσκρουσης (βλ. Σχ. 5.1).

**Σχήμα 5. 1:** Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης LIFT (το διάγραμμα δεν είναι υπό κλίμακα). Κάθε παλμός λέιζερ δημιουργεί ένα jet υγρού το οποίο καταλήγει στο υπόστρωμα-αποδέκτη με μεγάλη ταχύτητα. Το αποτέλεσμα είναι μια σταγόνα υγρού που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αποδέκτη ύστερα από κάποιο χρόνο εφησυχασμού [ $t_{0(jet\ impact)} + t_{(droplet\ relaxation)}$ ]

Η βελτιστοποίηση της τεχνικής LIFT για υγρά διαλύματα έχει γίνει αντικείμενο εκτενούς έρευνας τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα, υπάρχουν αρκετές αναφορές για το πως επηρεάζουν οι πειραματικές συνθήκες (όπως είναι η πυκνότητα ενέργειας (*laser fluence*), ο χρόνος παλμού (*pulse duration*) και τα χαρακτηριστικά του διαλύματος) τα δυναμικά χαρακτηριστικά της απόθεσης (*deposition dynamics*) [Duocastella et al. 2010, Brown et al. 2012] και την ποιότητα της απόθεσης (ή εκτύπωσης) [Dinca et al. 2008]. Ωστόσο, στις παραπάνω αναφορές γίνεται λόγος μόνο για υδρόφιλα υποστρώματα-αποδέκτες. Στην παρούσα εργασία επεκτείνουμε τις δυνατές εφαρμογές της τεχνικής LIFT με την χρήση *υπερ-υδρό/υγρόφοβων υποστρωμάτων-αποδεκτών*.

Με την τεχνική LIFT, μπορούν να δημιουργηθούν *δυναμικά jet υγρού* με ταχύτητες μεταξύ 10 m/s και ~270 m/s. Έτσι, επάγονται δυναμικές πιέσεις από ~50 kPa έως ~35 MPa στην επιφάνεια, δηλαδή περίπου 30 φορές μεγαλύτερες από πιέσεις που επιτυγχάνονται με άλλες συμβατικές μεθόδους (π.χ. η μέγιστη πίεση κρούσης για ένα συμβατικό jet εκτύπωσης μελανιού είναι 1 MPa). Συνεπώς, ασκείται πολύ μεγάλη πίεση στην επιφάνεια και έτσι σταγόνες (αρχικά υπό την μορφή jet) που κινούνται με μεγάλη ταχύτητα μπορούν να προσκολληθούν σε ανθεκτικές *υπερυγρόφοβες* επιφάνειες.

Στην παρούσα εργασία, κυρίως προτείνεται τη χρήση της τεχνικής LIFT για την αύξηση του ορίου της μέγιστης δυναμικής πίεσης που επάγει προσκόλληση της σταγόνας σε ανθεκτικές *υπερυγρόφοβες* επιφάνειες.

## 5.2 Πειραματικό Μέρος

### 5.2.1 Μέθοδοι κατασκευής των επιφανειών – μέθοδοι χαρακτηρισμού

Οι διεργασίες κατασκευής και ο χαρακτηρισμός των επιφανειών που αναφέρονται σε αυτήν την ενότητα είναι πανομοιότυπες με αυτές που περιγράφηκαν αναλυτικά στο Κεφ. 4. Εν συντομία, χρησιμοποιήθηκαν οπτικά διαφανή πολυμερικά πλακίδια από **Poly(Methyl Methacrylate) PMMA** πάχους 2 mm. Τα πλακίδια PMMA εγχαρασσονται με πλάσμα οξυγόνου για την δημιουργία τυχαίας επιφανειακής τραχύτητας, ή αλλιώς «*Νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου*». Εν συνεχεία ακολουθεί απόθεση πλάσματος φθορανθράκων στην τραχύτητα. Στο εξής, όταν έχουν γίνει οι κατώθι διεργασίες *α) νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου* και *β) απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων* οι επιφάνειες θα αναφέρονται ως «*τροποποιημένες επιφάνειες*» και η συνολική διαδικασία «*επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα*».

Οι επιφάνειες αυτές από PMMA έχουν υψηλό λόγο ασυμμετρίας (ύψους προς βάθος νανο-κολώνες/νανοϊνες) όπως αποδεικνύεται και από τις εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (βλ. Κεφ. 4). Η ανάλυση με SEM δείχνει ότι το ύψος της τραχύτητας αυξάνει σχεδόν γραμμικά με



τον χρόνο εγχάραξης στο πλάσμα από το πρώτο μέχρι το δέκατο λεπτό εγχάραξης. Έγινε φανερό ότι οι επιφάνειες όπως προκύπτουν από την νανοϋφανση με πλάσμα (as etched) εμφανίζουν *ιεραρχική τραχύτητα*, δηλαδή δομές μερικών δεκάδων νανομέτρων (πολυμερικές νανοΐνες με «*θυσανώδεις*» σχηματισμούς) ακολουθούν την επιφανειακή τοπογραφία τυχαίας τραχύτητας μερικών δεκάδων μικρομέτρων. Ακολούθως, για περισσότερα από 10min νανοϋφανσης η τραχύτητα εμφανίζει ινώδη μορφολογία και μικρότερες νανοκολώνες εμφανίζονται κάτω από τις δενδροειδείς νανοΐνες. Αυτή η ιεραρχική μορφολογία δίνει ανθεκτικές υπερυδροφικές επιφάνειες καθώς και σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται ειδική μορφολογία με υποφάγωμα, τύπου «*re-entrant*» (αναλυτικότερα βλ. Κεφ. 4) που είναι ένδειξη ότι η επιφάνειες αυτές ευνοούν την *υπερυγροφοβικότητα* [Kumar et al. 2010, Tuteja et al. 2008]. Επίσης στις επιφάνειες αυτές έχουν πραγματοποιηθεί «*κύκλοι εμφύσησης-στεγνώματος*» για *τ δομική σταθεροποίηση της τραχύτητας* (όπως ακριβώς έχει αναπτυχθεί στο Κεφ. 4)

Η διακύμανση των χαρακτηριστικών διαστάσεων της τραχύτητας των επιφανειών που μελετάμε σε αυτήν την ενότητα *-τροποποιημένες επιφάνειες για 4min και 10min-* είναι: διάμετρος νανοκολώνων 60-150 nm, απόσταση μεταξύ τους 100-500 nm και ύψος 500-1600 nm. Η εκτίμηση του συντελεστή τραχύτητας  $r$  (όπου  $r = \text{πραγματική επιφάνεια} / \text{επιφάνεια προβολής}$ ) των τροποποιημένων επιφανειών: για 4min,  $r_{4min} \sim 1.63$ , για 10min,  $r_{10min} \sim 1.7$ .

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γωνίας επαφής με επεξεργασία στιγμιότυπων της πλευρικής όψης των σταγόνων χρησιμοποιώντας διάταξη ανάλυσης του σχήματος της σταγόνας που φτιάχτηκε στο εργαστήριο και κατάλληλο λογισμικό. Ο όγκος των σταγόνων που αποτίθενται με πιπέτα είναι  $\sim 2 \mu\text{l}$ . Οι σταγόνες που αποτίθενται που αποτίθενται με την τεχνική LIFT έχουν όγκο 2.6-3 nl για πυκνότητα ενέργειας λέιζερ που κυμαίνεται από 150-1300 mJ/cm<sup>2</sup>.

Οι μετρήσεις υστέρησης γωνίας επαφής (όπου χρειάζονταν) έγιναν με αύξηση ή μείωση του όγκου της σταγόνας με τη χρήση σύριγγας ακριβείας ελεγχόμενης από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η υστέρηση της γωνίας επαφής υπολογίζεται ως η διαφορά της μεταξύ της *γωνίας προώθησης* και της *γωνίας υποχώρησης*. Η διαφορά ονομάζεται *γωνία υστέρησης, CAH*.

### 5.2.2 Διαδικασία LIFT και απεικόνιση στιγμιότυπων του jet υγρής φάσης

Η απεικόνιση της διαδικασίας LIFT υγρής φάσης κατά τη δημιουργία και εξέλιξη του *jet υγρού* παρουσιάζονται μέσω της τεχνικής της χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης (time resolved imaging). Η τεχνική αυτή επιτρέπει την αποτύπωση της εικόνας του jet σε κάθε στάδιο της εξέλιξης του μέχρι η σταγόνα να ηρεμήσει στην επιφάνεια του υποστρώματος-αποδέκτη.

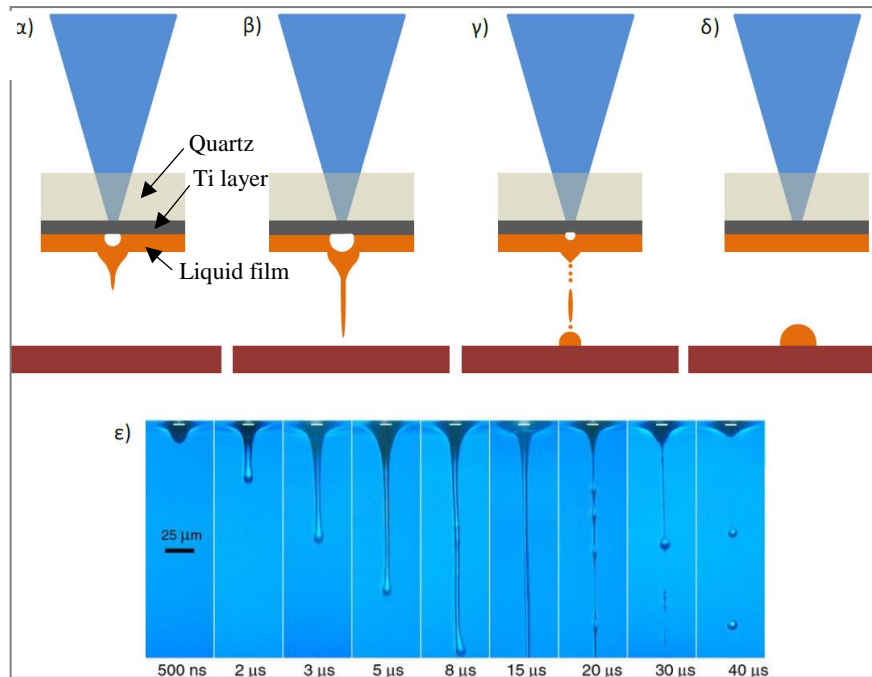
Η διάταξη LIFT που χρησιμοποιήθηκε για όλες τις πειραματικές διαδικασίες που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο, αποτελείται από ένα λέιζερ Nd:YAG [(neodymium-doped

yttrium aluminum garnet) μήκους κύματος 266 nm, διάρκεια παλμού 10 ns] και ένα οπτικό σύστημα προβολής μέσω μάσκας (mask projection optical setup), όπως έχει περιγραφεί αναλυτικά στην αναφορά [Boutopoulos et al. 2008].

Η διάμετρος της ακτίνας λέιζερ πάνω στο υποστρώμα-δότη μετρήθηκε στα 130  $\mu\text{m}$  και η ένταση του λέιζερ καθορίστηκε στα 150-1300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  ήταν το κατώφλι της πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ που ήταν επαρκές για τη δημιουργία υγρού jet). Η απόσταση μεταξύ του υποστρώματος-δότη και του υποστρώματος-αποδέκτη διατηρήθηκε σταθερή στα 330 $\mu\text{m}$  καθ'όλη την διάρκεια των πειραμάτων.

Το δοκιμαστικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1.0 M ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου (0.5M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.5M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  pH 8), με επιφανειοδραστικό (sodium dodecyl sulfate) διαλυμένο σε συγκέντρωση 2.0 mg/ml. Το ιξώδες,  $n$ , και η διεπιφανειακή τάση,  $\gamma_{lv}$ , του δοκιμαστικού υγρού μετρήθηκαν 1.15 mPa και 34 mN/m αντίστοιχα.

Τα υποστρώματα-δότες αποτελούνται από: πλάκα 1-in quartz, με επίστρωση 40 nm υμενίου απορρόφησης από τιτάνιο. Πάνω στο υμένιο τιτανίου απλώνεται το δοκιμαστικό υγρό με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός υγρού φιλμ πάχους  $\sim 60 \mu\text{m}$ . Τα πειράματα σχεδιάστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε jet υγρού που δημιουργείται από το υποστρώμα-δότη να μπορεί να φτάσει έως την επιφάνεια του υποστρώματος-αποδέκτη με έναν μόνο παλμό λέιζερ. Στο Σχ. 5.2 φαίνεται απλουστευμένη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT υγρής φάσης με τη χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος [Tolbert et al. 1993].



**Σχήμα 5. 2:** Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT υγρής φάσης με χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος. Η ακτινοβολία του στρώματος προκαλεί σχηματισμό θύλακα αυξημένης πίεσης στην διεπιφάνεια υμενίου απορρόφησης/ υγρό φίλμ b) ο θύλακας υψηλής πίεσης εκτονώνεται ωθώντας το υπερκείμενο υγρό προς τα εμπρός με την μορφή κατευθυντικού jet c) το jet κατευθύνεται προς το υπόστρωμα-δέκτη σχηματίζοντας την σταγόνα d) το jet έχει καταρρεύσει εξ ολοκλήρου και η σταγόνα παίρνει την τελική της μορφή e) απεικόνιση της διαδικασίας LIFT υγρής φάσης με την τεχνική χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης από τους [Brown et al. 2011] [Μπουτόπουλος, X. 2011]

Η παρατήρηση του φαινομένου του σχηματισμού του jet απαιτεί εξαιρετικά γρήγορες τεχνικές απεικόνισης με διακριτική ικανότητα της τάξης των νανοδευτερολέπτων (ns). Συνεπώς, οι συμβατικές κάμερες υψηλής ταχύτητας που χρησιμοποιούνται κατά κόρον για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης σταγόνων και επιφανειών (π.χ. αναπήδηση σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες) δεν μπορούν να ανταποκριθούν στην απεικόνιση στιγμιότυπων στα πειράματα LIFT ώστε να απεικονίσουν πλήρως τη δυναμική του jet, που είναι πολύ ταχύτερο. Γι' αυτό το λόγο, χρησιμοποιήθηκε μια ιδιαίτερη τεχνική που ονομάζεται τεχνική χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης «*time resolved imaging*». Υπάρχουν δύο τρόποι υλοποίησης της μεθόδου:

I) η χρήση συνεχόμενου φωτισμού και κάμερας ταχύτατου κλείστρου (gated-CCD με ταχύτητες ns) [Duocastella et al. 2009]

II) η χρήση ενός ns φωτεινού παλμού (δευτερη πηγή λέιζερ ή nano-flash) το οποίο «φωτίζει» ακαριαία στιγμιότυπο του φαινομένου το οποίο καταγράφεται από μια συμβατική κάμερα [Brown et al. 2011]

Για τα πειράματα αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο (II). Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη μεθοδολογία «pump-probe», που επιτρέπει τη «σύλληψη» στιγμιότυπου του

δυναμικού αποτυπώματος του jet με χρονική ανάλυση της τάξης των νανοδευτερολέπτων. Συγκεκριμένα, ένα δεύτερο λέιζερ Nd:YAG (μήκους κύματος 532 nm, διάρκεια παλμού 10 ns, χρησιμοποιήθηκε για το φωτισμό της πίσω πλευράς σε κάθε πείραμα LIFT μέσω μιας φθορίζουσας χρωστικής (ροδαμίνη). Επίσης, παλμική γεννήτρια καθυστέρησης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της καθυστέρησης μεταξύ των pump (LIFT) και probe (φωτισμός) παλμών λειζερ. Τέλος, μια συμβατική CCD κάμερα (Unibrain 810c) χρησιμοποιείται για τη σύλληψη των σκιαγραφικών εικόνων που επίσης έμπαινε σε λειτουργία με τη βοήθεια γεννήτριας παλμικής καθυστέρησης.

Με τη χρήση λογισμικού ανίχνευσης ακμών των πλευρικών εικόνων έγινε ο υπολογισμός της ταχύτητας του jet,  $u_{jet}$ , ακριβώς πριν την πρόσκρουση στην επιφάνεια σε σχέση με την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ. Η πίεση προσκρούσης (*δυναμική πίεση*) για κάθε πυκνότητα ενέργειας υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$P_{dyn} = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot u_{jet}^2 \quad \text{εξ. 5.1}$$

όπου,  $u_{jet}$ , είναι η ταχύτητα πρόσκρουσης του μετώπου του υγρού στην υπό μελέτη επιφάνεια και  $\rho$ , είναι η πυκνότητά του.

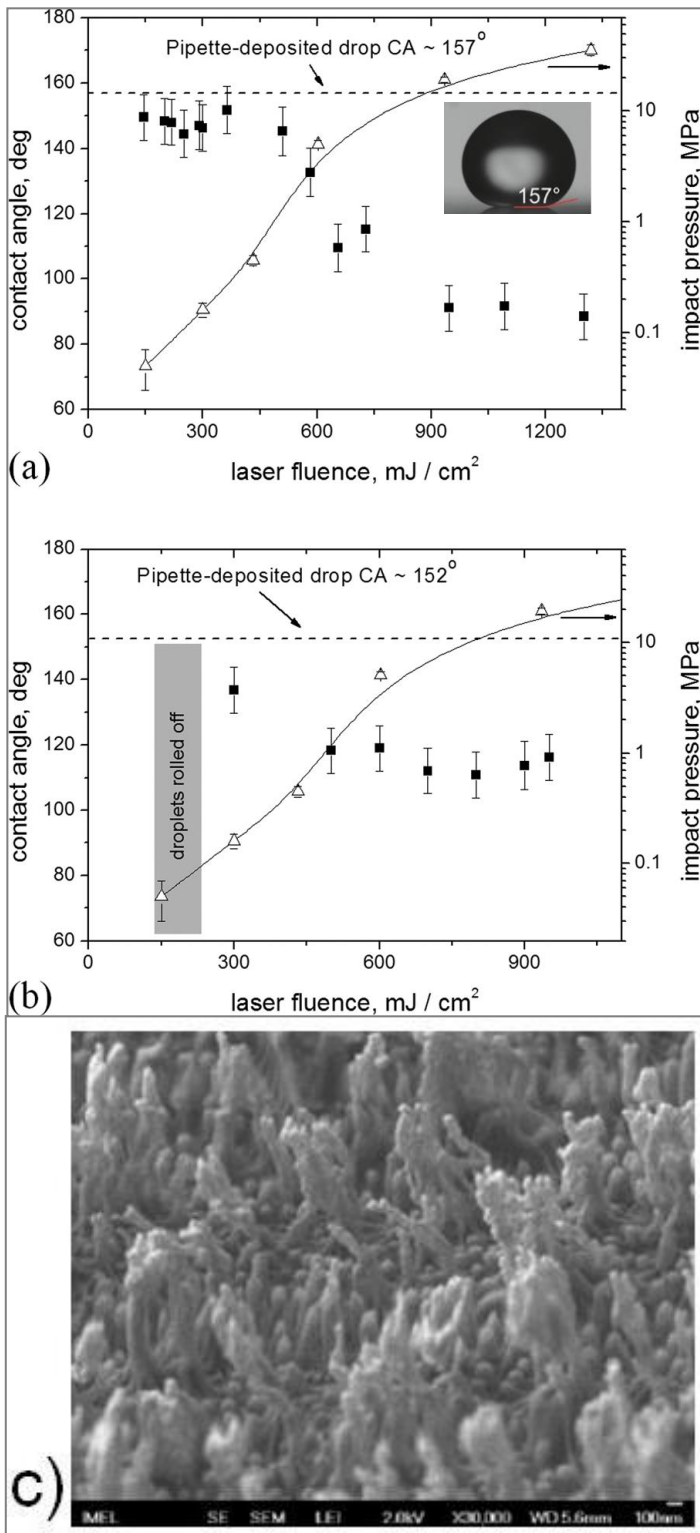
## 5.3 Αποτελέσματα

### 5.3.1 Έλεγχος της διαβροχής σταγόνων σε τροποποιημένες επιφάνειες με LIFT

Οι τροποποιημένες επιφάνειες 4min και 10min έχει αποδειχθεί (βλ. Κεφ.4) ότι εμφανίζουν ισχυρή αντίσταση στην προσκόλληση σταγόνων νερού ( $\gamma_{lv} = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) και διωδομεθανίου ( $\gamma_{lv} = 50.88 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) για  $P_{critical} \approx 1.5 \text{ kPa}$  που είναι και το όριο πιέσεων της τεχνικής *squeeze tests* που αναπτύχθηκε στο Κεφ. 4.

Στις επιφάνειες αυτές πραγματοποιήθηκε και ένα επιπλέον πείραμα πτώσης σταγόνας νερού από ύψος. Στο πείραμα αυτό επίσης δεν παρατηρήθηκε προσκόλληση των σταγόνων για ύψος μέχρι και 1.5m (που ήταν και το όριο της διάταξης του εργαστηρίου), μια δοκιμή παρόμοια με αυτή που πραγματοποιήθηκε από τους [Brunel et al. 2008]. Με αυτή τη δοκιμή επιτυγχάνεται ταχύτητα πρόσκρουσης των σταγόνων 5.5 m/s που αντιστοιχεί σε δυναμική πίεση 17 kPa περίπου.

Κατά αντιστοιχία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με την τεχνική LIFT μπορούν να δημιουργηθούν jet υγρού υψηλής ταχύτητας (έως ~270 m/s) γεγονός που επάγει δυναμικές πιέσεις έως και ~35 MPa έναντι δοκιμαστικών επιφανειών.



**Σχήμα 5. 3:** Εξάρτηση της γωνίας επαφής (αριστερός άξονας-μαύρα τετράγωνα) των σταγόνων που αποτίθενται με την τεχνική LIFT και της πυκνότητας ενέργειας για *a)* τροποποιημένη επιφάνεια 4min και *b)* 10min. [ένθετη εικόνα στο *a)*: Εικόνα της σταγόνας του δοκιμαστικού υγρού που αποτίθεται με πιπέττα στην τροποποιημένη επιφάνεια 4min]. Οι οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές στα *a, b* δείχνουν τη γωνία επαφής της σταγόνας που αποτίθεται με πιπέττα. Οι τιμές των δυναμικών πιέσεων όπως υπολογίστηκαν από την εξ. 5.1 φαίνονται με τρίγωνα (δεξιός άξονας). Η γκρι περιοχή στο διάγραμμα *b)* αντιστοιχεί σε εύρος πυκνοτήτων ενέργειας 150-250 mJ/cm<sup>2</sup> όπου οι σταγόνες αναπηδούσαν στην τροποποιημένη επιφάνεια και κατέληγαν έξω από αυτήν. *c)* Ενδεικτική εικόνα από SEM της τοπογραφίας τροποποιημένης επιφάνειας 4min.

Όπως και στο προηγούμενο Κεφ. 4, θα χρησιμοποιήσουμε τους όρους *προσωρινή* και *μόνιμη* τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια. Αν η σταγόνα αποκολλάται πλήρως από την τροποποιημένη επιφάνεια, τότε πρόκειται για *προσωρινή τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια* ή «*ασθενής προσκόλληση*» (*slight pinning*). Αν η σταγόνα προσκολληθεί μόνιμα στην τροποποιημένη επιφάνεια τότε πρόκειται για *μόνιμη τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια* ή «*ισχυρή προσκόλληση*» (*strong pinning*).

Παρακάτω γίνεται μελέτη της διαβροχής μέσω μετρούμενων τιμών των γωνιών επαφής σταγόνων του δοκιμαστικού υγρού που έχουν αποτεθεί σε τροποποιημένες επιφάνειες με πιπέττα και με την τεχνική LIFT.

Η μεταβολή στη γωνία επαφής των σταγόνων που επιτυγχάνεται με την τεχνική LIFT, μπορεί να συνδεθεί με τις καταστάσεις διαβροχής των επιφανειών που δοκιμάζονται. Οι σταγόνες που αποτίθενται πάνω σε τραχείες επιφάνειες μπορούν να υπάρχουν σε διάφορες καταστάσεις διαβροχής όπως έχει αναπτυχθεί στο Κεφ.4. Εν συντομία, στις τραχείες επιφάνειες υπάρχουν δύο ακραίες-διακριτές καταστάσεις διαβροχής του στερεού από κάποιο υγρό. Η κατάσταση διαβροχής Wenzel [Wenzel 1936] και η κατάσταση διαβροχής Cassie-Baxter [Cassie and Baxter 1944]. Η κατάσταση Wenzel χαρακτηρίζεται από πλήρη διαβροχή του στερεού από το υγρό, το υγρό ακολουθεί «διαβάζει» πλήρως την επιφανειακή τοπογραφία. Στην κατάσταση Cassie-Baxter υπάρχει ένα παγιδευμένο στρώμα αέρα στην τραχύτητα μεταξύ της υγρής σταγόνας και του στερεού. Η σταγόνα κάθεται στην επιφάνεια όπως ο φακίρης κάθεται πάνω σε ένα κρεβάτι από καρφιά, με σχήμα σχεδόν τέλειας σφαίρας. Μετάβαση από την κατάσταση Cassie-Baxter στην κατάσταση Wenzel απαιτεί την υπέρβαση ενός ενεργειακού φράγματος το οποίο εξαρτάται από την επιφανειακή μορφολογία και την επιφανειακή χημεία.

Στην κατάσταση Wenzel η φαινόμενη γωνία της σταγόνας στην επιφάνεια δίνεται από  $\cos\theta = r\cos\theta_Y$  όπου  $r$  η επιφανειακή τραχύτητα,  $\theta_Y$  είναι η γωνία επαφής του υγρού σε λεία επιφάνεια με όμοια επιφανειακή χημεία με την τραχεία επιφάνεια. Στη περίπτωση αυτή, η διεπιφάνεια υγρού/στερεού είναι σχετικά μεγάλη με αποτέλεσμα μεγαλύτερη υστέρηση γωνίας επαφής από την λεία επιφάνεια που πρακτικά σημαίνει ότι η σταγόνα δεν ολισθαίνει από την επιφάνεια αμέσως κατά την απόθεση.

Στην κατάσταση Cassie-Baxter η φαινόμενη γωνία της σταγόνας στην επιφάνεια δίνεται από  $\cos\theta = \varphi_s(\cos\theta_Y + 1) - 1$ , όπου  $\varphi_s$  είναι το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας του στερεού από το υγρό. Στην περίπτωση αυτή, η σταγόνα βρίσκεται με υψηλότερη φαινόμενη γωνία επαφής ( $>90^\circ$ ), δηλ. μικρότερη διεπιφάνεια υγρού/στερεού και άρα μικρότερη υστέρηση γωνίας επαφής, που πρακτικά σημαίνει ότι η σταγόνα ολισθαίνει από την επιφάνεια αμέσως κατά την απόθεση.



Οι καταστάσεις Wenzel και Cassie-Baxter αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Με βάση την επιφανειακή μορφολογία και την επιφανειακή χημεία η μια από τις δύο ενοείται ενεργειακά [Marmur 2003, Nosonovsky and Bhushan 2008]. Ωστόσο, μπορούν να υπάρξουν και πολλές ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής. Συνεπώς, μια σταγόνα που βρίσκεται στην κατάσταση Cassie-Baxter με κάποια εξωτερική διαταραχή μπορεί να φτάσει σε κάποια ενδιάμεση κατάσταση ή ακόμα και στην κατάσταση Wenzel.

Σε τροποποιημένες επιφάνειες για *4min* και *10min* (βλ. σχήμα 5.3), οι σταγόνες που αποτίθενται με πιπέττα εμφάνισαν γωνίες επαφής  $152^\circ$  και  $157^\circ$  αντίστοιχα χωρίς καμία ένδειξη ασθενούς ή ισχυρής προσκόλλησης (οι σταγόνες ολισθαίνουν στην επιφάνεια αμέσως κατά την απόθεση). Οι γωνίες επαφής των σταγόνων που αποτίθενται με πιπέττα εμφανίζονται στα διαγράμματα με οριζόντια διακεκομμένη γραμμή. Στην ένθετη εικόνα του σχήματος Σχ. 5.3a φαίνεται η γωνία επαφής της σταγόνας που αποτίθεται με προσοχή με πιπέττα ( $\sim 157^\circ$ ).

Ωστόσο, σε αυτές τις επιφάνειες, οι σταγόνες υγρού που αποτίθενται με LIFT εμφάνισαν γωνίες επαφής  $\sim 150^\circ$  για πυκνότητες ενέργειας του λέιζερ μέχρι  $400 \text{ mJ/cm}^2$  που επάγει δυναμική πίεση  $\sim 400 \text{ kPa}$ . Επίσης αναφέρουμε ότι  $150 \text{ mJ/cm}^2$  είναι η ελάχιστη πυκνότητα ενέργειας για τον σχηματισμό του jet υγρού σε όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Συγκεκριμένα, για την **τροποποιημένη επιφάνεια *4min*** (βλ. Σχ. 5.3a) και για πυκνότητα ενέργειας λέιζερ από  $150 \text{ mJ/cm}^2$  έως  $400 \text{ mJ/cm}^2$  οι σταγόνες εμφάνισαν γωνίες επαφής με εύρος  $147^\circ - 152^\circ$ . Παρ' όλο που η γωνία επαφής είναι  $\sim 150^\circ$  οι σταγόνες εμφάνισαν ισχυρή προσκόλληση στην επιφάνεια που είναι ένδειξη του φαινομένου "rose-petal" (η σταγόνα δεν αποκολλάται ακόμα και αν η επιφάνεια γυριστεί ανάποδα). [Feng et al. 2008]

Η γωνία επαφής της σταγόνας του δοκιμαστικού υγρού για  $150 \text{ mJ/cm}^2$  έως  $400 \text{ mJ/cm}^2$  μετρήθηκε  $\theta \sim 150^\circ \pm 1.5^\circ$ . Η γωνία επαφής της σταγόνας σε λεία επιφάνεια με απόθεση πλάσματος φθορανθράκων μετρήθηκε  $\theta_Y \sim 105^\circ \pm 1.5^\circ$ . Η εξίσωση Cassie-Baxter προβλέπει (για  $\phi_s \sim 0.12$ , με εκτίμηση από τις εικόνες SEM βλ. Σχ. 5.3a)  $\theta \sim 155^\circ$  που είναι σε αρκετά καλή συμφωνία με την μετρούμενη τιμή.

Αύξηση της πυκνότητας ενέργειας μέχρι  $900 \text{ mJ/cm}^2$  ( $\sim 20 \text{ MPa}$ ) οδηγεί σε προοδευτική αύξηση της διαβροχής -μείωση της γωνίας επαφής έως  $90^\circ \pm 5^\circ$ . Περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας μέχρι  $1300 \text{ mJ/cm}^2$  δεν επάγει αύξηση στην διαβροχή (δηλ. μείωση της γωνίας επαφής)

Από την άλλη πλευρά η εξίσωση Wenzel προβλέπει (για  $r \sim 1.63$  με εκτίμηση από τις εικόνες SEM) ότι  $\theta \sim 115^\circ$ , δηλαδή για  $\sim 700 \text{ mJ/cm}^2$  η σταγόνα βρίσκεται ήδη σε κατάσταση Wenzel. Στη συνέχεια, παραμένει σε Wenzel και για περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας μέχρι τα  $1300 \text{ mJ/cm}^2$ . Για πυκνότητες ενέργειας  $400-700 \text{ mJ/cm}^2$  καμία από τις σχέσεις Wenzel και Cassie-Baxter δεν προβλέπει την φαινόμενη γωνία επαφής της σταγόνας, συνεπώς υποθέτουμε ότι η σταγόνα

βρίσκεται σε κάποια από τις ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής.

Εξισώνοντας τις σχέσεις Wenzel και Cassie-Baxter  $\cos\theta_{flat} = (1 - \varphi_s) / (\varphi_s - r)$ . Η τελευταία σχέση εκφράζει την κατάσταση στην οποία οι καταστάσεις διαβροχής Cassie και Wenzel είναι ενεργειακά ισοδύναμες [Barbieri 2007]. Δηλαδή η κατάσταση Cassie ευνοείται θερμοδυναμικά όταν  $\cos\theta_{flat} < (1 - \varphi_s) / (\varphi_s - r)$ , το οποίο στην περίπτωση μας ικανοποιείται. Συνεπώς, αν αποθεθεί μια σταγόνα με πιπέττα στην τροποποιημένη επιφάνεια προτιμάει την κατάσταση Cassie ( $\theta > 150^\circ$ ). Για πυκνότητες ενέργειας μέχρι  $400 \text{ mJ/cm}^2$  δεν ενισχύεται η διαβροχή που σημαίνει διατήρηση της καταστάσεως που ευνοείται θερμοδυναμικά. Αν αυξηθεί η πυκνότητα ενέργειας ( $>400 \text{ mJ/cm}^2$ ) τότε η σταγόνα ωθείται σε ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής ή και σε κατάσταση πλήρους διαβροχής τύπου Wenzel.

Όσον αφορά στην **τροποποιημένη επιφάνεια για 10min** (βλ. Σχ. 5.3) για σχετικά μικρή πυκνότητα ενέργειας ( $150\text{-}250 \text{ mJ/cm}^2$ ) δεν παρατηρείται προσκόλληση στην επιφάνεια και οι σταγόνες αναπηδούσαν μακριά από την υπό μελέτη επιφάνεια (*ασθενής προσκόλληση*) συνεπώς, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της γωνίας επαφής (υποθέτουμε γωνία επαφής  $\theta > 150^\circ$  και υστέρηση γωνίας επαφής  $< 5^\circ$ ). Για πυκνότητα ενέργειας  $300 \text{ mJ/cm}^2$ , που επάγει δυναμική πίεση  $\sim 160 \text{ kPa}$ , οι σταγόνες εμφάνισαν ισχυρή προσκόλληση στην επιφάνεια με γωνία επαφής  $\sim 140^\circ$ , όπως φαίνεται στο Σχ. 5.3b. Η παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ της μικρότερης γωνίας επαφής που επιτυγχάνεται με την τεχνική LIFT και της γωνίας που έχει υπολογιστεί με την εξίσωση Wenzel, είναι ένδειξη ότι οι σταγόνες LIFT βρίσκονται σε ενδιάμεση κατάσταση διαβροχής ακόμα και για τις ιδιαίτερα υψηλές δυναμικές πιέσεις.

Πράγματι, η δυναμική πίεση παίρνει τη μέγιστη τιμή της στο σημείο πρόσκρουσης του jet ενώ η πλευρική ροή υγρού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πίεσης διαβροχής στην περιφέρεια λόγω της μετατροπής της ενέργειας του υγρού σε κινητική. Συνεπώς, η φαινόμενη γωνία επαφής (που μετρήθηκε) είναι μικρότερη από αυτήν που προβλέπεται θεωρητικά. Τελικά οι σταγόνες βρίσκονται σε ενδιάμεση κατάσταση μερικής διαβροχής.

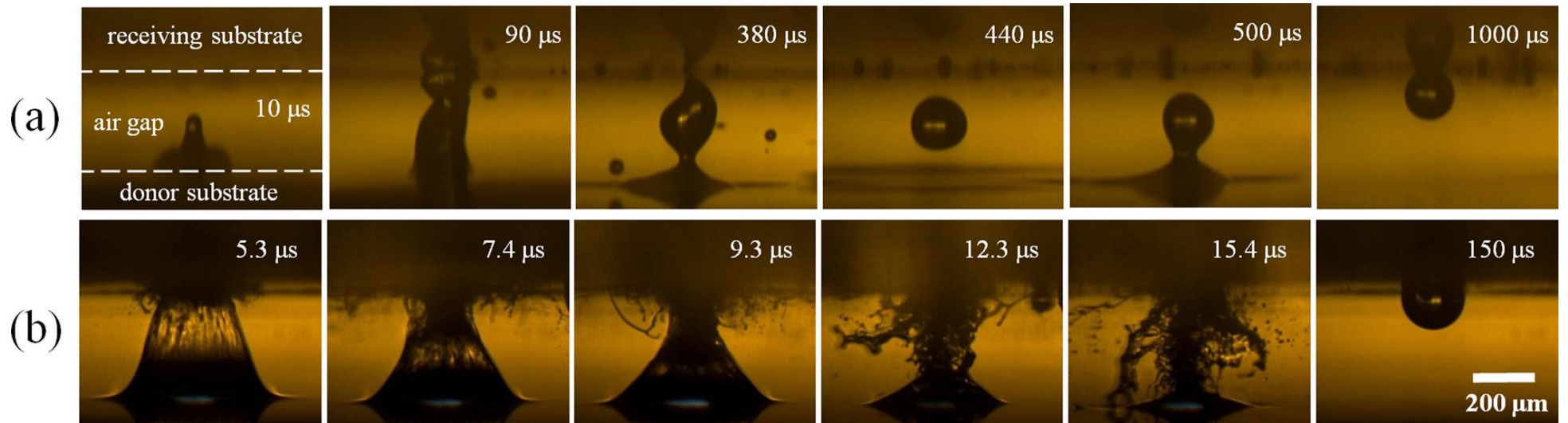
Συνεπώς, με την τεχνική LIFT μπορεί να επιτευχθεί εύρος **μεταβολής στη γωνία επαφής**  $\sim 55^\circ$ . Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοια υψηλή πίεση δε μπορεί να επιτευχθεί με καμία από τις συμβατικές τεχνικές που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία έως τώρα [Reyssat et al. 2006]. Επί παραδείγματι, μια σταγόνα βροχής (μέγιστη ταχύτητα της τάξης των  $10 \text{ m/s}$  ανάλογα με το μέγεθος της σταγόνας) επάγει πίεση  $\sim 100 \text{ kPa}$  κατά την πρόσκρουση στο έδαφος.

Με αυτή την τεχνική, από τη μια πλευρά παρουσιάζεται το συγκριτικό πλεονέκτημα των υπό μελέτη τροποποιημένων επιφανειών, για 4min και 10min, να αντιστέκονται στην προσκόλληση μιας σταγόνας υγρού και από την άλλη καταδεικνύεται η δυνατότητα της μεθόδου να δημιουργεί σταγόνες υψηλής ταχύτητας που επάγουν υψηλές πιέσεις για την ανίχνευση της  $P_{crit}$ .

### 5.3.2 Στιγμιότυπα της εξέλιξης του jet υγρού κατά την πρόσκρουση σε τροποποιημένες επιφάνειες

Στο Σχ. 5.4 φαίνονται στιγμιότυπα από την δημιουργία και εξέλιξη του jet υγρού κατά την πρόσκρουση σε *τροποποιημένη επιφάνεια 4min* για πυκνότητες ενέργειας 300 mJ/cm<sup>2</sup> και 930 mJ/cm<sup>2</sup>. Στο Σχ. 5.4a (300 mJ/cm<sup>2</sup>) φαίνεται η δημιουργία του jet από το υπόστρωμα-δότη (κάτω επιφάνεια) προς το υπόστρωμα-αποδέκτη (πάνω επιφάνεια- υπό δοκιμή *τροποποιημένη επιφάνεια 4min*). Το jet λίγο πριν την πρόσκρουση έχει ταχύτητα μετώπου  $\sim 18$  m/s<sup>2</sup> που επάγει στην επιφάνεια δυναμική πίεση  $P_{dyn} \sim 160$  kPa. Μετά την αρχική πρόσκρουση του jet στην τροποποιημένη επιφάνεια παρατηρείται ο σχηματισμός δορυφορικών σταγόνων που αποκολλώνται από το κυρίως σώμα του jet, κυρίως ως αποτέλεσμα της πρόσκρουσης (βλ. στιγμιότυπο 90  $\mu$ s). Ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται γέφυρα υγρού που συνδέει το υπόστρωμα-δότη με την τροποποιημένη επιφάνεια. Στο στιγμιότυπο 380  $\mu$ s, φαίνεται η γέφυρα υγρού που συνδέει τις επιφάνειες δότη-αποδέκτη με πολύ λεπτούς υγρούς μινήσκους ενώ στο στιγμιότυπο 440  $\mu$ s η υγρή γέφυρα έχει εκφυλιστεί σε σταγόνα  $\sim 3$  nl που αναπηδά ελεύθερα μεταξύ των υποστρωμάτων δότη-αποδέκτη μέχρι  $\sim 1$  ms όπου και προσκολλάται και ηρεμεί στο υπόστρωμα του αποδέκτη με γωνία επαφής  $\sim 150^\circ$ .

Η παρατηρούμενη αναπήδηση της σταγόνας για τις χαμηλές πυκνότητες ενέργειας (έως 300 mJ/cm<sup>2</sup>) βρίσκεται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις του [Deng et al. 2009] για πρόσκρουση σταγόνας σε επιφάνεια φθοριομένων νανοημάτων πυριτίου όπου η σταγόνα μετά την πρόσκρουση αναπηδά, ξεγλυστρά και απομακρύνεται από την επιφάνεια. Αυτή η δυναμική συμπεριφορά αναπήδης της σταγόνας μεταξύ των επιφανειών δότη-αποδέκτη που περιγράφηκε δεν έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες σχετικές με την τεχνική LIFT υγρής φάσης. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στη –ως επί το πλείστον- χρήση υδρόφιλων υποστρωμάτων-αποδεκτών. Τα υδρόφιλα υποστρώματα ευνοούν την ισχυρή προσκόλληση με αντίστοιχα πολύ μικρές γωνίες επαφής ( $<90^\circ$ ) σε σχέση με τροποποιημένα υποστρώματα με υπερυδρόφοβα χαρακτηριστικά, που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.



**Σχήμα 5. 4:** Στιγμιότυπα της εξέλιξης του δυναμικού jet υγρού κατά την πρόσκρουση σε τροποποιημένη επιφάνεια 4min για πυκνότητες ενέργειας του λέιζερ *a)* 300 mJ/cm<sup>2</sup> και *b)* 930 mJ/cm<sup>2</sup>. Η απόσταση των υποστρωμάτων δότη-αποδέκτη είναι 330μm.

Στο Σχ. 5.4b ( $930 \text{ mJ/cm}^2$ ) το jet έχει εμφανώς πολύ διαφορετική δυναμική συμπεριφορά. Στην προκειμένη πυκνότητα ενέργειας η ταχύτητα του jet λίγο πριν την πρόσκρουση στην επιφάνεια υπολογίστηκε στα  $\sim 200 \text{ m/s}$ , που επάγει δυναμική πίεση  $P_{dyn} \sim 19.2 \text{ MPa}$ . Η υψηλή πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ είχε ως αποτέλεσμα τον ακαριαίο σχηματισμό μιας γέφυρας υγρού κωνικού σχήματος, που συνδέει τα υποστρώματα δότη και αποδέκτη. Ενώ ταυτόχρονα δημιουργήθηκε εκτεταμένη διασπορά δορυφορικών μικροσταγόνων και σχηματισμός πλειάδας μικρών jet ενώ μεγάλο μέρος του υγρού κατά την πρόσκρουση αναπήδησε πίσω προς το υπόστρωμα-δότη. Ακολούθως, η γέφυρα κατέρρευσε ύστερα από  $\sim 100 \mu\text{s}$  και όταν το σύστημα έφτασε σε ισορροπία ( $\sim 150 \mu\text{s}$ ) προέκυψε σταγόνα με γωνία επαφής  $\sim 90^\circ$  στην τροποποιημένη επιφάνεια 4min.

Στις υψηλές πυκνότητες ενέργειας ( $\sim 300\text{-}930 \text{ mJ/cm}^2$ ) -για τις δεδομένες επιφάνειες και δοκιμαστικό υγρό- παρατηρείται ισχυρή προσκόλληση (ακινητοποίηση) της σταγόνας με προοδευτική αύξηση της διαβροχής του στερεού από το υγρό (συνακόλουθη σημαντική μείωση της γωνίας επαφής) καθώς επίσης δεν παρατηρείται αναπήδηση της σταγόνας στην επιφάνεια. Συγκεκριμένα, στο Σχ. 4.5b η σταγόνα παραμένει ισχυρά προσκολλημένη στην πάνω επιφάνεια μετά από μόλις  $150 \mu\text{s}$  μετά την πρόσκρουση του αρχικού μετώπου του jet (βλ. στιγμιότυπο  $150 \mu\text{s}$  στο Σχ. 4.5b). Εν αντιθέσει, στις χαμηλές ενέργειες (έως  $\sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ ) για περίπου το διπλάσιο χρόνο (βλ. στιγμιότυπο  $380 \mu\text{s}$ , Σχ. 4.5a) μόλις έχει αποκοπεί η υγρή γέφυρα και ξεκινάει η αναπήδηση της σταγόνας ώστε το σύστημα να έρθει σε ηρεμία μετά από συνολικό χρόνο  $\sim 1 \text{ ms}$ .

Στην παρούσα εργασία δεν έγινε εκτενής μελέτη της δυναμικής του jet υγρού, παρ' όλα αυτά παραμένει πειραματική πρόκληση η μελέτη της συσχέτισης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας και εξέλιξης του σχήματος του jet σε τόσο μικρή χρονική κλίμακα (της τάξης των  $\mu\text{s}$ ) όπου οι συμβατικές τεχνικές απεικόνισης (κάμερες υψηλής ταχύτητας) δε μπορούν να εφαρμοστούν.

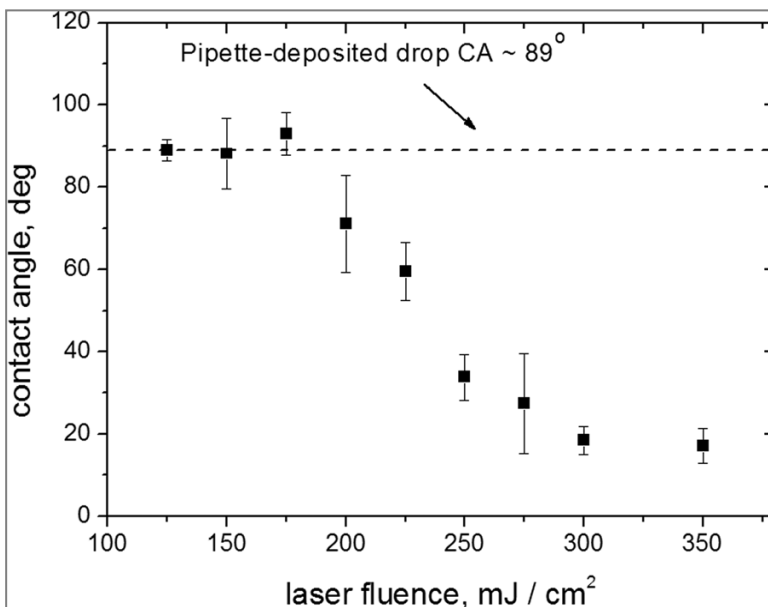
Η επιλεκτική ακινητοποίηση σταγόνων βιολογικού υλικού είναι πολύ σημαντική στις εφαρμογές βιοαισθητήρων. Τέτοια μελέτη έχει γίνει προηγούμενα από τους [Boutopoulos et al. 2011] στην οποία η τεχνική LIFT υγρής φάσης εφαρμόστηκε για την ακινητοποίηση φωτοσυνθετικού βιοϋλικού (δηλ. διάλυμα θυλακοειδών μεμβρανών σε υπόστρωμα χρυσού αμπερομετρικού αισθητήρα†). Συγκεκριμένα, οι θυλακοειδείς μεμβράνες -που αποτίθενται με την τεχνική LIFT πάνω σε υποστρώματα χρυσού- όταν εκτίθενται σε φως, δημιουργούν σχετικά υψηλό ηλεκτρικό ρεύμα ( $\sim 300 \text{ nA}$ ), το οποίο είναι ένδειξη βελτιωμένης ακινητοποίησης ακόμα και κάτω από συνθήκες μετρήσεων συνεχούς ροής σε υγρό μέτρησης ειδικής σύστασης. Εν αντιθέσει, όταν η απόθεση θυλακοειδών μεμβρανών γίνεται με πιπέττα πάνω στα ίδια ακριβώς ηλεκτρόδια, τότε οι μεμβράνες μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν (ξεπλυθούν) κατά την διάρκεια των μετρήσεων συνεχούς ροής.

† Η αρχή λειτουργίας του φωτοσυνθετικού βιοαισθητήρα βασίζεται στην παραγωγή ηλεκτρονιακής ροής απο φωτοσυνθετικό υλικό (θυλακοειδείς μεμβράνες) το οποίο εκτίθεται σε φώς. Με τη χρήση τεχνητού ηλεκτρονιοδέκτη και ενός ηλεκτροδίου μεταξοτυπίας σε κατάλληλο δυναμικό λειτουργίας γίνεται καταγραφή ηλεκτρικού σήματος ανάλογου της φωτοσυνθετικής δράσης. Παρουσία ζιζανιοκτόνου παρατηρείται αναστολή της φωτοσύνθεσης και άρα της ηλεκτρονιακής ροής με αποτέλεσμα την μείωση του παραγόμενου ρεύματος. Η μείωση του ρεύματος μπορεί να συσχετιστεί με την συγκέντωση του ζιζανιοκτόνου. [Μπουτόπουλος, X. 2011]

Η βελτιωμένη απόκριση του αισθητήρα αποδίδεται στην ισχυρή ακινητοποίηση του υγρού με την τεχνική LIFT που εισχωρεί στην τραχύτητα (ύψος τραχύτητας  $\sim 0.5 \mu\text{m rms}$ ) της επιφάνειας του χρυσού. Στο Σχ. 5.5 φαίνεται η εξάρτηση της γωνίας επαφής σταγόνας βιολογικού υλικού που αποτίθεται με την τεχνική LIFT με την πυκνότητα ενέργειας σε σχετικά υδρόφοβο (γωνία επαφής με απόθεση με πιπέττα  $\sim 89^\circ$ ) και τραχύ (ύψος τραχύτητας  $\sim 0.5 \mu\text{m rms}$ ) ηλεκτρόδιο από γραφίτη. Το δοκιμαστικό βιολογικό υλικό ήταν ένζυμο Laccase (40 Units/100  $\mu\text{l}$ ) σε διάλυμα PBS (Phosphate Buffered Saline, 37mM NaCl, 2.7mM KCl, 10mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{O}$ , 2mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{O}$ , pH 4.5).

Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.5 για πυκνότητες ενέργειας του λέιζερ  $>170 \text{ mJ/cm}^2$  αυξάνεται η διαβροχή του ηλεκτροδίου με συνακόλουθη μείωση της γωνίας επαφής. Για πυκνότητες ενέργειας  $>300 \text{ mJ/cm}^2$  γωνία επαφής φθάνει σε κορεσμό στις  $\sim 20^\circ$  που είναι και η κατώτατη τιμή γωνίας επαφής που μπορέσαμε να πετύχουμε σε αυτό το υπόστρωμα. Το παραπάνω υποδεικνύει ισχυρή

ακινητοποίηση του βιολογικού υλικού, το οποίο επιβεβαιώθηκε και από αμπερομετρικές μετρήσεις υπό ροή (με το πρωτόκολλο που περιγράφεται στην αναφορά [Scognamiglio et al. 2012]).



**Σχήμα 5. 5:** Εξάρτηση της γωνίας επαφής της σταγόνας που αποτίθεται με την τεχνική LIFT με την πυκνότητα ενέργειας σε σχετικά υδρόφοβο ηλεκτρόδιο από γραφίτη.



Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, ισχυριζόμαστε ότι η **τραχύτητα είναι ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει την ακινητοποίηση σταγόνων και ειδικότερα σταγόνων με βιολογικό υλικό** -σε σχέση με την ταχύτητα προσκρούσης των σταγόνων- σε τέτοιες επιφάνειες. Για να υποστηριχθεί αυτός ο ισχυρισμός, κατασκευάστηκαν επιφάνειες με επίστρωση με περιστροφή Teflon® AF 1600 που είναι σχεδόν ατομικά λείες (βλ. Κεφ. 3, Σχ. 3.2). Παρατηρήθηκε ότι η γωνία επαφής των σταγόνων που αποτίθενται με την τεχνική LIFT για όλο το εύρος πυκνότητας ενέργειας (έως 1300 mJ/cm<sup>2</sup>) παραμένει σταθερή 105° ± 3° και ίση με την γωνία επαφής της σταγόνας που αποτίθεται με πιπέττα στην επιφάνεια. Αντίστοιχα πειράματα έγιναν σε επιφάνεια με απόθεση πλάσματος φθορανθράκων με παρόμοιο αποτέλεσμα. Συνεπώς, το παραπάνω καταδεικνύει ότι η **τραχύτητα παίζει κυρίαρχο ρόλο στην ακινητοποίηση των σταγόνων σε τραχείες υδρόφιλες και υδρόφοβες επιφάνειες.**

Συμπερασματικά, η ικανότητα ακινητοποίησης σταγόνων σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες, όπως αυτές που δοκιμάστηκαν στην παρούσα εργασία, αναδεικνύει την τεχνική LIFT σε χρήσιμο εργαλείο όχι μόνο για τον έλεγχο της θερμοδυναμικής σταθερότητας υπερυδρόφοβων επιφανειών (σε όρους μέγιστης πίεσης που μπορεί να αντέξει η επιφάνεια) αλλά και για την επιλεκτική ακινητοποίηση σε εφαρμογές βιοαισθητήρων, όπου συγκεκριμένα βιολογικά πρέπει να συνδέονται ισχυρά σε στερεά υποστρώματα και να είναι ανθεκτικά σε μετρήσεις υπό συνεχή ροή.

#### **5. 4 Συμπεράσματα**

**α)** Αποδείχτηκε ότι η τεχνική LIFT υγρής φάσης, εξαιτίας των πολύ υψηλών δυναμικών πιέσεων που επάγει το jet υγρού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση σταγόνων (και ιδιαίτερα βιολογικού υλικού) σε θερμοδυναμικά ανθεκτικές υπερυδρόφοβες επιφάνειες.

**β)** Έγινε απεικόνιση του δυναμικού jet υγρού με την τεχνική «time resolved imaging» των βασικών χαρακτηριστικών της πρόσκρουσης μιας σταγόνας σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες για πυκνότητες ενέργειας 300-630 mJ/cm<sup>2</sup>.

**γ)** Τέλος, ακινητοποιήθηκαν ισχυρά σταγόνες βιολογικού υλικού (ένζυμο Laccasse) σε phosphate buffer σε υδρόφοβο ηλεκτρόδιο αισθητήρα γραφίτη.

**δ)** Η τεχνική απεικόνισης του jet μπορεί να αποτελέσει πολύτιμο εργαλείο για την κατανόηση της δυναμικής της πρόσκρουσης σταγόνων σε στερεές επιφάνειες. Το παραπάνω ενδέχεται να μπορεί να εφαρμοστεί σε αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές όπως η τεχνολογία αεροστροβίλων σε αεροπλάνα ή εργαστάσιο παραγωγής ενέργειας από ατμό όπου οι σταγόνες κινούνται με τέτοια ταχύτητα που μπορούν να επάγουν δυναμικές πιέσεις της τάξης των MPa.

# 6

## ΡΥΘΜΙΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΙΚΡΟΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΕ ΝΑΝΟΪΦΑΝΣΗ ΣΕ ΠΛΑΣΜΑ

---

## 6.1 Εισαγωγή

Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, ο κατάλληλος συνδυασμός επιφανειακής τραχύτητας (μίκρο-/νάνο τραχεία επιφάνεια) και υλικού με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια μπορεί να οδηγήσει σε τεχνητές επιφάνειες που απωθούν το νερό ( $\gamma_{lv(water)} \approx 72 \text{ mN/m}$ ), μιμούμενες τα φύλλα του λωτού (lotus effect). Σε τέτοιες επιφάνειες, οι σταγόνες νερού *ολισθαίνουν με μεγάλη ευκινησία* και εμφανίζουν γωνίες επαφής (contact angle, CA) μεγαλύτερες από  $150^\circ$  συνοδευόμενες από πολύ μικρή υστέρηση γωνίας επαφής ( $<15^\circ$ ) και στη βιβλιογραφία συνηθίζεται να ονομάζονται *υπερυδρόφοβες επιφάνειες (superhydrophobic surfaces)*. Οι ελκυστικές δυνατότητες των επιφανειών αυτών οδήγησαν σε ζωηρό εμπορικό ενδιαφέρον για ποικίλες εφαρμογές, μερικές από τις οποίες είναι: *i)* υφάσματα/ρούχα που απωθούν ισχυρά το νερό [Deng et al. 2010, Zimmermann et al. 2008] *ii)* επιφάνειες με δυνατότητα αυτοκαθαρισμού - οι σταγόνες που ολισθαίνουν σε αυτές «σκουπίζουν» την επικαθήμενη σκόνη από την επιφάνεια [Solga et al. 2007, Tuteja et al. 2008, Cheng et al. 2006] *iii)* ρευστονικά μικροκανάλια με υπερυδρόφοβα τοιχώματα για την μείωση της αντίστασης του υγρού που ρέει σε αυτά [Papageorgiou et al. 2013, Tsougeni et al. 2010] κ.ά.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της «απόθησης» των σταγόνων νερού από υπερυδρόφοβες επιφάνειες, μπορεί να επεκταθεί -με κατάλληλο σχεδιασμό της τραχύτητας και της χημείας της επιφάνειας- και σε υγρά με χαμηλότερη διεπιφανειακή τάση από το νερό ( $\gamma_{lv} = 15\text{-}50 \text{ mN/m}$ ). Σταγόνες τέτοιων υγρών όπως το διωδομεθάνιο, λάδι σόγιας, δεκάνιο κ.α., μπορούν εύκολα να ολισθήσουν στην επιφάνεια τέτοιων επιφανειών. Στην βιβλιογραφία οι επιφάνειες αυτές συνηθίζεται να καλούνται *υπερelaiόφοβες (Superoleophobic)* ή *υπεραμφίφοβες (Superamphiphobic)* [Gnanappa et al. 2012]. Σε αυτή την εργασία επιλέγουμε να καλούμε τις επιφάνειες που απωθούν πλέον του νερού και λοιπά υγρά χαμηλότερης διεπιφανειακής τάσης ως *υπερυγρόφοβες*.

Οι σταγόνες υγρών που αποτίθενται σε τέτοιες επιφάνειες, στέκονται στις παρυφές της τραχύτητας, δηλαδή το υγρό δεν έρχεται σε επαφή με όλη την στερεή επιφάνεια, αλλά μόνο με πολύ μικρό ποσοστό αυτής στα υψηλότερα σημεία της (δηλ. η σταγόνα επικάθεται/στέκεται στην επιφάνεια όπως ο φακίρης κάθεται πάνω σε ένα κρεβάτι από καρφιά). Ωστόσο, αυτή η κατάσταση «*πλήρους μη διαβροχής*», γνωστή και ως «*Cassie-Baxter state*» ή «*Cassie state*», μπορεί να μεταβληθεί, δηλαδή η σταγόνα -ύστερα από κάποια διαταραχή- ενδέχεται να διαβρέξει περισσότερο (*ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής*) ή πλήρως την υποκείμενη τραχύτητα (κατάσταση *πλήρους διαβροχής* ή «*Wenzel state*») [Quere 2008].

Ακριβώς αντίστοιχα, όπως αναπτύχθηκε και στο Κεφ. 5, η παραπάνω πρόταση μπορεί να

διατυπωθεί ως εξής: μια σταγόνα υγρού που στέκεται σε υπερυγρόφοβη επιφάνεια ενδέχεται ύστερα από κάποια διαταραχή, να ανασκολοπιστεί (η σταγόνα να «προσκολληθεί») μερικώς ή πλήρως από την τραχύτητα. Όπως και προηγούμενα αναφέρονται οι όροι *προσωρινή* και *μόνιμη τοπική ακινητοποίηση* της σταγόνας στην επιφάνεια (βλ. Κεφ 4, 5),.

Ωστόσο, για δεδομένη υπερυγρόφοβη επιφάνεια: **α)** ο καθορισμός ή ο έλεγχος του ποσοστού της διαβρεχόμενης στερεής επιφάνειας από το υγρό (ή του ποσοστού της διεπιφάνειας υγρού/στερεού) δεν είναι τετριμμένος, και **β)** Η μετάβαση από μια κατάσταση διαβροχής σε μια άλλη μεγαλύτερης διαβροχής σε πλειονότητα συστημάτων είναι αφενός απότομη διαδικασία (συνήθως από Cassie σε κάποια Wenzel) και αφετέρου δεν είναι απαραίτητα **αντιστρεπτή διαδικασία** (απαιτείται πολύ μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την αντίστροφη διαδικασία -όπου η «αντιστρεπτή διαδικασία» δεν αναφέρεται με την θερμοδυναμική έννοια του όρου†) [Τρικάλινός Χ. 1996].

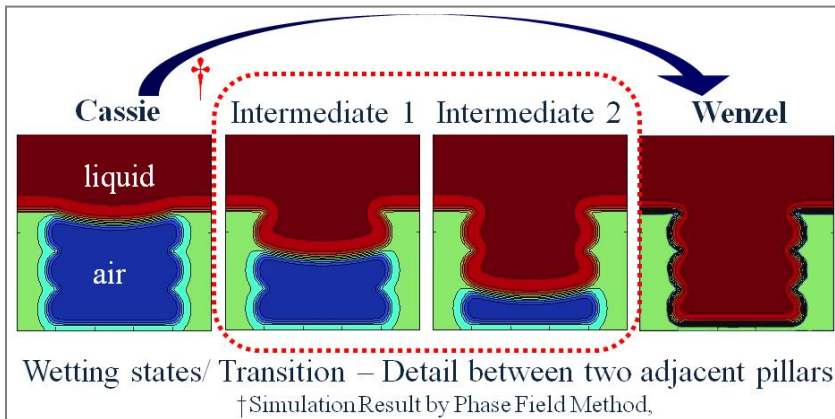
Συνεπώς, με βάση τα παραπάνω, είναι σημαντική η δυνατότητα ελέγχου του ποσοστού της διεπιφάνειας υγρού/στερεού γιατί δίνεται η δυνατότητα ελέγχου της κινητικότητας της σταγόνας στην επιφάνεια. Άρα είναι εξίσου σημαντικά είτε **α)** ο προσδιορισμός της κατάλληλης διαταραχής για την **ελεγχόμενη διαβροχή ποικίλων υπερυγρόφοβων επιφανειών από μικροσταγόνες**, είτε **β)** η κατασκευή κατάλληλων **επιφανειών που ευνοούν τις ελεγχόμενες μεταβάσεις** μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής.

Σε αυτό το κεφάλαιο, μεταβάλλουμε την διαβρεκτικότητα τραχειών και υδρόφοβων επιφανειών από επικαθήμενες μικροσταγόνες μέσω ηλεκτροστατικής διαταραχής - ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικό- που έχει αποδειχθεί αρκετά αξιόπιστος τρόπος μεταβολής διαβρεκτικότητας στη βιβλιογραφία [Manukyan et al. 2011, Krupenkin et al. 2004].

Θα αποδειχθεί πειραματικά ότι επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα ευνοούν μικρές και ομαλές μεταβολές (βλ. Σχ. 6.1) στην αύξηση της διεπιφάνειας υγρού/στερεού μέσω ηλεκτροδιαβροχής. Δηλαδή, οι μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής δεν είναι απαραίτητα απότομες μεταβάσεις (από κατάσταση τύπου Cassie σε Wenzel) αλλά μεταβάσεις από κατάσταση Cassie σε κάποιες άλλες ενδιάμεσες καταστάσεις μερικής διαβροχής (βλ. Σχ. 6.1). Το παραπάνω υποδεικνύει την **δυνατότητα «έλεγχου» των καταστάσεων διαβροχής** σε επιφάνειες με *τυχαία τραχύτητα* με επιφανειακή τροποποίηση σε πλάσμα, σε σύγκριση με επιφάνειες με *περιοδική τραχύτητα*.

Με την εφαρμογή της ηλεκτροδιαβροχής, εξ' ορισμού, δίνεται η δυνατότητα ελέγχου του ποσοστού κάλυψης της στερεής επιφάνειας από το υγρό, το οποίο υπό συνθήκες μπορεί να μεταφραστεί ως **έλεγχος της υστέρησης της γωνίας επαφής**. Στην ιδανική περίπτωση, αν εφαρμοστεί ηλεκτροδιαβροχή σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες, αυτή επιτρέπει την «παρακολούθηση»

όλων των καταστάσεων διαβροχής, από την κατάσταση Cassie μέχρι την Wenzel, ανιχνεύοντας βεβαίως με ακρίβεια και όλες τις ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής. Ωστόσο, στην πράξη, το



παραπάνω δεν συμβαίνει γιατί οι μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής στην πλειονότητα των συστημάτων είναι εξαιρετικά απότομες με αποτέλεσμα να γίνεται προσπέραση πολλών καταστάσεων διαβροχής μεταξύ

των Cassie και Wenzel.

**Σχήμα 6. 1:** Σχηματική αναπαράσταση της μετάβασης μιας σταγόνας υγρού από την κατάσταση Cassie στην κατάσταση Wenzel σε επιφάνεια με περιοδική τραχύτητα. Δίνεται έμφαση στις ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής που ενδέχεται να υπάρχουν μεταξύ δύο γειτονικών μικροκολόνων. (Η εικόνα είναι αποτέλεσμα υπολογισμών του Γ. Πάσχου με την μέθοδο Phase Field)

Συνοψίζοντας, για δεδομένη υπερυγρόφοβη επιφάνεια, ο έλεγχος του ποσοστού της διεπιφάνειας υγρού/στερεού συνεπάγεται τη δυνατότητα «έλεγχου» των καταστάσεων διαβροχής, το οποίο σημαίνει επίσης ότι κανείς μπορεί να «ελέγξει» την ευκινησία μικροσταγόνων ή αλλιώς την κινητικότητα μικροσταγόνων σε τέτοιες επιφάνειες ή τελικά την υστέρηση της γωνίας επαφής μικροσταγόνων.

Στην παρούσα εργασία η παρακολούθηση των καταστάσεων διαβροχής αποτυπώνεται σε διάγραμμα χωρητικότητας-επιβαλλόμενης τάσης (C-V). Το προηγούμενο προϋποθέτει ότι εκτός της εκτρέχυνσης της επιφάνειας έχει κατασκευαστεί και κατάλληλη δομή πυκνωτή όπως ακριβώς έχει περιγραφεί στα Κεφ. 1 και 2, που αναπτύσσεται το φαινόμενο της ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικό σε λείες επιφάνειες. Ακόμη, συμπληρωματικές μετρήσεις του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό δείχνουν την κρίσιμη εφαρμοζόμενη τάση στην οποία συμβαίνει διηλεκτρική κατάρρευση στις τραχείες επιφάνειες που μελετήθηκαν.

Στο κεφάλαιο αυτό οι μετρήσεις C-V μπορούν να υποδείξουν την αύξηση της διαβροχής για οποιαδήποτε λεία και τραχεία επιφανειακή τοπογραφία, ακόμη και σε πολύ μικρή κλίμακα, στην οποία οι υπόλοιπες μέθοδοι οπτικής παρακολούθησης αδυνατούν να δώσουν απάντηση.

## 6.2 Πειραματικές μέθοδοι

### 6.2.1 Προετοιμασία επιφανειών και υγρών

Σε αυτό το κομμάτι της εργασίας, αντί πλακιδίων από poly(Methyl Methacrylate), PMMA, όπως στα Κεφ. 4 και 5, χρησιμοποιήθηκαν λεπτά υμένια PMMA σε υποστρώματα πυριτίου ή TEOS, με επίστρωση με περιστροφή (spin-coating). Ακόμα, κατασκευάστηκαν επιφάνειες με **περιοδική τραχύτητα με λιθογραφία** και εγχάραξη με τετραγωνικές και κυλινδρικές μικροκολόνες με διάφορες διαστάσεις (διάμετρος, ύψος και απόσταση μικροκολόνων)

Τα υμένια από PMMA εγχάρασσονται σε πλάσμα οξυγόνου για την δημιουργία επιφανειακής τραχύτητας με **νανοϋφανση σε πλάσμα οξυγόνου**. Εν συνεχεία ακολουθεί απόθεση λεπτού (~20-35 nm) φθορανθρακικού υμενίου με χημική απόθεση από ατμό υποβοηθούμενη από πλάσμα για την τροποποίηση της χημείας της τραχείας επιφάνειας, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας και άρα τη μείωση της επιφανειακής διαβροχής. Οι παραπάνω διαδικασίες αναφέρονται ως «**επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα**», οι δε επιφάνειες θα αναφέρονται ως **τροποποιημένες επιφάνειες (αναλυτικά για τις διεργασίες Νανοϋφανσης και απόθεσης πλάσματος φθορανθράκων βλ. §4.2)**.

Με την **επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα** πολυμερικών υποστρωμάτων δημιουργείται αρχικά (για μικρούς χρόνους παραμονής στο πλάσμα, δηλ. ~1-3 min) τυχαία τραχύτητα της τάξης των νανομέτρων. Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στο πλάσμα (> 3min), αλλάζει η μορφολογία της επιφάνειας και παρατηρείται αυτό που αναφέρεται ως «**ιεραρχικής τάξης τραχύτητα**» ή «**ιεραρχική τραχύτητα**» (δηλ. αναπτύσσεται τραχύτητα της τάξεως των νανομέτρων πάνω σε τραχύτητα μικρομέτρων).

Συγκεκριμένα, οι συνθήκες πλάσματος οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκαν για την εγχάραξη ήταν: ισχύς 1900 W, τάση πόλωσης ηλεκτροδίου -100 V ( $T = -20\text{ C}^\circ$ ,  $P = 0,75\text{ Pa}$ ,  $Q = 100\text{ sccm}$ )

Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν οι εξής επιφάνειες:

**(S1)** Επίστρωση με περιστροφή 25% PMMA (500rpm acceleration, 3000 rpm) σε υπόστρωμα πυριτίου p+. Επίστρωση συνολικού πάχους 6.122 nm. Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 3 min και 47 sec (ER=1486 nm/min) με αποτέλεσμα ~500 nm PMMA Bulk dielectric.

**(S2)** Επίστρωση με περιστροφή 25% PMMA (500rpm acceleration, 1500 rpm) σε υπόστρωμα πυριτίου p+. Επίστρωση συνολικού πάχους 9.742 nm. Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 6 min (ER=1486 nm/min) με αποτέλεσμα ~800 nm PMMA Bulk dielectric.

**(S3)** Επίστρωση με περιστροφή 25% PMMA (500rpm acceleration, 4000 rpm) σε υπόστρωμα TEOS 1000A, σε υπόστρωμα πυριτίου p+. Επίστρωση συνολικού πάχους 4.661 nm. Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 3 min και 5 sec min (ER=1348 nm/min) με αποτέλεσμα ~527 nm PMMA



Bulk dielectric και 100 nm TEOS, συνολικά 627 nm Bulk dielectric.

(S4) Επίστρωση με περιστροφή 25% PMMA (500rpm acceleration, 3000 rpm) σε υπόστρωμα πυριτίου p+. Επίστρωση συνολικού πάχους 5.624 nm. Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 3 min και 51 sec (ER=1348 nm/min) με αποτέλεσμα ~500 nm PMMA Bulk dielectric.

(S5) Επίστρωση με περιστροφή 20% PMMA (500rpm acceleration, 500 rpm) σε υπόστρωμα πυριτίου p+. Επίστρωση συνολικού πάχους 10.100 nm. Εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 6min και 15 sec (ER=1486 nm/min) με αποτέλεσμα ~ nm PMMA Bulk dielectric.

Σε όλα τα παραπάνω δείγματα πραγματοποιήθηκε απόθεση υμενίου πλάσματος φθορανθράκων.

Στα υμένια από PMMA πραγματοποιήθηκε –όπου χρειαζόταν– διαδικασία **δομικής σταθεροποίησης** της τραχύτητας (δηλαδή της μεταβολής της επιφανειακής τοπογραφίας πριν και μετά την εμβάπτιση της τροποποιημένης επιφάνειας σε απιονισμένο νερό) έναντι των τριχοειδών δυνάμεων. Η παραπάνω πειραματική διαδικασία αναφέρεται ως «**κύκλος εμβάπτισης-στεγνώματος**» ή απλά «**εμβάπτιση-στέγνωμα**» και αναλύεται στο Κεφ. 4.3.

Για τη διατήρηση του αρχικού όγκου της σταγόνας που αποτίθεται στην επιφάνεια κατά την διάρκεια του πειράματος, χρησιμοποιήθηκαν σταγόνες από 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF<sub>4</sub>). Το υγρό αυτό επελέγη γιατί έχει πολύ χαμηλή τάση ατμών και άρα έχει πολύ μικρό ρυθμό εξάτμισης ώστε στην διάρκεια του πειράματος να θεωρούμε ότι έχουμε σταθερό όγκο σταγόνας. Επίσης το EMIMBF<sub>4</sub> (37mPa·s, 25°C) έχει περίπου 40 φορές μεγαλύτερο ιξώδες από το DI(0.89mPa·s, 25°C).

Οι γωνίες επαφής όλων των σταγόνων των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την ενότητα [απιονισμένο νερό ( $\gamma_{lv} = 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), EMIMBF<sub>4</sub>] μετρώνται με διάταξη γωνιομέτρου που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο για τις ανάγκες των πειραμάτων (βλ. §6.2.2). Τα περισσότερα πειράματα σε αυτό το κεφάλαιο διεξήχθησαν με σταγόνες δοκιμαστικού υγρού EMIMBF<sub>4</sub>, γι αυτό το λόγο όπου δεν αναφέρεται το είδος του δοκιμαστικού υγρού, αυτό θα είναι το EMIMBF<sub>4</sub>.

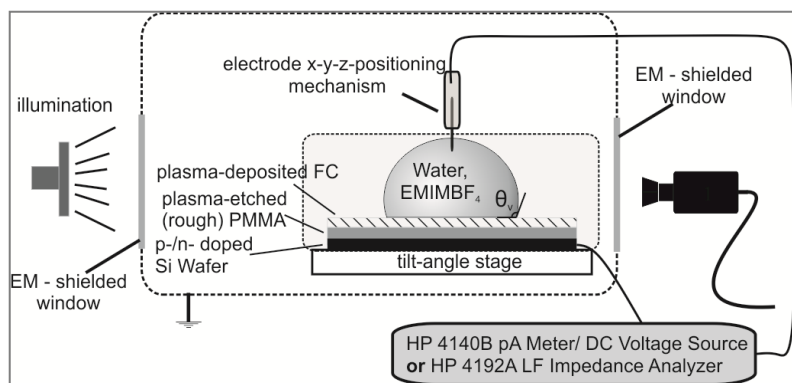
Η γωνίες υστέρησης,  $\theta_{hyst}$ , με την μέθοδο της αυξομείωσης του όγκου σε τροποποιημένες επιφάνειες PMMA έχουν μετρηθεί στην §4.4 και δίνονται σε πίνακες.

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής καταγραφή και της κρίσιμης γωνίας για την ολίσθηση της σταγόνας από την επιφάνεια ή **γωνία ολίσθησης** (roll-off angle). Η **γωνία ολίσθησης** ορίζεται ως εξής: όταν δοθεί κλίση στην επιφάνεια από την οριζόντιο, τότε «**γωνία ολίσθησης**» είναι η κρίσιμη γωνία,  $\theta_{roll-off}$ , στην οποία η σταγόνα αυθόρμητα γλιστράει/ ολισθαίνει και διαφεύγει από εκείνο το σημείο της επιφάνειας. Πρακτικά, είναι εναλλακτικός τρόπος μέτρησης της υστέρησης γωνίας επαφής και μπορεί να συσχετιστεί ποιοτικά με την *προσωρινή* ή *μόνιμη* τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια που έχει αναφερθεί στην παράγραφο §4.2.

Στις περισσότερες περιπτώσεις πειραμάτων που διεξήχθησαν, οι σταγόνες αποκολλώνται πλήρως από την τροποποιημένη επιφάνεια -έστω και με μικρή δυσκολία ( $\theta_{roll-off} \leq 15^\circ$ )- που σημαίνει ότι πρόκειται για προσωρινή τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας στην επιφάνεια που είναι και το ζητούμενο.

### 6.2.2 Πειραματική διάταξη

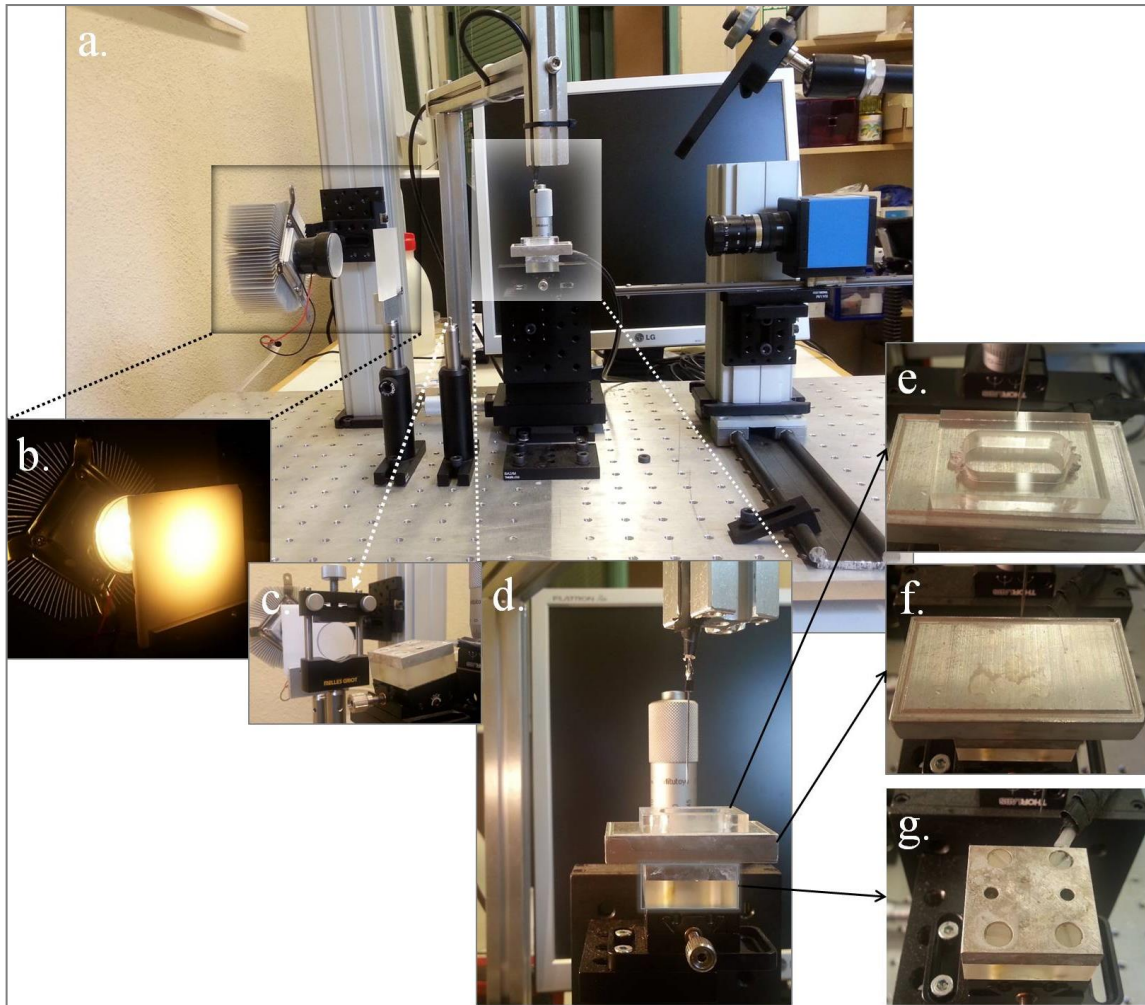
Κατασκευάστηκε πρότυπη εργαστηριακή διάταξη ηλεκτροδιαβροχής-γωνιομέτρου για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις χωρητικότητας – τάσης (C-V), ρεύματος – τάσης (I-V), πειράματα ηλεκτροδιαβροχής [μετρήσεις γωνιών επαφής – τάσης (CA-V)] και μετρήσεις γωνιών επαφής (CA) και της γωνίας ολίσθησης,  $\theta_{roll-off}$ . Στο Σχ. 6.2 φαίνεται σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης τυπικού πειράματος ηλεκτροδιαβροχής σε δοκιμαστική επιφάνεια με λεπτό υμένιο από PMMA με επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα.



**Σχήμα 6. 2:** Σχηματικό διάγραμμα της διηλεκτρικής δομής και της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής - γωνιομέτρου. Η διάταξη συνδέεται είτε με το HP 4140B pA Meter είτε με το HP 4192A Imp. Analyzer για τις μετρήσεις ρεύματος – τάσης (I-V) και χωρητικότητας – τάσης (C-V) αντίστοιχα. (Τα πάχη των επιμέρους στρωμάτων της δομής που φαίνονται στο

σχήμα δεν είναι υπό κλίμακα)

Στο Σχ. 6.3 φαίνεται άποψη της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής – γωνιομέτρου, που εδράζεται σε διάτρητη πλάκα αλουμινίου (breadboard) που κατασκευάστηκε με φρέζα CNC ακριβείας για αυτό τον σκοπό, στο μηχανουργείο του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».



**Σχήμα 6. 3:** a) Άποψη της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής - γωνιομέτρου. b) Λεπτομέρεια της πηγής φωτισμού και του διαχύτη φωτός. c) Φακός παραλληλοποίησης της δέσμης φωτός (collimator lens) και λεπτομέρεια της βάσης για την μέτρηση της γωνίας ολίσθησης. d) Λεπτομέρεια του ηλεκτροδίου βολφραμίου και των διαφόρων βάσεων που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα. e) Ειδικά κατασκευασμένη «κορνίζα» από PMMA που χρησιμεύει για τα πειράματα στα οποία το περιβάλλον της σταγόνας είναι κάποιο άλλο υγρό. f) Βάση αλουμινίου για τα πειράματα μέτρησης της γωνίας επαφής. g) Λεπτομέρεια της βάσης που χρησιμοποιείται για τα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής.

Το breadboard «πατάει» σε ελαστομερή πόδια από sorbothane πάνω σε συμβατικό εργαστηριακό τραπέζι για την απορρόφηση κραδασμών. Η πηγή φωτισμού είναι LED 10W με ενσωματωμένο φακό (επίσης υπάρχει κατ' επιλογή μικρός διαχύτης μπροστά από τον φακό) και εδράζεται σε συμβατική ψύκτρα από επεξεργαστή ηλεκτρονικού υπολογιστή (Σχ. 6.3b). Ακολουθεί πέτασμα διαχύτη φωτός από PMMA (3mm) που έχει κατασκευαστεί για αυτό τον σκοπό με εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου για 5 min, 10 min και 20 min εγχάραξης (η εφαρμογή του κατάλληλου διαχύτη εξαρτάται από το πείραμα) (Σχ.6.3b). Ακολουθεί φακός «παραλληλοποίησης του φωτός» (collimator lens) για την παραλληλοποίηση της δέσμης του φωτός πριν φτάσει στην σταγόνα που επικάθεται στο υπό εξέταση δείγμα (Σχ.6.3c). Η βάση του δείγματος αποτελείται από x-y-z βάση ακριβείας με μικρομετρικούς κοχλίες (manual translational stages) και βάση

προσδιορισμού των γωνιών ολίσθησης (με εύρος γωνιών  $\pm 15^\circ$ ), για την καταγραφή των *γωνιών ολίσθησης* (roll-off angle) (Σχ.6.3c). Η κάμερα για τη συλλογή φωτογραφιών και βίντεο τοποθετείται σε ανεξάρτητη βάση x-y-z που κατασκευάστηκε για αυτόν το σκοπό –οι άξονες x και y εδράζονται σε βαγονέτα με σημεία τριβής από Teflon<sup>®</sup> χωρίς την ακρίβεια μικρομετρικών κοχλίων. Η βάση για τα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής είναι φτιαγμένη από αλουμίνιο και απομονώνεται ηλεκτρικά από την υπόλοιπη διάταξη μέσω πλαστικού PMMA (8 mm), ενώ βιδώνεται πάνω σε αυτήν με πλαστικές βίδες (Σχ.6.3g). Σε αυτήν τη βάση καταλήγει το ένα εκ των δύο BNC καλωδίων της πόλωσης. Πάνω στη βάση αυτή υπάρχουν ειδικές οπές που εδράζεται ένα δεύτερο μπλόκ αλουμινίου που χρησιμοποιείται για τα πειράματα μέτρησης γωνιών επαφής με ειδικό περιμετρικό αυλάκι για την συλλογή των υγρών. Σε ορισμένες περιπτώσεις που απαιτούσαν τα πειράματα να γίνουν σε περιβάλλον δεύτερου υγρού (σιλικονούχο λάδι, δωδεκάνιο κλπ) κατασκευάστηκε από PMMA (5 mm) ειδικό μπάνιο το οποίο στεγανοποιείται με σιλικονούχο γράσο στην επιφάνεια δοκιμής (Σχ.6.3e).

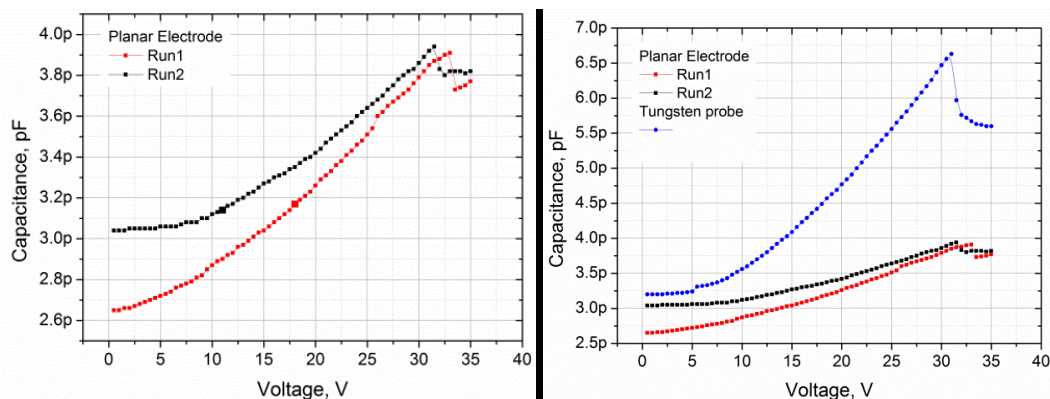
Το ηλεκτρόδιο που βυθίζεται μέσα στην σταγόνα είναι από βολφράμιο (Tungsten) και συνδέεται με το δεύτερο BNC καλώδιο που καταλήγει στα όργανα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού. Το ηλεκτρόδιο μπορεί να κινηθεί σε x-y-z μέσω ειδικού βραχίονα από προφίλ αλουμινίου που έχει φτιαχτεί για αυτό τον σκοπό (Σχ.6.3d).

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των ρευμάτων διαρροής και χωρητικότητας ήταν τα HP 4140B pA Meter/ DC Voltage Source και HP 4192A LF Impedance Analyzer, δανεισμένα από το εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Σε όλες τις σειρές πειραμάτων για το HP 4192A LF Impedance Analyzer, χρησιμοποιήθηκαν ύστερα από δοκιμές οι εξής ρυθμίσεις: External trigger, R/G Function B, Parallel Circuit mode, Signal Frequency  $10+6$  Hz, Start Bias 0.5V, Stop Bias <35V (upper limit), Step Bias 0.5V/sec.

Σε όλες τις σειρές πειραμάτων για το HP 4140B pA Meter/ DC Voltage Source, χρησιμοποιήθηκαν ύστερα από δοκιμές οι εξής ρυθμίσεις: Single staircase, Voltage range:0-70 Volts, Step Bias 0.5 V/sec, Current limit  $2E-2$ , Medium Integration time.

### 6.2.2.1 Λειτουργικά χαρακτηριστικά της πειραματικής διάταξης ηλεκτροδιαβροχής

Μελετήθηκε η επίδραση του σχήματος του ηλεκτροδίου ενεργοποίησης. Έγινε σύγκριση της λειτουργικότητας της διάταξης με *επίπεδο ηλεκτρόδιο* και *ακίδα από βολφράμιο*, ενώ το δοκιμαστικό υγρό ήταν σταγόνα EMIMBF<sub>4</sub>. Το επίπεδο ηλεκτρόδιο κατασκευάστηκε από δισκίδιο πυριτίου (n-doped) με ανάπτυξη υμενίου πλάσματος φθοράνθρακα ~35 nm,



**Σχήμα 6. 4:** Διάγραμμα χωρητικότητας (pF) (αριστερός άξονας) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση a) Στην διάταξη με το επίπεδο ηλεκτρόδιο b) Σύγκριση της διαφοράς του σήματος του επίπεδου ηλεκτροδίου και της ακίδας βολφραμίου.

Παρατηρήθηκε ότι για την ίδια επιφάνεια δοκιμής, η κρίσιμη τάση στην οποία συμβαίνει μεταβολή στην κατάσταση διαβροχής είναι στην ίδια επιβαλλόμενη τάση, που υποδεικνύει ότι η πειραματική διάταξη είναι ανεξάρτητη από το σχήμα του ηλεκτροδίου που έρχεται σε επαφή με την σταγόνα. Προτιμήθηκε όλα τα πειράματα που ακολουθούν να γίνουν με την ακίδα βολφραμίου αφού το ηλεκτρικό σήμα είναι πολύ μεγαλύτερο.



## 6.3 Αποτελέσματα

### 6.3.1 Μελέτη καταστάσεων διαβροχής μέσω χαρακτηριστικών C-V, I-V και CA-V, σε επιφάνειες με περιοδική και τυχαία τραχύτητα με εγχάραξη με πλάσμα

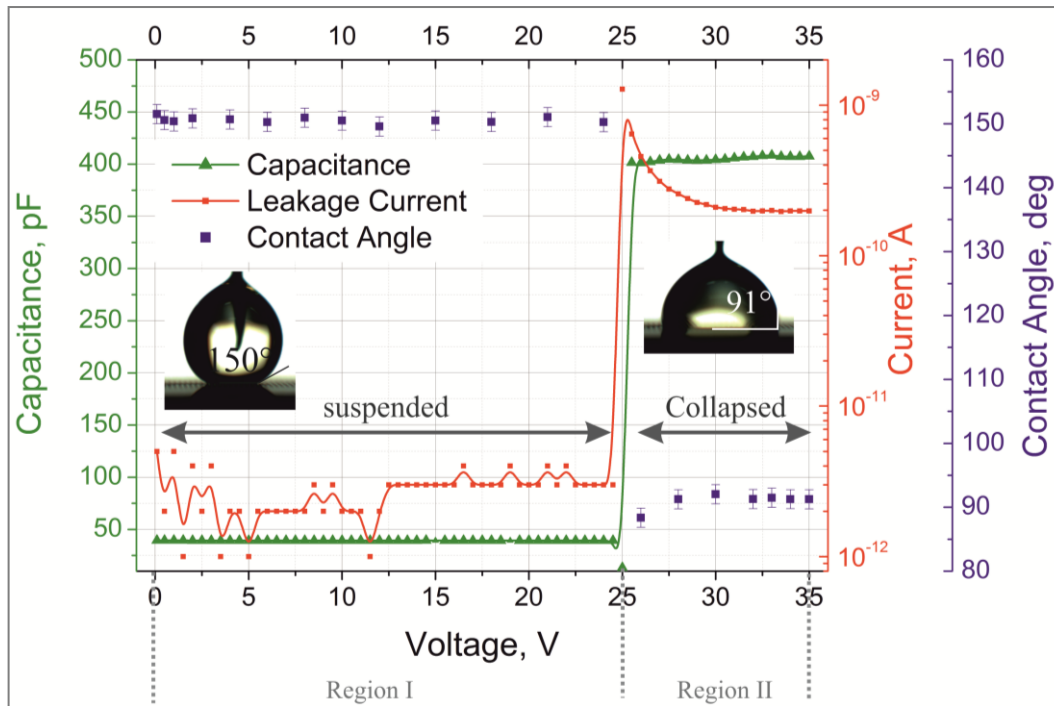
Στην ενότητα αυτή γίνεται μελέτη των καταστάσεων διαβροχής σταγόνων μέσω χαρακτηριστικών C-V, I-V και CA-V, με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (ηλεκτροδιαβροχή). Οι επιφάνειες δοκιμής είναι επιφάνειες με *περιοδική τραχύτητα* και επιφάνειες με *τυχαία τραχύτητα με πλάσμα* με την διαδικασία που αναφέρεται ως *επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα*. Σε αυτές τις επιφάνειες γίνεται *παρατήρηση των μεταβολών στις καταστάσεις διαβροχής* από καταστάσεις πλήρους μη διαβροχής (κατάσταση *Cassie*) σε καταστάσεις μεγαλύτερης διαβροχής.

Ο τρόπος εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου είναι πανομοιότυπος στα πειράματα αυτής της ενότητας, ενώ αλλάζει ο τύπος της επιφάνειας και του υγρού. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μεταξύ της αγωγίμης σταγόνας και ενός στερεού ηλεκτροδίου όπως έχει περιγραφεί στην §6.2.

Στόχοι αυτής της ενότητας είναι: *α)* να προσδιοριστεί ο τύπος των επιφανειών που ευνοούν την ομαλότερη μετάβαση από την κατάσταση *Cassie* (στα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρεται και ως «*suspended state*») και καταστάσεων μεγαλύτερης διαβροχής (στα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρεται και ως «*intermediate state*» ή «*collapsed state*») *β)* να υποδειχθεί η χρήση της μέτρησης της χωρητικότητας ως ανεξάρτητης μεθόδου, η οποία μπορεί να προβλέψει τις καταστάσεις διαβροχής της σταγόνας διαμέσου πρωτίστως της κλίσης της καμπύλης C-V και δευτερευόντως κάποιων «αδιαζόντων» χαρακτηριστικών της.

Στο Σχ. 6.5 παρουσιάζονται η μεταβολή στην χωρητικότητα, στο ρεύμα και στην γωνία επαφής (C-V, I-V και CA-V) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση σε επιφάνεια με περιοδική τραχύτητα μιας κλίμακας [κυλινδρικές μικροκολόνες πυριτίου με ανάπτυξη διοξειδίου του πυριτίου (~150 nm) που ακολουθεί την επιφανειακή τοπογραφία και επίστρωση λεπτού υμενίου φροράνθρακα (~35 nm)]. Όπως θα δούμε παρακάτω, πανομοιότυπη συμπεριφορά, δηλαδή σχεδόν βηματική μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής, εμφανίζουν όλες οι επιφάνειες με τις ακόλουθες διαστάσεις μικροκολόνων: διάμετρος 25-50  $\mu\text{m}$ , ύψος 20-50  $\mu\text{m}$  και απόσταση (από άκρη σε άκρη) 20-80  $\mu\text{m}$ .





**Σχήμα 6. 5 :** Διάγραμμα καταστάσεων διαβροχής: Χωρητικότητα (pF) (αριστερός άξονας), ρεύμα διαρροής (A) (δεξιά - κύριος άξονας (λογαριθμικός)) και γωνία επαφής (°) (δεξιά - δευτερεύων άξονας) σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση (η γωνία επαφής μετράται ανά 2 Volts). Η επιφάνεια δοκιμής είναι επιφάνεια με περιοδική τραχύτητα με λιθογραφία (μικροκολόνες πυριτίου). Οι συνεχείς γραμμές σχεδιάστηκαν για διευκόλυνση της κατανόησης των πειραματικών δεδομένων και δεν αντιστοιχούν σε μαθηματικές συναρτήσεις.

Το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές σύμφωνα με την επιβαλλόμενη τάση, η κάθε μία εκ των οποίων αναλύεται ξεχωριστά ως εξής:

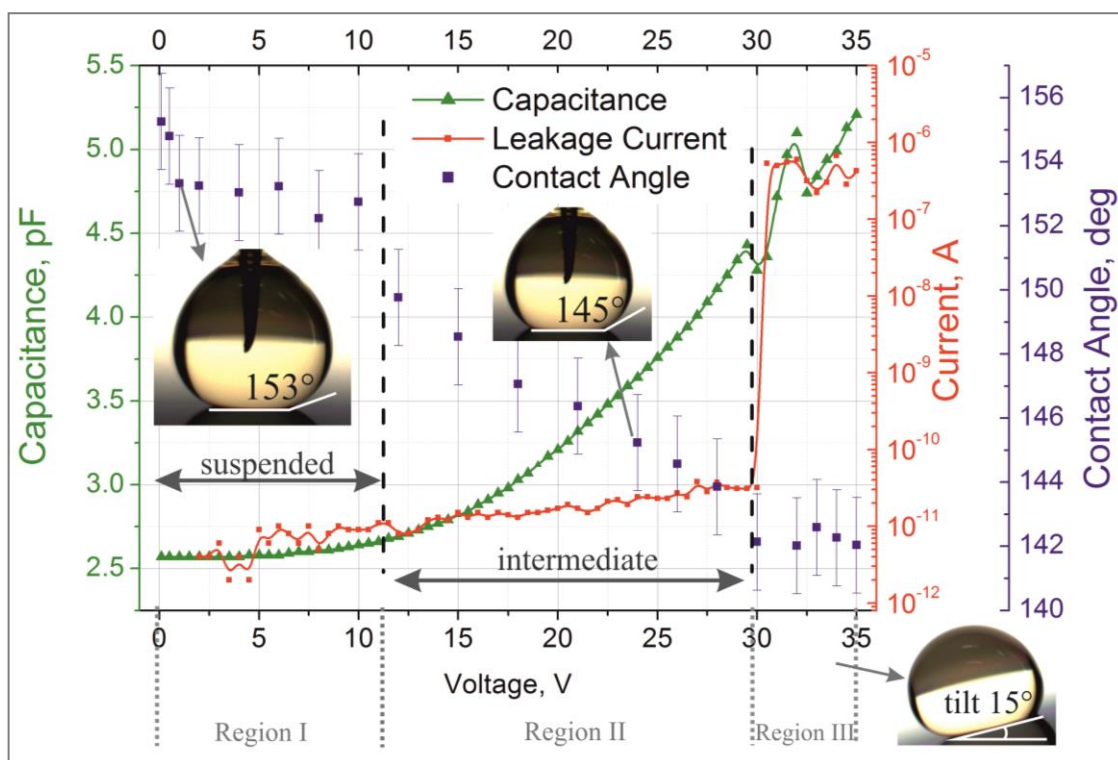
Στην **περιοχή I** (~0-25 V), η χωρητικότητα (~40 pF), η γωνία επαφής (~150°) καθώς και το ρεύμα διαρροής (~1-20 pA) παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Σε αυτήν την περιοχή, η μεγάλη γωνία επαφής (~150°) σε συνδυασμό με τη μικρή υστέρηση γωνίας επαφής (γωνία ολίσθησης ~4-8°) δείχνουν ότι η αρχική κατάσταση της σταγόνας διατηρείται, δηλαδή η σταγόνα παραμένει στην κατάσταση Cassie. Οποιαδήποτε μεταβολή στην εφαρμοζόμενη τάση, μέχρι τα ~25 V επιφέρει μικρή μεταβολή στην γωνία ολίσθησης της σταγόνας (μέχρι ~8°).

Η αρχή της **περιοχής II** (~25-35 V) ορίζεται από την κρίσιμη τιμή,  $V_{crit}$ , της επιβαλλόμενης τάσης (στο συγκεκριμένο διάγραμμα  $V_{crit}$  ~25 V) στην οποία η τιμή της χωρητικότητας αυξάνεται σχεδόν με τη μορφή βηματικής συνάρτησης, περίπου μια τάξη μεγέθους (από ~40 pF στα ~400 pF) σε σχέση με την περιοχή I, και η γωνία επαφής πέφτει ακαριαία στις ~89-91°. Στην περιοχή II το ρεύμα διαρροής -ύστερα από αιχμή ρεύματος (overshoot) που συμβαίνει στην  $V_{crit}$ - από ~1 nA σταθεροποιείται στα ~0.1 nA, δηλαδή αύξηση σχεδόν δύο τάξεων μεγέθους (από ~20 pA σε ~1000 pA) σε σχέση με την περιοχή I. Η αύξηση αυτή του ρεύματος (από την περιοχή I στην II) δεν συνιστά απαραίτητα διάτρηση του διηλεκτρικού -όπως θα παρατηρήσουμε στο επόμενο διάγραμμα

βλ.Σχ. 6.6- και πιθανότατα οφείλεται στη σημαντική αύξηση της διεπιφάνειας υγρού/στερεού κατά τη μετάβαση από την κατάσταση Cassie (περιοχή I) στην Wenzel (περιοχή II). Σε αυτήν την περιοχή η σταγόνα μεταβαίνει απότομα από μια κατάσταση πλήρους μη διαβροχής σε μια κατάσταση σχετικά μεγαλύτερης διαβροχής, συνεπώς με επιφύλαξη μπορούμε να ισχυριστούμε ότι είναι κατάσταση τύπου Wenzel για τη δεδομένη επιφάνεια. Επίσης περαιτέρω αύξηση στην επιβαλλόμενη τάση δεν επιφέρει αλλαγή στη γωνία επαφής της σταγόνας και άρα στη διαβρεκτικότητα. Άρα, και με δεδομένο ότι δεν υπάρχει ένδειξη ηλεκτρόλυσης στο πείραμα (φυσαλίδες αέρα κατά την διάρκεια του πειράματος) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι *διατηρούνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες της δομής* κατά την μετάβαση και για  $\sim 10$  V μετά την μετάβαση από την μια κατάσταση στην άλλη.

Ακόμα, η σταγόνα σε αυτήν την περιοχή είναι *ακίνητοποιημένη* -ακόμα και αν αναποδογυριστεί η επιφάνεια η σταγόνα παραμένει στη θέση της. Στο σύστημα αυτό (τροποποιημένη επιφάνεια-σταγόνα EMIMBF<sub>4</sub>), για τη δεδομένη ηλεκτροστατική διαταραχή υπάρχουν δύο διακριτές ευσταθείς καταστάσεις διαβροχής που μπορεί κανείς να παρατηρήσει πειραματικά. Συνεπώς, τέτοιες επιφάνειες δεν ευνοούν μικρές μεταβολές στις καταστάσεις διαβροχής για να μπορεί κανείς να ρυθμίσει την κινητικότητα των σταγόνων σε αυτές.

Στο Σχ. 6.6 παρουσιάζονται η μεταβολή στη χωρητικότητα, στο ρεύμα και στην γωνία επαφής (**C-V**, **I-V** και **CA-V**) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια με τυχαία τραχύτητα με rms  $\sim 450$  nm. Το διάγραμμα μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές σύμφωνα με την εφαρμοζόμενη τάση, η κάθε μία αναλύεται ξεχωριστά:



**Σχήμα 6. 6:** Διάγραμμα καταστάσεων διαβροχής: Χωρητικότητα (pF) (αριστερός άξονας), ρεύμα διαρροής (A) (δεξιά - κύριος άξονας (λογαριθμικός)) και γωνία επαφής (°) (δεξιά - δευτερεύων άξονας) σε συνάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση (η γωνία επαφής μετράται ανά 2 Volts). Η τραχεία επιφάνεια δοκιμής είναι PMMA, στην οποία έγινε νανούφανση με πλάσμα οξυγόνου (450 nm rms) και επίστρωση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων. Οι συνεχείς γραμμές σχεδιάστηκαν για διευκόλυνση της κατανόησης των πειραματικών δεδομένων και δεν αντιστοιχούν σε μαθηματικές συναρτήσεις.

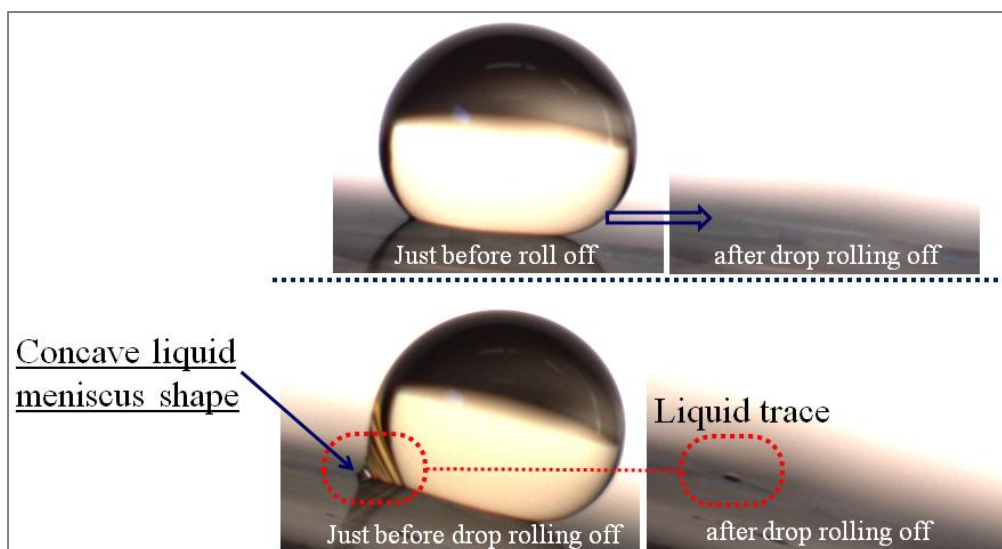
Στην **περιοχή I** (~0-11 V), η χωρητικότητα (~2.6 pF), η γωνία επαφής (~153°) καθώς και το ρεύμα διαρροής (~10 pA) παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα. Σε αυτήν την περιοχή, η μεγάλη γωνία επαφής σε συνδυασμό με τη μικρή υστέρηση γωνίας επαφής (γωνία ολίσθησης ~2°) δείχνουν ότι η αρχική κατάσταση της σταγόνας διατηρείται, δηλαδή η σταγόνα παραμένει στην κατάσταση Cassie. Οποιαδήποτε μεταβολή στην εφαρμοζόμενη τάση, μέχρι τα ~11 V δεν επιφέρει αλλαγή στην γωνία ολίσθησης της σταγόνας.

Η **περιοχή II** (~11-30V) ορίζεται από την έναρξη αύξησης της τιμής της χωρητικότητας μέχρι κάποια κρίσιμη τιμή, χαρακτηριστική του υπό εξέταση συστήματος. Σε περαιτέρω αύξηση της τάσης, παρατηρείται τυχαία διακύμανση στην καμπύλη C-V που διαφέρει από σύστημα σε σύστημα (συνήθως, από την τιμή αυτή και ύστερα δεν μειώνεται περαιτέρω η γωνία επαφής ενώ εμφανίζονται φυσαλίδες στην σταγόνα που είναι ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης). Η κλίση της καμπύλης δεν είναι σταθερή και αυξάνεται με την αύξηση της τάσης, που συνεχίζεται έως την κρίσιμη τιμή τάσης, μετά την οποία παρατηρείται τυχαία διακύμανση. Η μικρή μείωση της γωνίας

επαφής ( $\sim 10^\circ$ ) σε συνδυασμό με τη μικρή γωνία ολίσθησης ( $\sim 11^\circ$ ) αναδεικνύουν σχετική ευκινησία της σταγόνας. Εναλλακτικά, αν υποθέσουμε ότι η μέγιστη «κινητικότητα» της σταγόνας είναι στην περιοχή I (κατάσταση Cassie), στην περιοχή II παρατηρούμε *συνεχώς μειούμενη κινητικότητα* σε σχέση με την περιοχή I. Με την εφαρμογή μικρής διαταραχής η σταγόνα μπορεί να επανέλθει στην αρχική της κατάσταση στην περιοχή I ( $CA > 150^\circ$  και γωνίας ολίσθησης  $\sim 2^\circ$ ). Το ρεύμα διαρροής παραμένει σχετικά σταθερό μεταξύ 10-30 pA το οποίο υποδεικνύει διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων της επιφάνειας. Συνεπώς, σε αυτήν την περιοχή η σταγόνα μεταβαίνει σε μια σειρά καταστάσεων, από την αρχική κατάσταση Cassie σε *πολλαπλές ενδιάμεσες καταστάσεις διαβροχής*, λίγο πριν τη διηλεκτρική κατάρρευση.

Στην **περιοχή III** ( $> 30V$ ), παρατηρείται ακαθόριστη μεταβολή της καμπύλης C-V. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από απότομη αύξηση του ρεύματος διαρροής (περίπου 5 τάξεις μεγέθους,  $\sim 1 \mu A$ ), γεγονός που είναι ενδεικτικό κατάρρευσης του διηλεκτρικού υποστρώματος. Η παρατήρηση της διηλεκτρικής κατάρρευσης συνοδεύεται από ταυτόχρονη εμφάνιση κορεσμού στη γωνία επαφής ( $\sim 142^\circ$ ). Ακόμα οι τιμές της γωνίας ολίσθησης  $> 15^\circ$  δείχνουν σχετική ακινητοποίηση της σταγόνας, που όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.7, σε ορισμένες περιπτώσεις βρίσκεται σε κατάσταση εντοπισμένου ανασκολοπισμού από την τραχύτητα (πιθανότερα στο σημείο της διηλεκτρικής κατάρρευσης). Σε επόμενο σχήμα (βλ. Σχ. 6.8) γίνεται ταυτοποίηση -με διαδοχικές εικόνες της γωνίας ολίσθησης- του σημείου στο οποίο εμφανίστηκαν φυσαλίδες στην σταγόνα (ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης) με το σημείο που παρατηρείται τοπική ακινητοποίηση της σταγόνας. Στην περιοχή αυτή η σταγόνα ενδεχομένως να βρίσκεται στην τελευταία ενδιάμεση κατάσταση διαβροχής της περιοχής II, με δεδομένο ότι δεν παρατηρείται περαιτέρω μείωση στη γωνία επαφής με τη μεταβολή της τάσης από τα 30 V μέχρι τα 35 V. Σε κάθε περίπτωση όμως **η περιοχή III, δεν μπορεί να χαρακτηριστεί όσον αφορά την κατάσταση διαβροχής**, γιατί έχει προηγηθεί διηλεκτρική κατάρρευση.

Στο Σχ. 6.7 γίνεται σύγκριση της εμφάνισης ή μη ίχνους υγρού της σταγόνας EMIMBF<sub>4</sub> μετά την κύλιση της από την περιοχή δοκιμής στις περιοχές II και III που αναλύθηκαν προηγουμένως (βλ. Σχ. 6.6).



**Σχήμα 6. 7:** Σύγκριση της εμφάνισης ή μη ίχνους υγρού της σταγόνας EMIMBF<sub>4</sub> μετά την κύλιση της από την περιοχή δοκιμής στις περιοχές II και III του Σχ. 6.6. Σε κάθε περίπτωση δεν παρατηρήθηκε ίχνος υγρού όταν η σταγόνα βρίσκεται στην περιοχή II.

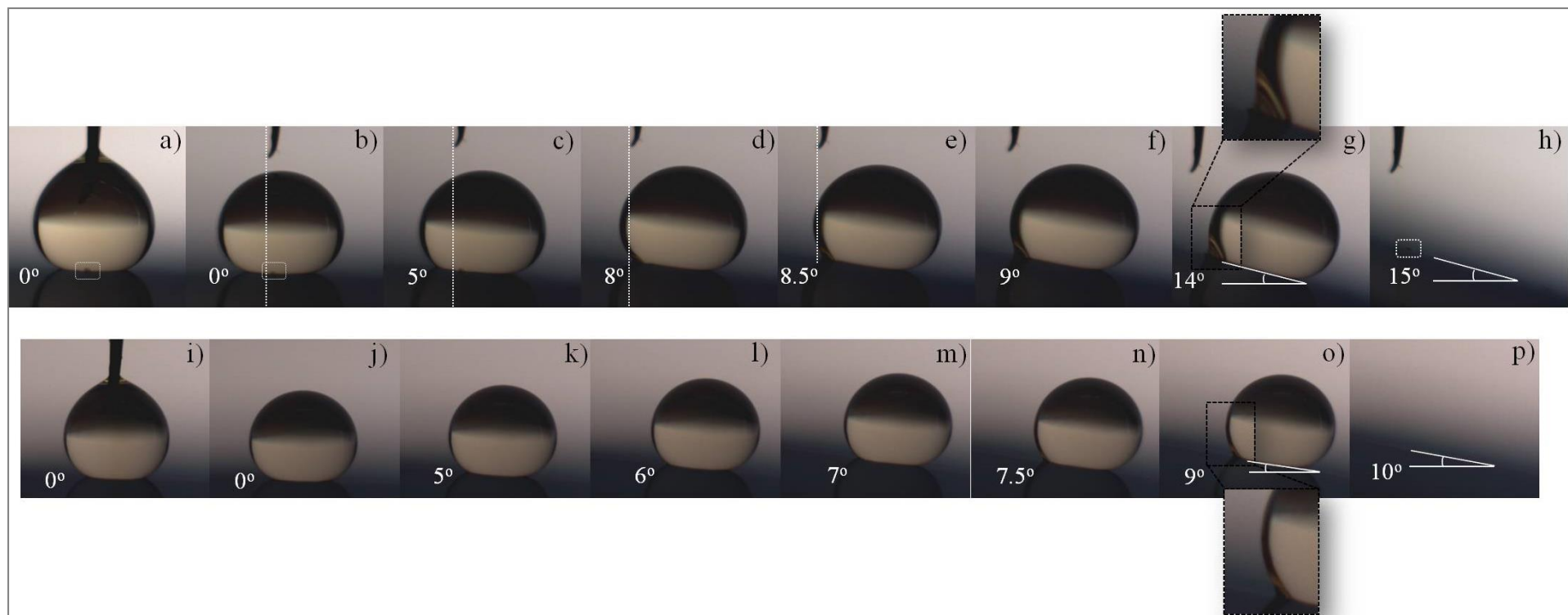
Η μεταβολή στην γωνία ολίσθησης στην περιοχή II (περιοχή των ενδιάμεσων καταστάσεων) είναι  $\sim 2-11^\circ$  που, όπως προείπαμε, σημαίνει αύξηση της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Για να μετρηθεί η γωνία ολίσθησης στην περιοχή II, έγιναν πολλαπλά πειράματα C-V με επιβαλλόμενη τάση μέχρι  $\sim 30V$  ώστε να μην παρατηρηθεί αστάθεια στην καμπύλη C-V. Στα πειράματα αυτά, κάθε φορά αφαιρείτο το ηλεκτρόδιο βολφραμίου και η σταγόνα αφήνεται να κυλίσει ανεμπόδιστα στην επιφάνεια με την επίδραση της βαρύτητας. Η μέγιστη γωνία ολίσθησης που καταγράφηκε ήταν  $\sim 11^\circ$  και σε κάθε περίπτωση δεν παρατηρήθηκε ίχνος υγρού μετά την κύλιση στην περιοχή επιφάνειας κάτω από την σταγόνα που έγινε το πείραμα.

Ωστόσο, στην περιοχή III υπάρχει πιθανότητα να παρατηρηθεί ίχνος στην επιφάνεια μετά την κύλιση. Ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, αλλά με επιβαλλόμενη τάση μέχρι  $35V$  (που είναι και το όριο επιβαλλόμενης τάσης του οργάνου) παρατηρείται ακαθόριστη μεταβολή στην καμπύλη C-V η γωνία ολίσθησης μπορεί να φτάσει και  $> 15^\circ$ . Εφόσον παρατηρηθεί ακαθόριστη μεταβολή στην χαρακτηριστική καμπύλη C-V, τότε μέσω της κάμερας CCD παρατηρήσαμε σε πολλές περιπτώσεις φυσαλίδες στην σταγόνα (ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης). Όταν συμβεί το παραπάνω, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να παρατηρηθεί ίχνος υγρού όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.7.

### **6.3.2 Ταυτοποίηση του σημείου εμφάνισης φυσαλίδων (ηλεκτρόλυση) με το σημείο τοπικής ακινητοποίησης της σταγόνας .**

Στο παρακάτω Σχ. 6.8 φαίνονται διαδοχικές εικόνες της γωνίας ολίσθησης ύστερα από 35 V επιβαλλόμενη τάση. Στην πρώτη πειραματική σειρά (Σχ. 6.8 a-h) φαίνονται διαδοχικές εικόνες της γωνίας ολίσθησης όταν εμφανίστηκαν φυσαλίδες (ηλεκτρόλυση) μέσα στην σταγόνα. Στο σημείο της επιφάνειας που εμφανίστηκε ηλεκτρόλυση η σταγόνα καθώς κυλάει μακριά από εκείνη την περιοχή αφήνει ίχνος υγρού. Στην δεύτερη πειραματική σειρά (Σχ. 6.8 i-p) φαίνονται διαδοχικές εικόνες της γωνίας ολίσθησης στην περίπτωση που δεν παρουσιάστηκε ηλεκτρόλυση μέσα στην σταγόνα. Παρατηρούμε ότι στη δεύτερη περίπτωση οι δυνάμεις συνάφειας υγρού/στερεού είναι μικρότερες με αποτέλεσμα η σταγόνα να κυλάει από το σημείο αυτό με μικρότερη γωνία ολίσθησης.





**Σχήμα 6. 8:** Διαδοχικές εικόνες από τυπικό πείραμα μέτρησης γωνίας ολίσθησης μετά από 35V στην επιφάνεια. Στην πρώτη πειραματική σειρά (a-h) παρατηρήθηκαν φυσαλίδες στη σταγόνα (ηλεκτρόλυση) με αποτέλεσμα η σταγόνα να αφήσει πίσω της στην περιοχή δοκιμής ίχνος υγρού στην επιφάνεια. Στη δεύτερη πειραματική σειρά (i-p) δεν παρατηρήθηκε ηλεκτρόλυση στο δείγμα με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ίχνος υγρούς στην περιοχή δοκιμής μετά την κύλιση.

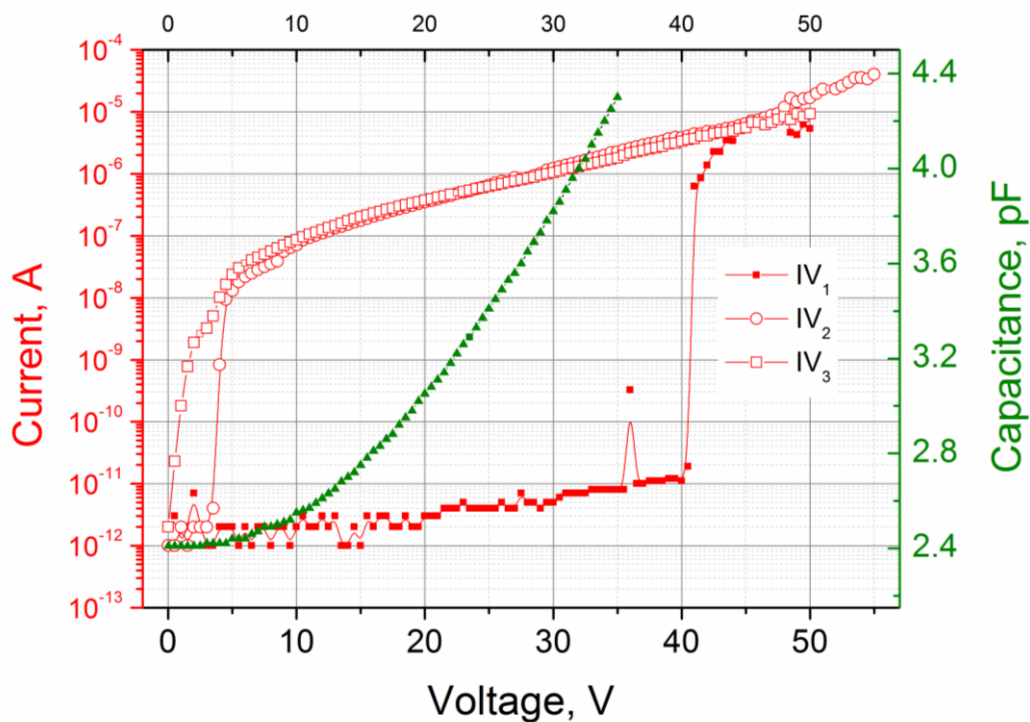
### 6.3.3 Μετρήσεις ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής.

Σε αυτήν την ενότητα εξετάζεται η ικανότητα των διατάξεων να παραμένουν λειτουργικές ύστερα από εκτενή ηλεκτρική καταπόνηση. Για να το ανιχνεύσουμε αυτό, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις του ρεύματος διαρροής από τις διηλεκτρικές δομές που κατασκευάστηκαν. Εν γένει, η εκτίμηση της πυκνότητας του ρεύματος διαρροής ή της πυκνότητας του παγιδευμένου φορτίου σε σχέση με την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου και τη θερμοκρασία είναι πολύ σημαντική, γιατί καθορίζει τα εγγενή λειτουργικά χαρακτηριστικά των διατάξεων.

Όπως και στο Κεφ.2 που έγινε εκτενής μελέτη του ρεύματος διαρροής σε λείες διηλεκτρικές δομές, στην ιδανική περίπτωση, αναμένεται η πυκνότητα ρεύματος (ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας) να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής. Η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά τη διάρκεια της ακολουθίας των κύκλων ηλεκτροδιαβροχής συνιστά ένδειξη της υποβάθμισης του συστήματος/υλικού, ενώ αντίθετα σταθερή πυκνότητα ρεύματος σε ακολουθία διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής φανερώνει διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων της δομής, δηλαδή αυξημένη αξιοπιστία του υλικού. Στην προκείμενη περίπτωση δεν είναι εφικτή η εκτίμηση της διεπιφάνειας υγρού στερεού ώστε να κανονικοποιηθεί το ρεύμα διαρροής και προκύψουν διαγράμματα της πυκνότητας ρεύματος-επιβαλλόμενης τάσης όπως προηγούμενα (βλ. §2.5). Γι αυτό τον λόγο περιοριζόμαστε στην συγκριτική μελέτη των τιμών του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε διαδοχικά πειράματα.

Όπως και στο Κεφ.2, τα δείγματα που δοκιμάστηκαν υπόκεινται σε επαναλαμβανόμενα πειράματα ηλεκτροδιαβροχής σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία που στο εξής θα αναφέρεται ως **κύκλος ηλεκτροδιαβροχής**: Η επιβαλλόμενη τάση αυξάνεται βηματικά (με ρυθμό 0.5 V/s) από τα 0 Volts μέχρι 50 Volts, και ταυτόχρονα καταγράφεται το ρεύμα διαρροής από το διηλεκτρικό. Επίσης στο ίδιο δείγμα πραγματοποιήθηκαν ανεξάρτητα πειράματα μέτρησης της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση (βηματική αύξηση με ρυθμό 0.5 V/s με εύρος μεταβολής 0 - 35 Volts).

Στο Σχ. 6.9 παρουσιάζεται η μεταβολή στο ρεύμα (αριστερός άξονας, λογαριθμικός) και στην χωρητικότητα (δεξιός άξονας) σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη τάση στην επιφάνεια σε **τρεις διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής** στο ίδιο ακριβώς σημείο της επιφάνειας δοκιμής. Αφού τελειώσει το πρώτο πείραμα εφαρμόζουμε στην ίδια περιοχή της επιφάνειας δεύτερη σταγόνα ίσου όγκου και πραγματοποιούμε εκ νέου μέτρηση.



**Σχήμα 6. 9:** Διάγραμμα ρεύματος διαρροής - επιβαλλόμενης τάσης (I-V) σε τρεις διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής: ρεύμα διαρροής (A) (αριστερός άξονας - λογαριθμικός), Χωρητικότητα (pF) (δεξιός άξονας). Η τραχεία επιφάνεια δοκιμής είναι υμένιο PMMA, στην οποία έγινε νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου και επίστρωση λεπτού υμενίου πλάσματος φθορανθράκων. Οι συνεχείς γραμμές σχεδιάστηκαν για διευκόλυνση της κατανόησης και δεν αντιστοιχούν σε μαθηματικές συναρτήσεις.

Με δεδομένο ότι με το όργανο μέτρησης χαρακτηριστικής C-V, δεν μπορεί να εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση μεγαλύτερη από 35V, η χαρακτηριστική C-V στο διάγραμμα διακόπτεται στα 35V. Ωστόσο, η συμπεριφορά της καμπύλης χαρακτηρίζεται από σχετική ομοιογένεια και χωρίς ακαθόριστη συμπεριφορά γεγονός που υποδεικνύει ότι τουλάχιστον μέχρι τα 35V αυξάνεται συνεχώς η διεπιφάνεια υγρού-στερεού χωρίς οιαδήποτε ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης. Το προηγούμενο επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις ρεύματος διαρροής I-V, στην οποία παρατηρούμε αύξηση του ρεύματος διαρροής (αιχμή ρεύματος) στα ~40 V το οποίο, σύμφωνα με τα προηγούμενα συμπεράσματα §6.3.2 υποδεικνύει ότι μέχρι τα ~40 V θα είχαμε αύξηση της διεπιφάνειας υγρού-στερεού και άρα **ρύθμιση της κινητικότητας της σταγόνας μέχρι τα 40 V**.

Όσον αφορά τις χαρακτηριστικές I-V, η πρώτη χαρακτηριστική  $IV_1$  έχει παρόμοια συμπεριφορά με την χαρακτηριστική I-V που φαίνεται στο Σχ. 6.6. Μετά από κάποια τιμή επιβαλλόμενης τάσης (~40 V) το ρεύμα διαρροής από το διηλεκτρικό αυξάνεται απότομα (περίπου πέντε τάξεις μεγέθους) που είναι ένδειξη διηλεκτρικής κατάρρευσης στην περιοχή που έχει τοποθετηθεί η σταγόνα σε κάποιο σημείο της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Πιο συγκεκριμένα το ρεύμα διαρροής είναι πολύ μικρό (~10-100 pA) μέχρι ~40 V και από εκεί και ύστερα αυξάνεται 5

τάξεις μεγέθους και συνεχίζει να αυξάνεται με ρυθμό  $\sim 45 \text{ nA/V}$  μέχρι τα  $\sim 55 \text{ V}$ .

Εν συνεχεία έγινε απόθεση νέας σταγόνας  $\text{EMIMBF}_4$  με προσοχή ώστε να καλύπτει κατά το δυνατόν επ' ακριβώς την περιοχή της επιφάνειας που κάλυπτε η πρώτη σταγόνα. Η δεύτερη επανάληψη της χαρακτηριστικής I-V,  $\text{IV}_2$ , αναδεικνύει ότι από πολύ μικρή επιβαλλόμενη τάση ( $\sim 4 \text{ V}$ ) το ρεύμα διαρροής αυξάνεται σχεδόν βηματικά  $\sim 4$  τάξεις μεγέθους σε σχέση με την πρώτη δοκιμή (από  $20 \text{ pA}$  στα  $100 \text{ nA}$ ) και στη συνέχεια αυξάνεται με σχετικά σταθερό ρυθμό  $\sim 45 \text{ nA/V}$ .

Η τρίτη επανάληψη της χαρακτηριστικής I-V,  $\text{IV}_3$ , έχει πανομοιότυπη συμπεριφορά με την  $\text{IV}_2$ , και στην περίπτωση αυτή από ακόμα μικρότερη επιβαλλόμενη τάση (σχεδόν από την αρχή του πειράματος  $\sim 0.5 \text{ Volts}$ ) το ρεύμα διαρροής αυξάνεται σχεδόν 4 τάξεις μεγέθους σε σχέση με την πρώτη δοκιμή και ακολουθεί πιστά την συμπεριφορά της  $\text{IV}_2$ , με ρυθμό αύξησης ρεύματος διαρροής  $\Delta I/\Delta V \sim 45 \text{ nA/V}$  μέχρι τα  $\sim 55 \text{ V}$ .

Σημειώνεται ότι η κλίση της καμπύλης ( $\Delta I/\Delta V$ ) είναι πανομοιότυπη και σταθερή στον δεύτερο και τρίτο κύκλο ηλεκτροδιαβροχής. Επίσης, οι τρεις καμπύλες συγκλίνουν στις ίδιες απόλυτες τιμές ρεύματος διαρροής για την ίδια εφαρμοζόμενη τάση από τα  $\sim 45 \text{ V}$  και ύστερα. Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν τα εξής:

**α)** ότι η παγίδευση του φορτίου στην επιφάνεια δοκιμής είναι πολύ μικρή ώστε ο πυκνωτής να φορτίζεται με τον ίδιο ρυθμό σε κάθε κύκλο ηλεκτροδιαβροχής. **β)** Η τοπική καταστροφή που έχει γίνει στον πρώτο κύκλο δεν απλώνεται σε γειτονικά σημεία της επιφάνειας, πράγμα το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις του Κεφ.2 όπου σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής η πυκνότητα του ρεύματος διαρροής παρέμενε σταθερή. **γ)** Κοινός τόπος των διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο και στις λείες επιφάνειες είναι η επικάλυψη με πλάσμα φθορανθράκων που φαίνεται να περιορίζει περαιτέρω καταστροφή του υλικού σε ηλεκτρική καταπόνηση κατά την διάρκεια διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σημείο αυτό της επιφάνειας η σταγόνα αρχικά έχει την ίδια γωνία ολίσθησης ( $\sim 2^\circ$ ) ενώ διαφέρουν οι γωνίες ολίσθησης στον πρώτο κύκλο ( $\sim 9^\circ$ ) και στον δεύτερο και τρίτο κύκλο είναι  $\sim 14^\circ$ . Το παραπάνω σημαίνει ότι η σταγόνα είναι *αρκετά ευκίνητη* σε αυτήν την επιφάνεια ακόμα και μετά την διάτρηση του διηλεκτρικού που παρατηρήσαμε στο πρώτο κύκλο ηλεκτροδιαβροχής.

## 6.4 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετήθηκε η μεταβολή της διαβρεκτικότητας υπερυγρόφοβων επιφανειών από επικαθήμενες μικροσταγόνες μέσω ηλεκτροδιαβροχής. Συγκεκριμένα,

*α)* Αποδείχθηκε πειραματικά ότι επιφάνειες με *τυχαία τραχύτητα* με επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα ευνοούν την ομαλότερη μετάβαση από την κατάσταση «πλήρους μη διαβροχής» Cassie, σε άλλες καταστάσεις μεγαλύτερης διαβροχής. Το παραπάνω ενδεχομένως να οφείλεται στην τραχύτητα διπλής κλίμακας που εμφανίζουν οι επιφάνειες, και υποδεικνύει ότι υπάρχει η *δυνατότητα «έλεγχου» των καταστάσεων διαβροχής*. Το παραπάνω σημαίνει επίσης ότι κανείς μπορεί να «ελέγξει» την *ενκινησία μικροσταγόνων* ή αλλιώς την *κινητικότητα μικροσταγόνων σε τέτοιες επιφάνειες*

*β)* Υποδεικνύεται η χρήση της μέτρησης της χωρητικότητας (χαρακτηριστικές C-V) ως ανεξάρτητης μεθόδου, πρόβλεψης των καταστάσεων διαβροχής της σταγόνας διαμέσου πρωτίστως της κλίσης της καμπύλης C-V και δευτερευόντως κάποιων «αδιαζόντων» χαρακτηριστικών της.

*γ)* Η ακαθόριστη συμπεριφορά που εμφανίζουν οι καμπύλες C-V, εξηγείται μέσω συμπληρωματικών μετρήσεων χαρακτηριστικών I-V. Προκύπτει ότι απότομες μεταβολές της καμπύλης C-V προκαλούνται από μεγάλη αύξηση του ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό, ή αλλιώς διηλεκτρική κατάρρευση.

Συνεπώς, είναι σημαντικά *α)* ο προσδιορισμός της κατάλληλης διαταραχής για την *ελεγχόμενη διαβροχή ποικίλων υπερυγρόφοβων επιφανειών από μικροσταγόνες* και *β)* η κατασκευή κατάλληλων *επιφανειών που ευνοούν τις ελεγχόμενες μεταβάσεις* μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής.

7

ΕΠΙΛΟΓΟΣ  
ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---



Στην παρούσα διατριβή έγινε ανάπτυξη και μελέτη υδρόφοβων και υπερ-υδρό/υγρόφοβων επιστρώσεων με σκοπό τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών διατάξεων του τύπου lab-on-a-chip, που αφορούν εν γένει στην αλληλεπίδραση μικροσταγόνων και τροποποιημένων επιφανειών (μεταβολή στην τραχύτητα και στην χημεία της επιφάνειας) και ειδικότερα παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Για τη βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών υδρόφοβων διηλεκτρικών, πραγματοποιήθηκε επίστρωση φθορανθρακικού υμενίου η οποία προηγείται της τελικής επίστρωσης με Teflon<sup>®</sup>. Αποδείχθηκε πειραματικά από μετρήσεις ρευμάτων διαρροής από το διηλεκτρικό ότι η προκύπτουσα πολυστρωματική δομή παρουσιάζει αντοχή στην ηλεκτρόλυση σε υψηλές εφαρμοζόμενες τάσεις με συνακόλουθη διατήρηση των αρχικών διηλεκτρικών ιδιοτήτων, ενώ βελτιώνει συνολικά την αξιοπιστία των υδρόφοβων διηλεκτρικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής.

Συγκεκριμένα, από την ανάλυση της ιδιαίτερης συμπεριφοράς των επιστρώσεων που ενσωματώνουν πλάσμα φθοράνθρακα στον βρόχο υστέρησης στην ηλεκτροδιαβροχή δείχθηκε ότι η πυκνότητα ρεύματος παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων ηλεκτροδιαβροχής στη σύνθετη επίστρωση, εν αντιθέσει με την επίστρωση Teflon<sup>®</sup>, ενδεικτικό υψηλής αξιοπιστίας. Παράλληλα, οι δοκιμασίες αντοχής επιβεβαίωσαν τη διατήρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του σύνθετου υμενίου και υπέδειξαν την εξάρτηση της διηλεκτρικής κατάρρευσης από το μέγεθος των ιόντων του διαλύματος σε σχέση με το είδος της εφαρμοζόμενης τάσης. Η χρήση του σύνθετου υμενίου σε διατάξεις ηλεκτροδιαβροχής σε συνδυασμό με την προσεκτική επίλογη ιοντικού υγρού με μεγάλο μέγεθος ιόντων θα μπορούσε να επιφέρει εξαιρετική βελτίωση των λειτουργικών χαρακτηριστικών των διατάξεων ηλεκτροδιαβροχής.

Οι δοκιμασίες χαραγής που πραγματοποιήθηκαν στην περίπτωση του σύνθετου υμενίου έδειξαν πολύ μικρότερη συσσώρευση υλικού στην άκρη του αυλακιού, που υποδεικνύει ότι η καταστροφή της επίστρωσης είναι πολύ περιορισμένη σε αντίθεση με αντίστοιχη δοκιμή σε επίστρωση Teflon<sup>®</sup> που προκάλεσε κατά κύριο λόγο πλαστική παραμόρφωση στην επίστρωση. Η ύπαρξη του κρίσιμου φορτίου, κοντά στην διεπιφάνεια Teflon<sup>®</sup>/TEOS είναι ένδειξη καταστροφής της επίστρωσης, κάτι που μπορεί να σημαίνει αποκόλληση ή προσωρινό θρυμματισμό της επίστρωσης που προκαλείται από τη δοκιμασία της χαραγής. Αντιθέτως κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στο σύνθετο υμένιο.

Δεδομένου ότι στην ηλεκτροδιαβροχή εφαρμόζονται χαμηλές τάσεις (1-100 Vpp) και χαμηλές συχνότητες (~kHz) AC ή DC, εφαρμόστηκε η σύνθετη επίστρωση σε διατάξεις διαχείρισης υγρών σε υψηλές επιβαλόμενες τάσεις για υψηλές συχνότητες. Συγκεκριμένα, η σύνθετη επίστρωση χρησιμοποιήθηκε σε μικρορευστονικές διατάξεις επιφάνειας (SMF) διαχείρισης σταγόνων με

ηλεκτρικό πεδίο. Καθώς στις διατάξεις αυτές η επιφανειακή μορφολογία είναι ιδιαίτερα κρίσιμη, γιατί επηρεάζει την αλληλεπίδραση του υγρού με το στερεό και άρα τη συνολική απόδοση της διάταξης, η σύνθετη επίστρωση εφαρμόστηκε σε: α) λείο υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου και β) υπόστρωμα με περιοδική τραχύτητα νανοκολόνων νιτριδίου του πυριτίου. Οι εκτεταμένες δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν υπέδειξαν ότι οι επιστρώσεις που αναπτύχθηκαν, σε αντίθεση με την επίστρωση Teflon<sup>®</sup>, ευνοούν τη διαχείριση μικροσταγόνων σταθερού και μεταβλητού όγκου (διανομή, μεταφορά, ανάμειξη, θερμικοί κύκλοι) που απαιτείται για την πραγματοποίηση βιοαναλύσεων, όπως PCR σε διατάξεις τέτοιου τύπου.

Στις διατάξεις με υπερυγρόφοβη επίστρωση περιοδικής τραχύτητας πάνω στα ηλεκτρόδια ενεργοποίησης ικανοποιήθηκε η απαίτηση περιορισμού της φυσικής προσρόφησης βιολογικού υλικού της σταγόνας στην επιφάνεια διατάξεων SMF και έγινε επιτυχής διανομή μικροσταγόνων που περιείχαν TAQ-DNA πολυμεράση. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι και 20% στην επιφάνεια με σύνθετο υμένιο. Αντιθέτως, η προσρόφηση της TAQ-DNA μειώνεται μέχρι μόλις ~2% στην επιφάνεια με υπερυγρόφοβη επίστρωση το οποίο υποδεικνύει εξαιρετική διατήρηση της συγκέντρωσης του ενζύμου στην αρχική σταγόνα. Όσον αφορά στις γωνίες επαφής, τόσο στην αρχική σταγόνα όσο και στις διανεμημένες σταγόνες παρατηρούμε μείωση της τάξης 48% στην επιφάνεια με σύνθετο υμένιο ενώ στην επιφάνεια με υπερυγρόφοβη επίστρωση έχουμε μείωση της τάξης 11.5% ως προς τις αρχικές τιμές γωνιών επαφής.

Ως γνωστόν, ο συνδυαστικός ρόλος της επιφανειακής τραχύτητας και της επίστρωσης υλικού χαμηλής επιφανειακής ενέργειας που ακολουθεί την μορφολογία της τραχύτητας μπορεί να οδηγήσει σε επιφάνειες που απωθούν ισχυρά το νερό. Οι επιφάνειες αυτές έχουν εξαιρετικό ερευνητικό ενδιαφέρον γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές καινοτόμες τεχνολογικές εφαρμογές όπως αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες, μείωση της τριβής των υγρών που ρέουν σε μικροκανάλια, τροποποιημένα υφάσματα/ρούχα που απωθούν το νερό κ.α. Για το λόγο αυτό εξετάστηκε η υδρο-/υγρο-φοβικότητα επιφανειών από PMMA που φέρουν ιεραρχικού τύπου τυχαία τραχύτητα έπειτα από εγχάραξη με πλάσμα και απόθεση λεπτού στρώματος πλάσματος φθοράνθρακα. Προς επίτευξη αυτού του σκοπού μελετήθηκαν τόσο η μεταβολή της επιφανειακής μορφολογίας της τραχύτητας έναντι των τριχοειδών δυνάμεων κατά τη διάρκεια διαδικασίας εμβάπτισης-στεγνώματος σε λουτρό απιονισμένου νερού όσο και η ευαισθησία στη μεταβολή της κατάστασης μη διαβροχής ύστερα από εξωτερική διαταραχή.

Παρατηρήθηκε πειραματικά ότι επιφάνειες με νανοϋφανση με πλάσμα οξυγόνου έως 4 min είναι δομικά σταθερές έναντι των τριχοειδών δυνάμεων ύστερα από την διαδικασία εμβάπτισης-στεγνώματος. Επιφάνειες με νανοϋφανση >4min παρουσιάζουν μορφολογία υψηλού πορώδους και οι πολυμερικές νανοϊνες ύστερα από την διαδικασία εμβάπτισης- στεγνώματος συνενώνονται και

σχηματίζουν δεύτερης κλίμακας τραχύτητα που ακολουθεί την μορφολογία της πρώτης κλίμακας. Η διαδικασία εμβάπτισης-στεγνώματος χρησιμοποιείται για τη δομική σταθεροποίηση των πολυμερικών νανοϊνών που έχουν προκύψει από την νανοϋφανση. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια πειραμάτων συμπίεσης σταγόνων νερού και διωδομεθανίου σε επιφάνειες με νανοϋφανση 4 και 10 min δεν παρατηρήθηκε διατήρηση της κατάστασης μη διαβροχής ακόμα και κατά τη μέγιστη δυνατή συμπίεση της σταγόνας (1.5 kPa) το οποίο υποδεικνύει ικανή θερμοδυναμική σταθερότητα για τη χρήση των επιφανειών σε πλειάδα εμπορικών εφαρμογών. Η νανοτραχύτητα διατηρεί όχι μόνο τη διεπιφάνεια υγρού-αέρα όταν εφαρμόζεται πίεση στη σταγόνα, αλλά συγχρόνως διευκολύνει την απομάκρυνση της όταν ελευθερώνεται από την εφαρμοζόμενη πίεση.

Παρατηρήθηκε επίσης μη αντιστρεπτότητα γωνίας επαφής σε τροποποιημένες επιφάνειες 1 min, δηλαδή, είτε η σταγόνα μεταβαίνει σε κάποια από τις ενδιάμεσες καταστάσεις ισορροπίας είτε η γραμμή επαφής κατά την εφαρμογή πίεσης διαβρέχει τοπικά τις άκρες/αιχμές και το πλευρικό τοίχωμα της τραχύτητας αφήνοντας ένα λεπτό φιλμ υγρού το οποίο κατά την αμέσως επόμενη φάση εφαρμογής πίεσης λειτουργεί ευνοϊκά για την ευκολότερη εισχώρηση της σταγόνας στην τραχύτητα αφού η σταγόνα «βλέπει» το λεπτό φιλμ υγρού και όχι το στερεό.

Στο πλαίσιο της έρευνας για βελτίωση των χαρακτηριστικών διατάξεων lab-on-a-chip, μετά την κατασκευή και μελέτη κατάλληλων επιστρώσεων που απεδείχθη ότι ευνοούν τη διαχείριση μικροσταγόνων χωρίς αλλά κυρίως με ηλεκτρικό πεδίο, μελετήθηκε ο τρόπος με τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί αποδοτική ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής τραχειών επιφανειών. Για το λόγο αυτό έγινε εκτενής έρευνα και αποδείχθηκε πειραματικά ότι η τεχνική LIFT μπορεί να χρησιμοποιηθεί **αποδοτικά** τόσο για την ρύθμιση των καταστάσεων διαβροχής οιοδήποτε τραχειών επιφανειών με την μεταβολή της πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ όσο και για την επιλεκτική προσκόλληση σταγόνων βιολογικού υλικού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες, γεγονός που μπορεί να φανεί εξαιρετικά χρήσιμο σε εφαρμογές βιοαισθητήρων.

Η ταχύτητα υγρού jet που δημιουργείται με τη χρήση αυτής της τεχνικής μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλές τιμές έως ~270 m/s. Το αποτέλεσμα της πρόσκρουσης ενός τέτοιου jet σε μια στερεά επιφάνεια είναι η δημιουργία δυναμικής πίεσης μέχρι ~35 MPa. Εξαιτίας των πολύ υψηλών δυναμικών πιέσεων που επάγει το jet υγρού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση σταγόνων (και ιδιαιτέρως βιολογικού υλικού) σε θερμοδυναμικά ανθεκτικές υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Πραγματοποιήθηκε μάλιστα ισχυρή ακινητοποίηση σταγόνων βιολογικού υλικού (ένζυμο laccasse) σε PBS buffer σε υδρόφοβο ηλεκτρόδιο αισθητήρα γραφίτη με τη χρήση αυτής της τεχνικής γεγονός που επιβεβαίωσε πειραματικά το εύρος δυνατοτήτων της.

Συνεπώς, με την τεχνική LIFT, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία αύξηση του ορίου της μέγιστης

δυναμικής πίεσης που μπορεί να εφαρμοστεί, ώστε να επαχθεί προσκόλληση σταγόνας υγρού σε υπερυγρόφοβες επιφάνειες που ξεπερνούν τις δοκιμασίες αντοχής λοιπών συμβατικών τεχνικών. Έτσι αναδείχθηκε η χρήση αυτής της τεχνικής ως πολύτιμο εργαλείο για την εκτίμηση της αντίστασης στην προσκόλληση σταγόνων υγρού σε ισχυρά ανθεκτικές υπερυγρόφοβες επιφάνειες. Το παραπάνω ενδεχομένως να μπορεί να αξιοποιηθεί σε αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές όπως η τεχνολογία αεροστροβίλων σε αεροπλάνα ή εργαστάσιο παραγωγής ενέργειας από ατμό όπου οι σταγόνες κινούνται με τέτοια ταχύτητα που μπορούν να επάγουν δυναμικές πιέσεις της τάξεως των MPa.

Τέλος, μελετήθηκαν καταστάσεις διαβροχής μέσω χαρακτηριστικών C-V, I-V και CA-V, σε επιφάνειες με περιοδική και τυχαία τραχύτητα με εγχάραξη με πλάσμα και ταυτοποιήθηκε το σημείο εμφάνισης φυσαλίδων (ηλεκτρόλυση) με το σημείο τοπικής ακινητοποίησης της σταγόνας. Με τη διεξαγωγή μετρήσεων ρεύματος διαρροής από το διηλεκτρικό σε διαδοχικούς κύκλους ηλεκτροδιαβροχής αποδείχθηκε πειραματικά ότι επιφάνειες με τυχαία τραχύτητα με επιφανειακή τροποποίηση με πλάσμα ευνοούν ομαλές μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής και οι μέτρησεις της χωρητικότητας (χαρακτηριστικές C-V) μπορεί να θεωρηθούν ανεξάρτητη μέθοδος πρόβλεψης των καταστάσεων διαβροχής.

Συνεπώς, για την αξιόπιστη μελέτη και έλεγχο των καταστάσεων διαβροχής είναι εξίσου σημαντικά τόσο ο προσδιορισμός της κατάλληλης διαταραχής για την **ελεγχόμενη διαβροχή ποικίλων υπερυγρόφοβων επιφανειών από μικροσταγόνες όσο και η κατασκευή κατάλληλων επιφανειών που ευνοούν τις ελεγχόμενες μεταβάσεις** μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής.

Μέρος των αποτελεσμάτων της διατριβής έχει ήδη οδηγήσει στις ακόλουθες δημοσιεύσεις,

Σε έγκριτα διεθνή επιστημονικά περιοδικά με κριτές:

- D. P. Papageorgiou, P. Dimitrakis, A.G. Boudouvis, E. Gogolides and A. Tserepi “Droplet mobility tuning on randomly rough superhydrophobic surfaces; accurately tracing intermediate states through C-V curves” in preparation.
- D. P. Papageorgiou, P. Bayiati, D. Goustouridis, A. Syrigou, K. Misiakos, E. Gogolides, A. Tserepi “Fluoropolymer composite coating showing electrowetting-based droplet transport” Submitted in *J. Microelectronic Engineering*.
- C. Boutopoulos, D. P. Papageorgiou, I. Zergioti, A. G. Papathanasiou “Sticking of droplets on slippery superhydrophobic surfaces by laser induced forward transfer” *Applied Physics Letters*, 2013, 103, 024104.
- R. Prakash, D.P. Papageorgiou, A.G. Papathanasiou, K. V. I. S. Kaler “Dielectrophoretic Liquid Actuation on Nano-Textured Super Hydrophobic Surfaces”

*Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182, 351-361.

- R. Prakash, K. V. I. S. Kaler, D.P. Papageorgiou, A.G. Papathanasiou “Performance of Multilayered Fluoropolymer Surface Coating for DEP Surface Microfluidics Devices” *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012, 13, 309-318.
- E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, D.P. Papageorgiou, A.G. Papathanasiou, A.G. Boudouvis “Nanomechanical and nanotribological properties of hydrophobic fluorocarbon dielectric coating on tetraethoxysilane for electrowetting applications.” *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206, 3823-3831.
- D.P. Papageorgiou, A. Tserepi, A.G. Boudouvis, A.G. Papathanasiou “Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting” *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368, 592-598.
- A.K. Gnanappa, D.P. Papageorgiou, E. Gogolides, A. Tserepi, A.G. Papathanasiou, A.G. Boudouvis “Hierarchical, plasma nanotextured, robust superamphiphobic polymeric surfaces with structural stability against capillary forces” *Plasma Processes and Polymers*, 2012, 9, 304-315.
- D.P. Papageorgiou, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis, A.G. Boudouvis and A.G. Papathanasiou “Evaluating the robustness of top coatings comprising plasma-deposited fluorocarbons in electrowetting systems” *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2012, 26, 2001-2015.

Σε πρακτικά διεθνών συνεδρίων:

- D. P. Papageorgiou, P. Dimitrakis, A.G. Boudouvis, E. Gogolides and A. Tserepi “Droplet mobility tuning on randomly rough superhydrophobic surfaces; accurately tracing intermediate states through C-V curves” *1st International Conference on Micro & Nanofluidics, Fundamentals and Applications*, University of Twente, The Netherlands, May 2014.
- D. P. Papageorgiou, G. Pashos, G. Kokkoris, A.G. Boudouvis, E. Gogolides and A. Tserepi “Drop evaporation on pre-infused plasma-nanotextured surfaces” *1st International Conference on Micro & Nanofluidics, Fundamentals and Applications*, University of Twente, The Netherlands, May 2014.
- D. P. Papageorgiou, A. Syrigou, P. Bayiati, D. Goustouridis, K. Misiakos, E. Gogolides, A. Tserepi “Fluoropolymer composite coating for leveraging electrowetting-based droplet manipulation” *39th International Conference on Micro*

*and Nano Engineering*, London. UK, September 2013.

- D. P. Papageorgiou, N. Chamakos, A. Syrigou and A. G. Papathanasiou “Effect of the surrounding medium on the contact angle saturation: leakage current measurements and simulations” *8th International Meeting on Electrowetting*, Athens, Greece, June 2012.
- R. Prakash, K. V.I.S. Kaler, D. P. Papageorgiou and A. G. Papathanasiou “Composite surface coating for improved DEP surface microfluidics” *8th International Meeting on Electrowetting*, Athens, Greece, June 2012.
- Δ. Π. Παπαγεωργίου, Α. Τσερέπη και Α. Γ. Παπαθανασίου “Πολυστρωματικά υδρόφοβα διηλεκτρικά με αυξημένη αξιοπιστία σε συστήματα ηλεκτροδιαβροχής” *8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής*, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, Μάιος 2011.
- Πιοπούλου, Ε. Ρ. Κουμούλος, Δ. Ρ. Παπαγεωργίου, Α. Γ. Παπαθανασίου, Σ. Α. Χαριτίδης “Adhesion strength of hydrophobic dielectric coatings for electrowetting applications” *8th Panhellenic Scientific Chemical Engineering Congress*, Thessaloniki, Greece, May 2011.



- Accardo, A., F. Gentile, F. Mecarini, F. De Angelis, M. Bughammer, E. Di Fabrizio and C. Riekel (2010). "In Situ X-ray Scattering Studies of Protein Solution Droplets Drying on Micro- and Nanopatterned Superhydrophobic PMMA Surfaces." *Langmuir* 26(18): 15057-15064.
- Adamiak, K. (2006). "Capillary and electrostatic limitations to the contact angle in electrowetting-on-dielectric." *Microfluidics and Nanofluidics* 2(6): 471-480.
- Ahuja, A., J. A. Taylor, V. Lifton, A. A. Sidorenko, T. R. Salamon, E. J. Lobaton, P. Kolodner and T. N. Krupenkin (2008). "Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superhydrophobic surfaces." *Langmuir* 24(1): 9-14.
- Arnold C. B., Serra P. and Pique A. (2007). "Laser Direct-Write Techniques for printing of complex materials." *MRS Bull.* 32: 23.
- Athanassiou, A., M. I. Lygeraki, D. Pisignano, K. Lakiotaki, M. Varda, E. Mele, C. Fotakis, R. Cingolani and S. H. Anastasiadis (2006). "Photocontrolled variations in the wetting capability of photochromic polymers enhanced by surface nanostructuring." *Langmuir* 22(5): 2329-2333.
- Barbieri, L., E. Wagner and P. Hoffmann (2007). "Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles." *Langmuir* 23(4): 1723-1734.
- Barthlott, W. and C. Neinhuis (1997). "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces." *Planta* 202(1): 1-8.
- Bartolo, D., F. Bouamrine, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan and S. Moulinet (2006). "Bouncing or sticky droplets: Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces." *Europhysics Letters* 74(2): 299-305.
- Bateni, A., S. S. Susnar, A. Amirfazli and A. W. Neumann (2004). "Development of a new methodology to study drop shape and surface tension in electric fields." *Langmuir* 20(18): 7589-7597.
- Bayiati, P., A. Tserepi, E. Gogolides and K. Misiakos (2004). "Selective plasma-induced deposition of fluorocarbon films on metal surfaces for actuation in microfluidics." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22(4): 1546-1551.
- Bayiati, P., A. Tserepi, D. Goustouridis, K. Misiakos and E. Gogolides (2008). Plasma-deposited fluorocarbon films as hydrophobic layers for electrowetting on dielectric based droplet transport. 1st Europ. Conf. on Microfluidics, Bologna, Italy;
- Bayiati, P., A. Tserepi, P. S. Petrou, S. E. Kakabakos, K. Misiakos and E. Gogolides (2007). "Electrowetting on plasma-deposited fluorocarbon hydrophobic films for biofluid transport in microfluidics." *Journal of Applied Physics* 101(10): 103306-103309.

- Bayiati, P., A. Tserepi, P. S. Petrou, K. Misiakos, S. E. Kakabakos, E. Gogolides and C. Cardinaud (2007). "Biofluid transport on hydrophobic plasma-deposited fluorocarbon films." *Microelectronic Engineering* 84(5-8): 1677-1680.
- Berge, B. and J. Peseux (2000). "Variable focal lens controlled by an external voltage: An application of electrowetting." *European Physical Journal E* 3(2): 159-163.
- Berry, S., J. Kedzierski and B. Abedian (2006). "Low voltage electrowetting using thin fluoropolymer films." *Journal of Colloid and Interface Science* 303(2): 517-524.
- Beverung, C. J., C. J. Radke and H. W. Blanch (1999). "Protein adsorption at the oil/water interface: characterization of adsorption kinetics by dynamic interfacial tension measurements." *Biophysical Chemistry* 81(1): 59-80.
- Bhushan (Ed.), B. (2009). *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*. New York, Springer.
- Bienia, M., C. Quilliet and M. Vallade (2003). "Modification of drop shape controlled by electrowetting." *Langmuir* 19(22): 9328-9333.
- Bikerman, J. J. (1950). "Surface Roughness and Contact Angle." *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 54(5): 653-658.
- Boehm, D. A., P. A. Gottlieb and S. Z. Hua (2007). "On-chip microfluidic biosensor for bacterial detection and identification." *Sensors and Actuators B-Chemical* 126(2): 508-514.
- Bok, H. M., T. Y. Shin and S. Park (2008). "Designer binary nanostructures toward water slipping superhydrophobic surfaces." *Chemistry of Materials* 20(6): 2247-2251.
- Boreyko, J. B., C. H. Baker, C. R. Poley and C.-H. Chen (2011). "Wetting and Dewetting Transitions on Hierarchical Superhydrophobic Surfaces." *Langmuir*: 110523093446034.
- Boreyko, J. B. and C. H. Chen (2009). "Restoring Superhydrophobicity of Lotus Leaves with Vibration-Induced Dewetting." *Physical Review Letters* 103(17).
- Boutopoulos, C., P. Andreakou, D. Kafetzopoulos, S. Chatzandroulis and I. Zergioti (2008). "Direct laser printing of biotin microarrays on low temperature oxide on Si substrates." *physica status solidi (a)* 205(11): 2505-2508.
- Boutopoulos, C., E. Touloupakis, I. Pezzotti, M. T. Giardi and I. Zergioti (2011). "Direct laser immobilization of photosynthetic material on screen printed electrodes for amperometric biosensor." *Applied Physics Letters* 98(9): 093703.
- Brown, M. S., N. T. Kattamis and C. B. Arnold (2011). "Time-resolved dynamics of laser-induced micro-jets from thin liquid films." *Microfluidics and Nanofluidics* 11(2): 199-207.
- Brunet, P., F. Lapierre, V. Thomy, Y. Coffinier and R. Boukherroub (2008). "Extreme resistance of superhydrophobic surfaces to impalement: Reversible electrowetting related to the impacting/bouncing drop test." *Langmuir* 24(19): 11203-11208.

- Burns, M. A., B. N. Johnson, S. N. Brahmasandra, K. Handique, J. R. Webster, M. Krishnan, T. S. Sammarco, P. M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C. H. Mastrangelo and D. T. Burke (1998). "An integrated nanoliter DNA analysis device." *Science* 282(5388): 484-487.
- Callies, M. and D. Quere (2005). "On water repellency." *Soft Matter* 1(1): 55-61.
- Cao, L. L., T. P. Price, M. Weiss and D. Gao (2008). "Super water- and oil-repellent surfaces on intrinsically hydrophilic and oleophilic porous silicon films." *Langmuir* 24(5): 1640-1643.
- Cassie, A. and S. Baxter (1944). "Wettability of porous surfaces." *Trans Faraday Soc* 40: 546-551.
- Chandra, D., J. A. Taylor and S. Yang (2008). "Replica molding of high-aspect-ratio (sub-)micron hydrogel pillar arrays and their stability in air and solvents." *Soft Matter* 4(5): 979-984.
- Chandra, D. and S. Yang (2009). "Capillary-force-induced clustering of micropillar arrays: is it caused by isolated capillary bridges or by the lateral capillary meniscus interaction force?" *Langmuir* 25(18): 10430-10434.
- Chandra, D. and S. Yang (2010). "Stability of High-Aspect-Ratio Micropillar Arrays against Adhesive and Capillary Forces." *Accounts of Chemical Research* 43(8): 1080-1091.
- Chang, L. C., Y. Y. Chang and C. S. Gau (2008). "Interfacial properties of Pluronics and the interactions between Pluronics and cholesterol/DPPC mixed monolayers." *Journal of Colloid and Interface Science* 322(1): 263-273.
- Chatterjee, D., H. Shepherd and R. L. Garrell (2009). "Electromechanical model for actuating liquids in a two-plate droplet microfluidic device." *Lab on a Chip* 9(9): 1219-1229.
- Chen, L., M. J. Liu, L. Lin, T. Zhang, J. Ma, Y. L. Song and L. Jiang (2010). "Thermal-responsive hydrogel surface: tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface." *Soft Matter* 6(12): 2708-2712.
- Cheng, Y. T., D. E. Rodak, C. A. Wong and C. A. Hayden (2006). "Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves." *Nanotechnology* 17(5): 1359-1362.
- Cho, S. K., H. J. Moon and C. J. Kim (2003). "Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits." *Journal of Microelectromechanical Systems* 12(1): 70-80.
- Chou, T. (2001). "Geometry-dependent electrostatics near contact lines." *Physical Review Letters* 87(10): art. no.-106101.
- Coffinier, Y., E. Galopin, S. Szunerits and R. Boukherroub (2010). "Preparation of superhydrophobic and oleophobic diamond nanograss array." *Journal of Materials Chemistry* 20(47): 10671-10675.
- Cortese, B., S. D'Amone, M. Manca, I. Viola, R. Cingolani and G. Gigli (2008). "Superhydrophobicity due to the hierarchical scale roughness of PDMS surfaces." *Langmuir* 24(6): 2712-2718.
- Datta, A., I. Y. Eom, A. Dhar, P. Kuban, R. Manor, I. Ahmad, S. Gangopadhyay, T. Dallas, M. Holtz, F. Temkin and P. K. Dasgupta (2003). "Microfabrication and characterization of Teflon AF-coated liquid core waveguide channels in silicon." *IEEE Sensors Journal* 3(6): 788-795.

- Daunay, B., P. Lambert, L. Jalabert, M. Kumemura, R. Renaudot, V. Agache and H. Fujita (2012). "Effect of substrate wettability in liquid dielectrophoresis (LDEP) based droplet generation: Theoretical analysis and experimental confirmation." *Lab on a Chip* 12(2): 361-368.
- Decamps, C. and J. De Coninck (2000). "Dynamics of spontaneous spreading under electrowetting conditions." *Langmuir* 16(26): 10150-10153.
- Deng, B., R. Cai, Y. Yu, H. Jiang, C. Wang, J. Li, L. Li, M. Yu, J. Li, L. Xie, Q. Huang and C. Fan (2010). "Laundering Durability of Superhydrophobic Cotton Fabric." *Advanced Materials* 22(48): 5473-5477.
- Deng, T., K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, C. Keimel, J. Stein and M. Blohm (2009). "Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces." *Applied Physics Letters* 94(13): -.
- Dhindsa, M., J. Heikenfeld, W. Weekamp and S. Kuiper (2011). "Electrowetting without Electrolysis on Self-Healing Dielectrics." *Langmuir* 27(9): 5665-5670.
- Dhindsa, M., S. Kuiper and J. Heikenfeld (2011). "Reliable and low-voltage electrowetting on thin parylene films." *Thin Solid Films* 519(10): 3346-3351.
- Dhindsa, M. S., N. R. Smith, J. Heikenfeld, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, M. J. Doktycz, A. V. Melechko and M. L. Simpson (2006). "Reversible electrowetting of vertically aligned superhydrophobic carbon nanofibers." *Langmuir* 22(21): 9030-9034.
- Di Mundo, R., R. Gristina, E. Sardella, F. Intranuovo, M. Nardulli, A. Milella, F. Palumbo, R. d'Agostino and P. Favia (2010). "Micro-/Nanoscale Structuring of Cell-Culture Substrates with Fluorocarbon Plasmas." *Plasma Processes and Polymers* 7(3-4): 212-223.
- Dinca, V., M. Farsari, D. Kafetzopoulos, A. Popescu, M. Dinescu and C. Fotakis (2008). "Patterning parameters for biomolecules microarrays constructed with nanosecond and femtosecond UV lasers." *Thin Solid Films* 516(18): 6504-6511.
- Dinca, V., A. Patrascioiu, J. M. Fernandez-Pradas, J. L. Morenza and P. Serra (2012). "Influence of solution properties in the laser forward transfer of liquids." *Applied Surface Science* 258(23): 9379-9384.
- Drygiannakis, A. I., A. G. Papathanasiou and A. G. Boudouvis (2009). "On the Connection between Dielectric Breakdown Strength, Trapping of Charge, and Contact Angle Saturation in Electrowetting." *Langmuir* 25(1): 147-152.
- Dufour, R., M. Harnois, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub and V. Senez (2010). "Engineering Sticky Superomniphobic Surfaces on Transparent and Flexible PDMS Substrate." *Langmuir* 26(22): 17242-17247.
- Duocastella, M., J. M. Fernandez-Pradas, J. L. Morenza and P. Serra (2010). "Sessile droplet formation in the laser-induced forward transfer of liquids: A time-resolved imaging study." *Thin Solid Films* 518(18): 5321-5325.
- Duocastella, M., J. M. Fernández-Pradas, P. Serra and J. L. Morenza (2008). "Jet formation in the laser forward transfer of liquids." *Applied Physics A* 93(2): 453-456.
- DuPont (2006). Teflon® AF Amorphous Fluoropolymer, Product Information.

- Egitto, F. D. (1990). "Plasma-Etching and Modification of Organic Polymers." *Pure and Applied Chemistry* 62(9): 1699-1708.
- Ellinas, K., A. Tserepi and E. Gogolides (2011). "From superamphiphobic to amphiphilic polymeric surfaces with ordered hierarchical roughness fabricated with colloidal lithography and plasma nanotexturing." *Langmuir* 27(7): 3960-3969.
- Erill, I., S. Campoy, N. Erill, J. Barbe and J. Aguilo (2003). "Biochemical analysis and optimization of inhibition and adsorption phenomena in glass-silicon PCR-chips." *Sensors and Actuators B-Chemical* 96(3): 685-692.
- Fair, R. B. (2007). "Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?" *Microfluidics and Nanofluidics* 3(3): 245-281.
- Fan, S. K., T. H. Hsieh and D. Y. Lin (2009). "General digital microfluidic platform manipulating dielectric and conductive droplets by dielectrophoresis and electrowetting." *Lab on a Chip* 9(9): 1236-1242.
- Feng, L., Y. A. Zhang, J. M. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia and L. Jiang (2008). "Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force." *Langmuir* 24(8): 4114-4119.
- Feng, X., L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang and D. Zhu (2004). "Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films." *J Am Chem Soc* 126(1): 62-63.
- Forsberg, P. S. H., C. Priest, M. Brinkmann, R. Sedev and J. Ralston (2010). "Contact Line Pinning on Microstructured Surfaces for Liquids in the Wenzel State." *Langmuir* 26(2): 860-865.
- Fu, Q., G. V. Rama Rao, S. B. Basame, D. J. Keller, K. Artyushkova, J. E. Fulghum and G. P. Lopez (2004). "Reversible control of free energy and topography of nanostructured surfaces." *J Am Chem Soc* 126(29): 8904-8905.
- Gao, L. and T. J. McCarthy (2006). "The "lotus effect" explained: two reasons why two length scales of topography are important." *Langmuir* 22(7): 2966-2967.
- Gao, L. C. and T. J. McCarthy (2006). "Contact angle hysteresis explained." *Langmuir* 22(14): 6234-6237.
- Gao, L. C. and T. J. McCarthy (2007). "A commercially available perfectly hydrophobic material ( $\theta(A)/\theta(R)=180$  degrees/180 degrees)." *Langmuir* 23(18): 9125-9127.
- Gischia, G. G., K. Croes, G. Groeseneken, Z. Tokei, V. Afanas'ev and L. Zhao (2010). Study of leakage mechanism and trap density in porous low-k materials. Reliability Physics Symposium (IRPS), 2010 IEEE International.
- Glassmaker, N. J., A. Jagota, C. Y. Hui and J. Kim (2004). "Design of biomimetic fibrillar interfaces: 1. Making contact." *Journal of the Royal Society Interface* 1(1): 23-33.
- Gnanappa, A. K., D. P. Papageorgiou, E. Gogolides, A. Tserepi, A. G. Papathanasiou and A. G. Boudouvis (2012). "Hierarchical, Plasma Nanotextured, Robust Superamphiphobic Polymeric Surfaces Structurally Stabilized Through a Wetting-drying Cycle." *Plasma Processes and Polymers* 9(3): 304-315.
- Hancox, N. L. and Brunton J. H. (1966). "The Erosion of Solids by the Repeated Impact of Liquid Drops." *Phil. Trans. Roy Soc A* 260(1110): 121-139.

- Hashimoto, M., P. C. Chen, M. W. Mitchell, D. E. Nikitopoulos, S. A. Soper and M. C. Murphy (2004). "Rapid PCR in a continuous flow device." *Lab on a Chip* 4(6): 638-645.
- Hayes, R. A. and B. J. Feenstra (2003). "Video-speed electronic paper based on electrowetting." *Nature* 425(6956): 383-385.
- Heikenfeld, J. and M. Dhindsa (2008). "Electrowetting on superhydrophobic surfaces: Present status and prospects." *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(3-4): 319-334.
- Heikenfeld, J., K. Zhou, E. Kreit, B. Raj, S. Yang, B. Sun, A. Milarcik, L. Clapp and R. Schwartz (2009). "Electrofluidic displays using Young-Laplace transposition of brilliant pigment dispersions." *Nature Photonics* 3(5): 292-296.
- Herbertson, D. L., C. R. Evans, N. J. Shirtcliffe, G. McHale and M. I. Newton (2006). "Electrowetting on superhydrophobic SU-8 patterned surfaces." *Sensors and Actuators a-Physical* 130: 189-193.
- Herminghaus, S., M. Brinkmann and R. Seemann (2008). "Wetting and Dewetting of Complex Surface Geometries." *Annual Review of Materials Research* 38(1): 101-121.
- Hong, X., X. Gao and L. Jiang (2007). "Application of superhydrophobic surface with high adhesive force in no lost transport of superparamagnetic microdroplet." *J Am Chem Soc* 129(6): 1478-1479.
- Horcas, I., R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro (2007). "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology." *Review of Scientific Instruments* 78(1).
- Hsieh, C. T., F. L. Wu and W. Y. Chen (2010). "Superhydrophobicity and superoleophobicity from hierarchical silica sphere stacking layers." *Materials Chemistry and Physics* 121(1-2): 14-21.
- Im, M., H. Im, J. H. Lee, J. B. Yoon and Y. K. Choi (2010). "A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate." *Soft Matter* 6(7): 1401-1404.
- Ishino, C., K. Okumura and D. Quere (2004). "Wetting transitions on rough surfaces." *Europhysics Letters* 68(3): 419-425.
- Itoh, A., A. Inokuchi, S. Yasuda, A. Teramoto, T. Goto, M. Hirayama and T. Ohmi (2008). "Low-dielectric-constant nonporous fluorocarbon films for interlayer dielectric." *Japanese Journal of Applied Physics* 47(4): 2515-2520.
- Janocha, B., H. Bauser, C. Oehr, H. Brunner and W. Gopel (2000). "Competitive electrowetting of polymer surfaces by water and decane." *Langmuir* 16(7): 3349-3354.
- Jiang, H., R. Browning and H. J. Sue (2009). "Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers." *Polymer* 50(16): 4056-4065.
- Jin, M. H., X. J. Feng, L. Feng, T. L. Sun, J. Zhai, T. J. Li and L. Jiang (2005). "Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force." *Advanced Materials* 17(16): 1977-+.
- Jin, W., J. Koplik and J. R. Banavar (1997). "Wetting hysteresis at the molecular scale." *Physical Review Letters* 78(8): 1520-1523.



- Johnson, R. E. and R. H. Dettre (1964). "Contact Angle Hysteresis .3. Study of an Idealized Heterogeneous Surface." *Journal of Physical Chemistry* 68(7): 1744-&.
- Jones, T. B. (2001). "Liquid dielectrophoresis on the microscale." *Journal of Electrostatics* 51: 290-299.
- Jones, T. B. (2002). "On the relationship of dielectrophoresis and electrowetting." *Langmuir* 18(11): 4437-4443.
- Jones, T. B., M. Gunji, M. Washizu and M. J. Feldman (2001). "Dielectrophoretic liquid actuation and nanodroplet formation." *Journal of Applied Physics* 89(2): 1441-1448.
- Jones, T. B., K. L. Wang and D. J. Yao (2004). "Frequency-dependent electromechanics of aqueous liquids: electrowetting and dielectrophoresis." *Langmuir* 20(7): 2813-2818.
- Joseph, P., C. Cottin-Bizonne, J. M. Benoit, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling and L. Bocquet (2006). "Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels." *Physical Review Letters* 97(15): 156104.
- Journet, C., S. Moulinet, C. Ybert, S. T. Purcell and L. Bocquet (2005). "Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: Effect of fluid pressure." *Europhysics Letters (EPL)* 71(1): 104-109.
- Kaler, K. V. I. S., R. Prakash and D. Chugh (2010). "Liquid dielectrophoresis and surface microfluidics." *Biomicrofluidics* 4(2): 022805.
- Kamusewitz, H., W. Possart and D. Paul (1999). "The relation between Young's equilibrium contact angle and the hysteresis on rough paraffin wax surfaces." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 156(1-3): 271-279.
- Kim, B. R. and M. J. Ko (2009). "The assessment of the fracture behavior in spin-on organosilicates by nanoindentation and nanoscratch tests." *Thin Solid Films* 517(11): 3216-3221.
- Kim, Y., S. H. Eom, J. M. Wang, D. S. Lee, S. W. Suh and T. A. Steitz (1995). "Crystal-Structure of *Thermus-Aquaticus* DNA-Polymerase." *Nature* 376(6541): 612-616.
- Klingner, A., S. Herminghaus and F. Mugele (2003). "Self-excited oscillatory dynamics of capillary bridges in electric fields." *Applied Physics Letters* 82(23): 4187-4189.
- Koc, Y., A. J. de Mello, G. McHale, M. I. Newton, P. Roach and N. J. Shirtcliffe (2008). "Nano-scale superhydrophobicity: suppression of protein adsorption and promotion of flow-induced detachment." *Lab on a Chip* 8(4): 582-586.
- Krupenkin, T. N., J. A. Taylor, T. M. Schneider and S. Yang (2004). "From rolling ball to complete wetting: The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces." *Langmuir* 20(10): 3824-3827.
- Krupenkin, T. N., J. A. Taylor, E. N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes and T. R. Salamon (2007). "Reversible wetting-dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces." *Langmuir* 23(18): 9128-9133.
- Kuiper, S. and B. H. W. Hendriks (2004). "Variable-focus liquid lens for miniature cameras." *Applied Physics Letters* 85(7): 1128-1130.

- Kumar, R. T. R., K. B. Mogensen and P. Boggild (2010). "Simple Approach to Superamphiphobic Overhanging Silicon Nanostructures." *Journal of Physical Chemistry C* 114(7): 2936-2940.
- Kusumaatmaja, H., M. L. Blow, A. Dupuis and J. M. Yeomans (2008). "The collapse transition on superhydrophobic surfaces." *EPL (Europhysics Letters)* 81(3): 36003.
- Kwon, Y., N. Patankar, J. Choi and J. Lee (2009). "Design of Surface Hierarchy for Extreme Hydrophobicity." *Langmuir* 25(11): 6129-6136.
- Lafuma, A. and D. Quere (2003). "Superhydrophobic states." *Nature Materials* 2(7): 457-460.
- Lagally, E. T., C. A. Emrich and R. A. Mathies (2001). "Fully integrated PCR-capillary electrophoresis microsystem for DNA analysis." *Lab on a Chip* 1(2): 102-107.
- Lagally, E. T. and R. A. Mathies (2004). "Integrated genetic analysis microsystems." *Journal of Physics D-Applied Physics* 37(23): R245-R261.
- Lagally, E. T., J. R. Scherer, R. G. Blazej, N. M. Toriello, B. A. Diep, M. Ramchandani, G. F. Sensabaugh, L. W. Riley and R. A. Mathies (2004). "Integrated portable genetic analysis microsystem for pathogen/infectious disease detection." *Analytical Chemistry* 76(11): 3162-3170.
- Lapierre, F., P. Brunet, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Blossey and R. Boukherroub (2010). "Electrowetting and droplet impalement experiments on superhydrophobic multiscale structures." *Faraday Discussions* 146: 125-139.
- Lapierre, F., V. Thomy, Y. Coffinier, R. Blossey and R. Boukherroub (2009). "Reversible Electrowetting on Superhydrophobic Double-Nanotextured Surfaces." *Langmuir* 25(11): 6551-6558.
- Lee, C. and C. J. Kim (2011). "Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction." *Physical Review Letters* 106(1): 014502.
- Lee, J., B. He and N. A. Patankar (2005). "A roughness-based wettability switching membrane device for hydrophobic surfaces." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15(3): 591-600.
- Leng, B. X., Z. Z. Shao, G. de With and W. H. Ming (2009). "Superoleophobic Cotton Textiles." *Langmuir* 25(4): 2456-2460.
- Lifton, V. A., J. A. Taylor, B. Vyas, P. Kolodner, R. Cirelli, N. Basavanahally, A. Papazian, R. Frahm, S. Simon and T. Krupenkin (2008). "Superhydrophobic membranes with electrically controllable permeability and their application to "smart" microbatteries." *Applied Physics Letters* 93(4): 043112-043113.
- Lim, H. S., J. T. Han, D. Kwak, M. Jin and K. Cho (2006). "Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern." *J Am Chem Soc* 128(45): 14458-14459.
- Lippmann, G. (1875). *Ann. Chim. Phys.*
- Liu, B. and F. F. Lange (2006). "Pressure induced transition between superhydrophobic states: Configuration diagrams and effect of surface feature size." *Journal of Colloid and Interface Science* 298(2): 899-909.
- Liu, R. H., J. N. Yang, R. Lenigk, J. Bonanno and P. Grodzinski (2004). "Self-contained, fully integrated biochip for sample preparation, polymerase chain reaction amplification, and DNA microarray detection." *Analytical Chemistry* 76(7): 1824-1831.

- Liu, Y., T. Zhang, G. Zhang, X. Niu, Z. Song, G. Min, Y. Lin, J. Zhang, W. Zhou, J. Zhang, J. Chu, Y. Wan and S. Feng (2009). "Study on Adhesive Strength between Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> Film and Electrodes for Phase Change Memory Application." *Japanese Journal of Applied Physics* 48(10): 101601.
- Loose, M. and P. Schuille (2009). "Biomimetic membrane systems to study cellular organization." *Journal of Structural Biology* 168(1): 143-151.
- Manoudis, P. N., I. Karapanagiotis, A. Tsakalof, I. Zuburtikudis and C. Panayiotou (2008). "Superhydrophobic composite films produced on various substrates." *Langmuir* 24(19): 11225-11232.
- Manukyan, G., J. Oh, D. van den Ende, R. Lammertink and F. Mugele (2011). "Electrical Switching of Wetting States on Superhydrophobic Surfaces: A Route Towards Reversible Cassie-to-Wenzel Transitions." *Physical Review Letters* 106(1).
- Marmur, A. (1994). "Contact-Angle Hysteresis on Heterogeneous Smooth Surfaces." *Journal of Colloid and Interface Science* 168(1): 40-46.
- Marmur, A. (1994). "Thermodynamic Aspects of Contact-Angle Hysteresis." *Advances in Colloid and Interface Science* 50: 121-141.
- Marmur, A. (1998). "Contact-angle hysteresis on heterogeneous smooth surfaces: theoretical comparison of the captive bubble and drop methods." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 136(1-2): 209-215.
- Marmur, A. (2003). "Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?" *Langmuir* 19(20): 8343-8348.
- Marmur, A. (2004). "The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability." *Langmuir* 20(9): 3517-3519.
- Marquez-Velasco, J., M. E. Vlachopoulou, A. Tserepi and E. Gogolides (2010). "Stable superhydrophobic surfaces induced by dual-scale topography on SU-8." *Microelectronic Engineering* 87(5-8): 782-785.
- Milella, A., R. Di Mundo, F. Palumbo, P. Favia, F. Fracassi and R. d'Agostino (2009). "Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity." *Plasma Processes and Polymers* 6(6-7): 460-466.
- Miller, E. M. and A. R. Wheeler (2009). "Digital bioanalysis." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 393(2): 419-426.
- Mittal, K. L. (1995). *Adhesion Measurement of Films and Coatings*. Adhesion Measurement of Films and Coatings. K. L. Mittal. Utrecht, VSP. 1: 1-13.
- Moon, H., S. K. Cho, R. L. Garrell and C. J. Kim (2002). "Low voltage electrowetting-on-dielectric." *Journal of Applied Physics* 92(7): 4080-4087.
- Mugele, F. (2009). "Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics." *Soft Matter* 5(18): 3377-3384.
- Mugele, F. and J. C. Baret (2005). "Electrowetting: From basics to applications." *Journal of Physics-Condensed Matter* 17(28): R705-R774.
- Mugele, F. and J. Buehrle (2007). "Equilibrium drop surface profiles in electric fields." *Journal of Physics-Condensed Matter* 19(37): -.

- Mugele, F. and S. Herminghaus (2002). "Electrostatic stabilization of fluid microstructures." *Applied Physics Letters* 81(12): 2303-2305.
- Muller, B., M. Riedel, R. Michel, S. M. De Paul, R. Hofer, D. Heger and D. Grutzmacher (2001). "Impact of nanometer-scale roughness on contact-angle hysteresis and globulin adsorption." *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19(5): 1715-1720.
- Nakajima, A., M. Hoshino, J. H. Song, Y. Kameshima and K. Okada (2005). "Effect of roughness on lipophobicity of a surface prepared using boehmite nanoparticles and fluoroalkylsilane." *Chemistry Letters* 34(7): 908-909.
- Nakanishi, T., T. Michinobu, K. Yoshida, N. Shirahata, K. Ariga, H. Moehwald and D. G. Kurth (2008). "Nanocarbon superhydrophobic surfaces created from fullerene-based hierarchical supramolecular assemblies." *Advanced Materials* 20(3): 443-+.
- Nguyen, T. P. N., P. Brunet, Y. Coffinier and R. Boukherroub (2010). "Quantitative Testing of Robustness on Superomniphobic Surfaces by Drop Impact." *Langmuir* 26(23): 18369-18373.
- Nie, H., M. Walzak and N. McIntyre (2006). "Scratch resistance anisotropy in biaxially oriented polypropylene and poly(ethylene terephthalate) films." *Applied Surface Science* 253(4): 2320-2326.
- Nosonovsky, M. (2007). "Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces." *Langmuir* 23(6): 3157-3161.
- Okonski, C. T. and H. C. Thacher (1954). "The Distortion of Aerosol Droplets by an Electric Field." *Journal of Physical Chemistry* 57(9): 955-958.
- Ou, J., B. Perot and J. P. Rothstein (2004). "Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces." *Physics of Fluids* 16(12): 4635-4643.
- Paneru, M., C. Priest, R. Sedev and J. Ralston (2010). "Electrowetting of Aqueous Solutions of Ionic Liquid in Solid-Liquid-Liquid Systems." *Journal of Physical Chemistry C* 114(18): 8383-8388.
- Papageorgiou, D. P., E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, A. G. Boudouvis and A. G. Papathanasiou (2012). "Evaluating the Robustness of Top Coatings Comprising Plasma-Deposited Fluorocarbons in Electrowetting Systems." *Journal of Adhesion Science and Technology* 26(12-17): 2001-2015.
- Papageorgiou, D. P., A. Tserepi, A. G. Boudouvis and A. G. Papathanasiou (2012). "Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting." *J Colloid Interface Sci* 368(1): 592-598.
- Papageorgiou, D. P., K. Tsougeni, A. Tserepi and E. Gogolides (2013). "Superhydrophobic, hierarchical, plasma-nanotextured polymeric microchannels sustaining high-pressure flows." *Microfluidics and Nanofluidics* 14(1-2): 247-255.
- Papathanasiou, A. G. and A. G. Boudouvis (2005). "Manifestation of the connection between dielectric breakdown strength and contact angle saturation in electrowetting." *Applied Physics Letters* 86(16): 164102-164103.

- Papathanasiou, A. G., A. T. Papaioannou and A. G. Boudouvis (2008). "Illuminating the connection between contact angle saturation and dielectric breakdown in electrowetting through leakage current measurements." *Journal of Applied Physics* 103(3): 034901-034904.
- Patankar, N. A. (2004). "Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars." *Langmuir* 20(19): 8209-8213.
- Peykov, V., A. Quinn and J. Ralston (2000). "Electrowetting: a model for contact-angle saturation." *Colloid and Polymer Science* 278(8): 789-793.
- Poetes, R., K. Holtzmann, K. Franze and U. Steiner (2010). "Metastable Underwater Superhydrophobicity." *Physical Review Letters* 105(16): -.
- Pohl, H. A. (1958). "Some Effects of Nonuniform Fields on Dielectrics." *Journal of Applied Physics* 29(8): 1182-1188.
- Pollack, M. G., A. D. Shenderov and R. B. Fair (2002). "Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics." *Lab on a Chip* 2(2): 96-101.
- Prakash, A. R., M. Amrein and K. V. I. S. Kaler (2008). "Characteristics and impact of Taq enzyme adsorption on surfaces in microfluidic devices." *Microfluidics and Nanofluidics* 4(4): 295-305.
- Prakash, R. and K. V. I. S. Kaler (2009). "DEP actuation of emulsion jets and dispensing of sub-nanoliter emulsion droplets." *Lab on a Chip* 9(19): 2836.
- Prakash, R. and K. V. I. S. Kaler (2012). "Microbead dispensing and ultralow DNA hybridization detection using liquid dielectrophoresis." *Sensors and Actuators B-Chemical* 169: 274-283.
- Prakash, R., K. V. I. S. Kaler, D. P. Papageorgiou and A. G. Papathanasiou (2012). "Performance of multilayered fluoropolymer surface coating for DEP surface microfluidic devices." *Microfluidics and Nanofluidics* 13(2): 309-318.
- Prakash, R., D. P. Papageorgiou, A. G. Papathanasiou and K. V. I. S. Kaler (2013). "Dielectrophoretic liquid actuation on nano-textured super hydrophobic surfaces." *Sensors and Actuators B-Chemical* 182: 351-361.
- Prakash, R., R. Paul and K. V. I. S. Kaler (2010). "Liquid DEP actuation and precision dispensing of variable volume droplets." *Lab on a Chip* 10(22): 3094.
- Prins, M. W. J., W. J. J. Welters and J. W. Weekamp (2001). "Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure." *Science* 291(5502): 277-280.
- Quéré, D. (2008). "Wetting and Roughness." *Annual Review of Materials Research* 38(1): 71-99.
- Quere, D., A. Lafuma and J. Bico (2003). "Slippy and sticky microtextured solids." *Nanotechnology* 14(10): 1109-1112.
- Quilliet, C. and B. Berge (2001). "Electrowetting: a recent outbreak." *Current Opinion In Colloid & Interface Science* 6(1): 34-39.
- Raj, B., M. Dhindsa, N. R. Smith, R. Laughlin and J. Heikenfeld (2009). "Ion and Liquid Dependent Dielectric Failure in Electrowetting Systems." *Langmuir* 25(20): 12387-12392.

- Rapp, L., J. Ailuno, A. P. Alloncle and P. Delaporte (2011). "Pulsed-laser printing of silver nanoparticles ink: control of morphological properties." *Optics Express* 19(22): 21563-21574.
- Ren, H., R. B. Fair, M. G. Pollack and E. J. Shaughnessy (2002). "Dynamics of electro-wetting droplet transport." *Sensors and Actuators B-Chemical* 87(1): 201-206.
- Reyssat, M., A. Pépin, F. Marty, Y. Chen and D. Quéré (2006). "Bouncing transitions on microtextured materials." *Europhysics Letters (EPL)* 74(2): 306-312.
- Roach, P., N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton (2008). "Progress in superhydrophobic surface development." *Soft Matter* 4(2): 224-240.
- Roura, P. and J. Fort (2002). "Comment on "effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces"." *Langmuir* 18(2): 566-569.
- Sauer, J. A. and K. D. Pae (1974). "Flow of Solid Polymers under High-Pressure." *Colloid and Polymer Science* 252(9): 680-695.
- Scognamiglio, V., I. Pezzotti, G. Pezzotti, J. Cano, I. Manfredonia, K. Buonasera, F. Arduini, D. Moscone, G. Palleschi and M. T. Giardi (2012). "Towards an integrated biosensor array for simultaneous and rapid multi-analysis of endocrine disrupting chemicals." *Analytica Chimica Acta* 751: 161-170.
- Seyrat, E. and R. A. Hayes (2001). "Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting." *Journal of Applied Physics* 90(3): 1383-1386.
- Seyrat, E. and R. A. Hayes (2001). "Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting." *Journal of Applied Physics* 90(3): 1383-1386.
- Shapiro, B., H. Moon, R. L. Garrell and C. J. Kim (2003). "Equilibrium behavior of sessile drops under surface tension, applied external fields, and material variations." *Journal Of Applied Physics* 93(9): 5794-5811.
- Sheen, Y. C., Y. C. Huang, C. S. Liao, H. Y. Chou and F. C. Chang (2008). "New approach to fabricate an extremely super-amphiphobic surface based on fluorinated silica nanoparticles." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 46(18): 1984-1990.
- Shieh, J., F. J. Hou, Y. C. Chen, H. M. Chen, S. P. Yang, C. C. Cheng and H. L. Chen (2010). "Robust Airlike Superhydrophobic Surfaces." *Advanced Materials* 22(5): 597-+.
- Shirtcliffe, N. J., G. McHale, M. I. Newton, G. Chabrol and C. C. Perry (2004). "Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces." *Advanced Materials* 16(21): 1929-+.
- Singh, M., J. R. Orsenigo and D. O. Shah (1984). "Surface-Tension and Contact-Angle of Herbicide Solutions Affected by Surfactants." *Journal of the American Oil Chemists Society* 61(3): 596-599.
- Solga, A., Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth and W. Barthlott (2007). "The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces." *Bioinspiration & Biomimetics* 2(4): S126-S134.
- Srinivasan, V., V. K. Pamula and R. B. Fair (2004). "Droplet-based microfluidic lab-on-a-chip for glucose detection." *Analytica Chimica Acta* 507(1): 145-150.



- Sun, T. L., G. J. Wang, L. Feng, B. Q. Liu, Y. M. Ma, L. Jiang and D. B. Zhu (2004). "Reversible switching between superhydrophilicity and superhydrophobicity." *Angewandte Chemie-International Edition* 43(3): 357-360.
- Takahashi, K., T. Mitamura, K. Ono, Y. Setsuhara, A. Itoh and K. Tachibana (2003). "Characterization of porosity and dielectric constant of fluorocarbon porous films synthesized by using plasma-enhanced chemical vapor deposition and solvent process." *Applied Physics Letters* 82(15): 2476-2478.
- Touloupakis, E., C. Boutopoulos, K. Buonasera, I. Zergioti and M. T. Giardi (2012). "A photosynthetic biosensor with enhanced electron transfer generation realized by laser printing technology." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 402(10): 3237-3244.
- Tserepi, A. (2005). *Plasma Processes and Polymers*. Plasma Processes and Polymers. R. D'Agostino. Weinheim, Germany, Wiley-VCH: 51-63.
- Tserepi, A. D., M. E. Vlachopoulou and E. Gogolides (2006). "Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces." *Nanotechnology* 17(15): 3977-3983.
- Tsougeni, K., D. Papageorgiou, A. Tserepi and E. Gogolides (2010). "'Smart' polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving." *Lab on a Chip* 10(4): 462-469.
- Tsougeni, K., D. Papageorgiou, A. Tserepi and E. Gogolides (2010). "'Smart' polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving." *Lab on a Chip* 10(4): 462-469.
- Tsougeni, K., N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides and C. Cardinaud (2009). "Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: from stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces." *Langmuir* 25(19): 11748-11759.
- Tuteja, A., W. Choi, M. L. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley and R. E. Cohen (2007). "Designing superoleophobic surfaces." *Science* 318(5856): 1618-1622.
- Tuteja, A., W. Choi, J. M. Mabry, G. H. McKinley and R. E. Cohen (2008). "Robust omniphobic surfaces." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105(47): 18200-18205.
- Tuteja, A., W. Choi, G. H. McKinley, R. E. Cohen and M. F. Rubner (2008). "Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity (vol 33, pg 757, 2008)." *Mrs Bulletin* 33(11): 996-996.
- Vallet, M., M. Vallade and B. Berge (1999). "Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting." *European Physical Journal B* 11(4): 583-591.
- Velev, O. D., B. G. Prevo and K. H. Bhatt (2003). "On-chip manipulation of free droplets." *Nature* 426(6966): 515-516.
- Verheijen, H. J. J. and M. W. J. Prins (1999). "Reversible electrowetting and trapping of charge: Model and experiments." *Langmuir* 15(20): 6616-6620.
- Verplanck, N., Y. Coffinier, V. Thomy and R. Boukherroub (2007). "Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces." *Nanoscale Research Letters* 2(12): 577-596.
- Vourdas, N., A. Tserepi and E. Gogolides (2007). "Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl

- methacrylate) surfaces using high-density plasma processing." *Nanotechnology* 18(12).
- Vourdas, N. E., M. E. Vlachopoulou, A. Tserepi and E. Gogolides (2009). "Nano-textured polymer surfaces with controlled wetting and optical properties using plasma processing." *International Journal of Nanotechnology* 6(1-2): 196-207.
- Wang, K. L., T. B. Jones and A. Raisanen (2007). "Dynamic control of DEP actuation and droplet dispensing." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17(1): 76-80.
- Wenzel, R. (1936). "Resistance of solid surfaces to wetting by water." *Ind Eng Chem* (28): 988-994.
- Whitesides, G. M. (2006). "The origins and the future of microfluidics." *Nature* 442(7101): 368-373.
- Wu, T. and Y. Suzuki (2011). "Design, microfabrication and evaluation of robust high-performance superlyophobic surfaces." *Sensors and Actuators B: Chemical*.
- Yang, C., U. Tartaglino and B. N. Persson (2006). "Influence of surface roughness on superhydrophobicity." *Phys Rev Lett* 97(11): 116103.
- Yang, J., Z. Zhang, X. Men, X. Xu and X. Zhu (2011). "A simple approach to fabricate superoleophobic coatings." *New Journal of Chemistry*.
- Ybert, C., C. Barentin, C. c. Cottin-Bizonne, P. Joseph and L. r. Bocquet (2007). "Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries." *Physics of Fluids* 19(12): 123601.
- Ye, J., N. Kojima, K. Ueoka, J. Shimanuki, T. Nasuno and S. Ogawa (2004). "Nanoscratch evaluation of adhesion and cohesion in SiC/low-k/Si stacked layers." *Journal of Applied Physics* 95(7): 3704-3710.
- Yoon, J. Y. and R. L. Garrell (2003). "Preventing biomolecular adsorption in electrowetting-based biofluidic chips." *Analytical Chemistry* 75(19): 5097-5102.
- Zeng, J. and T. Korsmeyer (2004). "Principles of droplet electrohydrodynamics for lab-on-a-chip." *Lab on a Chip* 4(4): 265-277.
- Zhang, X. W., L. J. Hu and D. Z. Sun (2006). "Nanoindentation and nanoscratch profiles of hybrid films based on (gamma-methacrylpropyl)trimethoxysilane and tetraethoxysilane." *Acta Materialia* 54(20): 5469-5475.
- Zhou, F. and W. T. Huck (2005). "Three-stage switching of surface wetting using phosphate-bearing polymer brushes." *Chem Commun (Camb)*(48): 5999-6001.
- Zhou, K., J. Heikenfeld, K. A. Dean, E. M. Howard and M. R. Johnson (2009). "A full description of a simple and scalable fabrication process for electrowetting displays." *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19(6): 065029.
- Zhou, Y. L., M. Li, B. Su and Q. H. Lu (2009). "Superhydrophobic surface created by the silver mirror reaction and its drag-reduction effect on water." *Journal of Materials Chemistry* 19(20): 3301-3306.
- Zimmermann, J., M. Rabe, G. R. J. Artus and S. Seeger (2008). "Patterned superfunctional surfaces based on a silicone nanofilament coating." *Soft Matter* 4(3): 450.
- Zimmermann, J., F. A. Reifler, G. Fortunato, L.-C. Gerhardt and S. Seeger (2008). "A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles." *Advanced Functional Materials* 18(22): 3662-3669.

- Μπαγιάτη Π. (2007). «Κατεργασία και τροποποίηση πολυμερικών υλικών για την κατασκευή και ενεργοποίηση με ηλεκτροδιαβροχή μικρορευστομηχανικών διατάξεων» Διδακτορική Διατριβή, Σχ. Θετικών επιστημών, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μπουτόπουλος Χ. (2011). «Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας λέιζερ και οργανικών υλικών με εφαρμογές σε Μικρο αισθητήρες» Διδακτορική διατριβή, Σχολή Ε.Μ.Φ.Ε, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Παπαγεωργίου Δ. (2009). «Κατασκευή μικροκαναλιών ροής με νανοδομημένα τοιχώματα ελεγχόμενης διαβροχής: Χαρακτηρισμός νανοδομής και μετρήσεις πτώσης πίεσης ροής νερού» Μεταπτυχιακή εργασία, Σχ. Θετικών επιστημών, Τμήμα Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Συρίου Α. (2012). «Πειραματική διερεύνηση φαινομένων ηλεκτροδιαβροχής σε διηλεκτρικά» Διπλωματική εργασία, Σχ. Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τρικαλινός Χ. (1996). «Μοριακή Φυσική-Θερμοδυναμική» Πανεπιστημιακές εκδόσεις.

# Παράρτημα

## Συγκεντρωτικοί πίνακες εικόνων Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης

Στο παράρτημα Α παρατίθενται εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) που παρήχθησαν κατά την κατασκευή νανοκολώνων νιτριδίου του πυριτίου για την επίτευξη διηλεκτροφόρητης υγρών (βλ. Κεφ. 3). Οι εικόνες SEM αποτέλεσαν οδηγό για την παραμετρική ανάλυση των διαστάσεων (διάμετρος/ύψος) των νανοκολώνων που επηρεάζουν καθοριστικά την γωνία επαφής μιας επικαθήμενης σε αυτές σταγόνα υγρού για δεδομένη επιφανειακή χημεία.

Αρχικά, παρουσιάζονται σε πίνακες συγκεντρωτικά εικόνες που προέκυψαν ύστερα από δεδομένες συνθήκες (βλ. Κεφ. 3) σμίκρυνσης (ισοτροπική εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου) σφαιρικών νανοσωματιδίων πολυστυρενίου για διαφορετικούς χρόνους εγχάραξης. Μετά την σμίκρυνση των σωματιδίων, ακολούθησε εγχάραξη του νιτριδίου του πυριτίου (τα σωματίδια πολυστυρενίου χρησιμοποιούνται ως μάσκα εγχάραξης/ μέθοδος κολλοειδούς λιθογραφίας) για δεδομένες συνθήκες (βλ. Κεφ. 3) για διαφορετικούς χρόνους εγχάραξης για κάθε χρόνο σμίκρυνσης. Ακολουθεί απόθεση πλάσματος φθορανθράκων και τέλος απόθεση του *σύνθετου υμενίου*.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συμπλήρωσαν ένα πίνακα τιμών γωνιών επαφής και υστερήσης γωνίας επαφής της σταγόνας σε σχέση με τις διαστάσεις της υποκείμενης τοπογραφίας. Σύμφωνα με τον πίνακα προσδιορίστηκε το βέλτιστο σχήμα των νανοκολώνων για την επίτευξη μεγάλης γωνίας επαφής και αντίστοιχα μικρή υστέρηση γωνίας επαφής, ώστε να προκριθεί η επιφανειακή τοπογραφία† που θα ευνοεί την διανομή μικροσταγόνων καθορισμένου (σταθερού και μεταβλητού) όγκου σε γνωστής περιοδικότητας τραχύτητα.

†Σε πολλές εικόνες SEM, που υπάρχουν στους κατώθι πίνακες, αναγράφονται οι διαστάσεις των νανοκολώνων που έχουν μετρηθεί με το λογισμικό χρήσης του μικροσκοπίου ηλεκτρονικής δέσμης. Σε αντίστοιχο ηλεκτρονικό αρχείο υπάρχουν όμοιες εικόνες που δεν αναγράφονται οι τιμές των διαστάσεων.

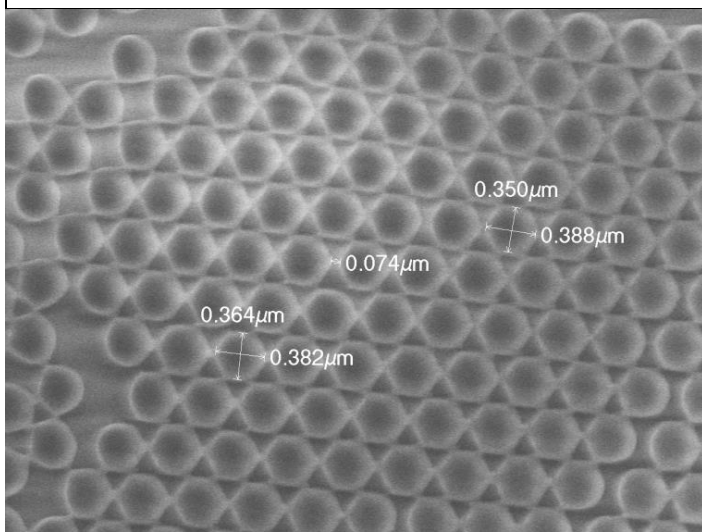
**1) Παρατήρηση του σχήματος νανοκολώνων στα επιμέρους στάδια της κατασκευής σε επιφάνειες νιτριδίου του πυριτίου που χρησιμοποιήθηκαν για την παραμετροποίηση (δηλ. σε αυτήν την ενότητα δεν χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις του τύπου SMF)**

**Πίνακας Α.1**

**Παρατήρηση του σχήματος των νανოსωματιδίων μετά την συρρίκνωση με πλάσμα Οξυγόνου**

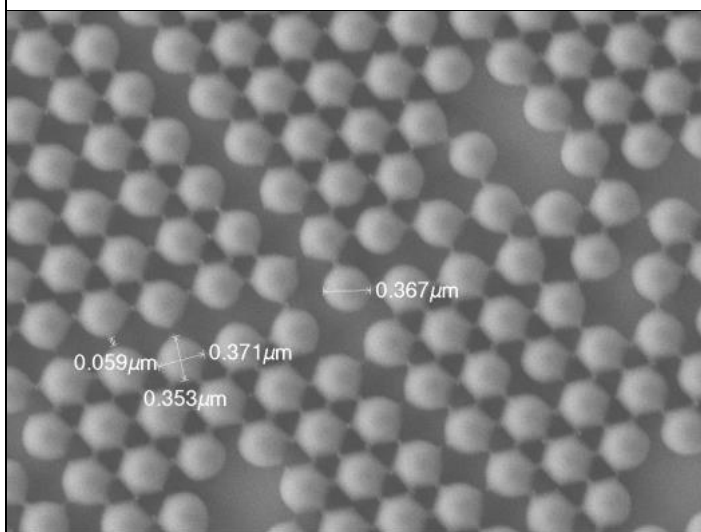
Συνθήκες Συρρίκνωσης :  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 1900W$ ,  $P = 0.75Pa$ ,  $Q(O_2) = 100sccm$ ,  $T = 15^\circ C$   
(ο ρυθμός συρρίκνωσης των νανοςωματιδίων είναι ανάλογος του όγκου τους και κορέννται για πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίου  $< 100nm$ )

Συρρίκνωση για 10sec



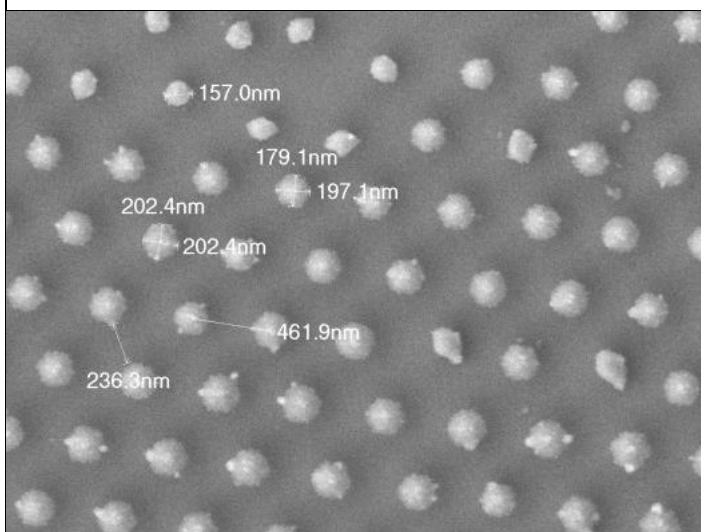
IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X22,000 WD 2.7mm 1 μm

Συρρίκνωση για 20sec



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 7.3mm 1 μm

Συρρίκνωση για 40sec

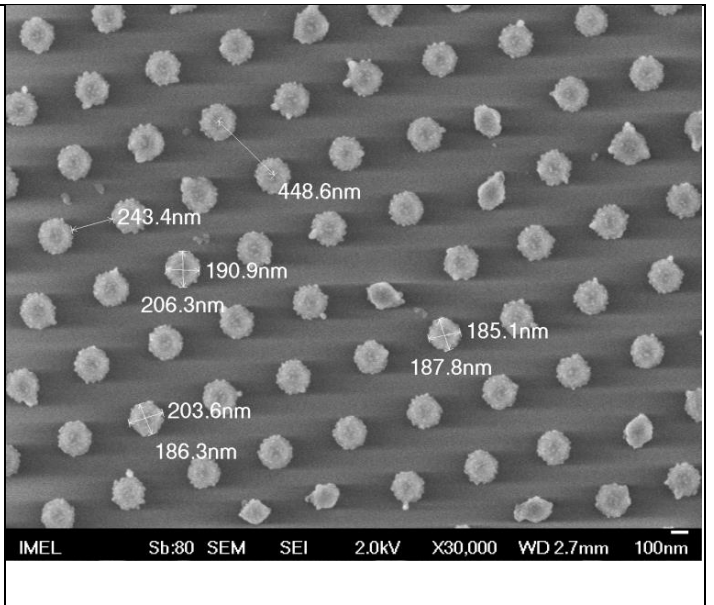
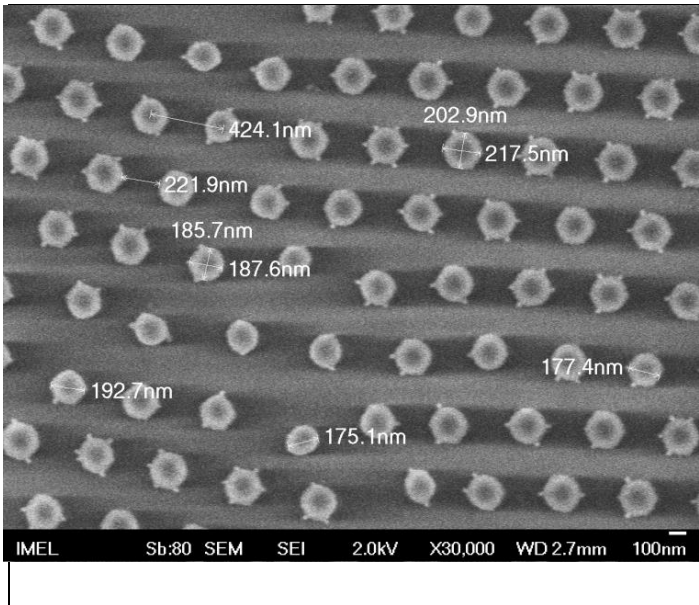


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X30,000 WD 7.4mm 100nm

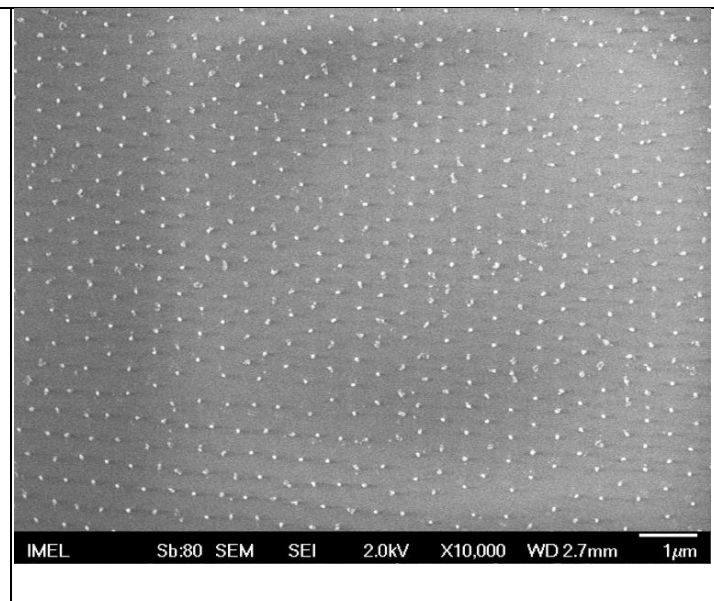
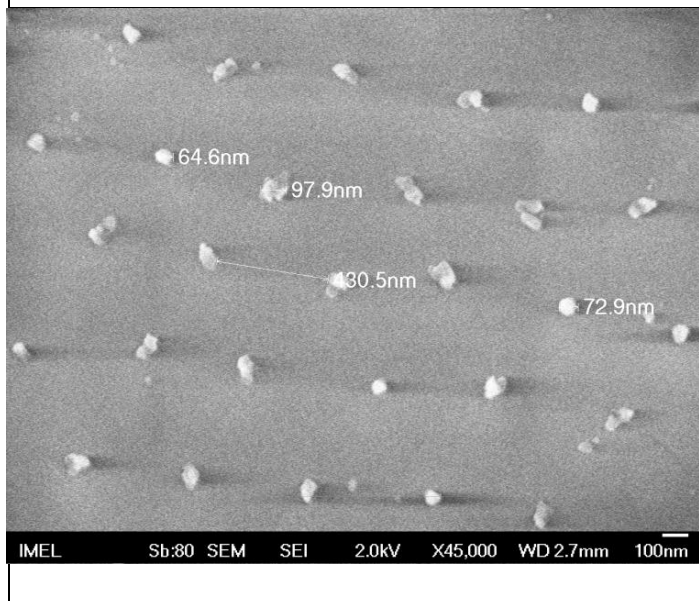


IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X6,000 WD 2.7mm 1 μm





Συρρίκνωση για 60sec



## Πίνακας Α.2

### Παρατήρηση του σχήματος των νανοκολώνων μετά την εγχάραξη με πλάσμα Φθοροανθράκων

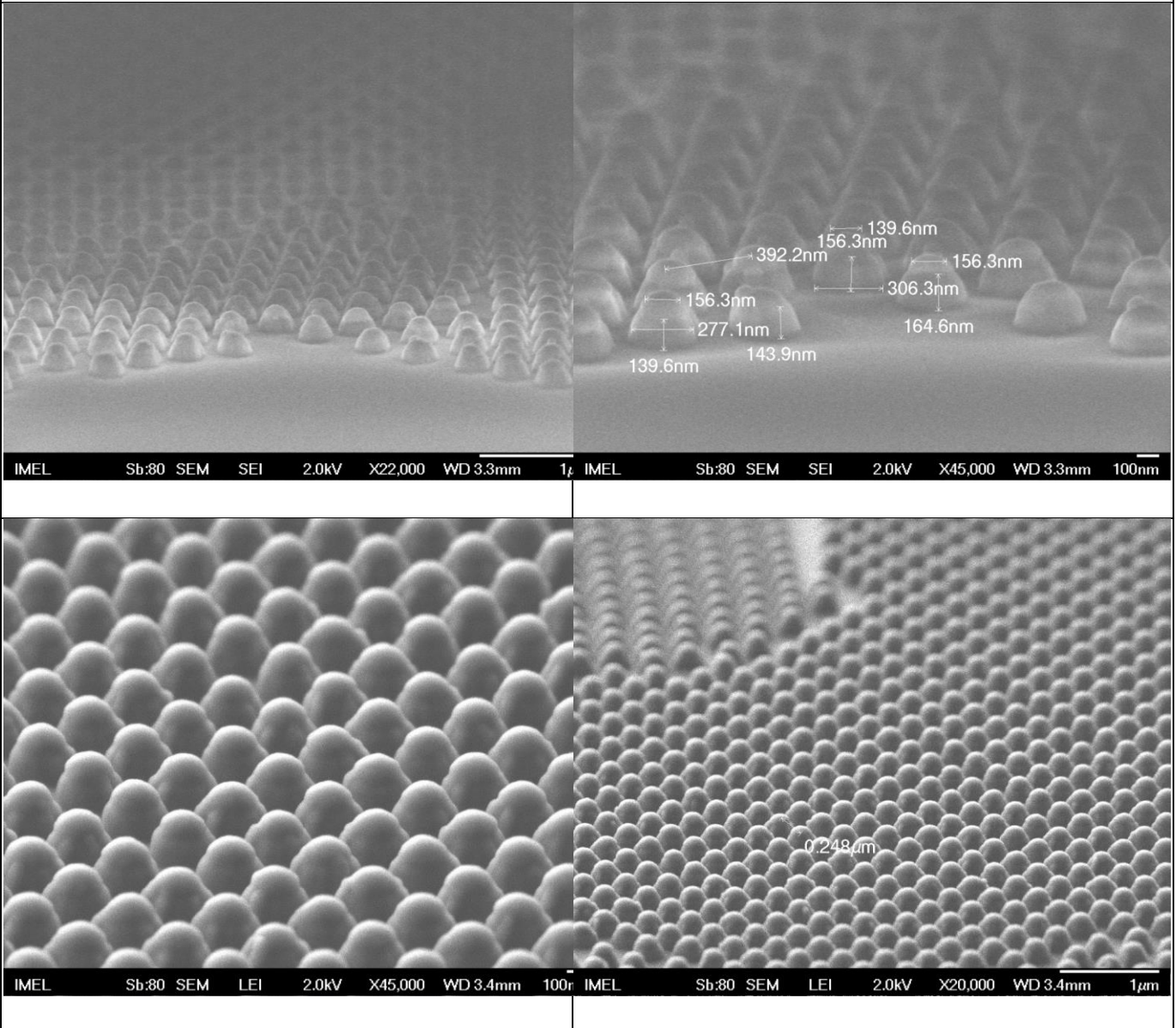
Συνθήκες Συρρίκνωσης:  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 1900W$ ,  $P = 0.75Pa$ ,  $Q(O_2) = 100sccm$ ,  $T = 15^\circ C$

Συνθήκες Εγχάραξης με πλάσμα Φθοροανθράκων :  $V_{Bias} = 160V$ ,  $P = 800W$ ,  $P = 2mTorr$ ,  $Q(C_4F_8) = 25sccm$ ,  $T = 0^\circ C$

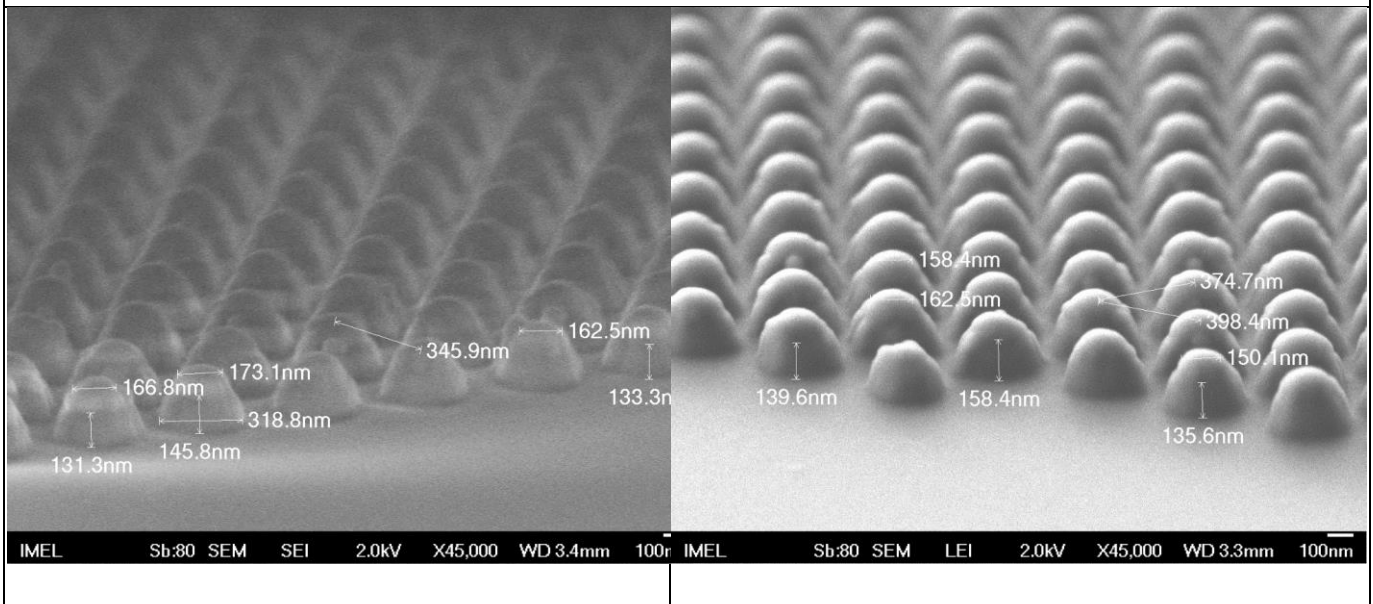
Ο ρυθμός εγχάραξης του νιτριδίου του πυριτίου μετρήθηκε :

90 nm/sec (εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων μετά την συρρίκνωση)

Συρρίκνωση για 35sec/ Εγχάραξη για 120 sec (γωνία λήψης εικόνας στο SEM:  $70^\circ$ ) (I)

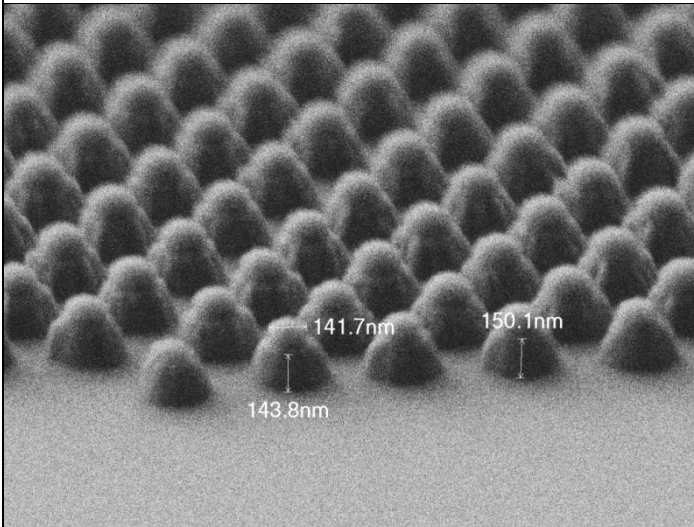


Συρρίκνωση για 35sec/ Εγγάραξη για 120 sec (γωνία λήψης εικόνας στο SEM: 70°) (II)

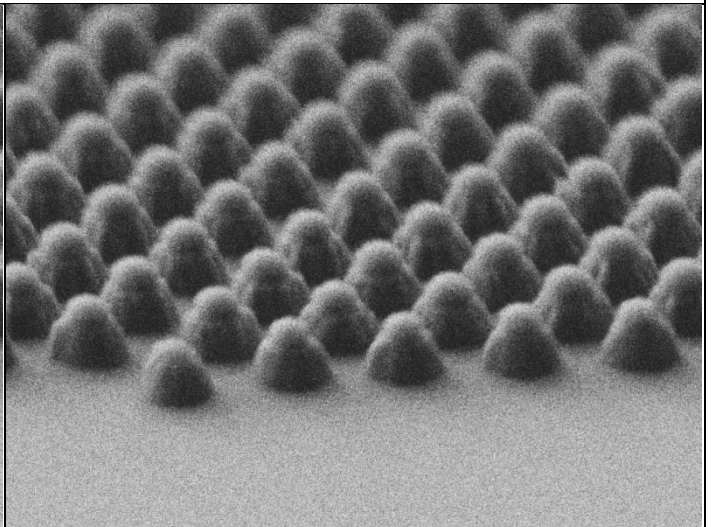




Συρρίκνωση για 35sec/ Εγγάραξη για 120 sec

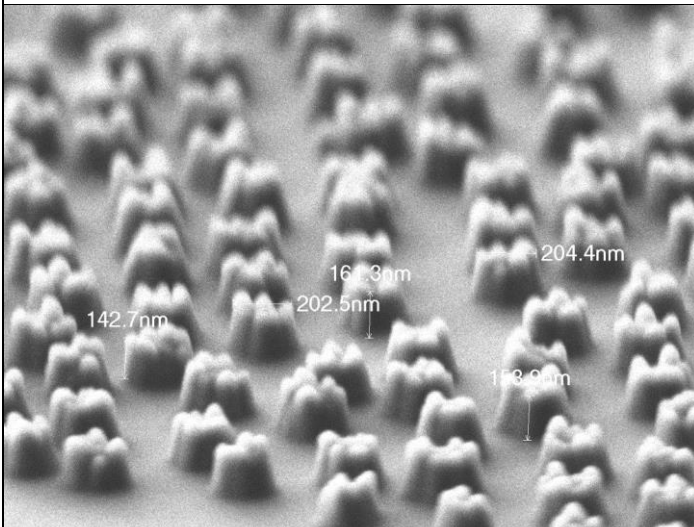


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.2mm 100nm

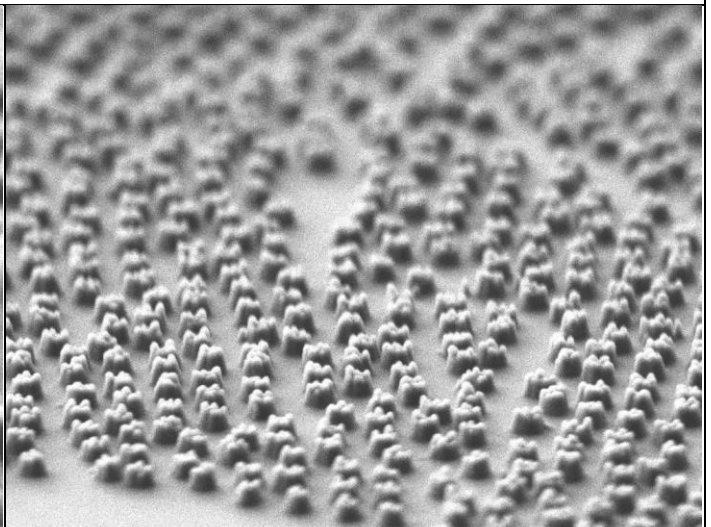


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.2mm 100nm

Συρρίκνωση για 35sec/ Εγγάραξη για 150 sec

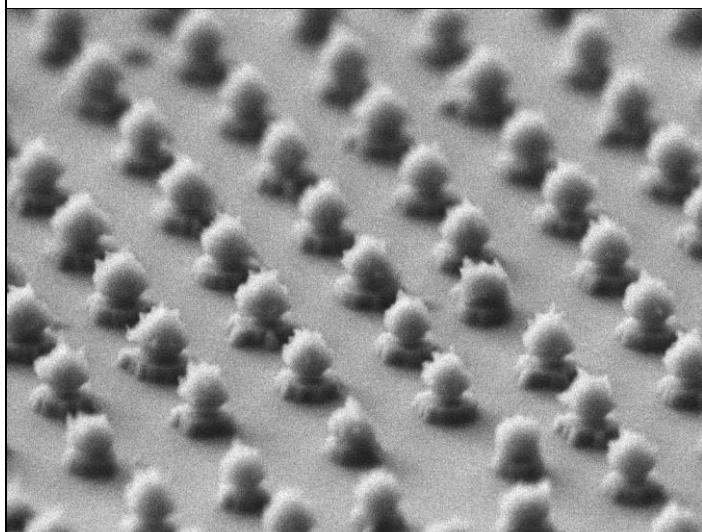


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X50,000 WD 3.4mm 100nm

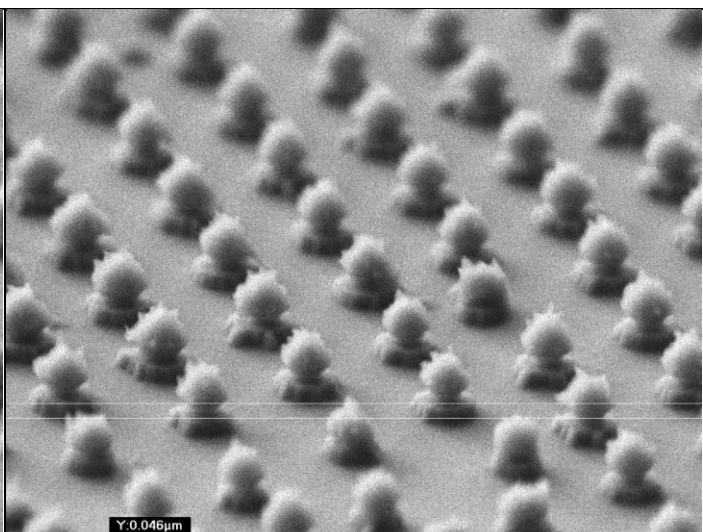


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.4mm 1µm

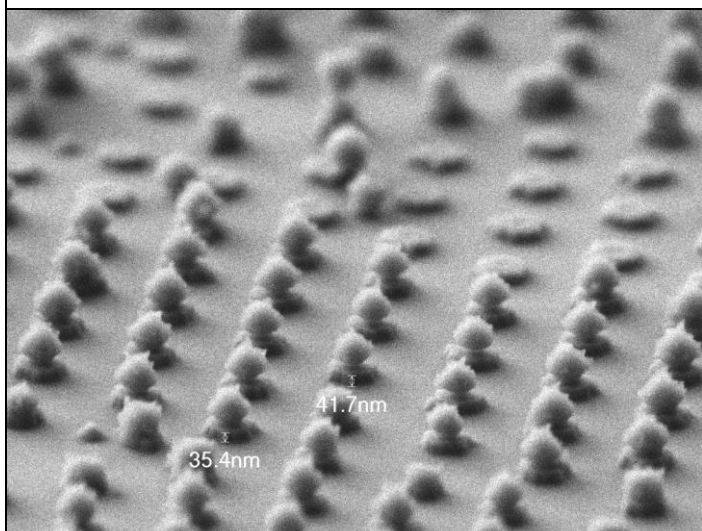
Συρρίκνωση για 40sec/ Εγχάραξη για 30 sec



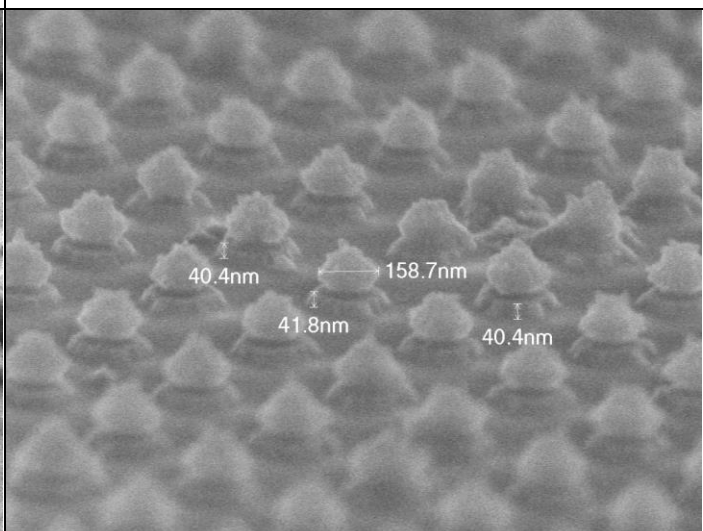
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X55,000 WD 3.3mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X55,000 WD 3.3mm 100nm

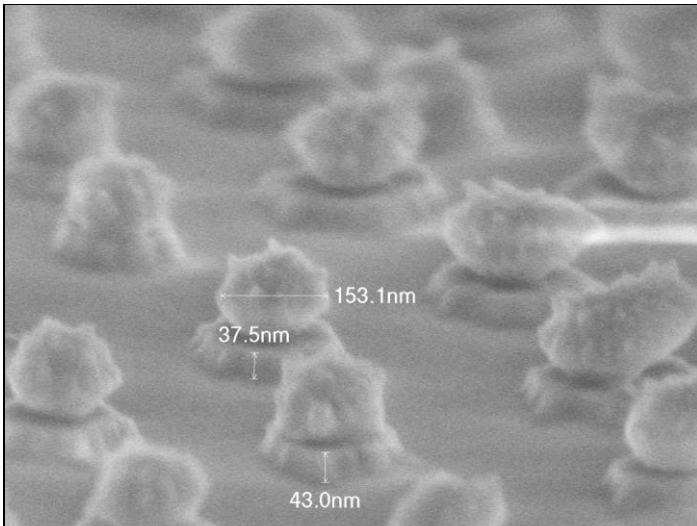


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.3mm 100nm

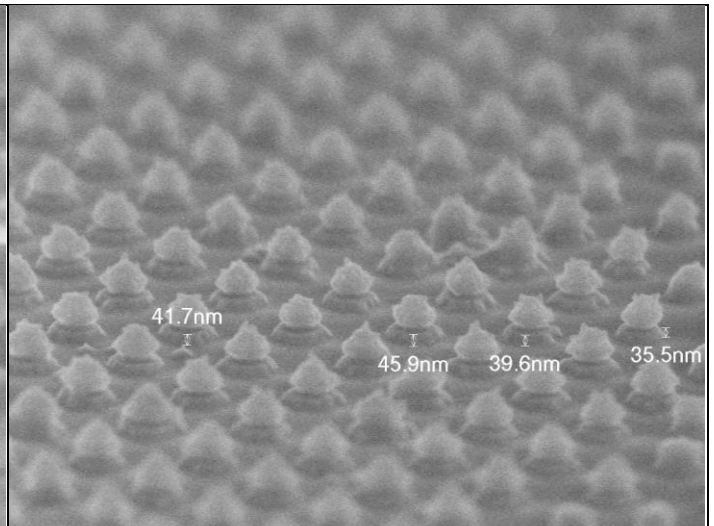


IMEL Sb:80 SEM SEI 3.0kV X65,000 WD 2.9mm 100nm



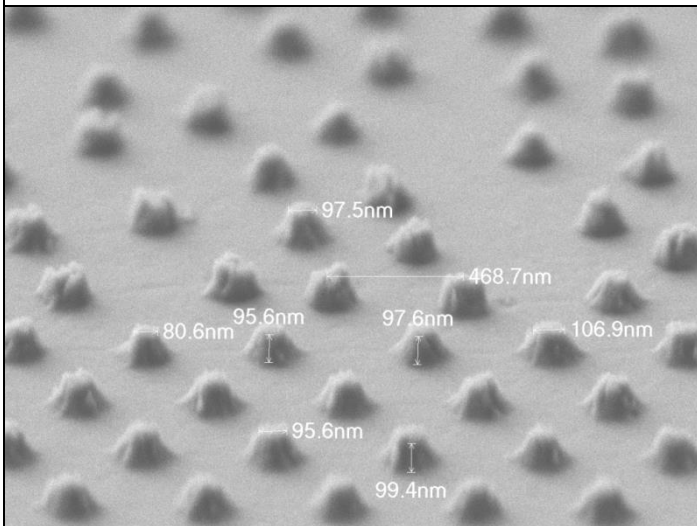


IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X120,000 WD 2.9mm 100nm

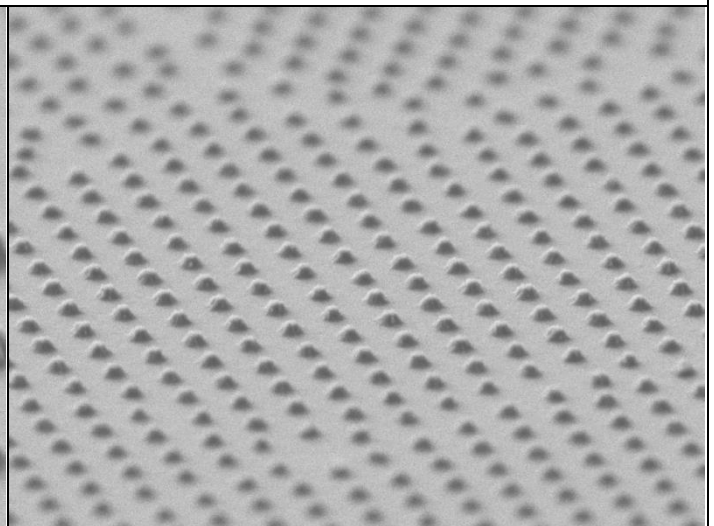


IMEL Sb:80 SEM SEI 3.0kV X45,000 WD 2.9mm 100nm

Συρρίκνωση για 40sec/ Εγγάραξη για 60 sec

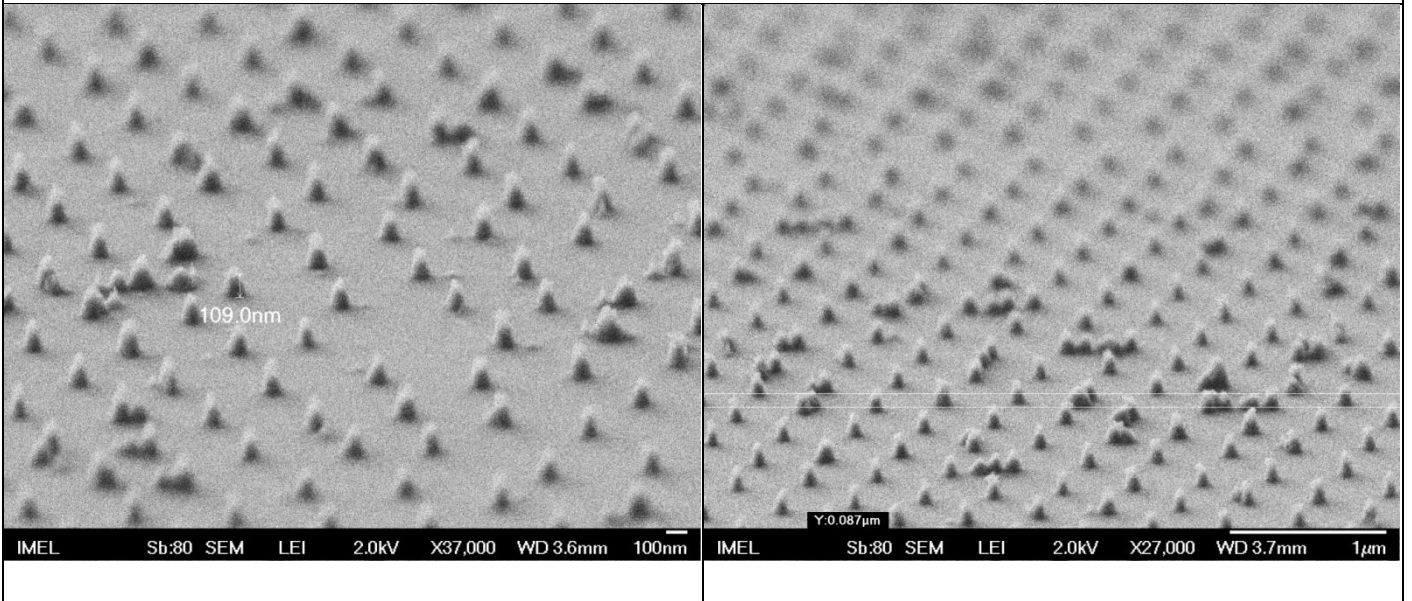


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X50,000 WD 3.2mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.2mm 1µm

Συρρίκνωση για 60sec/ Εγγάραξη για 60 sec





### Πίνακας Α.3

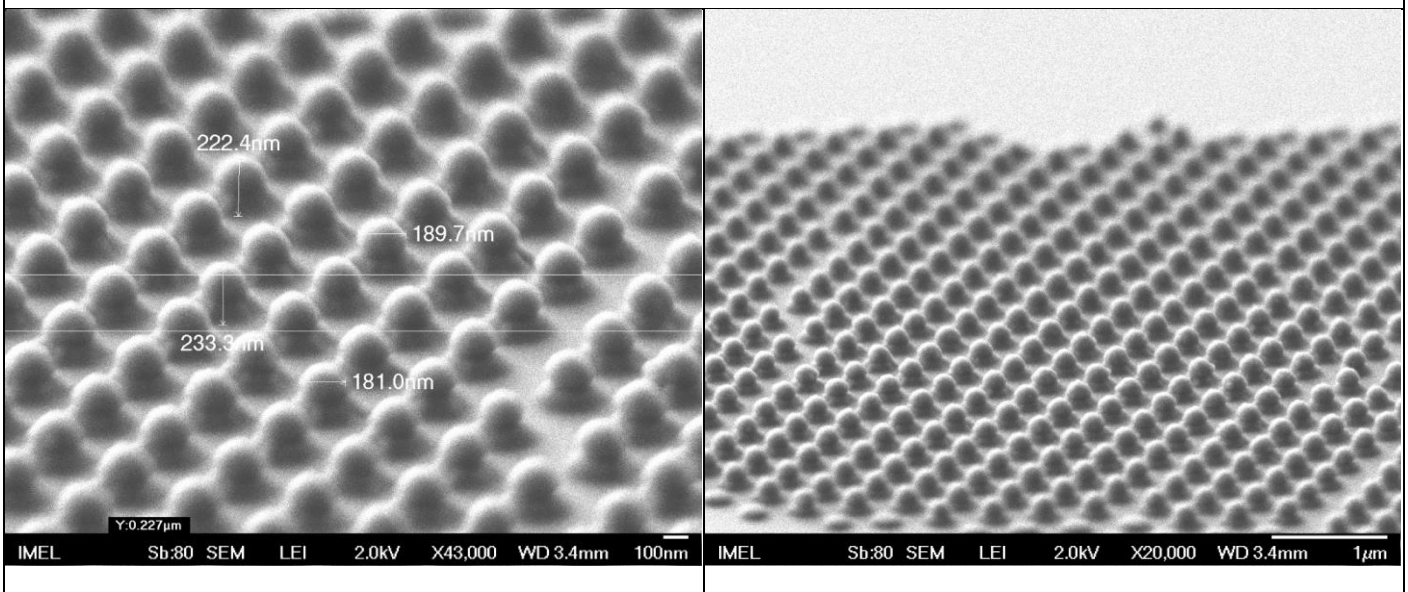
#### Παρατήρηση του σχήματος των νανοκολώνων μετά την απόθεση υδρόφοβης επίστρωσης (είτε πλάσμα φθορανθράκων είτε σύνθετου υμενίου)

Συνθήκες Συρρίκνωσης:  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 1900W$ ,  $P = 0.75Pa$ ,  $Q(O_2) = 100sccm$ ,  $T = 15^\circ C$

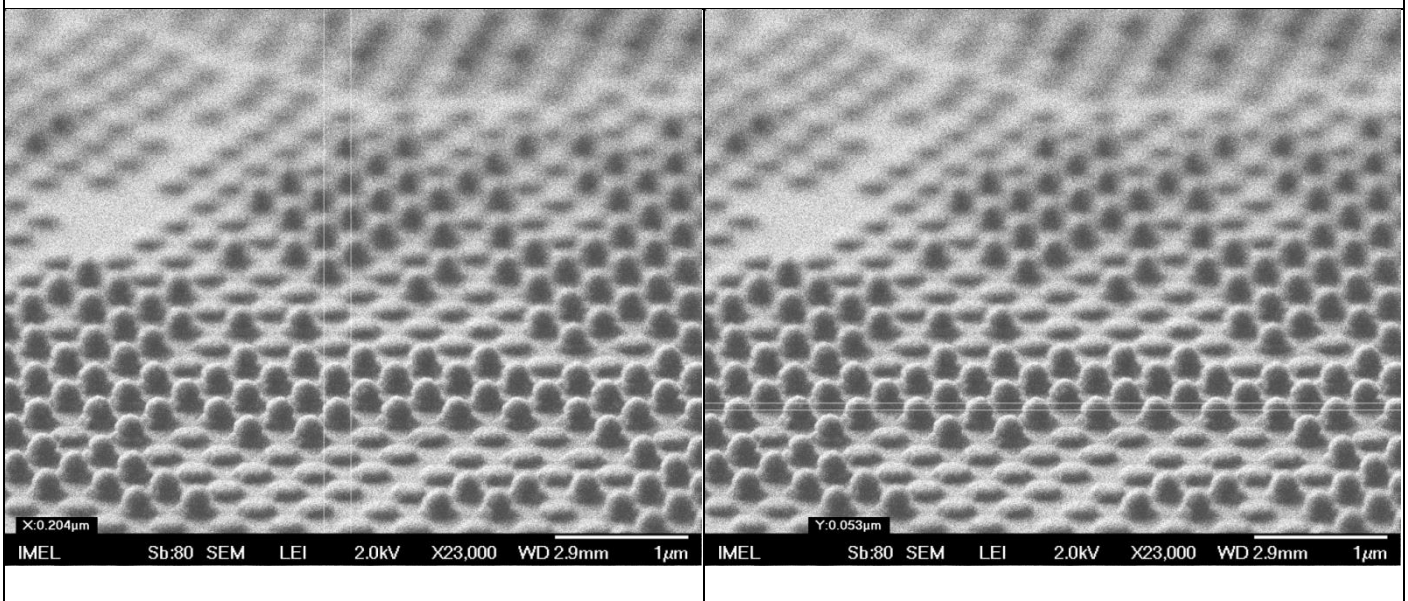
Συνθήκες Εγχάραξης με πλάσμα Φθορανθράκων :  $V_{Bias} = 160V$ ,  $P = 800W$ ,  $P = 2mTorr$ ,  $Q(C_4F_8) = 25sccm$ ,  $T = 0^\circ C$

Συνθήκες Απόθεσης με πλάσμα Φθορανθράκων :  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 900W$ ,  $P = 5.25Pa$ ,  $Q(C_4F_8) = 25sccm$ ,  $T = 0^\circ C$

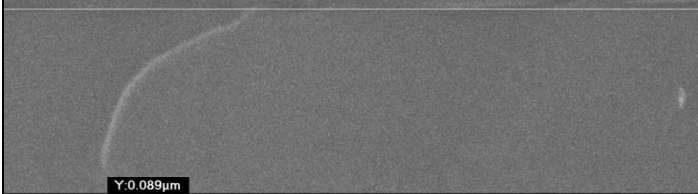
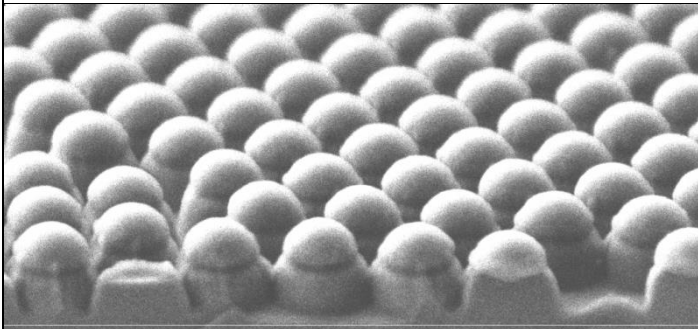
Σμίκρυνση για 30 sec/ Εγχάραξη για 60 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων



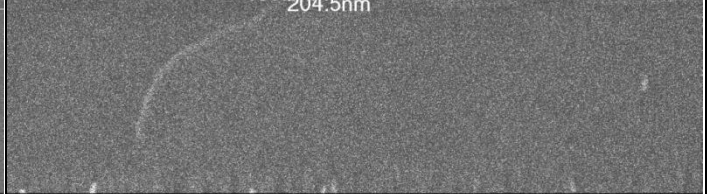
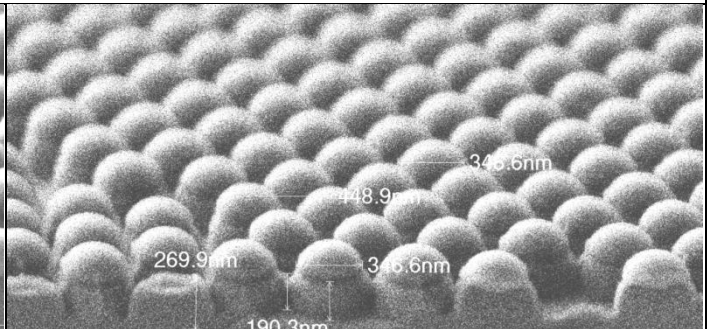
Σμίκρυνση για 20 sec/ Εγχάραξη για 60 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων



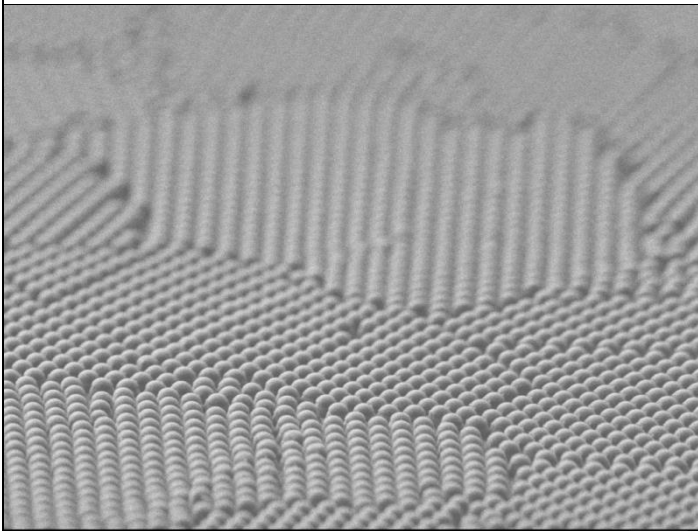
Σμίκρυνση για 20 sec/ Εγχάραξη για 180 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων



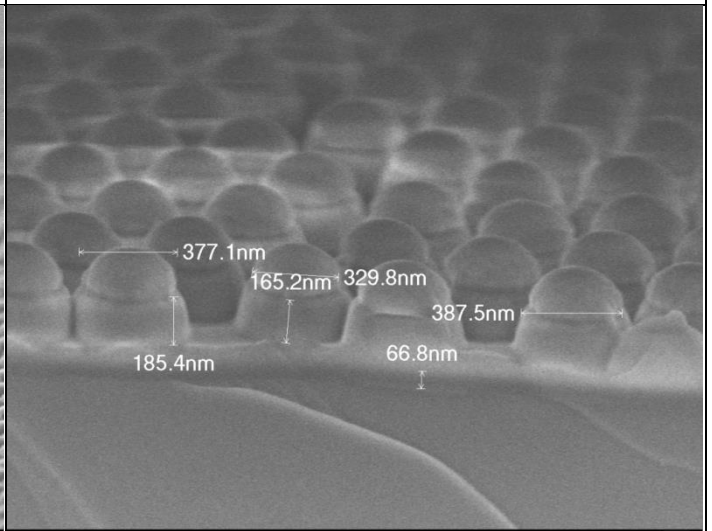
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X37,000 WD 3.2mm 100nm



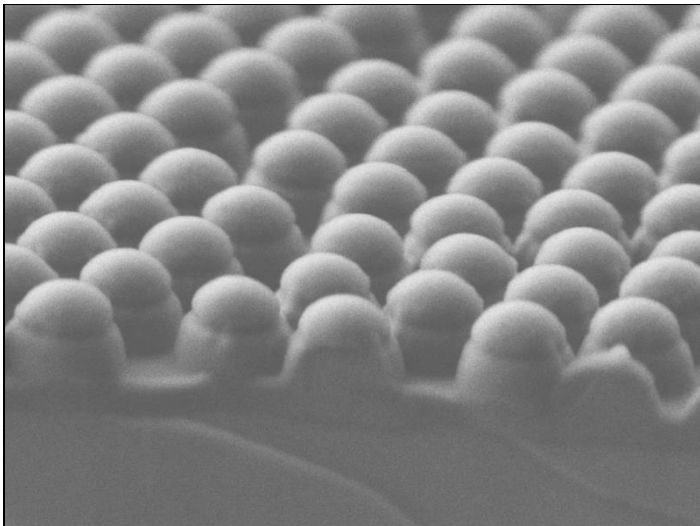
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X33,000 WD 3.2mm 100nm



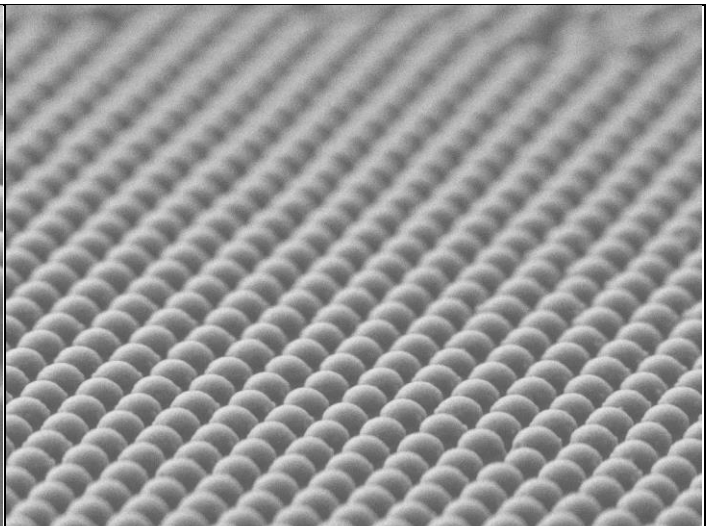
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 3.4mm 1μm



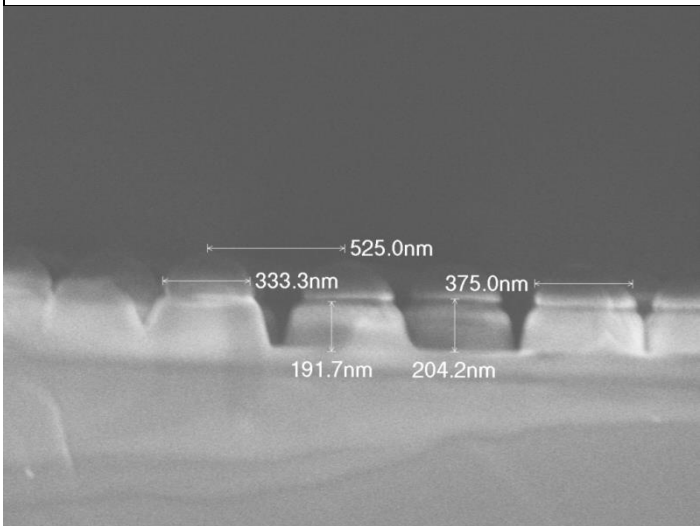
IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X45,000 WD 3.3mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.4mm 100nm



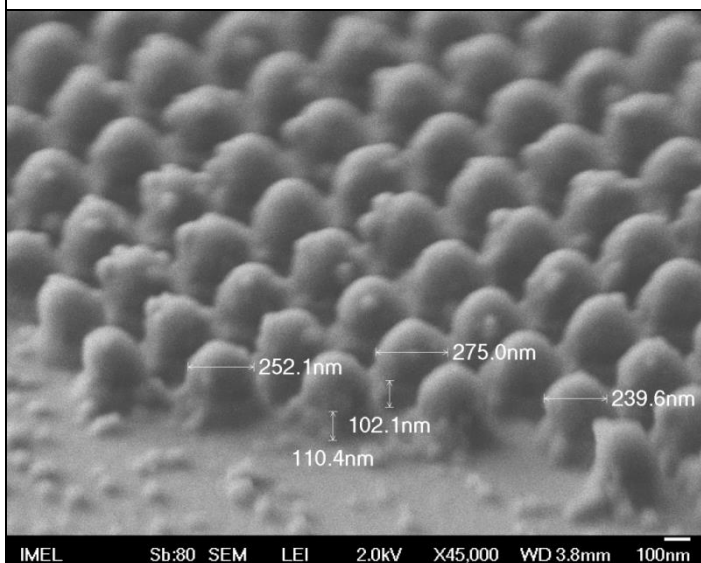
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.4mm 1µm



IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X45,000 WD 4.6mm 100nm

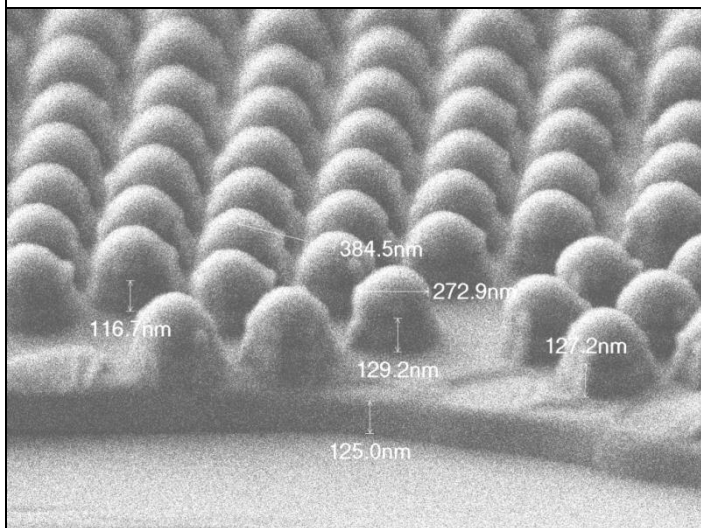
Σμίκρυνση για 30 sec/ Εγχάραξη για 80 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων/

Επίστρωση με περιστροφή 20nm Teflon (Σύνθετο υμένιο)

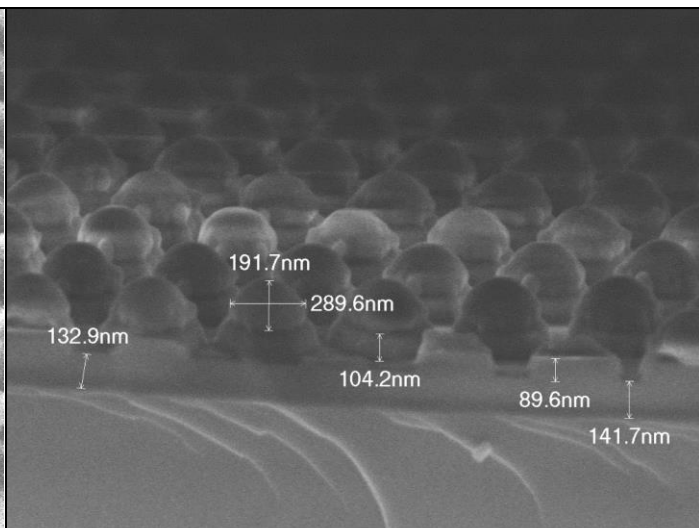


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.8mm 100nm

Σμίκρυνση για 30 sec/ Εγχάραξη για 100 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων

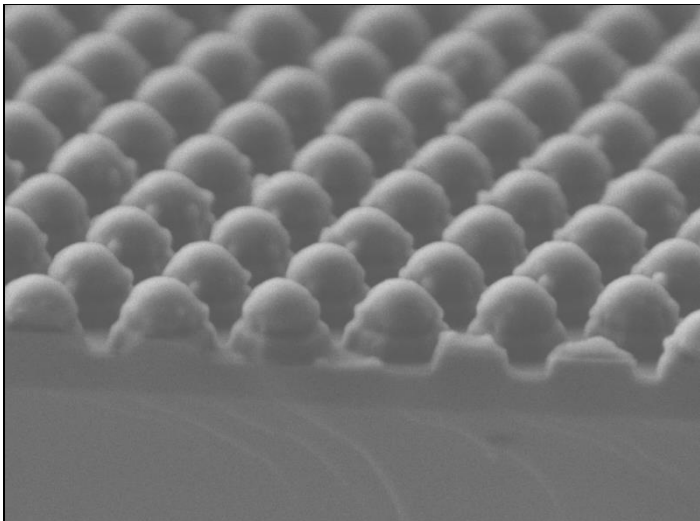


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.5mm 100nm

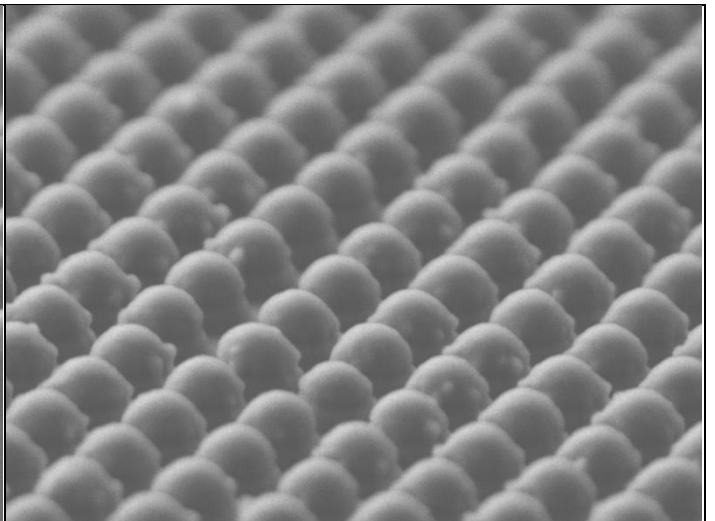


IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X45,000 WD 3.6mm 100nm

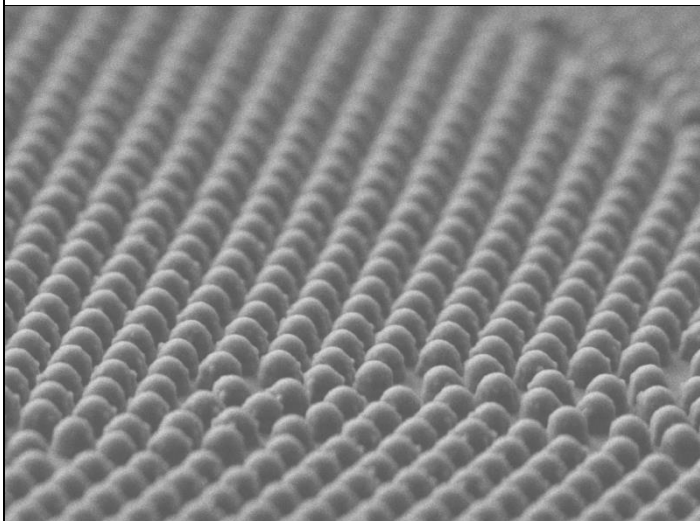




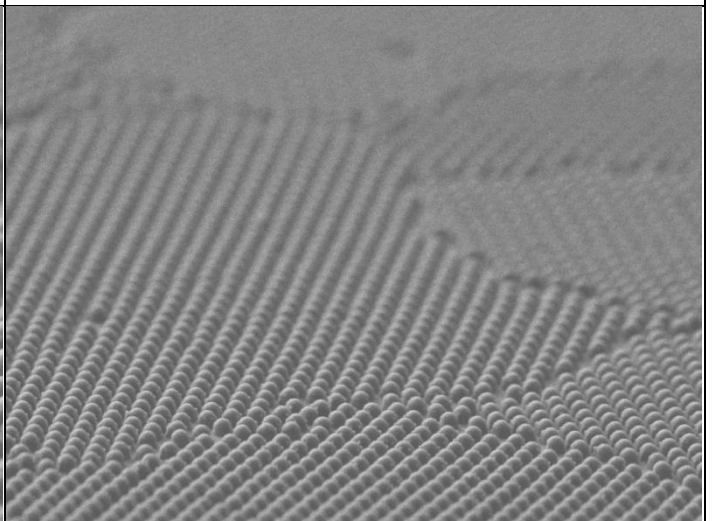
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.6mm 100nm



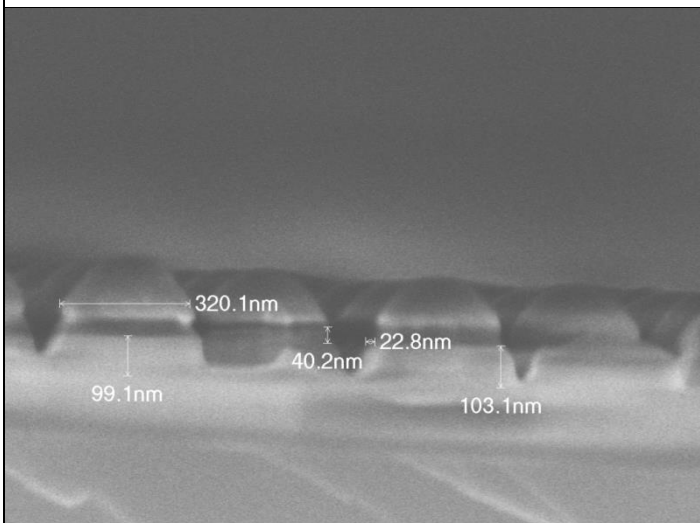
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.6mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.6mm 1µm

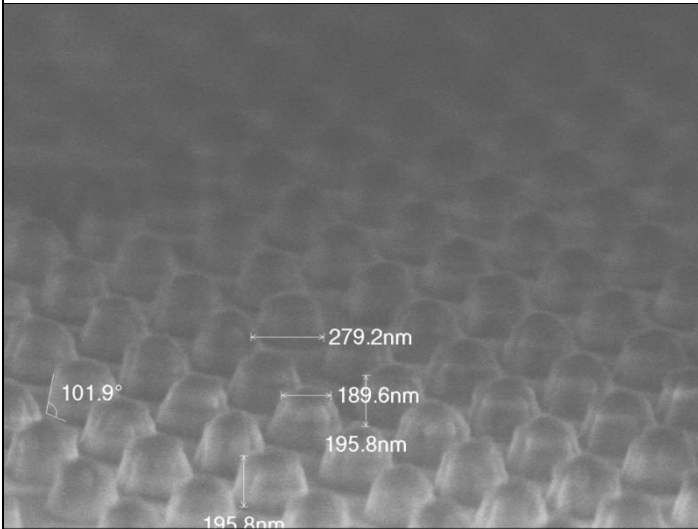


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 3.6mm 1µm

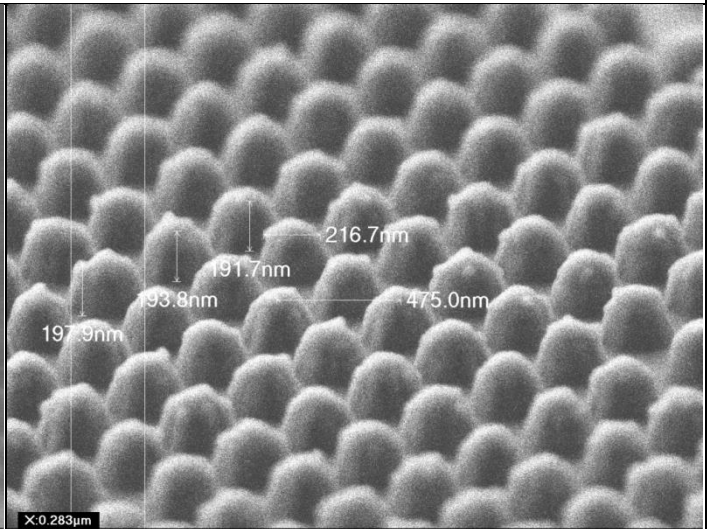


IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X70,000 WD 4.4mm 100nm

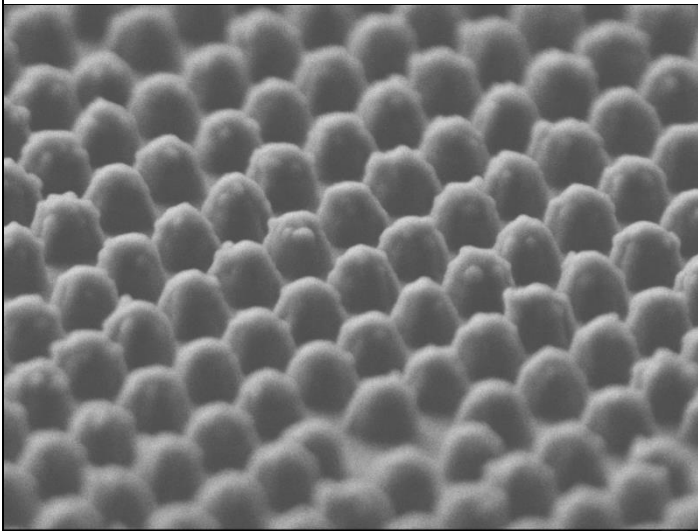
Σμίκρυνση για 40 sec/ Εγγάραξη για 100 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων



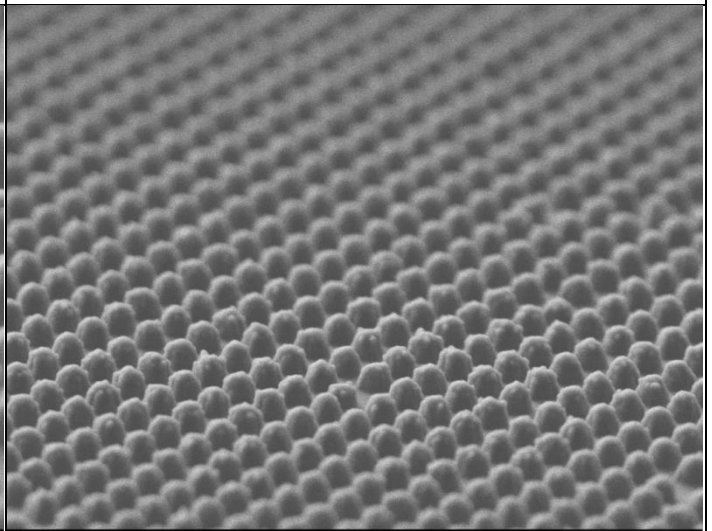
IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X45,000 WD 3.5mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.6mm 100nm

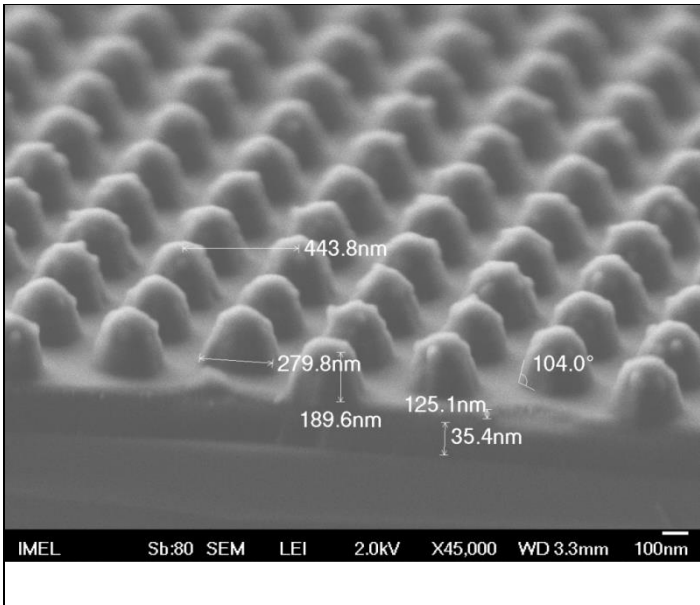


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.2mm 100nm



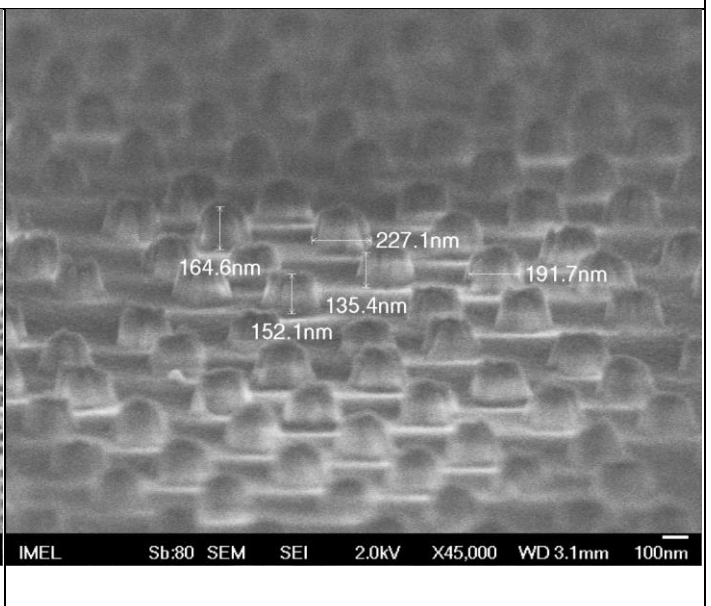
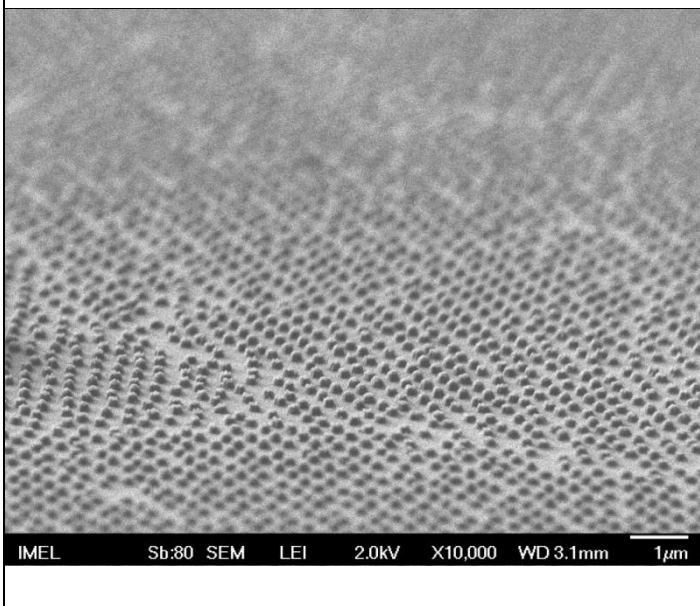
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.2mm 1μm

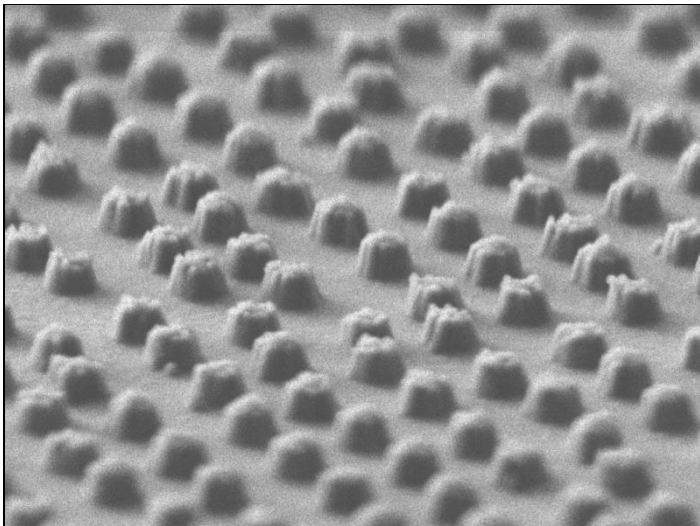




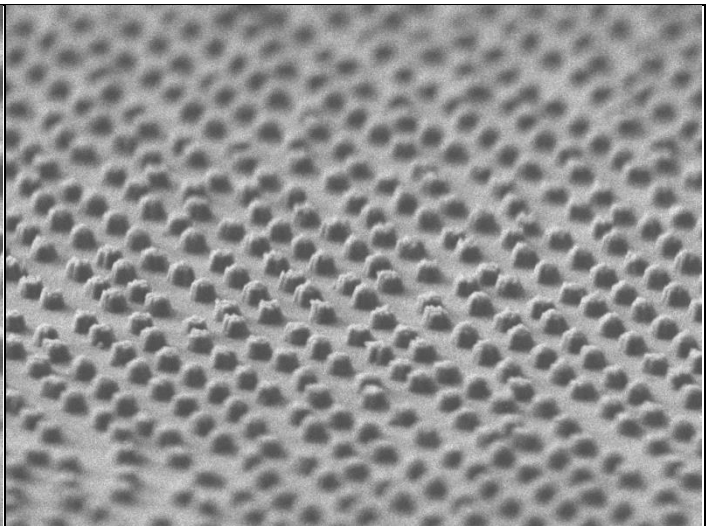
Συρρίκνωση για 40 sec/Εγχάραξη για 120 sec/

Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων/ Επίστρωση με περιστροφή ~20nm Teflon (*Σύνθετο υμένιο*)



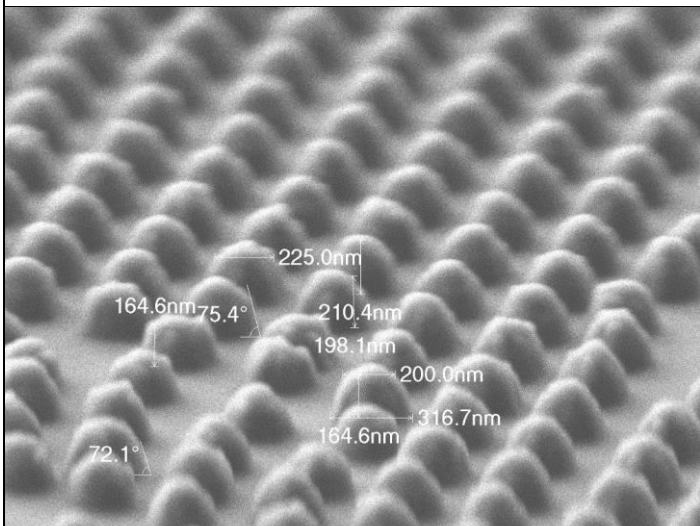


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.1mm 100nm

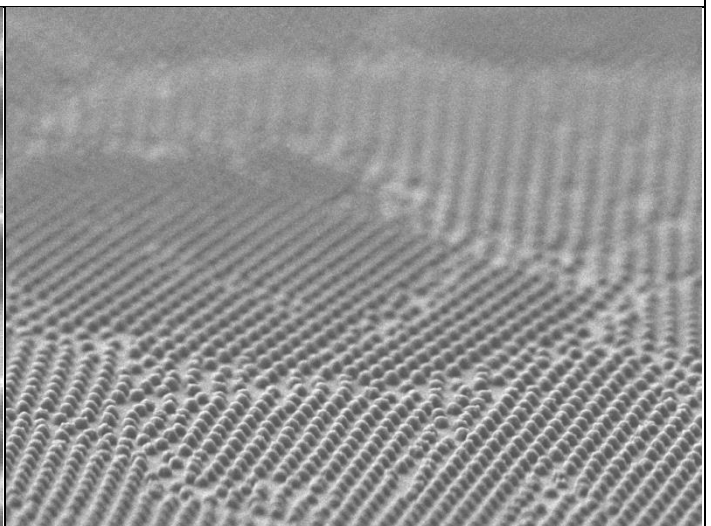


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.1mm 1μm

Σμίκρυνση για 45 sec/ Εγγάραξη για 120 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φοθρανθράκων



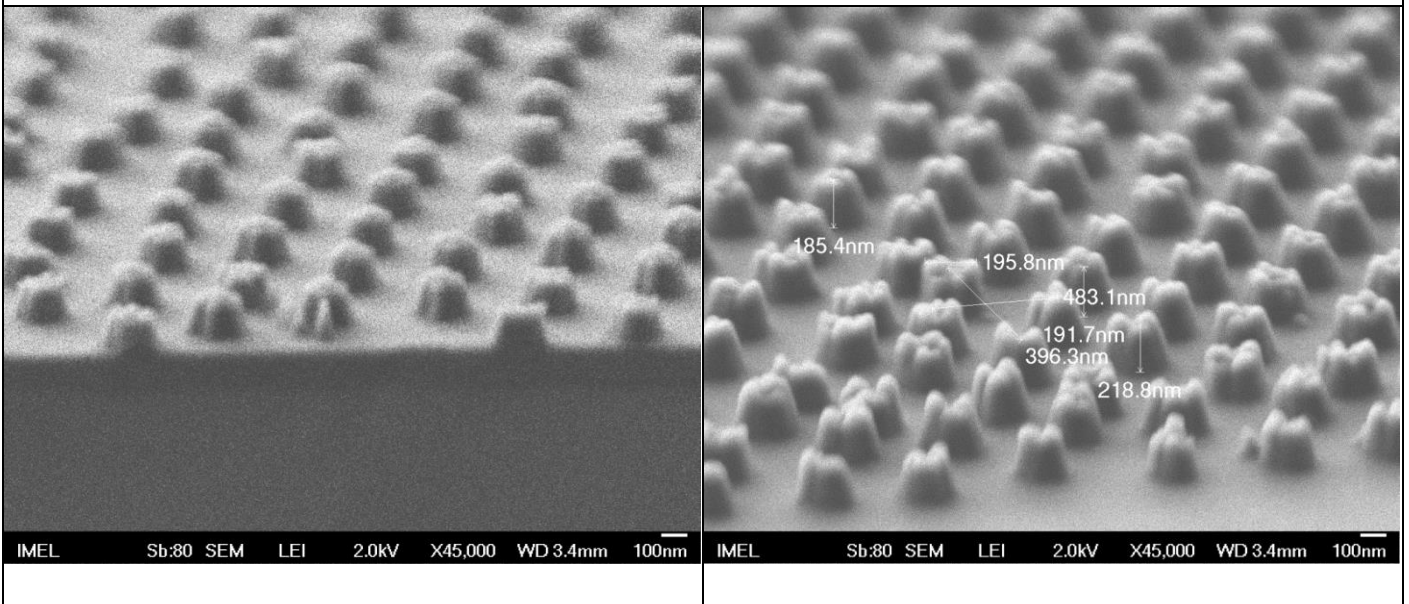
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.5mm 100nm



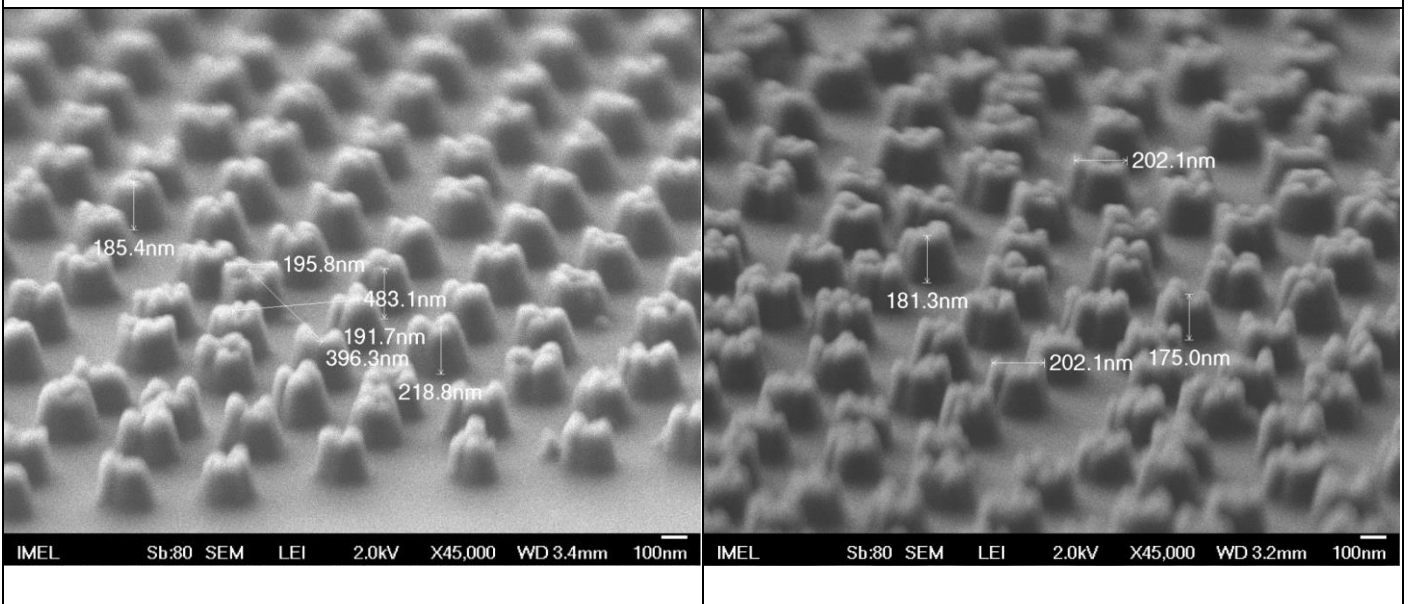
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 3.5mm 1μm

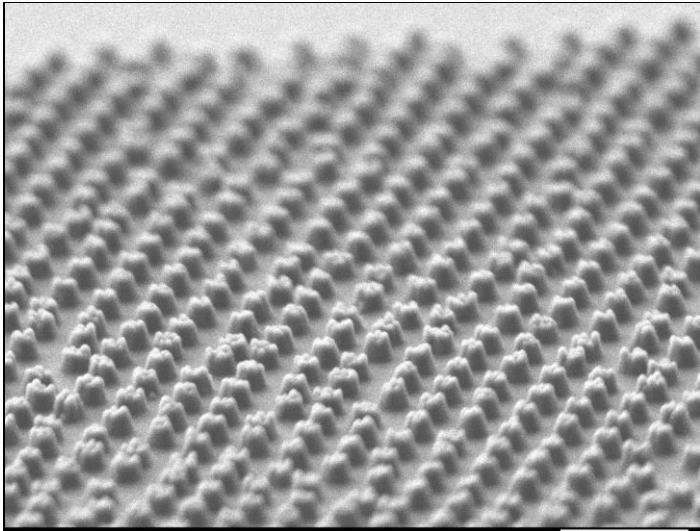
Σμίκρυνση για 45 sec/ Εγγάραξη για 120 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων/

Επίστρωση με περιστροφή 20nm Teflon

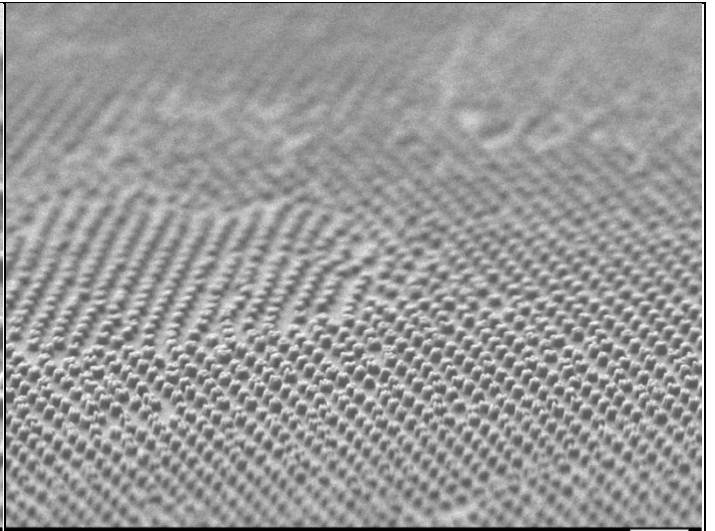


Σμίκρυνση για 45 sec/ Εγγάραξη για 150 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων/





IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.4mm 1 $\mu$ m



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 3.4mm 1 $\mu$ m

**II) Παρατήρηση του σχήματος νανοκολώνων στα επιμέρους στάδια της κατασκευής σε διατάξεις του τύπου SMF (I) και (II)**

**Πίνακας Α.4**

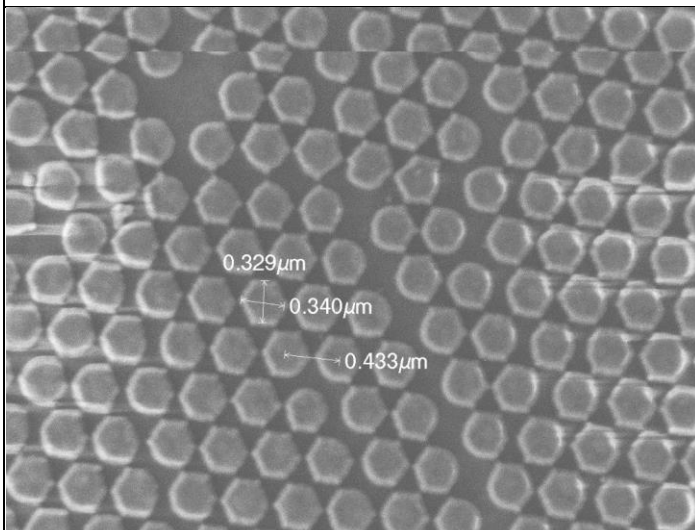
**Παρατήρηση του σχήματος νανοκολώνων στα επιμέρους στάδια της κατασκευής σε διατάξεις του τύπου SMF (I) και (II)**

Συνθήκες Συρρίκνωσης:  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 1900W$ ,  $P = 0.75Pa$ ,  $Q(O_2) = 100sccm$ ,  $T = 15^\circ C$

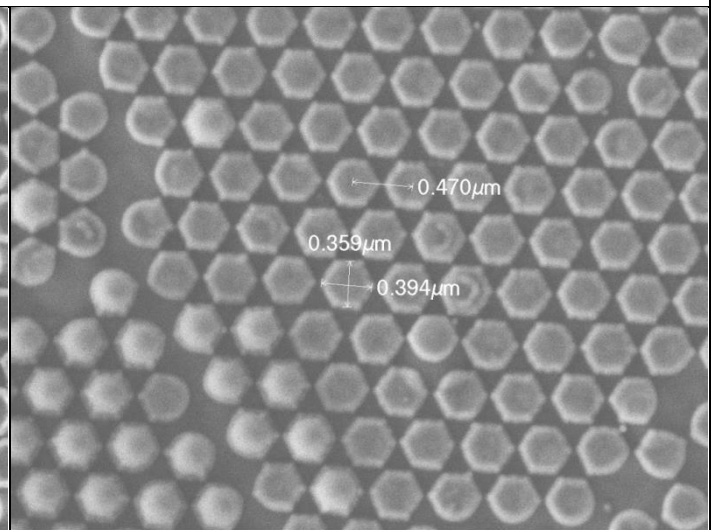
Συνθήκες Εγχάραξης με πλάσμα Φθοροανθράκων :  $V_{Bias} = 160V$ ,  $P = 800W$ ,  $P = 2mTorr$ ,  $Q(C_4F_8) = 25sccm$ ,  $T = 0^\circ C$

Συνθήκες Απόθεσης με πλάσμα Φθοροανθράκων :  $V_{Bias} = 0V$ ,  $P = 900W$ ,  $P = 5.25Pa$ ,  $Q(C_4F_8) = 25sccm$ ,  $T = 0^\circ C$

Συρρίκνωση για 25 sec/Εγχάραξη για 100 sec σε ηλεκτρόδιο ενεργοποίησης

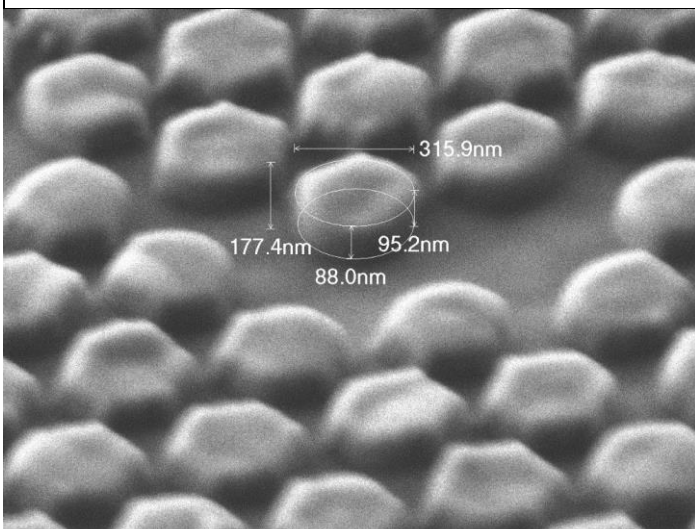


IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 6.3mm 1 μm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 6.3mm 1 μm

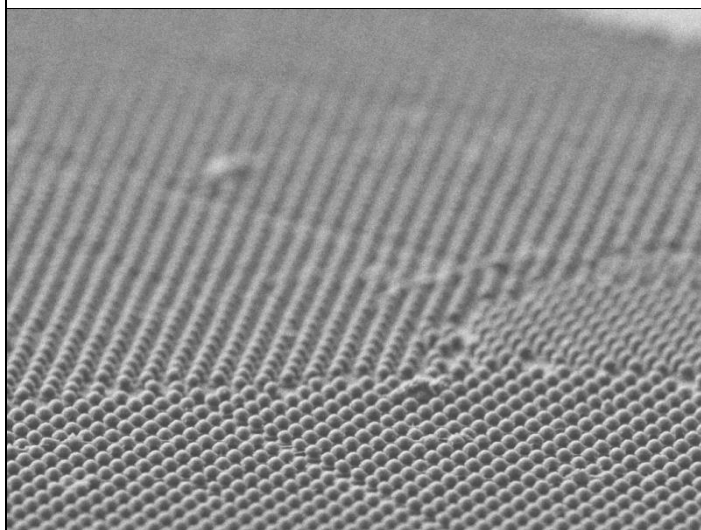
Συρρίκνωση για 25 sec/Εγχάραξη για 100 sec σε ηλεκτρόδιο ενεργοποίησης (γωνία λήψης εικόνας στο SEM: 45°)



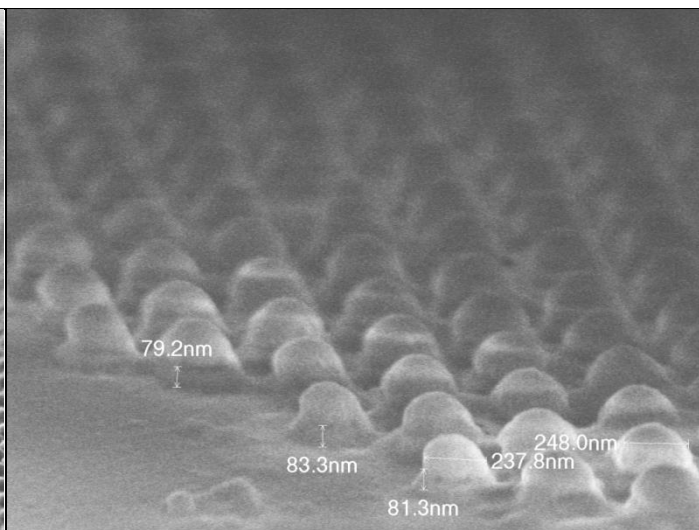
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X65,000 WD 4.5mm 100nm



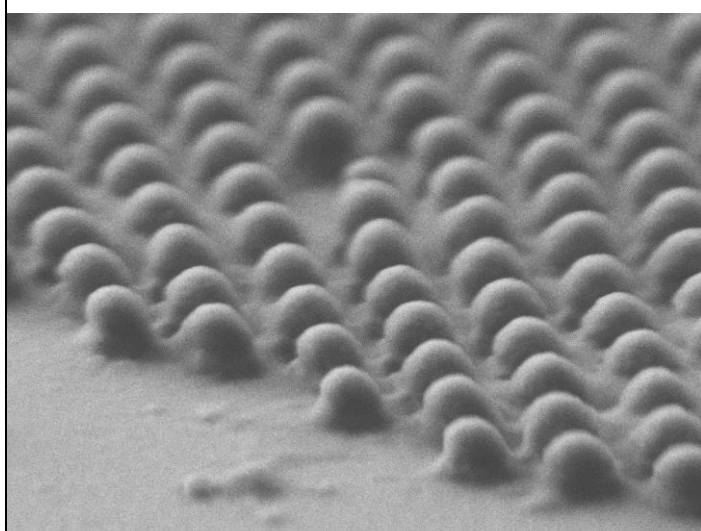
Συρρίκνωση για 30 sec/Εγγάραξη για 80 sec σε ηλεκτρόδιο ενεργοποίησης (γωνία λήψης εικόνας στο SEM: 45°)



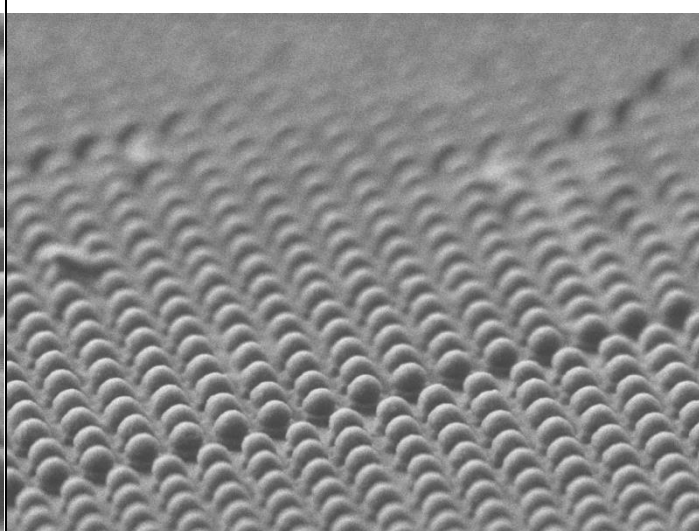
IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X10,000 WD 3.3mm 1μm



IMEL Sb:80 SEM SEI 2.0kV X45,000 WD 3.2mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X45,000 WD 3.2mm 100nm



IMEL Sb:80 SEM LEI 2.0kV X22,000 WD 3.2mm 1μm



Συρρίκνωση για 30 sec/Εγγάραξη για 100 sec/ Απόθεση 35 nm πλάσματος φθορανθράκων

(έχει προηγηθεί αφαίρεση των νανοσωματιδίων πολυστυρενίου με υπερήχους)

