Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова Факультет Наук о Материалах

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ДУБОВ АЛЕКСАНДР ЛЕОНИДОВИЧ

«ИНТЕЛЛИГЕНТНЫЙ» ДИЗАЙН СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЛЯ МИКРОФЛЮИДИКИ

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Виноградова Ольга Игоревна

Содержание

Список сокращений 2 Введение 3							
	1.1	Введение. Микрофлюидика					
	1.2 Гидродинамика тонких каналов						
		1.2.1	Проскальзывание на супергидрофобных поверхностях	10			
	1.3	Смачи	ивание супергидрофобных поверхностей	11			
		1.3.1	Основные понятия	11			
		1.3.2	Состояние Венцеля	12			
		1.3.3	Состояние Касси	13			
		1.3.4	Устойчивость состояния Касси	14			
		1.3.5	Гистерезис краевого угла	16			
	1.4	ние топологии поверхности на длину скольжения	20				
		1.4.1	Измерение длины скольжения около текстурированных поверхностей	23			
	1.5	Получ	нение супергидрофобных поверхностей	25			
		1.5.1	Методы получения неупорядоченных супергирофобных поверхностей	25			
		1.5.2	Методы получения упорядоченных тексутрированных поверхностей .	28			
		1.5.3	Двойное текстурирование	33			
		1.5.4	Химическая модификация поверхности	33			
2	Экспериментальная часть						
	2.1	Получ	Получение текстурированных поверхностей				
		2.1.1	Материалы	35			
		2.1.2	Изготовление шаблонов	36			
		2.1.3	Изготовление штампа	37			
		2.1.4	Изготовление текстурированных поверхностей на основе оксида				
			кремния	37			

	2.2	Исследование свойств полученных поверхностей					
		2.2.1	Топография поверхностей	40			
		2.2.2	Смачивание поверхностей	41			
		2.2.3	Гидродинамические свойства поверхностей	42			
3	Рез	Результаты и обсуждение					
	3.1	Топография и микроморфология текстурированных поверхностей					
		3.1.1	Геометрия текстуры	44			
		3.1.2	Дефекты	45			
	3.2	Смачи	ивание текстурированных поверхностей	47			
		3.2.1	Гидрофобизация	48			
		3.2.2	Устойчивость состояния Касси	50			
		3.2.3	Зависимость гистерезиса краевого угла от периода текстуры	52			
		3.2.4	Зависимость критического радиуса от периода текстуры	56			
	3.3	Порис	стые поверхности	61			
		3.3.1	Свойства нетекстурированных пористых поверхностей	63			
		3.3.2	Свойства текстурированных пористых поверхностей	64			
	3.4	Гидродинамичиские свойства текстурированных поверхностей					
		3.4.1	Измерение длины скольжения методом микровелосиметрии				
			люминесцентных частиц (μ -PIV)	68			
		3.4.2	Измерение длины скольжения косвенным методом	69			
4	Вы	воды		72			
Б.	Благодарности						
Cı	Список литературы Приложения						
$\Pi_{]}$							

Список сокращений

АСМ - атомно-силовая микроскопия ГКУ - гистерезис краевого угла ГЛИМО - (3-глицидоксипропил)триметоксисилан КУ - краевой угол МТЭС - метилтриэтоксисилан НИЛ - наноимпринт литография ПДМС - полидиметилсилоксан ПКВ - переход из состояния Касси в состояние Венцеля ПММА - полиметилметакрилат СЭМ - сканирующая электронная микроскопия ТЭОС - тетраэтил ортосиликат УФ - ультрафиолет (ультрафиолетовый)

Введение

Бурное развитие нано- и микротехнологий, стремление к миниатюризации систем химического синтеза и анализа с четким контролем процессов на каждой стадии, развитие технологии «лаборатория-на-чипе», позволяющей получать устройства многостадийного синтеза и анализа на микромасштабе, вызвали значительный интерес исследователей к микрофлюидике [1-3] — междисциплинарной науке, изучающей течения жидкостей в тонких каналах диаметром микронного масштаба. Использование таких каналов связано с некоторыми сложностями, т.к. законы течения жидкости в них отличаются от классических законов гидродинамики. На микромасштабе огромную роль в поведении жидкости начинают играть поверхностные эффекты [4–7]. Поэтому оптимизация течения жидкости в тонких каналах может быть достигнута именно с помощью управления этими поверхностными эффектами. Одним из наиболее важных таких эффектов является пристенное проскальзывание жидкости. Добиться эффекта проскальзывания можно различными методами, в том числе, за счет использования супергидрофобных поверхностей [5, 8–10] — поверхностей, которые объединяют в себе естественную гидрофобность с шероховатостью, что приводит к практически полному несмачиванию. Краевой угол на таких поверхностях обычно находится в пределах 150 – 180°. А переход от неупорядоченных супергидрофобных поверхностей к упорядоченным тестурированным дает возможность контролировать процесс стабилизации пузырьков газа внутри полостей таких поверхностей. Согласно теории, именно течение жидкости в каналах вдоль газовой фазы позволит добиться максимальной скорости жидкости у стенки. Поэтому проблема устойчивости такого состояния является одной из актуальных при изготовлении такого рода поверхностей. Для супергидрофобных поверхностей существует два основных термодинамических состояния, которые широко обсуждаются в литературе: состояние Венцеля, при котором полости текстуры заполнены жидкостью [11], и состояние Касси, при котором полости текстуры заполнены газом и контакт жидкости со стенкой представляет собой гетерогенную межфазную границу жидкость-твердое-газ [12, 13]. Исследование устойчивости состояния Касси является определяющим для многих приложений, в том числе в микрофлюидике.

Вопрос о том, какая топология поверхности будет вызывать максимальное проскальзывание, по-прежнему остается открытым. Большое количество недавних теоретических работ, посвященных дизайну таких поверхностей, основанные на численных методах [9,14], аналитических решениях [4,15,16] и скейлинговых приближениях [17,18], предсказывают наибольший эффект в случае упорядоченных микротекстур на основе цилиндрических колонн и одномерных канавок с низкой долей контакта жидкостьтвердое при контакте с поверхностью. Экспериментально эффекты проскальзывания были исследованы в большом количестве работ [17, 19–21], но из-за сложности и дороговизны методов производства поверхностей с упорядоченным микрорельефом, все еще нет обобщающих экспериментальных работ исследования эффектов проскальзывания в зависимости от топологии поверхности.

При дизайне супергидрофобных поверхностей для микрофлюидики необходимо учитывать два факта: во-первых, состояние Касси на такой поверхности должно быть устойчивым, и во-вторых, геометрия текстуры должна давать максимальный эффект проскальзывания. Как правило, решения этих двух задач противоречат друг другу, поэтому целью данной работы был поиск оптимальной формы поверхности, которая позволяет учесть оба этих требования. Текстура, описанная в данной работе, представляла собой квадратную решетку цилиндрических колонн различного периода.

Довольно затруднительной проблемой является выбор и оптимизация относительно простого метода, позволяющего получать твердые устойчивые механически, термически поверхности необходимой формы. Обычно для получения упорядоченных текстур используются методы фотолитографии, мягкой литографии, электронного и ионного травления, наноимпринт литографии (НИЛ) на терморезистивных полимерных материалах или золь-гель материалах на основе оксидов. В настоящей работе в качестве метода получения была выбрана наноимпринт литография на гелевых пленках гибридных органических производных оксида кремния [22]. Это простой и дешевый метод, не требующих жестких условий и обладающий рядом заметных преимуществ. Свойства образуемых текстурированных поверхностей по своим механическим и оптическим свойствам близки к материалу стеклянной подложки. Кроме того, существуют широкие возможности по функционализации поверхности, изменению гидрофобности и механических свойств за счет изменения состава прекурсора и введения дополнительных стадий термической обработки. НИЛ на основе золь-гель материалов довольно неплохо разработана для получения нанотекстурированных поверхностей для дальнейшего применения, в первую очередь, в оптике. Однако подбор подходящих прекурсоров и контроль реологии гелевых пленок позволяет оптимизировать процесс НИЛ и расширить его применение до микромасштабов, что делает его очень перспективным в качестве

5

метода получения поверхностей для микрофлюидики. Кроме того, метод позволяет получать пористые поверхности, что дает возможность имитировать структуру лотоса. Гидродинамические свойства поверхности в этом случае будут определяться микротекстурой, в то время как стабильность состояния Касси и краевой угол — и микро-, и нанотекстурой.

Первая часть диссертации посвящена анализу топологии и геометрии полученных поверхностей для оптимизации процесса литографии, что позволило получить практически бездефектные поверхности с различным расстоянием между колоннами. Кроме того, введение темплатных наночастиц полиметилметакрилата дало возможность получить пористые поверхности, в которых выходящая на поверхность открытая система пор нанометрового масштаба внутри колонн микронного размера создает вторичную нанотекстуру.

Вторая часть работы посвящена исследованию смачивания полученных поверхностей, в том числе устойчивости захваченного газа и гистерезиса краевого угла в зависимости от геометрических параметров текстуры. Предложены модели для описания гистерезиса краевого угла и устойчивости гетерогенной межфазной границы и оценено возможное влияние дефектов и пористости на смачивание полученных поверхностей.

В заключительной части обсуждаются гидродинамические свойства полученных поверхностей с точки зрения их дальнейшего применения в микрофлюидке.

1 Обзор литературы

1.1 Введение. Микрофлюидика

Микрофлюидика — междисциплинарная область, которая изучает поведение малых объемов жидкости (от 10⁻⁹ до 10⁻¹⁸ л) в микроканалах толщиной порядка 10⁻⁶ до 10⁻⁴ м. В 1990 году было разработано первое аналитическое устройство на основе микроканалов [23]. С тех пор микрофлюидика находит все больше приложений в таких разнообразных областях, как биология, химия, механика, магнетизм и оптика [1–3, 24].

Одна из первых задач микрофлюдики — технология получения микроканалов и поиск материалов, необходимых для этого. Первые микроканалы были изготовлены из кремния, однако технология травления кремния является довольно затратной и требует длительного времени, поэтому не очень удобна для широкого применения. Огромный шаг вперед в производстве микроканалов для повседневного использования был сделан благодаря активному развитию методов мягкой литографии и использованию полидиметилсилоксана (ПДМС) [25]. На сегодняшний день большая часть исследований, посвященных микрофлюидике, связана с использованием микроканалов на основе именно ПДМС [26, 27]. ПДМС представляет собой прозрачный, гибкий и упругий полимерный материал. Он хорош для исследований, но является неустойчивым химически, механически и термически, поэтому сейчас ведется поиск альтернативных материалов для микроканалов, простых в производстве и обладающих большей устойчивостью по отношению к внешним воздействиям. Среди полимеров достойной альтернативы для ПДМС пока не найдено. Технологии, использующие материалы на основе металлов, оксидов, неорганических и гибридных материалов развиваются, но по-прежнему являются довольно дорогими, и вопрос поиска подходящего материала до сих пор остается открытым [1,3].

На сегодняшний день устройства для микрофлюидики имеют довольно широкий спектр применений. Развитие технологии «лаборатория-на-чипе» для химического анализа и синтеза, основанной на использовании систем микроканалов, дает возможность осуществлять контролируемые химические процессы в микромасштабе со множеством



Рис. 1.1: Пример устройства для химического синтеза, использующего каналы для микрофлюидики [3]

последовательных стадий [28] (рис. 1.1). Основные потенциальные преимущества таких устройств — полная автоматизация процессов, повышенная чувствительность, малые размеры и простота использования.

Уже сейчас активно проводится химический синтез в таких устройствах, в первую очередь, в области органической и медицинской химии. Важным достоинством использования микроканалов является возможность сложных операций с большим количеством многофазных потоков. Это, например, позволяет получать монодисперсные пузыри или капли, что открывает широкие перспективы для получения сложных систем на основе полимерных частиц, сложных эмульсий и пен. Также капли могут служить в качестве ячеек для протекания быстрых органических реакций. Однако ПДМС, который, в основном, используется в качестве стенок микроканалов, накладывает заметные ограничения на использование многих органических растворителей. Чуть менее разработанной, но не менее перспективной областью является создание микроаналитических систем на таких чипах.

Также жидкости в микроканалах могут являться основой для новых оптических систем: ламинарный поток жидкости с высоким коэффициентом преломления в канале со стенками из материала с низким коэффициентом могут использоваться в качестве волноводов, кроме того, на основе микроканалов могут быть созданы линзы для брэгговского зеркала и др. [24]

Тем не менее, несмотря на значительный прорыв в этой области, многие технологические проблемы, связанные с оптимизацией движения жидкости в ограниченном пространстве, по-прежнему не решены. В зависимости от области

8

использования, актуальными являются вопросы, связанные с перемешиванием жидкостей, увеличением скорости потока жидкости, уменьшением гидродинамической дисперсии и др. Большое значение в тонких каналах имеют поверхностные эффекты, которые в более широких каналах можно было практически не учитывать.

Именно управление поверхностными эффектами является ключом к проблеме оптимизации течений внутри тонких каналов [4, 6, 7]. Поэтому изучение топологии и химического состава поверхностей, используемых для стенок тонких каналов, является одним из приоритетных направлений микрофлюидики.

1.2 Гидродинамика тонких каналов

Для того, чтобы понять какие поверхности целесообразно использовать для оптимизации течения жидкости внутри тонкого канала, рассмотрим сначала, по каким законам жидкость внутри таких каналов будет двигаться.

Течение вязкой жидкости в тонких каналах кругового сечения описывается системой уравнений Стокса [29]:

$$\nabla p = \eta \Delta \overrightarrow{v},\tag{1.1}$$

$$\nabla(\rho \,\overrightarrow{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \tag{1.2}$$

где ρ —плотность жидкости, \overrightarrow{v} — вектор скорости жидкости, t— время, ∇p — градиент давления, η — динамическая вязкость жидкости.

Точным решением этой системы для цилиндрического канала диаметра h с неподвижными стенками выполняется граничное условие прилипания $v_x \Big|_{z=0,h} = 0$ (ось z направлена перпендикулярно направлению канала), и решением уравнения 1.1 является уравнение Пуазейля, описывающее параболический профиль скорости жидкости в канале:

$$v_x(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \left(\left(\frac{h}{2} \right)^2 - z^2 \right), \qquad (1.3)$$

В микроканалах, где стенки расположены очень близко друг к другу, при выполнении условия прилипания скорость движения жидкости очень мала. Увеличение скорости требует значительных давлений, что может привести к разрушению канала. Кроме того, параболический профиль скорости ведет к значительному градиенту скорости вдоль оси z, что является причиной высокой гидродинамической дисперсии. Одним из возможных решений данной проблемы является использование явления проскальзывания.

1.2.1 Проскальзывание на супергидрофобных поверхностях

Скольжение жидкости заключается в том, что в силу определенных поверхностных свойств скорость жидкости у стенок становится отличной от нуля. Такими поверхностными свойствами могут быть гидрофобность поверхности, наличие газа в полостях супергирофобных текстур поверхности, поверхностный заряд, комбинация этих эффектов и пр.

Для гладкой однородной гидрофобной поверхности граничное условие принимает вид:

$$v_x|_{z=0,h} = b\frac{\partial v}{\partial z},\tag{1.4}$$

где $b = \eta/\mu$ – длина скольжения, численный параметр, характеризующий скорость жидкости у стенки (μ – коэффициент трения на границе твердое-жидкость). Физический смысл длины скольжения — расстояние от твёрдой стенки, где скорость жидкости обращается в 0. (Для супегидрофобной поверхности межфазная граница является гетерогенной, и такая поверхность характеризуется эффективной длиной скольжения.)

Профиль скорости в канале в этом случае будет описываться уравнением:

$$v_x(z) = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial P}{\partial x} \left(\frac{h}{2}\right) \left(1 - \left(\frac{2z}{h}\right)^2 + \frac{4b}{h}\right),\tag{1.5}$$

Супергидрофобные поверхности не являются плоскими, имеют довольно сложный рельеф, и могут стабилизировать пузырьки газовой фазы внутри полостей этого рельефа. При использовании таких поверхностей фактически жидкость частично течет не по твердой поверхности, а по газовой фазе. На межфазной границе жидкостьгаз трение очень мало, что приводит к резкому увеличению длины скольжения у таких поверхностей. Обычно супергидрофобные поверхности создаются с использованием специальных методов текстурирования. Кроме того, при стабилизации пузырьков газа важную роль играет форма поверхности.

Стоит отметить, что движение жидкости вдоль текстурированной поверхности может быть описано в терминах скольжения, если стенка определена по верхней границе шероховатости. Тогда скольжение будет характерно как для состояния Касси, так и для состояния Венцеля. В таком случае фактически место газа в полостях рельефа заполнила жидкость и скольжение происходит вдоль жидкой фазы вместо газовой. Однако $\eta_{\text{жид}}/\eta_{\text{газ}} \approx 50$, и величина эффекта будет отличаться примерно в 50 раз. Для поверхности, заполненной жидкостью, плоскость прилипания (плоскость, перпендикулярная оси *z*, на которую экстраполируется нулевое значение скорости), будет расположена между верхней



Рис. 1.2: Описание потока жидкости вдоль текстурированной поверхности может в терминах скольжения для состояний с полостями супергидрофобной поверхности заполненными жидкостью (a) или газом (b). Пунктирная линия показывает, где находится гладкая нескользкая стенка, дающая эквивалентный поток [30]

и нижней поверхностью текстур, тогда как для состояния со стабильной «воздушной подушкой» в полостях рельефа эта плоскость будет лежать много ниже дна текстуры (рис. 1.2).

Поток можно описать (иногда) в терминах скольжения, если стенка определена по вершинам шероховатостей. Пунктирная линия имеет другой смысл. Она показывает, где находится эквивалентная гладкая нескользкая стенка, дающая эквивалентный поток

Большинство поверхностных эффектов, которые будут определять течение жидкости в тонких каналах определяются взаимодействием поверхности с жидкостью, которой заполнен микроканал, и многие важные гидродинамические свойства таких поверхностей будут, в первую очередь, зависеть от смачивания этих поверхностей.

1.3 Смачивание супергидрофобных поверхностей

Смачивание шероховатых, текстурированных и супергидрофобных поверхностей было описано во многих работах [30–34] и имеет несколько довольно характерных особенностей. Для того, чтобы описать все эти особенности, сначала введем основные понятия, характеризующие смачивание поверхностей.

1.3.1 Основные понятия

В простейшем случае смачивание плоской поверхности жидкостью определяется энергией взаимодействия жидкости с этой поверхностью и характеризуется краевым углом (KV). Равновесный KV зависит от поверхностного натяжения на границах раздела трех фаз, действующих на линию трехфазного контакта, которые должны быть скомпенсированы в состоянии равновесия. KV определяется уравнением Юнга (рис.1.3):

$$\gamma_{\rm TT} = \gamma_{\rm жT} + \gamma \cos \theta_{IO}, \tag{1.6}$$

где $\gamma_{\rm Tr}$, $\gamma_{\rm жr}$ и γ — коэффициенты поверхностного натяжения границ раздела фаз твердое-газ, твердое-жидкость и жидкость-газ соответственно, θ_{IO} — краевой угол Юнга, характеризующий смачивание плоской поверхности.



Рис. 1.3: Плоская поверхность. Модель Юнга [31]

Реальные поверхности в действительности очень редко бывают идеально плоскими и всегда являются шероховатыми. В случае молекулярно плоских поверхностей (обычно для этого требуется специальная химическая или физическая обработка) эта шероховатость имеет масштаб единиц ангстремов, однако обычно она нано-, а иногда и микромасштаба. Шероховатость поверхности характеризуется коэффициентом шероховатости r, который определяется как отношение реальной площади поверхности к видимой (т.е. ее проекции на горизонтальную плоскость) $r = S_{pean}/S_{sud}$. Было замечено, что для сильно шероховатых поверхностей равновесный КУ отличается от КУ для плоских поверхностей того же химического состава и не соответствует значению, полученному из уравнения 1.6. Венцелем была предложена модель для описания смачивания шероховатых поверхностей [11].

1.3.2 Состояние Венцеля

Растекание капли на шероховатой поверхности будет происходить до равновесного состояния, которое не будет описываться уравнением 1.6. В случае смачивания шероховатой поверхности реальная площадь контакта будет больше видимой в *r* раз, работа энергия границы раздела фаз той же площади также будет отличаться в *r* раз. Равновесное состояние в этом случае называют «состоянием Венцеля». Рассматривая разность энергий при сдвиге линии трехфазного контакта на малую величину (рис. 1.4), можно получить выражение для макроскопического равновесного краевого угла, характеризующего состояние Венцеля:

$$\cos\theta_B = r\cos\theta_{IO},\tag{1.7}$$



Рис. 1.4: Шероховатая поверхность. Модель Венцеля [31]

1.3.3 Состояние Касси

При исследовании многих естественных и микротекстурированных гидрофобных поверхностей было показано, что при смачивании таких поверхностей внутри полостей их рельефа устойчивы пузырьки воздуха. Т.е. фактически жидкость расположена на своеобразной воздушной подушке. Энергия границы раздела фаз жидкость-газ намного меньше энергии границы твердое-жидкость, поэтому краевой угол при смачивании таких поверхностей также будет сильно отличаться от КУ Юнга и будет зависеть от соотношения площадей контактов жидкость-газ и жидкость-твердое тело в видимом контакте жидкости с поверхностью. Впервые такая модель была предложена Касси и Бакстером [12, 13]. Равновесное состояние в этом случае называют «состоянием Касси» (или «состоянием Касси-Бакстера»). Рассматривая разность энергий при сдвиге линии трехфазного контакта на малую величину (рис. 1.5), можно получить выражение для макроскопического равновесного краевого угла, характеризующего состояние Касси:

$$\cos\theta_K = -1 + (1 - \phi_{m_\theta})\cos\theta_{IO},\tag{1.8}$$

Таким образом, было показано, что для шероховатых и текстурированных поверхностей существует два основных режима смачивания: состояние Венцеля, в котором все полости рельефа поверхности заполнены жидкостью, и граница раздела фаз действительно представляет собой раздел фаз жидкость-твердое, и состояние Касси, в котором внутри полостей рельефа поверхности стабилизированы пузырьки газа, и видимый контакт жидкость-твердое, на самом деле, представляет собой гетерогенную границу раздела фаз жидкость-твердое-газ.



Рис. 1.5: Микротекстурированная поверхность. Модель Касси [31]

Для поверхностей с упорядоченной текстурой в некоторых работах также наблюдалось существование смешанного состояния, при котором часть полостей текстуры заполнялась жидкостью, а часть — газом.

Отдельный интерес представляет исследование поверхностей, в которых шероховатость на микромасштабе совмещается с шероховатостью на наномасштабе поверхности микроособенностей рельефа. Такие поверхности имитируют природные супергидрофобные текстуры (например, поверхность листа лотоса, поверхность конечностей водомерок и др.) и позволяют добиться значительного увеличения значения КУ (вплоть до 180°). Получение и исследование таких поверхностей привлекает огромное внимание в связи с общирным полем их возможных применений благодаря свойствам «анти-смачивания».

1.3.4 Устойчивость состояния Касси

Как было отмечено выше, для достижения максимального эффекта проскальзывания целесообразно использовать поверхности, стабилизирующие жидкость в состоянии Касси. Определим, от чего зависит устойчивость или неустойчивость состояния Касси на тех или иных поверхностях. Для начала рассмотрим устойчивость состояния Касси с точки зрения энергии, т.е. при каких условиях состояние Касси будет устойчиво термодинамически. Эта устойчивость определяется геометрическими параметрами поверхности r и ϕ_{m_6} и химией поверхности, т.е. краевым углом Юнга соз θ_{IO} . Состояния Касси будет термодинамически устойчиво, когда поверхностная энергия для такого состояния меньше, чем для состояния Касси:

$$\cos\theta_{\kappa pum} = -\frac{1-\phi_{me}}{r-\phi_{me}},\tag{1.9}$$

где $\cos \theta_{\text{крит}}$ — критическое значение краевого угла Юнга, при котором будет устойчиво состояние Касси. При этом если $\cos \theta_{HO} < \cos \theta_{\kappa pum}$, то термодинамически устойчиво



Рис. 1.6: Существование метастабильного состояния Касси и устойчивого состояния Венцеля на одной и той же поверхности [34]

состояние Касси, а если $\cos \theta_{HO} > \cos \theta_{\kappa pum}$, то устойчиво состояние Венцеля. Отметим здесь, что при любых значениях r и ϕ_{me} состояние Касси может быть устойчиво только в случае гидрофобной поверхности, т.е. при $\cos \theta_{HO} < 0$.

Однако во многих работах [32, 34, 35] было показано, что в некоторых случаях существование состояния Касси наблюдается и при $\cos \theta_{\rm KD} > \cos \theta_{\kappa pum}$. Но т.к. свойства поверхности таковы, что термодинамически устойчиво состояние Венцеля, то различными способами можно вызвать необратимый переход из состояния Касси в состояние Венцеля (ПКВ), а состояние Касси является метастабильным. Т.к. существуют такие поверхности, на которых возможно сосуществование этих двух состояний (1.6), то интересной задачей было определить условия перехода из метастабильного состояния Касси в устойчивое состояние Венцеля.

Для описания устойчивости метастабильного состояния Касси было предложено несколько подходов.

Первый [14] основан на модификации уравнения 1.9 для микроканала, полностью заполненного жидкостью в процессе перехода газовая фаза полностью замещается жидкостью, поступающей извне. При этом объем жидкости в микроканале увеличивается как раз на величину, равную объему замещенного газа. Кроме того, важным отличием является учет кривизны мениска (в рассуждениях выше межфазная граница предполагалась плоской, и давление Лапласа не учитывалось). Тогда условие устойчивости состояния Касси будет выглядеть следующим образом:

$$(\gamma_{\mu\nu\sigma} + h\Delta p)\cos\theta_{\mu\nu\sigma} - \gamma\cos\theta_{IO} > 0, \qquad (1.10)$$

где h — высота особенностей текстуры (колонн, стенок в зависимости от топологии текстуры), Δp —разница давлений в жидкости и газовой фазе, зафиксированной внутри полостей текстуры. На основании данного уравнения можно оценить давление, которое будет вызывать переход из неустойчивого равновесного состояние Касси в устойчивое состояние Венцеля.

Также данный переход можно наблюдать для отдельной капли жидкости на супергидрофобной поверхности. В отличие от заполненного канала, объем капли в процессе перехода сохраняется постоянным, поэтому уравнение становится неприменимо. Обычно для описания перехода в этом случае рассматривают баланс сил в состоянии неустойчивого равновесия: сила давления Лапласа, которая стремится сдвинуть мениск жидкости вниз, и сила поверхностного натяжения на линии трехфазного контакта (например, в случае цилиндрических колонн сила приложена к периметру их верхней поверхности), которая действует вверх. Увеличение давления (например, в процессе испарения капли) будет приводить к увеличению кривизны мениска и к переходу в состояние Венцеля. Эта модель была подробно описана Экстрандом [36] вместе с моделью гистерезиса краевого угла и в дальнейшем использовалась во многих работах для предсказания возможности существования устойчивого состояния Касси на поверхностях с различной микротекстурой.

В дальнейшем довольно большое внимание уделялось исследованию формы свободной поверхности жидкости на нижней поверхности капли, находящейся в контакте с текстурированной поверхностью, определяющей разницу давления. Эта форма изучалась экспериментально с помощью оптический методов и профилометрии или численно с использованием различных расчетных схем, в том числе, методов молекулярной динамики [14]. Было показано, что в большинстве случаев за очень редким исключением поверхность мениска можно считать сферической, при этом ее кривизна определяется лапласовым давлением в основном объеме капли и соответствует кривизне свободной верхней поверхности капли.

Более подробно эта модель рассматривается в разделе «Результаты и обсуждение». Экспериментально переход из состояния Касси в состояние Венцеля легче всего наблюдать в процессе испарения капли на поверхности. Увеличение лапласового давления внутри капли в процессе ее испарения вызывает переход, когда разница давлений достигает определенного значения. Также ПКВ наблюдается при падении капли [37], придавливании ее к супергидрофобной поверхности [38], колебаниях поверхности [39] и др.

1.3.5 Гистерезис краевого угла

Гистерезис краевого угла шероховатых поверхностей

Как было показано выше, абсолютно плоская поверхность характеризуется равновесным КУ Юнга. Любое отклонение КУ от устойчивого равновесного состояния нарушит



Рис. 1.7: Модель ГКУ на шероховатой поверхности [31]

баланс сил, что приведет к возвращению к равновесному состоянию. Для шероховатых поверхностей, а практически любая поверхность является естественно шероховатой, это не совсем верно. Любая неровность шероховатой поверхности может рассматриваться как дефект, на котором будет происходить «пришпиливание» (или пининг) контактной линии при ее движении. Локальное изменение направления поверхности на угол $\pi - \Phi$ (рис. 1.7) приведет к тому, что для краевого угла появится большое количество равновесных состояний в диапазоне $(\theta_{H}, \theta_{H} + \pi - \Phi)$. Этот локальный микроскопический эффект не будет заметен, если такой дефект на поверхности один, в случае шероховатой поверхности таких дефектов множество, и на каждом из них контактная лини будет пининговаться. Это отразится и в значении наблюдаемого макроскопического КУ, который тоже будет меняться в определенном диапазоне. В таком случае максимальный наблюдаемый КУ называют «наступающим КУ», $\theta_{\mu acm}$, т.к. он будет характерен для натекания жидкости, а минимальный — соответственно, «отступающим KY», θ_{omcm} , т.к. он характерен для оттекания жидкости с уже смоченной поверхности. Разницу $\theta_{nacm} - \theta_{omcm}$ называют гистерезисом краевого угла (ГКУ). Чем ниже шероховатость поверхности, тем ниже ГКУ. Также явление гистерезиса характерно для химически неоднородных поверхностей. Переход от области одного химического состава к области другого химического состава, характеризующейся другим краевым углом Юнга, также является дефектом, на котором происходит пининг контактной линии. Так для молекулярно гладких химически однородных поверхностей ГКУ равен 0. А наличие ГКУ для гладкой поверхности является показателем ее химической неоднородности [32, 40, 41].

Для описания явления ГКУ шероховатых поверхностей было предложено несколько моделей [32, 41, 42], наиболее известная — модель, предложенная де Женом и Жоани [40]. Модель описывает разреженную систему дефектов на гидрофильной поверхности. Поверхности жидкости рассматривается как упругая. Тогда суммарная энергия запинингованной контактной линии является суммой поверхностной энергии и упругой энергии. Отрыв запинингованной линии контакта происходит в тот момент, когда выигрыш в энергии смачивания полностью компенсируется избыточной упругой энергией. Так для системы неупорядоченных дефектов квадратной формы выполняются следующие соотношения:

$$\gamma(\cos\theta_{pa_{BH}} - \cos\theta_{HO}) = nh_a d^2, \qquad (1.11)$$

$$\gamma(\cos\theta_{nacm} - \cos\theta_{IO}) = n \frac{\pi \gamma \theta_{IO}^2}{2\ln\frac{1}{d}} d^2, \qquad (1.12)$$

$$\gamma(\cos\theta_{omcm} - \cos\theta_{IO}) = \frac{n}{2} \frac{2\ln\frac{l}{d}}{\pi\gamma\theta_{IO}^2} (h_a d)^2 + nh_a d^2, \qquad (1.13)$$

где θ_{pagn} — равновесный угол для шероховатой поверхости (равен углу Венцеля), n — концентрация дефектов, h_a — энергия адгезии жидкости к поверхности, d — линейный размер дефектов, L — среднее расстояние между ближайшими дефектами.

Гистерезис краевого угла в состоянии Касси

Во многих работах было показано, что для супергидрофобного состояния Касси ГКУ очень близок к нулю, однако это верно только для очень низких значений ϕ_{ms} , тогда как в остальных случаях ГКУ будет довольно значительным. Для описания гистерезиса краевого угла в состоянии Касси также существует несколько моделей [43–45]. Во-первых, можно расширить модель де Жена на гидрофобную область. Подобные модификации встречаются в некоторых работах, например [42]. Более подробные обсуждения применения этой модели приведены в разделе «Результаты и обсуждение».

Кроме описанной модели, существует активно используемая модель, предложенная Экстрандом [36]. В отличие от предыдущего варианта модель основана на чисто геометрических соображениях и не учитывает упругость поверхности жидкости, однако именно геометрическое описание часто является более удобным для качественного объяснения гистерезиса и, например, используется для описания наклонных текстур и т.п.

Методы измерения гистерезиса краевого угла

Для измерения ГКУ существует несколько наиболее часто используемых методов. Наиболее частый и наиболее простой метод — измерение краевых углов сидячей капли



Рис. 1.8: Измерение ГКУ с помощью методов сидячей капли (a) и подвешенного пузырька воздуха (b) [47]

на горизонтальной поверхности в процессе увеличения или уменьшения ее объема. Для изменения объема капли существует два основных способа: с помощью шприцевого насоса (рис. 1.8а), игла шприца при этом находится внутри капли или через отверстие непосредственно в исследуемой поверхности, размер отверстия при этом должен быть таким, чтобы не оказывал влияния на смачивание исследуемой поверхности) [43, 46–49]. Для того, чтобы предотвратить испарение капли в процессе измерения, оно должно производиться в атмосфере насыщенного пара.

Для измерения краевых углов используется либо анализ профиля капли на изображениях, либо оптические методы. При анализе профиля капли, в зависимости от ее формы, изображение обрабатывается методами тангенциального анализа, аппроксимации сферической формы, анализа осесимметричной формы капли (*ADSA*), в том числе с различными модификациями [50, 51]. Преимущество использования данного метода состоит в простоте реализации. Недостатком является низкая точность (порядка 2- 3°), кроме того, зависимость измеренного ГКУ от объема капли зачастую носит довольно сложный характер, что также должно быть учтено при определении отступающего и наступающего краевых углов. Оптические методы основаны на определении направления отраженного луча лазера от поверхности капли [52]. Существует несколько принципиальных оптических схем. Точность определения угла при этом составляет 0, 1 – 0, 5°, однако он позволяет исследовать капли только на гидрофильных поверхностях.

Другой метод определения ГКУ — измерение краевых углов капли, помещенной на наклонную плоскость [46,53]. Плоскость наклоняется до тех пор, пока капля не начинает двигаться. Тогда краевой угол на нижней поверхности капли будет соответствовать наступающему, а на верхней — отступающему. Недостаток этого метода состоит в том, что либо измерения необходимо проводить в динамическом режиме, что иногда довольно затруднительно, либо измерять их в статическом режиме, тогда измеренные краевые углы не будут соответствовать предельным значениям. Для решения этой проблемы обычно на наклонную плоскость стараются посадить каплю таким образом, чтобы один из углов уже соответствовал значению наступающего или отступающего. Тогда при дополнительном наклоне плоскости один из углов будет оставаться постоянным, а другой — изменяться.

Еще один метод измерения краевого угла похож на первый, где вместо сидячей капли исследуется подвешенный пузырек воздуха (рис. 1.86) [46, 47]. Образец при этом расположен на поверхности жидкости исследуемой стороной вниз. Объем пузырька также может изменяться с помощью иглы шприца или через отверстие в образце. Этот метод измерения несколько труднее в реализации, однако его преимуществом является то, что воздух содержит естественным образом насыщенный пар. Режим измерения с наклонной поверхностью в этом случае тоже возможен.

Одним из наиболее точных методов измерения ГКУ является так называемый метод Вильгельми [46, 54]. Наступающий и отступающий КУ измеряются при погружении в жидкость или вытягивании из нее вертикально расположенного образца с исследуемой поверхностью из нее соответственно (рис. 1.9). Точность метода составляет около 0, 5 – 1°.

Также существуют косвенные методы определния ГКУ, например, с помощью капиллярного поднятия жидкости [55] и др.

1.4 Влияние топологии поверхности на длину скольжения

Этот раздел посвящен дизайну топологии поверхностей стенок микроканалов, которые с теоретической точки зрения будут обеспечивать те или иные гидродинамических свойств в микроканалах. В зависимости от области применения тонкого канала, от поверхности



Рис. 1.9: Измерение ГКУ с помощью метода Вильгельми [46]



Рис. 1.10: Различные варианты текстур поверхностей, предложенные для оптимизации пристенного скольжения жидкости в тонких, по сравнению с характерным масштабом текстуры, каналах [30]

требуются различные свойства. Наиболее частые задачи — оптимизация процесса смешивания жидкостей, что в тонких каналах является довольно непростой задачей, или увеличение скорости потока жидкости у стенок и уменьшение гидродинамической дисперсии жидкости в канале за счет проскальзывания.

Более подробно остановимся на поверхностях, обеспечивающих проскальзывание. В ранних работах было теоретически показано, что использование если длина скольжения около гидрофильной плоской поверхности равна нулю, тогда как использование гидрофобной плоской поверхности позволяет добиться длины скольжения до 100 нм. Для того, чтобы добиться значения длины скольжения порядка единиц, десятков и даже сотен мкм, необходимо использовать супергидрофобные поверхности в состоянии Касси. В недавних работах предлагалось использовать довольно сложные фрактальные или ячеистые геометрии текстур, и предполагалось, что именно они будут обеспечивать максимальный эффект в узких каналах. Позже было показано, что использование самых простых геометрий приводит к макимальному эффекту. В работах [15, 18] с помощью аналитических решений и скейлинговых соотношений (уравнения 1.14 и 1.15)было показано, что максимальной длины скольжения широких каналах позволяют добиться текстуры цилиндрических колонн и одномерных «полос», при этом при малых значениях $\phi_{me} < 1\%$ предпочтительным является использование колонн (рис. 1.11).

$$b_{\mathfrak{H}\phi} = -L\log(\phi_{ms}),$$
 (1.14)

$$b_{\mathcal{H}\phi\phi, \text{ колонны}} \sim \frac{L}{\sqrt{\phi_{ms}}},$$
(1.15)

где $b_{\mathfrak{sddd}, nonocu}$ и $b_{\mathfrak{sddd}, \kappa onohhu}$ — эффективные длины скольжения для текстуры одномерных полос и цилиндрических колонн, соответственно, L — расстояние между



Рис. 1.11: Влияние геометрии текстуры на длину скольжения для поверхностей, текстурированных одномерными полосами (квадраты, сплошная линия) или колонн (круги, пунктирная линия), на длину скольжения [18]



Рис. 1.12: Зависимость эффективной длины скольжения от толщины микроканала [30]

ближайшими вертикальными стенками в текстуре.

Для анизотропных поверхностей длина скольжения является тензорной величиной, и огромную роль в движении жидкости вдоль таких поверхностей играет направление течения по отношению к направлению текстуры [15].

Стоит отметить, что помимо эффекта формы текстуры, на значение эффективной длины скольжения также оказывают влияние и другие параметры тонких каналов. К ним, в первую очередь, относится толщина канала h (рис. 1.12). Большинство экспериментов по определению длины скольжения вблизи микротекстурированных поверхностей являются косвенными и проводятся не в тонких каналах, хотя именно в них этот эффект будет наиболее заметным [56].

В большинстве работ при рассмотрении скольжения жидкости форма мениска

считается плоской, однако в некоторых работах [17, 57] было показано, что на длину скольжения будет оказывать угол, который составляет мениск с вертикальными стенками текстуры (ур. 1.16).

$$b_{\mathcal{H}} \sim \frac{1}{(1 - \cos \theta_{\mathcal{M}})^2},\tag{1.16}$$

Этот эффект может быть использован и отдельный интерес представляют текстуры с пористой подложкой, позволяющие контролировать давление газа внутри полостей текстуры, а следовательно, и форму мениска.

Отдельный интерес представляет и исследование влияния двойного текстурирования на длину скольжения. В нескольких недавних работах был экспериментально рассмотрен этот эффект, где было показано, что за счет уменьшения параметра $\phi_{m_{6}}$ дополнительная нанотекстура позволяет несколько увеличить значение длины скольжения по сравнению с теми же поверхностями, но только с микротекстурой [58].

1.4.1 Измерение длины скольжения около текстурированных поверхностей

Измерение длины скольжения является довольно сложной задачей. Прямых методов измерения профиля жидкости в тонком канале нет. Наиболее прямым является метод регистрации картины скорости движущихся люминесцентных частиц (PIV, и разработанный для микроканалов µ-PIV) [59,60]. Метод основан на измерении скорости частиц в двух точках, расположенных на расстоянии нескольких микрон друг от друга с использованием оптических систем с двойным фокусом. С помощью анализа сигналов из этих двух точек можно получить значение скорости люминесцентных частиц. Однако у этого метода существует ряд недостатков. Во-первых, скорость частиц не всегда в некоторых случаях может не соответствовать реальной скорости потока жидкости. Во-вторых, создание прозрачных микроканалов с исследуемой поверхностью – также зачастую довольно затруднительная задача. Альтернативным методом является использование метода двухфокусной пространственной кросс-корреляции [61]. Кроме того, широкое распространение получили косвенные методы измерения длины скольжения. Большая часть этих методов основана на исследовании движении тел простой формы (диск, сфера) вблизи исследуемых поверхностей. Сила сопротивления вязкой среды в направлении супергидрофобной поверхности, действующая на тело сферической формы, зависит от радиуса сферы R_{cd} , расстояния до поверхности h и силы сопротивления вязкой среды *F_{conp}*, действующей на движущееся тело в вязкой среде вдали от стенок [30]. (Точное решение является довольно сложным, поэтому в качестве выражения для силы сопротивления используют гибридную аппроксимацию $F_{conp} = F_{Cm} + F_T$, где F_{Cm} — сила Стокса, действующая при $h \gg R_{c\phi}$, F_T — сила Тейлора, действующая при $h \ll R_{c\phi}$.)

$$\frac{F}{F_{conp}} = 1 + \frac{R_{c\phi}}{h} \tag{1.17}$$

для плоской поверхности и

$$\frac{F}{F_{conp}} = 1 + \frac{R_{c\phi}}{h+s} \tag{1.18}$$

для текстурированной поверхности в состоянии Венцеля, где *s* — величина, характеризующая длину скольжения в состоянии Венцеля. С помощью аппроксимации полученных экспериментальных данных с помощью выражения 1.18 можно получить значение параметра *s*. Часто измерения производятся в состоянии Венцеля, а длина скольжения для состояния Касси оценивается исходя из отношения вязкости жидкости и газа, т.е. будет примерно в 50 раз больше (см. раздел 1.2.1).



Рис. 1.13: Зависимость силы сопротивления со стороны вязкой жидкости вблизи плоской (ромбы, сплошная линия), шероховатой (треугольники, пунктирная линия) и скользкой супергидрофобной (квадраты, пунктирная линия) поверхностей, действующую на сферу, от расстояния до этой поверхности символами обозначены расчетные точки, линиями — их аппроксимация функциями 1.17 и 1.18 [30]

Метод измерения силы сопротивления может осуществляться в нескольких различных конфигурациях: с помощью атомно-силового микроскопа [62–64], прибора измерения

сил (SFA) или с помощью прямого измерения скорости сферы, приближающейся к исследуемой плоскости, например, под действием силы тяжести [65].

Альтернативным способом измерения длины скольжения, который часто используется, является реометр специальной конфигурации с вращающимся над исследуемой поверхностью коническим телом. Основываясь на теории, предложенной Стоуном [2], длина скольжения вдоль исследуемой поверхности измеряемая вязкость жидкости связана со скоростью вращения конуса.

1.5 Получение супергидрофобных поверхностей

Получению супергидрофобных поверхностей с большим значением краевого угла за последнее десятилетие было посвящено огромное количество статей и обзоров. Все предложенные методы можно разделить на две основные группы: позволяющие получить супергидрофобные поверхности с неупорядоченным рельефом, и те методы, в которых топология поверхности жестко задана. К первой группе можно отнести методы осаждения, сублимации, контролируемой полимеризации, роста наностержней и нанотрубок, электрохимические методы и пр. Ко второй группе относятся темплатные методы, использующий упорядоченные матрицы, и все литографические методы, включая методы электронного и реактивного ионного травления.

В разделе 1.4 было показано, что наибольший интерес с точки зрения микрофлюидики представляют хорошо упорядоченные текстуры. Однако и остальные методы получения супергидрофобных поверхностей вызывают определенный интерес с точки зрения комбинирования нескольких методов для улучшения свойств поверхности или получения поверхностей с двойным текстурированием микро- и наномасштаба.

У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки, далее приведем краткое описание каждого из наиболее популярных методов из них и оценим перспективы их использования в микрофлюидике. Отдельно рассмотрим методы, позволяющие химически модифицировать поверхность полученных шероховатых поверхностей для придания им гидрофобного характера.

1.5.1 Методы получения неупорядоченных супергирофобных поверхностей

Большинство методов получения неупорядоченных супергидрофобных поверхностей основаны на придании поверхностей искусственным образом шероховатости. Эти методы не позволяют контролировать значение ϕ_{ms} при контакте с жидкостью,

25

однако довольно четко позволяют контролировать шероховатость r, и именно этот параметр оказывает решающее значение при определении супергидрофобности таких поверхностей. Однако некоторые из этих методов позволяют получить поверхности с некоторым упорядочением рельефа (например, получение массивов нанотрубок одинакового диаметра или фемтосекундное лазерное облучение), хотя в этих случаях управлять процессом не всегда просто.

Химическое осаждение из газовой фазы и сублимация

Довольно интересным методом является метод получения массивов нанотрубок или наностержней с помощью осаждения их из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) [66]. С использованием данного метода можно получить относительно упорядоченные массивы углеродных нанотрубок одинакового диаметра — структурная матрица имитирующая поверхность листа лотоса. Часто метод осаждения из газовой фазы совмещается с дополнительной плазменной обработкой, что позволяет довольно жестко контролировать наклон, диаметр и высоту нанотрубок. Для придания такой поверхности супергидрофобного характера необходимо дополнительная химическая модификация поверхности. Кроме углеродных нанотрубок, метод позволяет получать поверхности на основе мягких пленок кремнеорганики, без необходимости дальнейшей гидрофобизации [67].

Родственным методом, основанном на осаждении вещества из газовой фазы, является сублимация [68], однако в отличие от CVD, после сублимации образуются совершенно неупорядоченные шероховатые поверхности, образующие пористую структуру. Таким методом, например, были получены пленки ацетилацетоната алюминия на кварцевых подложках, которые затем были гидрофобизированы с использованием фторалкилсиланового покрытия.

Элетрохимические методы

Широко используются для получения шероховатых поверхностей различные электрохимические методы, в первую очередь электрохимическое осаждение. В основном, эта методика используется для осаждения кластеров металлов или оксидов металлов. Шероховатость получаемой поверхности зависит от времени осаждения и прикладываемого напряжения. Преимуществом данной методики является тот факт, что элктрохимическое осаждение не зависит размера и формы подложки. Например, в работе [69] супергидрофобная поверхность была получена с помощью электрохимического осаждения кластеров золота на многослойной полиэлектролитной матрице. Кроме осаждения, для получения шероховатых поверхностей используются

26



Рис. 1.14: Неупорядоченные пленки на основе золь-гелей [73]

другие электрохимические методы: электрохимическая полимеризация [70], реакции в гальванических ячейках [71] и др.

Методы, основанные на использовании золь-гель материалов

Также для получения пористых структур с большим значением коэффициента шероховатости используются золь-гель материалы на основе алкоголятов различных металлов [72, 73]. Управление процессами гидролиза и конденсации при образовании золя позволяет контролировать процесс получения пен, и следовательно, шероховатость получаемых поверхностей. Типичный пример супергидрофобной поверхности, полученной на основе оксида кремния с помощью золь-гель технологии приведен на рисунке 1.14.

Другие методы

Существует огромное множество других методов, используемых для получения неупорядоченных супергидрофобных поверхностей, среди которых стоит отметить фемтосекндное лазерное облучение [74], которое позволяет вытравливать или выплавлять необлученные участки, кристаллизацию наномассивов различных структур из раствора или газовой фазы, контролируемую полимеризацию, послойное осаждение, гидротермальный синтез [75] и др.

1.5.2 Методы получения упорядоченных тексутрированных поверхностей

Все способы получения текстурированных поверхностей с заранее заданной топологией основаны либо на травлении поверхности (травление тонкими пучками электронов или ионов, химическое травление), либо на репликации (т.е. своего рода копировании) поверхности с уже имеющейся на ней текстурой (литографические методы и использование естественных темплатов: двумерные фотонные кристаллы, анодированный оксид алюминия).

Темплатные методы

В темплатных методах обычно используются мембраны с упорядоченной системой одномерных пор различного диаметра. В первую очередь, такой матрицей является анодный оксид алюминия [76, 77]. В качестве прекурсоров, которые кристаллизуются в виде нановолокон внутри таких пор, как правило, используются различные полимеры, например, поливинилацетат или полиакрилонитрил. Основным недостатком данного метода является ограничение максимального диаметра пор в подобного рода темплатных мембранах.

Литографические методы

Литографические методы основаны на использовании различного рода шаблонов, т.е. топология поверхности четко задана заранее. Это либо шаблонная форма, заложенная в управляющую программу при травлении электронным пучком, либо напечатанная заранее маска для фотолитографии, либо твердый шаблон, форма которого копируется на другой материал с помощью печати и др.

Электронно-лучевая литография Электронно-лучевая литография — метод литографии с использованием электронного пучка. Электронный пучок сканирует поверхность электронного резиста, повторяя форму заложенного в программу шаблона. Разрешение данного метода ограничено достигает 1 нм. Как правило, сами поверхности, полученные методом электронного травления не используются для создания самих супергидрофобных поверхностей, и лишь служат в качестве шаблонов для других видов литографии, когда требуется нанометровое разрешение. Системы для электронной литографии обычно довольно дорогие и, как правило, они совмещены с электронным микроскопом.

28

Реактивное ионное травление Метод реактивного ионного травления основан на использовании реактивной плазмы, которая вытравляет материал, незащищенный химически. Ту часть, поверхности, которую не надо травить, защищают химически с помощью покрытий, неподверженных травлению используемой газовой плазмой. Плазма образуется в вакууме под воздействием электромагнитного поля. Тип и количество используемого газа зависит от того материала, который необходимо травить. Так, для кремниевых поверхностей обычно используется плазма на основе гексафторида серы. Часто используется реактивное ионное травление, использующее индуктивно-связанную плазму. Данный метод несколько дешевле и проще в осуществлении по сравнению с методом электронного травления, однако и его чаще используют для получения шаблонов для других видов литографии.

Фотолитография Метод фотолиторафии основан использовании на фоточувствительного полимера, подложку со предвариетльно нанесенным слоем которого облучают через маску, напечатанную на принтере высокого разрешения (для текстур микронного масштаба) или полученную методом электронного травления (для текстур наномасштаба). В качестве фоторезиста используется полимер, молекулы которого сшиваются под действием облучения (например, УФ), тогда участки, которые необходимо удалить, закрывают маской при облучении. Такой фоторезист называется положительным. Другой вариант заключается в использовании полимера, наоборот разрушаемого в процессе облучения. Тогда тогда участки, которые необходимо удалить, оставляют открытыми. Такой фоторезист называется отрицательным. После облучения с помощью специального растворителя несшитый полимер удаляется, оставляя поверхность с необходимой текстурой. Для получения супергидрофобных поверхностей полученные фотолитографически текстуры покрываются гидрофобным слоем. Недостатком данного метода является химическая и механическая неустойчивость полученных поверхностей. Часто полученные таким образом поверхности используют в качестве шаблонов для мягкой литографии.

Мягкая литография Метод мягкой литографии основан основан на использовании уже готовых шаблонов (изготовленных методами травления или фотолиторафии), с которых снимаются реплики, (т.е. происходит своеобразное копирование текстуры, обратной по отношению к шаблону) на упругий полимер ПДМС [26]. Для этого шаблон заливается жидким ПДМС с полимерными молекулами низкой молеклярной массы, куда добавляют катализатор сшивки этих молекул и подвергают термической обработке при температуре порядка 50°С. В результате сшивки молекул ПДМС образуется упругий пористый материал с необходимой формой поверхности. Упругость образующейся поверхности позволяет не повреждать шаблон после процесса снятия реплики и использовать его многократно. Поверхность ПДМС является гидрофобной, однако химический состав поверхности сильно зависит от окружающих условий (влажность, температура), поэтому для получения супергидрофобных поверхностей лучше производить дополнительную гидрофобизацию поверхности. Этот метод является одним из наиболее распространенных методов получения текстурированных поверхностей благодаря своей простоте и дешевизне.

Недостатками данного метода являются существующие ограничения по химической, термической и механической устойчивости ПДМС. Эластичность и пористость полученных поверхностей также часто является недостатком, однако для некоторых вариантов использования это может быть и достоинством.

Также метод мягкой литографии используется для получения микроканалов.

Наноимпринт литография Наноимпринт литография (НИЛ) основана на печати на плоском термопластичном плоском слое с помощью «вдавливания» твердого штампа. В массовом производстве подобная техника используется, например, при произвоидстве компакт-дисков, дифракционных решеток и пр. В настоящее время техника микропечати расширена до наномасштаба и позволяет текстурировать поверхность с разрешением до 50 нм [78, 79].

Резист для НИЛ, т.е. материал, на который производится печать, должен обладать способностью переходить из твердого состояния в вязкое и обратно для того, чтобы сначала заполнить полости штампа, а затем, после удаления штампа сохранять зафиксированную форму в течение долгого времени. Существует два основных типа резистов для НИЛ. Первый из них — термопластичные материалы, которые нагревают выше температуры стеклования (обычно до 90–200°) и одновременно к ним прикладывается давление порядка 50-130 атм. После охлаждения обратно до температуры ниже температуры стеклования штамп удаляется с поверхности. Второй тип резистов — УФ-резисты, которые полимеризуются и затвердевают под действием облучения сквозь прозрачный для УФ штамп. Использоание НИЛ на основе УФ-резистов представлено на рис. 1.15.

Метод НИЛ позволяет получать реплики структур с величиной форм-фактора до 10 и минимальным размером около 10 нм. Обычно перенос текстуры в процессе печати происходит в течние 5-10 минут (иногда дольше) в зависимости от эффективности нагревательного элемента. Также был разработан метод наноимпринт-литографии при комнатной температуре. Это требует приложения к твердому штампу высоких давлений



Рис. 1.15: Схема НИЛ с использованием УФ-отверждаемых резистов [78]

(порядка 10⁷ атм.) в течение около 20 с для получения текстуры высотой до 80 нм.

В зависимоти от принципа перехода из вязкого состояния в твердое в качестве штампов для печати текстуры могут использоваться твердые (на основе металлов, кремния и т.п.), или эластичные штампы с пористой структурой (в первую очередь, на основе ПДМС).

Не так давно было показано, что альтернативным материалом для получения текстурированных пленок на основе оксидов металлов являются покрытия на основе зольгель материалов [80,81]. Кроме возможности управлять составом поверхности в широком диапазоне, использование таких покрытия позволяет резко снизить требования к условиям проведения НИЛ (снизить используемые давление и температуру).

Наноимпринт-литография, наряду с некоторыми другими реже используемыми вариантами литографии, может проводиться в режиме многократного повторения, что дает возможность для текстурирования больших площадей и их использования в производстве.

Наноимпринт литография на основе золь-гель материалов Гибридные органонеорганические материалы, способные к золь-гель переходам в коллоидных системах, представляют широкую вариативность химических составов, дают возможность для допирования и функционализации поверхности. Реологические свойства таких материалов могут быть легко изменены с помощью контроля химического состава и процедур приготовления золей прекурсоров [22, 82]. В процессе образования золя и дальнейшего перехода гелевое состояние происходит два основных процесса: гидролиз органического прекурсора и конденсация гидролизованных молекул (рис. 1.16). Управление этими процессами дает возможность для контроля реологических свойств полученных на основе



Рис. 1.16: Химия золь-гель материалов на основе оксида кремния: стадии гидролиза и конденсации [83]

этих материалов тонких пленок, которые могут быть осаждены методом спин-коатинга или дип-коатинга. Для ускорения процессов конденсации часто используется нагрев.

Объединяя метод НИЛ с методом мягкой литографии и используя эластичный пористый штамп из ПДМС, можно производить печать на гелевых пленках прекурсоров из алкоголятов кремния, олова, цинка и других металлов при очень низких давлениях (ниже 1 МПа). Последующий отжиг ведет к получению чистого оксида металла с очень высокой термической , механической и химической устойчивостью.

Данная методика довольно неплохо разработана для нанотекстур (рис. 1.17), но сравнительно мало работ посвящено получению микротекстурированных поверхностей данным методом. Кроме того, данный метод также является перспективным для получения поверхностей с двойным текстурированием, т.к. позволяет внедрять пористость с размером пор до 100 нм [84–86].

Другие литографические методы Существует довольно большое количество других литографических методов, основанных, в первую очередь на комбинировании методик уже приведенных вариантов (различного роде печать, сшивка полимеров под действием температуры или облучения, химическое травление) и использования менее традиционных материалов [78].



Рис. 1.17: Микрофотографии нанотекстурированных поверхностей, полученных с помощью золь-гель НИЛ [22]

1.5.3 Двойное текстурирование

Многие работы были посвящены получению супергидрофобных поверхностей, совмещающих две текстуры — в микро- и наномасштабах. Такие поверхности позволяют увеличить краевой угол смачивания, уменьшить гистерезис краевого угла, а также повысить устойчивость состояния Касси на таких поверхностях. Во всех работах по получению таких поверхностей текстура микромасштаба была получена литографическими методами. Именно она, как правило, определяет функциональные микросвойства этих поверхности, такие как, например, длина скольжения, и лучше четко управлять формой микротекстуры. К нанотекстуре требования ниже: она используется, в первую очередь, для улучшения необходимых свойств смачивания этих поверхностей и может как быть упорядоченной, так и иметь сложный разупорядоченный рельеф. Для этого используются как методы из первой группы (сублимация, внедрение темплатов пор, CVD), так и литографические методы (основанные, в первую очередь, на травлении) [58,87,88].

1.5.4 Химическая модификация поверхности

Как правило, полученные текстурированные поверхности без дальнейшей обработки не являются гидрофобными, т.к. материал, из которых они состоят (металлы, оксиды, многие полимеры), - гидрофильный. Исходя из законов Венцеля и Касси (ур. 1.7,1.8), дополнительное текстурирование поверхности только усилит их гидрофильные свойства. Устойчивость состояния Касси требует наличия гидробофной поверхности. В зависимости от материала, из которого состоит текстурированная поверхность, существует несколько различных вариантов гидрофобизации. Нанесение дополнительного гидрофобного слоя может происходить с помощью химической модификации поверхности необходимыми молекулами через газовую фазу или в растворе или за счет физической адсорбции [89]. В зависимости от материала поверхности, для гидрофобизации поверхности могут использоваться гидрофобные производные алкантиолов [90,91], силанов [92,93], жирных кислот [94] и др. Как правило, используются молекулы с относительно длинным (7-10 атомов углерода) насыщенным углеводородным или перфторированным заместителем.

2 Экспериментальная часть

2.1 Получение текстурированных поверхностей

Для получения текстурированных поверхностей использовался метод наноимпринтлитографии с использованием прекурсоров на основе оксида кремния. Полный процесс получения текстурированных поверхностей состоял из следующих этапов:

- 1. Печать маски заданной геометрии для фотолитографии
- 2. Изготовление шаблона методом фотолитографии
- Репликация с шаблона гибкого пористого штампа для наноимпринт-литографии методом мягкой литографии
- 4. Печать текстуры на заранее приготовленной пленке из геля прекурсора методом наноимпринт-литоргафии

2.1.1 Материалы

Для изготовления шаблона методом фотолитографии использовались полированные кремниевые подложки (Si(100), полированные с одной стороны, толщина 280 мкм, Neyco), фоторезест «SU-8 2015» (рис. a, MicroChem), растворитель «SU-8 developer» (MicroChem).

Для получения штампа использовался полидиметилсилоксан (ПДМС, средняя молярная масса 550, Eleco Produits), и катализатор сшивки для ПДМС (RTV 615 Kit, Eleco Produits).

Для получения растворов прекурсоров для тонких пленок использовались метилтриэтоксисилан (CH₃(C₂H₅O)₃Si, MTЭC, 99%, Aldrich), тетраэтил ортосиликат (C₂H₅O)₄Si, TЭОС, \geq 99%, Aldrich), (3-глицидоксипропил)триметоксисилан (C₆H₁1O₂(CH₃O)₃Si, «ГЛИМО», 98%, Aldrich), соляная кислота (HCl, 1M, Sigma-Aldrich) и деионизированная вода.

Для получения пористых поверхностей использовался коллоидный раствор сферических наночастиц полиметилметакрилата (ПММА, размер 80 нм, массовая


Рис. 2.1: Модельная топология. Вид сверху, высота колонн $h = 10 \ {\rm мкm}$

доля ПММА 40%, охарактеризованы методом динамического светорассеяния на Malvern ZetaSizer, Великобритания, см. приложение, рис. 2).

Пленки осаждались на кремниевые подложки (Si(100), полированные с одной стороны, толщина 280 мкм, Neyco) или молекулярно гладкие стеклянные подложки (размер 3,5 см*3,5 см, производитель Saint-Gobain Recherche).

Для химической модификации поверхности использовался 1,1,2,2тетрагидроперфтордецилтрихлоросилан (≥ 99,9%, ABCR), который используется для гидрофобизации поверхностей на основе оксида кремния.

Также в ходе работы были использованы различные растворители: этанол (99%, VWR ProLabo), ацетон (99%, VWR ProLabo), изопропанол (99%, VWR ProLabo).

Структурные формулы используемых веществ приведены в приложении на рисунке 1.

2.1.2 Изготовление шаблонов

Маски для фотолитографии с модельной геометрией поверхности (рис. 2.1) были напечатаны на прозрачных пластиковых пленках с использованием чернил, непрозрачных для ультрафиолета. Для всех масок диаметр кругов был постоянным d = 10 мкм, расстояние между ними составляло l = 10-50 мкм. Т.к. при дальнейшей фотолитографии использовался позитивный фоторезист (т.е. при облучении ультрафиолетом происходила сшивка молекул фоторезиста), то круглые участки были прозрачными для УФ, а остальная часть - непрозрачной.

Шаблон для штампа изготовлялся методом фотолитографии с использованием фоторезиста SU-8 2015. Фоторезист осаждался на обработанные кислородной плазмой

кремниевые подложки с помощью спин-коатинга. Согласно протоколу использования фоторезиста SU8 2000 для получения пленок толщиной 10 мкм использовались следующие параметры спин-коатинга: 1000 об./мин. в течение 15 с и затем 1000 об./мин. в течение 60 с.

Полученная пленка подвергалась термической обработке в течение 1 минуты при температуре 95° для инициации процессов сшивки фоторезиста. После этого кремниевая подложка с осажденной на ней пленкой фоторезиста облучалась УФ-светом в течение от 1–2 минут в зависимости от доли облучаемой поверхности.

После облучения пленки подвергались термической обработке для завершения процесса сшивки фоторезиста (1 минуты при температуре 95°), после чего несшитые участки удалялись с помощью растворителя SU-8 developer и промывались изопропанолом.

Полученные таким образом шаблоны были гидрофобизованы для дальнейшего использования в процессе мягкой литографии. Для этого они сначала они подвергались окислению поверхности для активизации поверхности с помощью УФ-озонирования в течение 30 минут, после чего помещались в вакуумный эксикатор в присутствии 1,1,2,2тетрагидроперфтордецилтрихлоросилана. Обработка происходила в течение 4 часов, после чего полученные поверхности снова промывались изопропанолом для удаления с поверхности непришитых к ней кластеров молекул гидрофобизатора.

2.1.3 Изготовление штампа

Штамп изготавливался методом мягкой литографии с использованием гидрофобизированного шаблона. Шаблон заливался смесью ПДМС и катализатора сшивки в соотношении 5:1 по массе. Смесь подвергалась дегазации в вакуумном эксикаторе в течение часа. Сшивка ПДМС производилась при 80° в течение 10 часов. После этого полученный штамп подвергался дополнительной термической обработке при температуре 150° для предотвращения возможных процессов деградации при наноимпринт-литографии.

2.1.4 Изготовление текстурированных поверхностей на основе оксида кремния

Микротекстурированные образцы на основе аморфного оксида кремния были получены с использованием метода наноимпринт-литографии на гелевых пленках органических прекурсоров микронной толщины. Процесс их изготовления включал в себя несколько этапов:

- 1. Получение золя алкоксисиланового прекурсора
- 2. Осаждение геля прекурсора на подложку
- 3. «Печать» текстуры на гелевой пленке
- 4. Обработка текстурированной поверхности после литографии

Изготовление непористых текстурированных поверхностей

Получение золя В качестве прекурсора для получения текстурированных поверхностей, не содержащих пор, использовался МТЭС. В типичном случае для получения золя МТЭСа использовалось 4,5 г МТЭСа и 1,2 г HCl (pH=2). Полученная смесь очень интенсивно перемешивалась на магнитной мешалке в течение 15 минут для инициации процесса гидролиза, после чего перемешивалась в спокойном режиме в течение 10 часов для обеспечения процесса конденсации. Полученный золь использовался для получения пленок.

Осаждение пленки Осаждение пленки проводилось методом спин-коатинга на полированные стеклянные или кремниевые подложки. Для получения пленок толщиной около 2*мкм* спин-коатинг проводился при 1000 об./мин. в течение 1 мин.

«Печать» текстуры Непосредственно печать текстуры проводилась методом наноимпринт-литографии с использованием изготовленного ранее эластичного штампа из ПДМС. Общая схема получения текстурированных поверхностей на рисунке 2.2. Штамп приводился в контакт с только что осажденной гелевой пленкой, после чего с помощью прибора для экспериментов на растяжение и сжатие Z1456 (ZWICK Roell, Германия) к нему прикладывалось давление (сила 50 Н), которое поддерживалось постоянным в ходе всего процесса «печати». Наличие нагревательных элементов с термопарами сверху и снизу образца позволяло достаточно точно конролировать температуру процесса. В случае МТЭСа нагревание производилось в две стадии: сначала система выдерживалась 40 минут при температуре 50°C для того, чтобы гель заполнил полости штампа, после чего температура поднималась до 90°С, при которой выдерживалась еще 30 минут для полного испарения растворителя и процесса конденсации молекулярных цепочек Si-O-Si. Затем производилось охлаждение системы, после чего нагрузка медленно снималасься, и штамп ПДМС удалялся с поверхности.

Обработка полученных образцов после литографии В случае необходимости после процесса литографии поверхности подвергались гидрофобизации абсолютно



Твердая аморфная текстурированнаяя пленка

Рис. 2.2: Схема процесса наноимпринт-литографии

аналогичным методом, как и шаблоны для мягкой литографии.

Получение плоских пленок Для оценки толщины пленок, а также химических свойств поверхности были изготовлены плоские пленки того же химического состава. После стадии спин-коатинга полученные гелевые пленки подвергались аналогичной термической обработке (90°C в течение 90 мин.) в контакте с плоским штампом из ПДМС.

Получение пористых текстурированных поверхностей

Для получения пористых поверхностей на основе оксида кремния в качестве прекурсоров использовался золь смеси ТЭОСА и ГЛИМО, стабилизирующий наночастицы ПММА. В типичном случае для получения золя ТЭОСа использовалось 2 г ТЭОСа и 3 г HCl (pH=2,5), для получения золя ГЛИМО – 4 г ГЛИМО и 0,9 г HCl (pH=1). Полученные смеси перемешивались с помощью магнитной мешалки в течение 10 часов, после чего смешивались в соотношении 1:1 по массе. Полученная смесь подвергалась преконденсации в течение 1 часа при температуре 60°С на водяной бане, и использовалась для получения золей со стабилизированными наночастицами.

Для получения золей с наночастицами использовался стандартный коллоидный раствор наночастиц ПММА, смесь золей ГЛИМО/ТЭОС и HCl (pH=2) в качестве разбавителя. Разбавитель использовался чтобы при различной объемной доле наночастиц

удавалось получать слои одинаковой толщины в процессе спин-коатинга.

Массовая доля веществ, неудаляемых в процессе спин-коатинга и НИЛ, варьировалась от 8% до 18%. Объемная доля пор (пористость) варьировалась от 0 до 70%. Так, например, для получения 2 г золя с массовой долей неудаляемых веществ 10% и пористостью 50% использовалось 0,78 г смеси ГЛИМО/ТЭОС, 0,19 г коллоидного раствора наночастиц и 1,03 г разбавителя.

Используемые параметры спин-коатинга: 2000 об./мин. в течение 50 с. НИЛ проводилась при тех же условиях, что и в случае получения непористых поверзностей. Для получения плоских пористых поверхностей, как и в случае с непористыми, стадия НИЛ была заменена стадией выдерживания пленки при 90°С в течение 2 часов в контакте с плоским штампом ПДМС.

Обработка поверхностей после НИЛ содержала дополнительные стадии термической обработки для удаления органических темплатных наночастиц перед гидрофобизацией. Обработка состояла из двух этапов: 1) 100°С в течение 2 часов для полного завершения процессов конденсации и 2) 500°С в течение 3 часов с медленным охлаждением непосредственно для сжигания органической фракции.

2.2 Исследование свойств полученных поверхностей

2.2.1 Топография поверхностей

Топология и микроморфология полученных поверхностей, а также шаблонов для мягкой литографии и штампов из ПДМС оценивалась с помощью оптической, сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии и интерференционной профилометрии.

Сканирующая электронная микроскопия

Микростурктура полученных текстурированных поверхностей, особенности топологии, исследование дефектов и измерение геометрических параметров текстуры производилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе DSM 982 (ZEISS, Германия).

Атомно-силовая микроскопия

Микро- и наноструктура и шероховатость поверхности полученных образцов исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе ICON NanoScope

(амплитуда по оси *z* 6 мкм, Bruker, Германия). Также ACM использовалась для оценки толщины слоя нетекстурированных пленок на основе оксида кремния.

Интерференционная профилометрия

Микротекстура и геометрия полученных текстурированных образцов, шаблонов для мягкой литографии и штампов из ПДМС исследовалась с помощью оптической микроскопии и интерференционной профилометрии с помощью профилометра NewView5000 (Zygo, США).

2.2.2 Смачивание поверхностей

Измерение гистерезиса контактного угла

Измерение гистерезиса краевого угла производилось с помощью теста с колебанием объема капли на тензиометре DSA100 (Kruess, Германия) Капля деионизированной и очищенной (MilliQ) воды осаждалась на поверхность с помощью гидрофильной иглы. Через иглу, которая оставалась внутри капли, производилась докачка или откачка жидкости со скоростью, так что объем капли колебался в пределах 7±5 мкл. Процессы, происходящие с каплей в процессе изменения ее объема записывались в виде видеофайла с частотой 2 кадра/с. Изображение каждого кадра обрабатывалось с помощью гониометра, максимальное и минимальное значение краевых углов фиксировалось в качестве наступающего и отступающего соответственно. Для определения величины краевых углов обычно использовалось два различных образца, на каждом из которых выбиралось по 2-3 точки, в которых производились измерения.

Измерение «статического» краевого угла и эксперимент по испарению капли на поверхности

Измерение геометрических параметров капли производилось с помощью гониометра PGX (FIBRO Systems AB, Швеция). Капля осаждалась на исследуемую поверхность сбрасыванием с высоты в несколько мм. Сразу после падения капли измерялся краевой угол, который мы будем называть «статическим». Для определения величины «статического» краевого угла обычно использовалось 10-15 различных точек на двух-трех различных образцах.

Для проведения эксперимента по испарению капли после падения капли на поверхность ее геометрические параметры (краевой угол, диаметр контакта капли с поверхностью, высота капли) измерялись с частотой 5 раз в минуту до полного испарения капли. Начальный объем капли – около 2 мкл.

2.2.3 Гидродинамические свойства поверхностей

Для изучения эффективных граничных условий течения жидкости исследуемых поверхностей было предложено два метода. Первый состоял в непосредственном изготовлении микроканала и прямом измерении скорости потока жидкости в нем с использованием метода микровелосиметрии люминесцентных частиц (µ-PIV). К сожалению, с использованием данного метода не удалось осуществить всех необходимых измерений. Поэтому для определения гидродинамических параметров поверхности также был использован косвенный, но очень информативный метод по измерению силы гидродинамического сопротивления движению сферы, взаимодействующей с текстурированной поверхностью.

Измерение длины скольжения методом микровелосиметрии люминесцентных частиц (µ-PIV) в микроканале

Первый этап работы состоял в изготовлении микроканала с текстурированной супергидрофобной стенкой. Для этого образец на стеклянной подложке с помощью специальных зажимов соединялся с ответной частью микроканала, изготовленной из ПДМС. Поверхности стенок канала на ПДМС были плоскими. Через специальные отверстия в ПДМС-части, соединенные с тефлоновыми трубками, в микроканал подавалась жидкость с люминесцентными частицами. Эксперименты по определению скорости частиц производились с помощью конфокального микроскопа на установке, собранной в университете г.Лион (лаборатория Физики Конденсированного Состояния и Наноструктур, группа Л.Боке).

Измерение скорости гидрофильной сферы при приближении к текстурированной поверхности

Эксперименты по определению скорости сферы производились на установке, собранной в Высшей школе физики и химии (ESPCI, Париж, лаборатория Физики и Механики Гетерогенных Сред, группа А.Монгрюэль). Для проведения эксперимента образец с исследуемой поверхностью был помещен в прозрачную цилиндрическую ячейку диаметром 6 *см*, заполненную вязким маслом (RHODORSIL 47V 100000, Rhodia, вязкость при 25°C 0, 1 м²/с). На поверхность осаждалась под действием силы тяжести металлическая сфера радиусом $R_{c\phi} = 6,98$ мм. Затем ее скорость измерялась с помощью интерференционной велосиметрии. Оптическая схема прибора основана на использовании интерфереметра Майкельсона. Полученная картина интерференции фиксировалась детектором. На основе частоты интерференции в каждый момент времени рассчитывалась



Рис. 2.3: Общий вид ячейки для проведения эксперимента по определению скорости сферы вблизи текстурированной поверхности

скорость сферы, которая пропорциональна частоте интерференции и определяется соотношением:

$$v = \frac{\lambda}{4n}f,\tag{2.1}$$

где v — скорость сферы, $\lambda = 638, 2$ нм — длина волны используемого He-Ne лазера, n = 1,404 — коэффициент преломления масла, в котором производится эксперимент, f — частота интерференции. Ячейка, в которой производился эксперимент, в процессе измерения скорости сферы изображена на рисунке 2.3.

Полученные данные анализируются с помощью написанной в MatLab программы и обычно представляются в виде зависимости V/V_{Cm} от $h/R_{c\phi}$ или F/F_{Cm} от $R_{c\phi}/h$, где $V_{Cm} = 1,92 \ \text{мм/c}$ – скорость Стокса в вязкой среде (используемом масле), h – расстояние от сферы до поверхности, $F_{Cm} = 6\pi R_{c\phi} \eta V_{Cm}$ – сила Стокса, $F = 6\pi R_{c\phi}^2 V_{c\phi}/h$ – сила сопротивления вязкой среды движению сферы вблизи поверхности.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Топография и микроморфология текстурированных поверхностей

3.1.1 Геометрия текстуры

Геометрические параметры текстур полученных поверхностей были измерены с помощью сканирующей электронной микроскопии и интерференционной профилометрии (рис. 3.1, 3.2 и таб. 3.1). Все параметры поверхностей на основе оксида кремния полностью соответствуют параметрам шаблона, изготовленного фотолитографией, и ПДМС-штампа.

Анализ формы поверхностей используемых шаблона для мягкой литографии и штампа для НИЛ показал, что метод НИЛ позволяет получать структуру поверхности, точно заданную геометрией штампа. Лишь для поверхностей с наибольшей плотностью колонн существуют определенные ограничения, связанные с удалением штампа после процесса литографии и неполным заполнением полостей штампа, однако все они решаются с помощью контроля реологических свойств золей используемых прекурсоров. В дальнейшем полученные поверхности будем характеризовать с помощью параметров $l_{pea.}$ (рис. 2.1, таб. 3.1) — расстоянием между двумя ближайшими колоннами и безразмерной величины L/2H, где L — максимальное расстояние между колоннами в пределах одной элементарной ячейки текстуры , а H — высота колонн, которая является одним из важных геометрических параметров текстурированных поверхностей с точки зрения их смачивания.

Небольшие отклонения реальных геометрических параметров текстуры от модельных связаны с необходимостью оптимизации процесса фотолитографии при получении шаблонов для мягкой литографии. Процесс фотолитографии, несмотря, на существующие хорошо отработанные протоколы, иногда должен быть несколько скорректирован для напечатанных масок с разной прозрачностью чернил. Именно время и интенсивность облучения в процессе фотолитографии является источником дефектов на шаблоне, а следовательно, на ПДМС-штампе и конечном образце. Так, для поверхности с

l _{модель} , мкм	10*	10	20	30	40	50
$\phi_{m в м о d e n b}, \%$	20	20	9	5	3	2
l _{peaл.} , мкм	$11,9\pm0,1$	$9,3\pm0,1$	$21,0\pm0,1$	$28, 2 \pm 0, 2$	$40, 0 \pm 0, 1$	$49,8\pm 0,2$
$\phi_{m {\it в p e a n.}},\%$	12 ± 3	22 ± 4	10 ± 2	7 ± 2	$3,0\pm0,6$	$2,0\pm0,7$
$L_{pean.}, MKM$	$20, 2 \pm 0, 7$	$17,6\pm0,7$	$26, 5 \pm 1, 1$	$36,5\pm3$	$53,7\pm2$	$67, 3 \pm 4$
$L/2H_{peas.}$	$0,91 \pm 0,05$	$0,89\pm0,05$	$1,7\pm0,1$	$2, 2 \pm 0, 1$	$3,0\pm0,2$	$3,7\pm0,2$

Таблица 3.1: Геометрические параметры полученных текстурированных поверхностей

максимальной плотностью колонн (l = 10 мкм) было исследовано два различных шаблона: первый, с избыточным временем облучения в процессе фотолитографии (что привело к образованию дефектных колонн меньшего диаметра с неровным краем (рис. 3.3a), в таблице 3.1 этот образец отмечен звездочкой), и второй, со скорректированным временем облучения. Сравнение свойств таких двух поверхностей дало нам в дальнейшем возможность для оценки влияния подобного рода дефектов на смачивание.

Высота колонн для всех образцов немного отличалась для различных образцов, но также полностью соответствовала глубине полостей на использованном для наноимпринтлитографии ПДМС-штампе, и колебалась в диапазоне $10\pm0,5$ мкм. В дальнейшем высота колонн будет рассматриваться как одинаковая для всех образцов и равная 10 мкм, т.к. будет показано, что для колонн такого размера колебания высоты в пределах одного микрона не оказывает существенного влияния на смачивание поверхностей.

3.1.2 Дефекты

Как и любой экспериментальный метод, используемый для получения упорядоченных систем на больших площадях, НИЛ не позволяет полностью избежать присутствия дефектов. Наиболее часто встречающиеся дефекты (такие как локальный пропуск одной колонны, скол края колонны, небольшое колебание радиуса или высоты колонн в пределах одного образца) представлены на рисунке 3.3. В дальнейшем обсуждении будет показано, что наличие подобных дефектов может достаточно существенно влиять на смачивание таких поверхностей, и целесообразно свести наличие дефектов к минимуму.

С помощью СЭМ, оптической микроскопии и интерференционной профилометрии было показано, что метод НИЛ позволяет получить твердые устойчивые поверхности на основе оксида кремния хорошего качества. Было замечено, что текстуры с максимальной плотностью (L/2H=0,9) зачастую являются более дефектными, чем все остальные, вне



Рис. 3.1: а) Общий вид текстурированных поверхностей с L/2H = 1,7,б) микрофотография поперечного скола текстурированной поверхности с L/2H = 0,89



Рис. 3.2: Микрофотографии текстурированных поверхностей с различным периодом: а) L/2H = 0,91, б) L/2H = 2,2, в) L/2H = 3,0, г) L/2H = 3,7

зависимости от качества используемого штампа. Этот факт может быть объяснен из соображений объема вещества, необходимого для полного заполнения полостей штампа. Если мы приравнянем объем вещества, из которого состоит текстурированный слой, после процесса литографии и после аналогичной температурной обработки без штампа, то должно выполняться следующее условие:

$$H_{\text{make}} \approx H_{\text{nnoe}} / \phi_{\text{me}},\tag{3.1}$$

где $H_{\text{макс}}$ – максимальная высота колонн текстуры, $H_{\text{плос}}$ – толщина плоской пленки после обработки в аналогичных условия без текстуриования. Аналогичная термическая обработка позволяет добиться полного испарения растворителя и полной сшивки молекул прекурсора. Полный объем вещества, из которого состоит текстурированный слой, определяется толщиной гелевой пленки после спин-коатинга, на который влияют скорость вращения и вязкость наносимого золя прекурсора. Ограничения на максимальную толщину этой пленки накладываются из-за максимальной вязкости золя и необходимостью получить однородную пленку для НИЛ. Для гелевых пленок на основе МТЭСа максимальная толщина составляет около 2 – 2,5 мкм, что для текстур высотой 10*мкм* ограничивает максимальную долю $\phi_{me} \leq 20 - 25\%$. Текстуры с расстоянием 10 мкм между колоннами очень близки к этому пределу, поэтому в некоторых случаях толщины гелевой пленки оказывается недостаточно, чтобы полностью заполнить полости штампа, что служит причиной образования колонн с дефектным краем (рис. 3.3а). Четкий контроль условий приготовления золя прекурсора позволяет контролировать толщину гелевой пленки, а следовательно, и ведет к получению практически бездефектных текстур.

Для поверхностей с низкой плотностью колонн необходимая толщина пленки далека от предельной, поэтому заполнение полостей штампа во всех случаях происходит полностью, и качество таких поверхностью полностью соответствует качеству используемого штампа из ПДМС.

3.2 Смачивание текстурированных поверхностей

Для полученных поверхностей было изучено смачивание, исходя из тех аспектов, которые могут оказаться важными при использовании данных поверхностей для микрофлюидики. Были измерены «статический» краевой угол и гистерезис краевого угла. Также была изучена устойчивость состояния Касси для каждой из исследуемых поверхностей.

Стоит сразу отметить, что измеренный «статический» угол не всегда характеризует действительно равновесное энергетическое состояние. Этот факт связан со способом нанесения капли на поверхность. Для супергидрофобных поверхностей этот процесс



Рис. 3.3: Наблюдаемые дефекты текстуры: a) неровность края цилиндрических колонн, б) пропуск колонн, в) скол края колонны, г) отклонение высоты колонн от среднего значения

зачастую является довольно затруднительным. В настоящей работе капля сбрасывалась на поверхность с высоты несколько милиметров и из-за наличия дополнительной кинетической энергии при контакте с поверхностью состояние посаженной капли может отличаться от равновесного за счет избыточного смачивания стенок колонн. Разумеется, измеренный таким образом краевой угол всегда лежит в диапазоне ($\theta_{omcm}, \theta_{nacm}$), кроме того, для всех образцов способ посадки капли на поверхность был одинаковым, поэтому является характеристикой исследуемой поверхности.

3.2.1 Гидрофобизация

После предварительного окисления поверхностей УФ-озонированием измеренный краевой угол был меньше 10°, что приводило к растеканию капель по поверхности и невозможности точного измерения. Данный факт свидетельствует о полном окисление поверхности, образовании гидроксильных групп на поверхности оксида кремния, что делает поверхность пригодной к дальнейшей химической модификации.

Чтобы оценить эффект гидрофобизации поверхности (пришивки гидрофобного производного силана с перфторуглеродным заместителем), были измерены краевые углы, характеризующие поверхность до окисления (чистый МТЭС после наноимпринтлитографии) и после гидрофобизации, как для гладких, так и для текстурированных

Образец	Краевой угол, °					
	«статический»	отступающий	наступающий	гистерезис		
МТЭС гладкая поверхность	85 ± 2	75 ± 3	107 ± 3	32 ± 6		
Гидрофобизованная гладкая поверхность	111 ± 1	88 ± 1	119 ± 3	33 ± 4		
МТЭС текстурированная поверхность	139 ± 2	130 ± 3	159 ± 2	29 ± 5		
Гидрофобизованная текстурированная поверхность	137 ± 3	131 ± 3	161 ± 2	30 ± 5		

Таблица 3.2: Краевые углы на плоских и текстурированных поверхностях до и после гидрофобизации

поверхностей (с L/2H = 0.9). Результаты измерения «статического», наступающего и отступающего краевых углов представлены в таблице 3.2. Отметим, что в процессе НИЛ контакт с штампом из ПДМС также имеет влияние и краевой угол для плоских поверхностей после одинаковой температурной обработки без штампа и в контакте с ним сильно различаются из-за наличия в структуре гелевого слоя органических групп, которые взаимодействуют с ПДМС в процессе литографии. Так, после термической обработки гелевой пленки МТЭСа без штампа «статический» краевой угол составляет 72°, тогда как после контакта с плоским ПДМС-штампом — 85°.

Чтобы оценить влияние гидрофобизации поверхности, были измерены краевые углы для плоских и текстурированных (L/2H = 0, 9) поверхностей на основе чистого МТЭСа и после нанесения гидрофобного покрытия (таб. 3.2). Можно утверждать, что значения краевых углов для плоских поверхностей полностью характеризуют химию поверхности также и текстурированных поверхностей, т.к. были изготовлены в совершенно аналогичных условиях, но с использованием плоского штампа.

Текстурированные поверхности на основе МТЭСа без дальнейшей химической модификации поверхности, несмотря на гидрофильный характер («статический» краевой угол составляет 85°), способны стабилизировать состояние Касси. Данный факт может быть объяснен в рамках теории Касси, но с учетом роли наступающего угла в переходе из метастабильного состояния Касси в состояние Венцеля. Для осуществления этого перехода жидкость стремится заполнить полости текстуры, т.е. она находится при этом в состоянии натекания. Таким образом, устойчивость состояния Касси определяется именно наступающим краевым углом относительно вертикальных стенок колонн (измеренным на плоской поверхности), а не равновесным или определяющим его измеренным «статическим» краевым углом. При этом этот краевой угол относительно вертикальных стенок на нижней поверхности капли никак не зависит от измеряемого краевого угла на видимой линии трехфазного контакта. Измеренный наступающий краевой угол для поверхности чистого МТЭСа (после контакта с ПДМС штампом в процессе наноимпринтлитографии) составляет 107°, и этот краевой угол может легко обеспечить устойчивое состояние Касси на исследуемых текстурах.

3.2.2 Устойчивость состояния Касси

Для исследования устойчивости состояния Касси использовался эксперимент по испарению капли деионизированной воды на изучаемых поверхностях [35, 95, 96]. Это простой эксперимент, который дает довольно большое количество информации о поверхностных свойствах. Уменьшение радиуса капли в процессе испарения капли ведет к увеличению лапласового давления внутри капли; когда давление внутри достигает критического значения, это приводит к переходу из метастабильного состояния Касси в термодинамически устойчивое состояние Венцеля. При этом критическое значение давления внутри капли может рассматриваться и как максимальное давление, которое можно прикладывать к жидкости в микроканале с сохранением межфазной границы в состоянии Касси.

График на рисунке 3.4 представляет зависимость краевого угла и диаметра основания капли (диаметр контакта капли с поверхностью) от объема капли в процессе ее испарения на исследуемой поверхности для образцов с L/2H = 0,9 до и после гидрофобизации. На каждой из двух пар кривых (краевой угол и диаметр основания капли) наблюдаются два ярко выраженных участка. По ходу процесса испарения (от больших объемов к меньшим) сначала идет участок с очень небольшим изменением краевого угла и монотонным падением диаметра контакта. Этот участок соответствует наблюдаемому при этом состоянию Касси. Второй участок (при малых объемах капли) характеризуется постоянным диаметром основания капли и монотонно уменьшающимся краевым углом. Этот участок соответствует состоянию Венцеля с запинингованной линией трехфазного контакта. Резкий скачок между двумя этими участками, очевидно, соответствует переходу из состояния Касси в состояние Венцеля. Исходя из измерений геометрических параметров капли для каждого ПКВ был рассчитан радиус капли непосредственно перед этим скачком. Этот радиус в каждом отдельном случае характеризует критическое состояние капли и соответствует максимальному давлению внутри капли, при котором устойчиво



Рис. 3.4: Зависимость краевого угла и диаметра основания капли от объема капли в процессе ее испарения для гидрофобизованной и негидрофобизованной поверхностей

состояние Касси. В дальнейшем будем называть этот радиус «критическим». (Разумеется, это состояние может описано и другими геометрическими параметрами, но радиус является наиболее важным, т.к. может служить для оценки критического давления.)

Для представленных на графике кривых наблюдается заметное различие между критическим радиусом для образцов текстуры с одинаковой топологией и геометрией, но различной химией поверхности. В дополнение к данным, представленным на графике, необходимо отметить, что для негидрофобизованной поверхности на основе МТЭСа переход происходил в довольно широком диапазоне значений критического радиуса капли (от 0,4 до 0,9 мм), тогда как гидрофобизованные поверхности вызывали переход для капель очень близкого радиуса (0,16-0,20 мм). Если рассмотреть зависимость диаметра контакта от объема более внимательно, то можно заметить третий участок при самых малых объемах капли, когда диаметр основания капли начинает снова монотонно падать. Это происходит из-за депининга трехфазной контактной линии, что также представляет значительный интерес; однако в рамках данной работы мы не будем подробно обсуждать этот эффект.

3.2.3 Зависимость гистерезиса краевого угла от периода текстуры

Все параметры, характеризующие смачивание исследуемых гидрофобных поверхностей («статический» краевой угол, гистерезис краевого угла, критический радиус), были измерены для текстур разного периода.

Данные измерений гистерезиса краевого текстурированных угла для гидрофобизованных поверхностей с различным расстоянием между колоннами (рис. 3.5) представляют довольно значительный интерес, т.к. наблюдается ярко выраженная зависимость ГКУ от плотности колонн на поверхности. В отличие от значений «статического» КУ, данные по наступающему и отступающему КУ были получены при удерживании внутри капли иглы, через которую подавалась и отводилась дополнительная жидкость. Выше было отмечено, что измеренный «статический» краевой угол может не является равновесным из-за условий его измерения. Измерениями ГКУ было подтверждено, что он лежит внутри интервала ($\theta_{omcm}, \theta_{nacm}$), но очень близок к значению отступающего КУ, поэтому действительно, вероятно, не является равновесным. В рамках данного обсуждения попытаемся объяснить только зависимости значений наступающего и отступающего краевых углов от периода текстуры. Значения отступающего КУ (минимального измеренного КУ в процессе колебания объема капли) растут с уменьшением плотности колонн, тогда как значения наступающего (максимального измеренного КУ в процессе колебания объема капли) выглядят независимыми от периода текстуры и остаются постоянными в районе 160° для всех образцов. ГКУ, следовательно, уменьшается с увеличением периода текстуры.

Стоит отметить, что измеренный ГКУ для всех образцов соответствует состоянию Касси (измерение краевых углов в состоянии Венцеля также осуществимо, но представляет меньший интерес). В классических работах [33, 38] было показано, что ГКУ для воды на супергидрофобных поверхностях, является очень малым (менее 10°). В данной работе показано, что значение ГКУ на супергидрофобных поверхностях зависит от доли контакта твердое-жидкость в видимом контакте капли с поверхностью (ϕ_{m_6}), и возможность существования широкого ГКУ на таких поверхностях при сравнительно высокой плотности колонн (с ϕ_{m_6} до 22%).

ГКУ на супергидрофобных поверхностях может быть объяснен в рамках моделей Экстранда [36], Жоани и де Жена [40, 41], а также на основании предположений Гао и МакКарти [45], основанных на рассмотрении энергетических составляющих и кинетики линии трехфазного контакта.

Природа происхождения ГКУ на супергидрофобных поверхностях – естественный гистерезис, связанный с химией поверхности за счет химической неоднородности и наношероховатости поверхности, совмещенный с эффектом пининга контактной линии на



Рис. 3.5: Зависимость гистерезиса краевого угла от геометрии текстуры

краях колонн. Пининг контактной линии в процессе отступания и наступания жидкости наблюдался экспериментально в процессе измерения ГКУ. Если мы рассмотрим движение линии трехфазного контакта в процессе отступания или наступания жидкости на микромасштабе, то можем видеть, что вдоль горизонтальных стенок колонн скольжение происходит непрерывно, тогда как на краях жидкость стремится развернуться (изза изменения направления поверхности), что приводит локальному гистерезису, а следовательно, появлению эффекта пинингования (рис. 3.6).

Пининг контактной линии характеризуется следующими свойствами: 1) сила пининга контактной линии для каждой текстуры пропорциональна доли запинингованной контактной линии (т.е. отношению длины действительной линии трехфазного контакта к длине видимой макроскопически) и разнице углов, которую необходимо преодолеть, чтобы оторвать жидкость от края; 2) оба этих параметра изменяются с увеличением плотности колонн: доля запинингованной контактной линии растет, тогда как разница углов падает.

Объемы капель при проведении экспериментов были одинаковыми для всех исследуемых поверхностей, следовательно, длина запинингованной контактной линии падает при увеличении периода текстуры. Разница углов, которую необходимо преодолеть для отрыва контактной линии значительно больше для отступания, чем для наступания жидкости (рис. 3.6) из-за ГКУ на плоской поверхности, поэтому эффект пининга значительно сильней для отступания.

Изменение разницы углов с ростом периода текстуры незначительно как в



Рис. 3.6: Геометрическая модель пининга контактной линии в процессе увеличения или уменьшения объема капли на супергидрофобной поверхности

случае наступания жидкости, так и в случае отступания. И влияние этого эффекта противоположное по отношению к эффекту длины запинингованной контактной линии. В случае наступания оба эффекта слабые, и они эффекта будут компенсировать друг друга, что приводит к тому, что наступающий КУ выглядит независимым от периода тектсруы. В случае отступания преобладает влияние сильного эффекта длины контактной линии, что приводит к увеличению отступающего КУ с ростом периода текстуры.

Согласно модели, предложенной Касси (ур. 1.8), равновесный краевой угол на исследуемых поверхностях медленно изменяется от 157° ($\phi_{ms} = 22\%$) до 169° ($\phi_{ms} = 2\%$), что, в целом, соответствует измеренному наступающему КУ. Это не противоречит приведенному рассуждению, т.к. модель Касси не рассматривает влияние дефектов, возможного ГКУ на плоской поверхности того же химического состава и возможного пининга. Таким образом, измеренный равновесный угол по Касси, должен соответствовать идеальному случаю с максимальным наблюдаемым, т.е. наступающим краевым углом.

Приведенные выше рассуждения общего характера могут стать более очевидными, если будут рассмотрены в рамках энергетической модели, предложенной де Женом и Жоани [41]. Поверхность жидкости рассматривается как поверхность упругого тело, и каждое конкретное состояние капли описывается энергией поверхностного натяжения и упругой энергией в случае отклонения формы капли от равновесного состояния. В оригинальной работе эта модель использовалась для гидрофильных поверхностей, однако также применима и для гидрофобного случая [42].

Отступающий угол измеряется в момент отрыва жидкости от поверхности колонны. Для квадратной решетки цилиндрических колонн диаметром d и расстоянием между колоннами l мы получаем:



Рис. 3.7: Зависимость гистерезиса краевого угла от геометрии текстуры. Экспериментальные точки фитированы функциями 3.2 и 3.3

$$\cos \theta_{omcm} = \frac{\gamma}{2k} \frac{(h_a/\gamma)^2 \ln(1+l/d)}{(1+l/d)^2} - 1, \qquad (3.2)$$

где k — коэффициент упругости поверхности жидкости, h_a — энергия адгезии жидкости к поверхности. При натекании максимальный угол измеряется в момент перед тем, как поверхность жидкости коснется следующей колонны. Краевой угол при этом определяется соотношением

$$\cos \theta_{\mu a c m} = \frac{k}{2\gamma} \frac{(\lambda l/d)^2}{(1+l/d)^2 \ln(1+l/d)} - 1, \qquad (3.3)$$

Ограничения применения модели заключаются в том, что форма колонн никак не учитывается, однако с помощью изменяемых коэффициентов в каждом конкретном случае функции можно использовать для описания гистерезиса краевого угла для поверхности разной топологии.

В нашем случае, для воды и гидрофобизованной поверхности $\cos \theta_{nnoc} = 110^{\circ}$, и, соответственно, $h_a/\gamma = 1 + \cos \theta_{nnoc} = 0,65$. Экспериментальные точки для краевых углов были описаны предложенными модельными функциями с коэффициентами $k/\gamma = 0,1$, $\lambda = 1, 6$ 3.7).

3.2.4 Зависимость критического радиуса от периода текстуры

Кривые зависимости краевого угла от объема капли в процессе ее испарения для различных расстояний между колоннами представлен на риснке 3.8. На основе анализа этих кривых и геометрии капли в процессе испарения капли были рассчитаны значения критического радиуса для каждой текстуры. Полученные данные критических радиусов капли характеризуют устойчивость состояния Касси на исследуемых поверхностях, а, следовательно, являются определяющими для возможного использования полученных поверхностей для достижения больших значений длины скольжения.

Переход из состояния Касси в состояние Венцеля, вызванный испарением капели на поверхности, довольно широко обсуждался в недавних статьях экспериментально [35,97], с помощью скейлингового моделирования [35], численного моделирования и пр. Приведем в данном разделе выкладки, полезные для описания и объяснения экспериментальных данных. Термодинамический подход, основанный на моделях Касси и Венцеля, предсказывает для всех поверхностей, исследуемых в данной работе, неустойчивое состояние Касси, согласно уравнению 1.9. Поэтому будем рассматривать наблюдаемое состояние Касси как метастабильное, что также объясняет возможность перехода в более устойчивое термодинамически состояние Венцеля. Метастабильность состояния Касси основана на балансе силы давления Лапласа внутри капли и сил поверхностного натяжения, действующих вдоль линии трехфазной границы раздела фаз (рис. 3.9). Баланс сил для квадратной ячейки текстуры описывается уравнением 3.4:

$$\Delta p(1 - \phi_{\rm TB}) = \gamma \Lambda |\cos \theta_{\mu acm}|, \qquad (3.4)$$

где Δp – лапласово давление внутри капли, ϕ_{ms} – доля контакта твердое-жидкость в видимом контакте капли с поверхностью, γ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, Λ – плотность линии трехфазного контакта, θ_{nacm} – наступающий краевой угол для гладкой поверхности того же химического состава.

Для текстуры, представляющей собой квадратную решетку цилиндрических колонн диаметра d, с расстоянием l между ними (рис. 2.1), верны следующие уравнения:

$$L = \sqrt{2}(d+l) - d,$$
 (3.5)

$$\phi_{me} = \frac{4(l+d)^2 - \pi d^2}{4(l+d)^2},\tag{3.6}$$

$$\Lambda = \frac{\pi d}{(l+d)^2},\tag{3.7}$$

Эта простая модель корректно описывает только случай испарения капли на поверхности, текстурированной одномерными канавками (случай, который полностью описывается поперечным срезом, рассматриваемым в рамках модели (рис. 3.9)). Для случая текстур, исследуемых в данной работе, необходимо сделать несколько допущений, которые не приведут к существенным потерям в предсказательной способности данной модели. Во многих работах было показано, что свободная граница раздела фаз жидкостьгаз на нижней поверхности капли, находящейся в контакте с поверхностью, может рассмотрена как сферическая. При этом кривизна этой поверхности определяется давлением Лапласа и, соответственно, равна $1/R_{\kappa an}$, где $R_{\kappa an}$ – радиус капли. Кроме того, допустим, что краевой угол по отношению к вертикальным стенкам текстуры α может изменяться в пределах от 90° до $\theta_{\mu acm}$ (интервал ($\theta_{omcm}, \theta_{\mu acm}$) соответствует гистерезису краевого угла на плоской поверхности, определяемому химией поверхности) и всегда связан с радиусом капли уравнением 3.4. В процессе испарения капли увеличение давления Лапласа внутри капли приводит к увеличению кривизны поверхности капли как на свободной верхней части, так и на той ее части, которая находится в контакте с супергидрофобной поверхностью.

Увеличение кривизны поверхности в процессе испарения капли на поверхности приводит, к увеличению прогиба мениска δ (рис. 3.10). В то же время, согласно уравнению 3.4 происходит увеличение краевого угла по отношению к вертикальным стенкам текстуры α . Каждый из этих двух параметров имеет свое пороговое значение, достигнув которого, жидкость начнет заполнять полости текстуры и поверхность раздела фаз перейдет в состояние Венцеля.

Первым пороговым параметром является порог для краевого угла α. Как только этот угол достигнет своего максимального значения, т.е. сравняется углом наступающим краевым углом для плоской поверхности θ_{наст}, любое дальнейшее увеличение кривизны мениска в процессе испарения капли вызовет скольжение линии трехфазного контакта вдоль стенок колонн, что незамедлительно приведет к переходу в состояние Венцеля. Т.к. наступающий краевой угол для плоской поверхности определяется химией этой поверхности, в дальнейшим будем называть этот пороговый параметр «химическим».

Второй возможной причиной ПКВ является касание мениском жидкости нижней поверхности текстуры, т.е. выполнение условия $\delta = H$. Метастабильность состояния Касси и стремление к уменьшению краевого угла с горизонтальной поверхностью приведет к растеканию жидкости и полному удалению газовой фазы. Достижение этого порога зависит только от соотношения геометрических параметров текстуры L и H, поэтому этот пороговый параметр будем называть «геометрическим». Отметим, что этот порог не может быть достигнут при L < 2H в силу геометрических причин.



Рис. 3.8: Зависимость краевого угла от объема капли в процессе е
е испарения для текстурированных поверхностей с различным значение
мL/2H



Рис. 3.9: Баланс сил на нижней поверхности капли, поддерживающий метастабильное состояние Касси



Рис. 3.10: Возможные причины перехода Касси-Венцель: переход вызванный химически при L < 5,7 и геометрически при L > 5,7

Достижение любого из этих параметров означает заполнение жидкостью полостей текстуры. Поэтому исходя из приведенных соображений критический радиус капли R^* , при котором происходит переход из состояния Касси в состояние Венцеля может быть выражен из уравнения 3.4 и будет определяться следующим соотношением:

$$R^{\star} = 2\frac{1-\phi_{\scriptscriptstyle \mathrm{TB}}}{\Lambda} \cdot \max\left\{\frac{1}{|\cos\theta_{\scriptscriptstyle \mathrm{HaCT}}|}; \frac{4H^2+L^2}{4HL}\right\},\tag{3.8}$$

Для краевого угла 110°, который близок к максимально возможному краевому углу для плоской поверхности и характерен для исследуемых в рамках данной работы поверхностей после гидрофобизации, переход между двумя этими параметрами происходит при L/2H = 5, 7.

В соответствии с этой простой моделью, геометрия всех исследуемых текстур такова, что L/2H < 5,7, и следовательно, ПКВ вызывается «химическим» пороговым параметром, а не геометрическим, т.е. кривизна поверхности мениска жидкости достигает такого значения, что краевой угол с вертикальными стенками становится равным наступающему краевому углу на плоской поверхности и жидкость начинает скользить вдоль стенок, что сразу же приводит к заполнению полостей текстуры.

Как показано на графике (3.11), экспериментальные точки, полученные с помощью теста по испарению капли довольно хорошо соответствуют предложенной модели. На графике можно видеть две заметных тенденции: 1) все экспериментальные точки отклоняются от модельной кривой в область менее устойчивого состояния Касси; 2) величина этого отклонения растет с уменьшением расстояния между колоннами. Первый факт может быть просто объяснен наличием дефектов в решетке текстуры (рис 3.3). Большая часть наблюдаемых дефектов текстуры приводит к уменьшению устойчивости состояния Касси, что находит отражение в отклонении экспериментальных точек вверх относительно теоретической кривой. Например, такое нарушение точной геометрии текстуры, как отклонение стенок колонн от вертикального направления может быть учтен в модели в качестве добавочного угла ε , характеризующего отклонение направления стенки от вертикального. Тогда уравнение 3.8 для «химического» порогового параметра примет вид:

$$R_{xum}^{\star} = 2 \frac{1 - \phi_{ms}}{\Lambda} \cdot \frac{1}{|\cos(\theta_{nacm} - \varepsilon)|},\tag{3.9}$$

Таким образом, пороговое значение краевого угла будет определяться углом ($\theta_{\text{наст}} - \varepsilon$). «Отрицательное» отклонение ($\varepsilon < 0$) от вертикального направления (т.е. когда верхнее основание колонн, имеющих форму усеченного конуса, больше нижнего) будет вызывать увеличение устойчивости состояния Касси [97], тогда как «положительное» отклонение ($\varepsilon > 0$) – наоборот понижает устойчивость состояния Касси и, соответственно, увеличивает критический радиус капли при испарении. На рисунке 3.12 представлено, как действительно наблюдаемый (с помощью СЭМ) на некоторых колоннах наклон стенок в $\pm 6^{\circ}$ для различных образцов, может повлиять на устойчивость состояния Касси на исследуемых текстурах. Влияние направления стенок колонн является одной из наиболее вероятных причин отклонения экспериментальных точек от модельной кривой. Влияние остальных дефектов, таких как дисперсия радиуса и высоты колонн в пределах одного образца, включены в представленные погрешности вдоль оси L/2H на графике.

Уменьшение величины отклонения с ростом L/2H может быть следствием нескольких причин. Одним из важных факторов является выборка действительно анализируемых участков поверхности. Очевидно, устойчивость состояния Касси сильно понижается при увеличения периода текстуры. Это делает нанесение капли на поверхность с сохранением состояния Касси все более непростой задачей, что приводит к тому, что для текстур с низкой плотностью колонн участки поверхности со сравнительно большим количеством дефектов сразу же вызывают переход в состояние Венцеля при контакте капли с поверхностью, тогда как бездефектные участки с колоннами идеальной формы сохраняют при контакте с падающей каплей границу раздела фаз в состоянии Касси, что дает возможность провести эксперимент по испарению капли и определению критического радиуса. При этом образцы поверхностей с малым периодом текстуры практически не вызывают перехода в состояние Венцеля и в случае сильно дефектных участков. Таким образом, дефектность действительно анализируемых участков поверхности текстурированных образцов падает с увеличением периода текстуры, что приводит к уменьшению отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой.

Одним из доказательств влияния дефектов на критический радиус является точка с L/2H = 0,91, которая отличается от аналогичной точки с L/2H = 0,89 лишь дефектностью края колонны (рис. 3.3а), что, очевидно, является причиной резкого



Рис. 3.11: Зависимость критического радиуса капли от L/2H

увеличения критического радиуса (с 0,18 мкм до 0,26 мкм).

Помимо возрастающего влияния дефектов края колонн, сильное отклонение экспериментальной точки от модельной кривой, вероятно, связано с границей применения данной модели, где предложенные допущения не выполняются полностью. Высокая плотность колонн резко увеличивает вклад неучтенных эффектов, связанных с сильным отклонением формы мениска на нижней поверхности капли от сферической.

3.3 Пористые поверхности

Одним из перспективных и довольно простых вариантов улучшить свойства текстурированных поверхностей на основе оксида кремния - добавление макропористой системы. Подобная модификация может преследовать несколько целей. Во-первых, открытая система пор, имеющая контакт с внешней средой является своеобразным видом вторичной нанотекстуры, что уменьшает долю контакта твердое-жидкость в состоянии Касси, и, следовательно, увеличивает краевой угол и длину скольжения. Во-вторых, нанотекстура на поверхности микроколонн изменяет форму края, что делает состояние Касси более устойчивым. Кроме того, открытую пористую систему можно использовать для искусственного поддержания необходимой разницы давлений



Рис. 3.12: Зависимость критического радиуса капли от L/2H с учетом дефектов

в жидкости и пузырьках газа, заключенных в полостях текстуры, что также резко увеличивает устойчивость состояния Касси.

Использование НИЛ на основе золь-гель материалов дает огромное количество преимуществ по сравнению с большинством альтернативных методов текстурирования поверхности, т.к. позволяет стабилизировать различные темплатные частицы в широком диапазоне концентраций и хорошо контролировать этот процесс. В данной работе внедрение пористой структуры проводилось с использованием в качестве темплата сферических частиц ПММА размером 80 нм. В качестве алкоксисиланового прекурсора для получения таких поверхностей использовалась смесь ТЭОСа и ГЛИМО, использование которой накладывает некоторые ограничения на процесс НИЛ, но, в отличие от МТЭСа, позволяет получать устойчивые коллоидные суспензии латексных наночастиц.

Первая часть данного раздела посвящена изучению влияния пористости на шероховатость плоских пленок. Вторая часть — рассматривает пористую систему, внедренную в микротекстурированные образцы (L/2H = 1, 7), в том числе, с точки зрения влияния пористости на смачивание и устойчивость состояния Касси.

3.3.1 Свойства нетекстурированных пористых поверхностей

При получении золей прекурсоров варьировались два основных параметра: массовая доля веществ, неудаляемых в процессе спин-коатинга и НИЛ (т.е. часть цепочки алкоксисилановых прекурсоров после полного гидролиза и сшивки и наночастицы ПММА, будем называть ее «долей твердой фазы») и пористость (объемная доля наночастиц в получаемых пленках ($P = V_{nop}/V_{obu}$).

Первая величина определяет толщину пленки после спин-коатинга, а вторая – возможность получения связанной системы пор. Для плоских пленок их толщина является важным параметром ч точки зрения возникновения трещин после отжига при температуре $500^{\circ}C$. Поскольку данные пленки являются, в первую очередь образцами сравнения и необходимы для того, чтобы оценить шероховатость поверхностей, которая затем будет характерна и для текстурированных поверхностей. Доля твердой фазы варьировалась от 6% до 18%, что является пределом для золя ГЛИМО/ТЭОС и соответствует чистому неразбавленному золю. Было показано, что доля твердой фазы < 10% позволяет получить пленки без трещин, а увеличение этого параметра приводит к образованию зародышей трещин размером порядка сотен мкм при 12-14% и появлению крупных трещин, покрывающих большую часть поверхности, при 16-18%. Таким образом, для определения шероховатости поверхностей были исследованы поверхности с долей твердой фазы 10%.

Объемное содержание наночастиц в конечной пленке варьировалось от 10% до 70%. Этот параметр должен соответствовать пористости после сжигания наночастиц, однако стоит отметить, что в данной работе пористость не измерялась, поэтому термин «пористость» подразумевает под собой «заложенную пористость». Но на основании изученной литературы, в которой для введения пористой системы внутрь пленок на основе оксида кремния использовался тот же метод, и действительная пористость измерялась с помощью оптических методов, методов измерения времени жизни элементарных частиц и методов адсорбции газа [86], можно утверждать, что данный способ позволяет точно контролировать пористость за счет изменения концентрации наночастиц в золе прекурсора.

Основываясь на измерении краевых углов (рис. 3.13) и ACM (например, для пористости 50% рис. 3.14) для плоских поверхностей до термической обработки и после всех стадий процесса, включая гидрофобизацию, было оценено влияние внедрения наночастиц на шероховатость поверхности. Было показано, что шероховатость увеличивается с увеличением объемной доли наночастиц как до их удаления, так и после. Кроме того, сжигание частиц в процессе термической обработки также привожит к значительному росту шероховатости. Стоит отметить, что на оснавания измеренных

краевых углов была оценена «эффективная шероховатость» поверхность исходя из модели Венцеля (по уравнению 1.7) (рис.3.15), которая данным ACM соответствует только качественно. До отжига при наличии наночастиц внутри слоя эффективная шероховатость связана с выходом частиц на поверхность, что видно на изображениях на рис. 3.14а и 3 в приложениях. Это приводит, во-первых, к изменению рельефа поверхности, а, вовторых, к изменению химии поверхности, т.к. частицы покрыты поверхностно-активным веществом с гидрофильными группами на поверхности. Именно факт химической неоднородности такой поверхности приводит к дополнительному снижению краевых углов и уменьшению эффективной шероховатости таких поверхностей по сравнению с реальной. Для поверхностей после отжига эффективная шероховатость также немного больше измеренной реально с помощью ACM, однако отличия не такие заметные. В данном случае гидрофобизация поверхности приводит к относительно однородной химии поверхности и несоответствие связано с наличием довольно глубоких впадин в поверхности, образованных в процессе сжигания темплатных наночастиц, и ограничением метода ACM.

Показано, что процесс удаления органических частиц и кластеров этих частиц приводит к образованию как сферических полостей диаметра наночастиц, так довольно глубоких полостей, размер которых часто значительно превышает диаметр частиц. Этот двойной эффект ведет к образованию сложной связанной системы пор и резкому увеличению шероховатости поверхности, что в случае текстурированных образцов приводит к улучшению свойств смачивания.

3.3.2 Свойства текстурированных пористых поверхностей

Изготовление, микроморфология поверхностей

Для получени текстурированных образцов одним из важнейших параметров является толщина пленок после спин-коатинга. В отличие от получения плоских пленок, определяющим фактором в данном случае является возможность полностью заполнить полости штампа во процессе литографии. С помощью АСМ было показано, что при доле твердой фазы 10% в растворе толщина пленок (плоские пленки после термической обработки, аналогичной процессу НИЛ, т.е. характеризующие действиетльный объем материала после испарения растворителя) составляет 0,5 мкм, тогда как для доли твердой фазы 16% — 2,1 мкм. В качестве текстуры был выбран оптимальный, на наш взгляд, для дальнейшего использования вариант с расстоянием 20 мкм между колоннами. Во-первых, ϕ_{m_6} для данной текстуры оптимальна для наноимпринт-литографии и не создает дополнительных сложностей в процессе удаления штампа, что характерно для



Рис. 3.13: Измеренный краевые углы на плоских поверхностях с введенными наночастицами ПММА до их термической обработки и после отжига и гидрофобизации



Рис. 3.14: АСМ изображения плоских поверхностей с введенными наночастицами ПММА до их термической обработки и после отжига и гидрофобизациидо отжига и после гидрофобизации для объемной доли наночастиц 50%. Для сравнения изображения приведены в одинаковом масштабе



Рис. 3.15: Шероховатость плоских поверхностей с введенными наночастицами ПММА до их термической обработки и после отжига и гидрофобизации, рассчитанная на основе значений краевых углов с помощью ур. 1.7

текстур с большей плотностью колонн, во-вторых, ожидаемая длина скольжения и устйочивость состояния Касси даже в случае непористых поверхностей оптимальны для дальнейшего использования в микрофлюидике. Доля твердой фазы 10% ожидаемо не позволила полностью заполнить полости штампа и привела к образованию колонн высотой около 3 мкм (Все геометрические параметры текстуры были измерены с помощью оптической профилометрии). Использование доли твердой фазы 16% позволило получить малодефектную тестуиророванную поверхность с высотой колонн 10 мкм.

Было показано, что пористость 60% и 70% не позволяет добиться хорошего качества текстуры после литографии, что связано с ограниченной подвижностью частиц ПММА внутри гелевой пленки. Для пористости ≤ 50% проблем с текстурированием не возникает. В ходе двухступенчатого отжига после НИЛ (было показано, что наличие двух степеней: сначала при 100°C, а затем при 500°C — очень важно для избежания влияния процессов релаксации в процессе удаления частиц) высота колонн уменьшилась сначала до 9 мкм, а затем — до 6 мкм вне зависимости от объемного содержания частиц, что связано с удалением органической части кремнесодержащего прекурсора. Таблица 3.3: Значения краевого угла смачивания и критического для состояния Касси радиуса капли для образцов с различной пористостью

Пористость, %	Краевой угол, °	Критический радиус, мкм
0	151 ± 1	255 ± 20
50	158 ± 1	210 ± 10

Смачивание текстурированных пористых поверхностей

Смачивание текстурированных пористых поверхностей изучалось для образцов с пористостью 50%, которая, с одной стороны, не вызывает никаких затруднений при наноимпринт-литографии, а с другой стороны, сильно позволяет сильно увеличить шероховатость поверхности. Для полученных текстурированных поверхностей был измерен «статический» краевой угол и критический радиус капли, характеризующий устойчивое состояние Касси.

Измерение краевого угла и критического радиуса капли для непористого текстурированного образца находится в очень хорошем соответствии с данными, полученными для поверхностей на основе МТЭСа (см. раздел 3.2.4), что говорит об идентичности химии поверхности, т.е. хорошем качестве гидрофобизации, и, что более важно, о применимости модели предложенной модели для описания критического радиуса. Изменение высоты колонн (за счет введения дополнительной стадии отжига разница составляет около 4 мкм) не приводит к изменению R^* , что подтверждает тот факт, что ПКВ вызван достижением «химического» порогового параметра (см. раздел 3.2.4).

Было показано, что внедрение пористости позволяет с одной стороны увеличить краевой угол примерно на 10° (таб. 3.3), что говорит об уменьшении значения ϕ_{ms} (соответствует текстуре с $\phi_{ms} \approx 3\%$ без введения пор), а с другой — позволяет довольно заметно повысить устойчивость состояния Касси (R^* соответствует текстуре $\phi_{ms} \approx 22\%$ без введения пор). Типичные кривые изменения краевого угла в процессе испарения для пористости 0% и 50% представлены на рисунке 3.16.



Рис. 3.16: Зависимость краевого угла от объема капли для образцов с пористостью 0% (красная сплошная линия) и 50% (черная пунктирная линия)

3.4 Гидродинамичиские свойства текстурированных поверхностей

3.4.1 Измерение длины скольжения методом микровелосиметрии люминесцентных частиц (µ-PIV)

В процессе подготовки к данному эксперименту было показано, что изготовленные образцы на стеклянных подложках позволяют получить микроканалы текстурированными стенками, что делает метод перспективным для дальнейшего использования. Однако в процессе заполнения канала жидкостью с люминесцентными частицами не удается сохранить состояние Касси. Это происходит из-за того, что жидкость контактирует с дном поверхности еще до начала текстурированной области, что приводит к смачиванию стенок колонн и граница раздела фаз сразу переходит в состояние Венцеля. Лишь в самых редких случаях между анизотропными колоннами, которые не исследовались в рамках данной работы, но были протестированы для создания микроканалов (рис. 3.17), удавалось зафиксировать газовую фазу, однако этого оказалось недостаточно для проведения эксперимента, определяющего длину скольжения.

Было показано, что необходимо уделить отдельное внимание созданию стенок, ограничивающих текстурированную область, которые не позволят жидкости вступить в контакт с дном текстуры, что приводит к быстрому заполнению полостей текстуры.



Рис. 3.17: Заключенные в полостях анизотропной текстуры пузыри воздуха при заполненении микроканала жидкостью

При этом был сконструирован микроканал и проведены первые исследования, которые заложили основу для дальнейших успешных экспериментов по измерению длины скольжения. Однако в рамках данной диссертации гидродинамические свойства полученных супергидрофобных поверхностей измерялись косвенным методом.

3.4.2 Измерение длины скольжения косвенным методом

Длина скольжения исследовалась для четырех тексутрированных поверхностей с различным периодом текстуры. Для этого были проведены измерения скорости движения металлической сферы вблизи такой поверхности в очень вязком гидрофобном масле. Супергидрофобные исследуемые поверхности являются лиофильными для подобных гидрофобных сред, поэтому длина скольжения оценивалась для состояния Венцеля. На основе анализа воспроизводимости кривых для каждой текстуры можно сказать, механические свойства поверхностей позволяют не разрушать поверхности в процессе измерений и контакта со сферой. Для каждого образца зависимость скорости от расстояния h до поверхности преобразовывалась в зависимость F/F_{Cm} от R_{cd}/h (рис. 3.18).

Таблица 3.4: Значения параметра *s* для поверхностей с текстурами различного периода

l, мкм	$11,9\pm 0,1$	$21,0\pm0,1$	$40, 0 \pm 0, 1$	$49,8\pm 0,2$
$\phi_{m s}$	22 ± 4	10 ± 2	$3\pm0,6$	$2\pm 0,7$
$s, M \kappa M$	$4, 8 \pm 0, 1$	$6, 4 \pm 0, 1$	$7, 3 \pm 0, 1$	$8,8\pm0,1$

Полученные зависимости были аппроксимированы функцией 1.18, откуда были



Рис. 3.18: Зависимость F/F_{Cm} от $R_{c\phi}/h$ для текстурированных поверхностей с различным расстоянием между колоннами l: красная сплошная линия l = 11,9 мкм, зеленая сплошная -l = 21,0 мкм, фиолетовая сплошная -l = 40,0 мкм, синяя сплошная -l = 49,8 мкм, пунктирными линиями изображены аппроксимации полученных экспериментальных данных функцией 1.18, черная сплошная линия соответствует зависимости F/F_{Cm} от $R_{c\phi}/h$ для гладкой поверхности

получены значения для параметра *s* в состоянии Венцеля — величины, характеризующей расстояние от верхнего края колонн до предполагаемой плоской поверхности, где скорость жидкости обращалась бы в 0 при аналогичном потоке (см. раздел 1.2.1). Полученные значения представлены в таблице 3.4 и на графике 3.19 в виде зависимости *s/H* от предполагаемой доли газовой фазы для состояния Касси 1 – $\phi_{\rm TB}$. Этот параметр всегда лежит в пределах (0, 1) и увеличивается при уменьшении ϕ_{ms} , что согласуется с его физическим смыслом. В состоянии Касси полости будут заполнены газовой фазой, а не вязкой жидкостью, что приведет к увеличению длины скольжения в ~ $\eta_{\varkappa cud}/\eta_{zas}$, т.е. около 50 раз. Как было показано выше, данные поверхности (в первую очередь, с $\phi_{ms} > 5\%$) характеризуются устойчивым состоянием Касси при смачивании их водой, что дает основания полагать, что для данных поверхностей достижимая длина скольжения будет порядка 300 мкм.



Рис. 3.19: Зависимость отношения $s/H_{\rm кол}$ от предполагаемой доли газовой фазы для состояния Касси $1-\phi_{\rm тв}$
4 Выводы

- 1. В ходе работы была показана широкая вариативность метода НИЛ для получения супергидрофобных поверхностей заданной текстуры. Предложенный метод позволяет получать химически и механически устойчивые текстурированные поверхности в широком диапазоне значений φ_{me}, кроме того, НИЛ дает возможность получать пористые текстурированные поверхности;
- 2. Исследование смачивания полученных поверхностей показало, что управление дефектами текстуры позволит контролировать смачивание микротекстурированных гидрофобных поверхностей, уменьшение периода текстуры ожидаемо приводит к повышению стабильности состояния Касси, при этом наиболее оптимальной для дальнейшего использования является текстура с периодом около 30 мкм: увеличение периода приводит к резкому понижению устойчивости состояния Касси, тогда как уменьшение периода приводит к значительным потерям в эффективной длине скольжения;
- 3. В ходе работы было показано, что введение открытой системы пор в качестве вторичной нанотекстуры позволяет увеличить краевой угол и повысить устойчивость состояния Касси, что открывает широкие перспективы для использования таких поверхностей в микрофлюидике;
- Измеренные гидродинамические свойства полученных текстурированных поверхностей и высокая устойчивость состояния Касси позволяют говорить о возможности получения поверхностей с эффективной длиной скольжения до 300 мкм.

Благодарности

В первую очередь, выражаю огромную благодарность своему научному руководителю Ольге Игоревне Виноградовой за предоставленную возможность выполнять работу в лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, за интересную тему для магистерской диссертации, руководство работой, ценные указания и полезные советы в процессе ее подготовки.

Я крайне признателен Jérémie Teisseire и Etienne Barthel за всестороннюю помощь во время моей стажировки в CNRS / Saint-Gobain Recherche.

Также спасибо всем, кто помогал мне во время моего пребывания во Франции: Alban Letailleur и François Guillemot (CNRC / Saint-Gobain Recherche) за помощь в работе с НИЛ, Anne Lelarge (CNRC / Saint-Gobain Recherche) за микрофотографии с СЭМ, Antoine Chateauminois (ESPCI) за помощь при изготовлении шаблонов методом фотолитографии, Thibault Chastel и Anne Mongruel (ESPCI) за помощь в проведении гидродинамических измерений, Christophe Pirat (Université Lyon 1) за помощь при изготовлении микроканалов для μ -PIV.

Отдельная благодарность Галлямову Марату Олеговичу за согласие рецензировать мою работу.

Кроме того, большое спасибо Факультету Наук о Материалах и лично Юрию Дмитриевичу Третьякову за полученные в процессе обучения на факультете знания и жизненный опыт.

Список литературы

- T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77:977–1026, 2005.
- H. A. Stone, A. D. Stroock, and A. Ajdari. Engineering flows in small devices. Annu. Rev. Fluid. Mech., 36:381–411, 2004.
- G.M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101):368–373, 2006.
- O. I. Vinogradova and G. E. Yakubov. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions. *Phys. Rev. E*, 73:045302(R), 2006.
- O. I. Vinogradova. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. Langmuir, 11:2213–2220, 1995.
- A. Ajdari. Electroosmosis on inhomogeneously charged surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 75:755–759, 1995.
- O. I. Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces. Int. J. Miner. Proc., 56:31–60, 1999.
- 8. C. H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C. M. Ho, and C. J. Kim. Effective slip and friction reduction in nanograted superhydrophobic microchannels. *Phys. Fluids*, 18:087105, 2006.
- J. L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 82(23):4671 4674, 1999.
- A. M. J. Davis and E. Lauga. Hydrodynamic friction of fakir-like superhydrophobic surfaces. J. Fluid Mech., 661:402–411, 2010.
- R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. Ind. Eng. Chem., 28(8):988– 994, 1936.
- A.B.D. Cassie and S. Baxter. Large contact angles of plant and animal surfaces [8]. Nature, 155(3923):21–22, 1945.

- S. Baxter and A.B.D. Cassie. The water repellency of fabrics and a new water repellency test. J. Text. Inst., 36:T67, 1945.
- C. Cottin-Bizonne, C. Barentin, E. Charlaix, L. Bocquet, and J. L. Barrat. Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces: Molecular-dynamic simulations and hydrodynamic description. *Eur. Phys. J. E*, 15:427–438, 2004.
- A. V. Belyaev and O. I. Vinogradova. Effective slip in pressure-driven flow past superhydrophobic stripes. J. Fluid Mech., 652:489–499, 2010.
- E. Lauga and H. A. Stone. Effective slip in pressure-driven stokes flow. J. Fluid Mech., 489:55–77, 2003.
- A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, and E. Charlaix. High friction on a bubble mattress. *Nat. Mater.*, 6:665–668, 2007.
- C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries. *Phys. Fluids*, 19:123601, 2007.
- D. Oner and T.J. McCarthy. Ultrahydrophobic surfaces. effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16(20):7777–7782, 2000.
- 20. J. Ou and J. P. Rothstein. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces. *Phys. Fluids*, 17:103606, 2005.
- C.-H. Choi, K. Johan, A. Westin, and K. S. Breuer. Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels. *Phys. Fluids*, 15:2897–2902, 2003.
- A. Letailleur, J. Teisseire, N. Chemin, E. Barthel, and E. Sondergard. Chemorheology of sol-gel silica for the patterning of high aspect ratio structures by nanoimprint. *Chem. Mater.*, 22(10):3143–3151, 2010.
- A. Manz. Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing. Sens. Actuat. B., 1:244–248, 1990.
- D. Psaltis, Quake S. R., and Yang C. Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics. *Nature*, 442:381–386, 2006.
- J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, H. Chiu, D. T.; Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Elec*trophoresis, 21:27–40, 2000.

- J. C. McDonald and Whitesides G. M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. Accounts Chem. Res., 35(7):491–499, 2002.
- V. Barbier, M. Tatoulian, H. Li, F. Arefi-Khonsari, A. Ajdari, and P. Tabeling. Stable modification of pdms surface properties by plasma polymerization: Application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22(12):5230–5232, 2006.
- M. Joanicot and A. Ajdari. Droplet control for microfluidics. Science, 309(5736):887–888, 2005.
- 29. Л. Д. Ландау and Лифшиц Е. М. *Теоретическая Физика. Том 6. Гидродинамика.* Москва, Физматлит, 2006.
- O. I. Vinogradova and A. V. Belyaev. Wetting, roughness and flow boundary conditions. J. Phys.: Cond. Matter, 23:184104, 2011.
- 31. D. Quere. Wetting and roughness. Annu. Rev. Mater. Res., 38:71–99, 2008.
- 32. D. Quere. Non-sticking drops. Rep. Prog. Phys., 68:2495–2532, 2005.
- J. Bico, U. Thiele, and D. Quere. Wetting of textured surfaces. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 206(1-3):41-46, 2002.
- 34. M. Callies and D. Quere. On water repellency. Soft Matter, 1(1):55–61, 2005.
- 35. M. Reyssat, J.M. Yeomans, and D. Quere. Impalement of fakir drops. EPL, 81(2), 2008.
- C. W. Extrand. Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces. Langmuir, 18(21):7991–7999, 2002.
- 37. D. Richard and D. Quere. Bouncing water drops. Europhys. Let., 50(6):769-775, 2000.
- 38. J. Bico, C. Marzolin, and D. Quere. Pearl drops. Europhys. Let., 47(2):220–226, 1999.
- E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, Y. Bormashenko, and M. Erlich. Vibrationinduced Cassie-Wenzel wetting transition on rough surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 90(20), 2007.
- J. F. Joanny and P. G. De Gennes. A model for contact-angle hysteresis. J. Chem. Phys., 81(1):552–562, 1984.
- 41. P. G. De Gennes. Wetting statics and dynamics. Rev. Mod. Phys., 57(3):827-863, 1985.
- M. Reyssat and D. Quere. Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects.
 J. Phys. Chem. B, 113(12):3906–3909, 2009.

- 43. W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen, and G. H. McKinley. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. J. Colloid Interface Sci., 339(1):208–216, 2009.
- 44. G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton. Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 20(23):10146–10149, 2004.
- L. Gao and T. J. McCarthy. Contact angle hysteresis explained. Langmuir, 22(14):6234– 6237, 2006.
- 46. H. Kamusewitz and W. Possart. The static contact angle hysteresis obtained by different experiments for the system PTFE/water. Int. J. Adhes. Adhes., 5:211–215, 1985.
- 47. J. Drelich, J. D. Miller, and R. J. Good. The effect of drop (bubble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques. J. Colloid Interface Sci., 179(1):37–50, 1996.
- N. Blondiaux, E. Scolan, A. M. Popa, J. Gavillet, and R. Pugin. Fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled topography and chemistry. *Appl. Surf. Sci.*, 256(3, Suppl. 1):S46–S53, 2009.
- 49. S. A. Kulinich and M. Farzaneh. Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 255(7):4056–4060, 2009.
- M. Bortolotti, M. Brugnara, C. Della Volpe, and S. Siboni. Numerical models for the evaluation of the contact angle from axisymmetric drop profiles: A statistical comparison. J. Colloid Interface Sci., 336(1):285–297, 2009.
- J. Noordmans and H. J. Busscher. The influence of droplet volume and contact-angle on liquid surface-tension mesuruments by axysymmetrical drop shape analysis-profile (ADSA-P). Colloid Surf., 58(3):239–249, 1991.
- A. Gajewski. A method for contact angle measurements under flow conditions. Int. J. Heat Mass Transf., 48(23-24):4829–4834, 2005.
- 53. P. G. Petrov and J. G. Pterov. Comparison of the static and dynamic contact angle hysteresis at low velocities of the three-phase contact line. *Colloid Surf.*, 61:227–240, 1991.
- Y. Uyama, H. Inoue, K. Ito, A. Kishida, and Y. Ikada. Comparison of different methods fod contact-angle measurement. J. Colloid Interface Sci., 141(1):275–279, 1991.
- C. J. Budziak and A. W. Neumann. Automation of the capillarity rise technique for measuring contact angles. *Colloid Surf.*, 43(2-4):279–293, 1990.

- A. V. Belyaev and O. I. Vinogradova. Hydrodynamic interaction with super-hydrophobic surfaces. Soft Matter, 6:4563–4570, 2010.
- 57. J. Hyväluoma and J. Harting. Slip flow over structured surfaces with entrapped microbubbles. *Phys. Rev. Lett.*, 100:246001, 2008.
- C. Lee and C.-J. Kim. Influence of Surface Hierarchy of Superhydrophobic Surfaces on Liquid Slip. Langmuir, 27(7):4243–4248, 2011.
- 59. P. Joseph and P. Tabeling. Direct measurement of the apparent slip length. *Phys. Rev. E*, 71:035303(R), 2005.
- H. Li, R. Sadr, and M. Yoda. Multilayer nano-particle image velocimetry. *Exp. Fluids*, 41:185–194, 2006.
- O. I. Vinogradova, K. Koynov, A. Best, and F. Feuillebois. Direct measurements of hydrophobic slipage using double-focus fluorescence cross-correlation. *Phys. Rev. Lett.*, 102:118302, 2009.
- O. I. Vinogradova and G. E. Yakubov. Dynamic effects on force measurements. 2. lubrication and the atomic force microscope. *Langmuir*, 19:1227–1234, 2003.
- O. I. Vinogradova, H. J. Butt, G. E. Yakubov, and F. Feuillebois. Dynamic effects on force measurements. 1. viscous drag on the atomic force microscope cantilever. *Rev. Sci. Instrum.*, 5:2330–2339, 2001.
- Y. Wang, B. Bhushan, and A. Maali. Atomic force microscopy measurement of boundary slip on hydrophilic, hydrophobic, and superhydrophobic surfaces. J. Vac. Sci. Technol. A, 27:754–760, 2009.
- N. Lecoq, R. Anthore, B. Cichocki, P. Szymczak, and F. Feuillebois. Drag force on a sphere moving towards a corrugated wall. J. Fluid Mech., 513:247–264, 2004.
- K.K.S. Lau, J. Bico, K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, G.H. McKinley, and K.K. Gleason. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Letters*, 3(12):1701–1705, 2003.
- 67. Y. Wu, H. Sugimura, Y. Inoue, and O. Takai. Thin films with nanotextures for transparent and ultra water-repellent coatings produced from trimethylmethoxysilane by microwave plasma cvd. *Chem. Vapor Depos.*, 8(2):47–50, 2002.

- Nakajima A., A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. *Adv. Mater.*, 11(16):1365–1368, 1999.
- X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Wang, L. Jiang, and X. Li. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface. J. Am. Chem. Soc., 126(10):3064–3065, 2004.
- H. Yan, K. Kurogi, H. Mayama, and K. Tsujii. Environmentally stable super water-repellent poly(alkylpyrrole) films. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(22):3453–3456, 2005.
- F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang, and X. Zhang. Facile method to fabricate a largescale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction. *Chem. Mater.*, 18(5):1365–1368, 2006.
- 72. K. Tadanaga, N. Katata, and T. Minami. Formation process of super-water-repellent al2o3 coating films with high transparency by the sol-gel method. J. Am. Ceram. Soc., 80(12):3213–3216, 1997.
- N.J. Shirtcliffe, G. McHale, M.I. Newton, and C.C. Perry. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*, 19(14):5626–5631, 2003.
- 74. T. Baldacchini, J. E. Carey, M. Zhou, and E. Mazur. Superhydrophobic surfaces prepared by microstructuring of silicon using a femtosecond laser. *Langmuir*, 22(11):4917–4919, 2006.
- 75. F. Shi, X. Chen, L. Wang, J. Niu, J. Yu, Z. Wang, and X. Zhang. Roselike microstructures formed by direct in situ hydrothermal synthesis: From superhydrophilicity to superhydrophobicity. *Chem. Mater.*, 17(24):6177–6180, 2005.
- 76. А. А. Елисеев, Д. И. Петухов, Д. А. Булдаков, Р. П. Иванов, Напольский К.С., Лукашин А. В., and Ю. Д. Третьяков. Морфологическая модификация поверхности полимеров репликацией структуры анодного оксида алюминия. Письма в ЖЭТФ, 92(7):499–503, 2010.
- 77. L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(7):1221–1223, 2002.
- B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, and G.M. Whitesides. New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105(4):1171–1196, 2005.

- A. Pozzato, S.D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, and M. Natali. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. *Microelectron. Eng.*, 83(4-9 SPEC. ISS.):884–888, 2006.
- 80. C. Peroz, C. Heitz, E. Barthel, E. Sondergard, and V. Goletto. Glass nanostructures fabricated by soft thermal nanoimprint. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 25(4):L27–L30, 2007.
- C. Peroz, V. Chauveau, E. Barthel, and E. Sondergard. Nanoimprint Lithography on Silica Sol-Gels: A Simple Route to Sequential Patterning. Adv. Mater., 21(5):555+, 2009.
- A. A. Letailleur, K. Nomenyo, S. Mc Murtry, E. Barthel, E. Sondergard, and G. Lerondel. High order symmetry interference lithography based nanoimprint. J. Appl. Phys., 109(1), 2011.
- C.J. Brinker. Sol-gel-glass gelation and gel structure. J. Non-Cryst. Solids, 70:301–322, 1985.
- 84. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mat.*, 20(3):682–737, 2008.
- S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, and J. P. Boilot. Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions. J. Mater. Chem., 13(2):404– 409, 2003.
- F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, and J-P. Boilot. Latex-Templated Silica Films: Tailoring Porosity to Get a Stable Low-Refractive Index. J. Appl. Phys., 22(9):2822–2828, 2010.
- M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, and Y. Chen. Artificial lotus leaf by nanocasting. *Langmuir*, 21(19):8978–8981, 2005.
- N. A. Patankar. Mimicking the lotus effect: Influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir*, 20(19):8209–8213, 2004.
- Z. Guo, F. Zhou, J. Hao, and W. Liu. Stable biomimetic super-hydrophobic engineering materials. J. Am. Chem. Soc., 127(45):15670–15671, 2005.
- R.G. Nuzzo and D.L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. J. Am. Chem. Soc., 105(13):4481–4483, 1983.

- J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, and G.M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1169, 2005.
- 92. А. М. Музафаров, А. М. Мышковский, Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко, Пашинин А. С., Цивадзе А. Ю., and Д. И. Ярова. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин. *Российские Нанотехнологии*, 3:100–105, 2008.
- J. Sagiv. Organized monolayers by adsorption. formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. J. Am. Chem. Soc., 102(1):92–98, 1980.
- 94. E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, and H. Zhou. Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process. J. Am. Chem. Soc., 127(39):13458–13459, 2005.
- D. Quere, A. Lafuma, and J. Bico. Slippy and sticky microtextured solids. *Nanotechnology*, 14(10):1109–1112, 2003.
- 96. A. Lafuma and D. Quere. Superhydrophobic states. Nat. Mater., 2(7):457-460, 2003.
- 97. A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, and R. E. Cohen. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, 318(5856):1618–1622, 2007.

Приложения

Реактивы

Химические структуры используемых веществ

Химические структуры использованных соединений представлены на рисунке 1.



Рис. 1: Химические структуры используемых веществ: а)фоторезист SU8, б)ПДМС, в)МТЭС, г)ГЛИМО, д)ТЭОС, е)(1,1,2,2-тетрагидроперфтордецил)трихлоросилан

Размер наночастиц ПММА

Распределение по размерам сферических частиц ПММА, использованных в качестве темплатов для получения получения пористых супергидрофобных поверхностей, было охарактеризовано с использованием метода динамического светорассеяния и представлено на рисунке 2



Рис. 2: Распределение частиц ПММА по размерам. Данные динамического светорассеяния

АСМ изображения плоских поверхностей с наночастицами ПММА

Поверхности плоских пленок с различной объемной долей введенных наночастиц ПММА были охарактеризованы с помощью ACM (рис. 3).



Рис. 3: АСМ изображения