

Effects of Surface Microtopography on Wettability of Poly(dimethylsiloxane) Film: Superhydrophobicity

Shayesteh Khakvand^{1,2}, Kiyumars Jalili^{1,2,*}, Fatemeh Hassanpour^{1,2}, and Farhang Abbasi^{1,2}

1. Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, New Town of Sahand, Postal Code: 5331817634, Tabriz, Iran

2. Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, New Town of Sahand, Postal Code: 5331817634, Tabriz, Iran

Received: 22 September 2019, accepted: 5 May 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Recent advances in micro- and nanotechnology have led to possible design of functional micro/nanostructured surfaces with micro/nanotopography features that can exhibit low adhesion properties. An important example of such structures is superhydrophobic surface, which is extremely water repellent. In the present work, the effects of surface microtopography on the wetting of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) rubber film with the goal of producing superhydrophobic surface are investigated.

Methods: Micropillar arrays inspired by biological structures found in nature are produced on PDMS surface using a soft microlithography technique with different pitch/width ratios. To this end, the masters are fabricated using conventional microfabrication techniques and photolithography. Master designs tested are inverted pillar shape fabricated by anisotropic etching of silicon (reactive-ion etching, DRIE), a high aspect ratio master and a low aspect ratio photoresist master.

Findings: Our fabricated pillars have nano-scale ripples that arise from the series of alternating, independent silicon etching and sidewall passivation steps used in the DRIE process. The elastomeric stamps are negative replicas of the masters and they are fabricated by PDMS. The stamps have a regular array of protruding features, in order to make a pattern transfer to the target substrate during μ -contact printing (μ -CP). Several pitch/width ratios are configured to optimize the relationship between surface topography and wetting behavior of PDMS film using static water contact angle measurements. We have correlated these structures with PDMS rubber hydrophobicity and have also characterized the transition from the composite (Cassie-Baxter) to wetted (Wenzel) states for different types of surface structures. The surface topography-dependent contact angle of water underwent a transition from Cassie-Baxter to Wenzel states at pitch size $\sim 60 \mu\text{m}$.

Keywords:

PDMS rubber,
superhydrophobicity,
surface microtopography,
soft lithography,
reactive-ion etching

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: k_jalili@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Khakvand S., Jalili K., Hassanpour F., and Abbasi F., Effects of Surface Microtopography on Wettability of PDMS Film: Superhydrophobicity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 51-62, 2020.

اثر میکروتوپوگرافی سطحی بر ترشوندگی فیلم پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان: ابرآب‌گریزی

شایسته خاک‌وند^۱، کیومرث جلیلی^{۲*}، فاطمه حسن‌پور^۱، فرهنگ عباسی^۲

تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴:

۱- دانشکده مهندسی پلیمر، ۲- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۳۱، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۶

چکیده

فرضیه: پیشرفت‌های اخیر در میکرو و نانوفناوری امکان ایجاد سطوح میکرو یا نانوساختار کاربردی با ویژگی میکرو و نانوتوپوگرافی سطحی را فراهم می‌کند که می‌توانند خواص چسبندگی کمی را نشان دهند. دسته بسیار مهمی از این ساختارها، سطوح ابرآب‌گریز بوده که به شدت دافع آب هستند. در کار حاضر، اثرهای میکروتوپوگرافی سطحی بر رفتار ترشوندگی فیلم لاستیک پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با هدف ایجاد سطح ابرآب‌گریز بررسی شده است.

روش‌ها: آرایه‌هایی از الگوی میکروستون‌ها با الهام از ساختارهای زیستی موجود در طبیعت با استفاده از روش میکرولیتوگرافی نرم و با نسبت‌های مختلف از گام به پهنا روی سطح PDMS ایجاد شد. به همین دلیل قالب‌هایی با استفاده از روش‌های میکروساخت و لیتوگرافی نوری ساخته شد. الگوی قالب‌ها بر اساس طرح ستون‌های وارونه بوده و با استفاده از حکاکی ناهمسانگرد سطح ویفر سیلیکون (روش حکاکی یون واکنشی عمیق، DRIE) به دو صورت قالب سیلیکونی با نسبت منظر بزرگ و قالب نورمقاوم با نسبت منظر کوچک، تهیه شد.

یافته‌ها: میکروستون‌های ساخته‌شده روی قالب سیلیکون دارای موج‌های نانومقیاسی بودند که ناشی از مراحل چندگانه حکاکی و اثرناپذیرسازی دیواره‌های جانبی در فرایند DRIE است. مهرهای لاستیکی نسخه‌های عینی از قالب بوده (نسخه‌های منفی) و از رزین PDMS قالب‌گیری شدند. مهرهای سیلیکونی آرایه‌های منظمی از برخی ویژگی‌های برجسته بودند که امکان انتقال الگو روی زیرلایه هدف را طی فرایند چاپ میکروتماسی (μ -CP) فراهم می‌آورد. شکل‌دهی نسبت‌های متعدد گام میان ستون‌ها به پهناهای آن‌ها برای بهینه‌سازی ارتباط بین توپوگرافی سطحی و رفتار ترشوندگی فیلم PDMS با استفاده از اندازه‌گیری‌های زاویه تماس ایستا آب انجام شد. در پژوهش حاضر، این ساختارها به خواص آب‌گریزی لاستیک سیلیکون ارتباط داده شد و برای الگوهای مختلف سطحی، انتقال از حالت مدل مرکب (Cassie-Baxter) به مدل تر (Wenzel) شناسایی شد. مشاهده شد، زاویه تماس وابسته به نوع شکل‌دهی میکروستون‌ها در انتقال از مدل Cassie-Baxter به مدل Wenzel در اندازه گام $60 \mu\text{m}$ قرار می‌گیرد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

واژه‌های کلیدی

لاستیک PDMS،

ابرآب‌گریزی،

میکروتوپوگرافی سطحی،

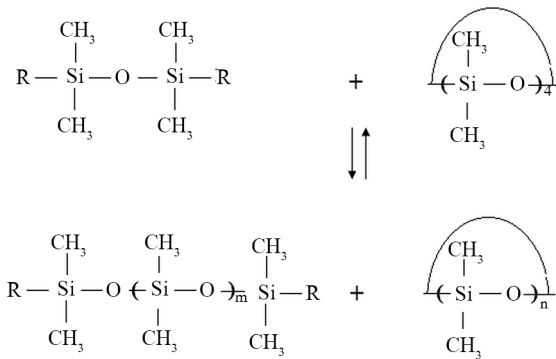
لیتوگرافی نرم،

حکاکی یون واکنشی عمیق

مقدمه

پلی‌سیلوکسان‌ها با فرمول شیمیایی کلی $(R_m Si(O)_{4-m/2})_n$ هستند که در آن‌ها $m=1-3$ و $n > 2$ است. سیلیکون‌ها به لحاظ استحکام پیوند Si-O نسبت به پیوندهای C-C در مقایسه با پلیمرهای بر پایه کربن پایدارتر هستند [۱]. ساختار شیمیایی پلی‌سیلوکسان در شکل ۱ نشان داده شده است.

پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با فرمول شیمیایی $(Si(CH_3)_2O)_m$ از مهم‌ترین مشتقات پلی‌سیلوکسان‌ها به‌شمار می‌آید. PDMS را می‌توان با پلیمرشدن حلقه‌گشای اکتامتیل‌سیکلوتراسیلوکسان (D_4) تهیه کرد. در شکل ۲ تهیه PDMS از مونومر D_4 نشان داده شده است [۲،۳]. مطابق این شکل، در ساختار پلی‌سیلوکسان‌ها، به‌جای گروه‌های تکرارشونده R، گروه‌های غیرقطبی متیل قرار گرفته‌اند که عامل آب‌گریزی PDMS نیز به‌شمار می‌آیند. وجود گروه‌های غیرقطبی متیل بر سطح PDMS خواص آب‌گریزی این پلیمر را افزایش می‌دهد که موجب محدودیت استفاده از این زیست‌پلیمر در زمینه‌های پزشکی شده است. PDMS از لحاظ ساختاری نیز متمایز از پلیمرهای کربن‌دار است. زاویه پیوند Si-O-Si و طول پیوندهای Si-C و Si-O بزرگ‌تر و بلندتر از مشابه‌های بر پایه کربن هستند [۳]. ویژگی‌های منحصر به فرد PDMS عبارت از زیست‌سازگاری، سمیت کم، شفافیت نوری، خواص الاستومری، آسانی ساخت، دوام مکانیکی و هزینه تولید کم است. به‌دلیل خواص منحصر به فرد PDMS می‌توان در برنامه‌های ساخت مواد برای دستگاه‌های میکروسیال از این زیست‌پلیمر استفاده کرد [۷-۳]. این دستگاه‌ها در کاربردهای مختلف از جمله در کشت سلولی، زیست‌مولکولی، ریه‌های مصنوعی



شکل ۲- روش سنتز PDMS [۲].

[2] Fig. 2. Synthesis method of PDMS.

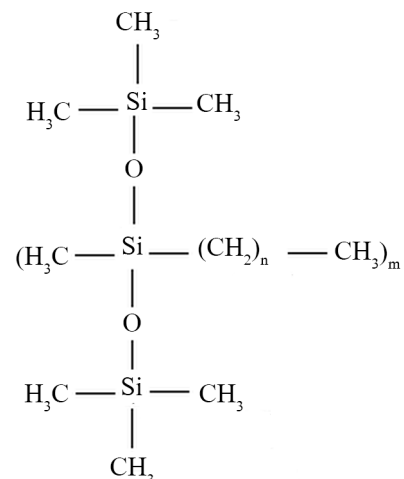
به‌کار گرفته شدند. به‌دلیل نفوذپذیری زیاد گاز، از این زیست‌پلیمر بیشتر در زمینه زیست‌پزشکی استفاده می‌شود.

PDMS به‌دلیل داشتن گروه‌های متیل به‌شدت آب‌گریز است. با کنترل ترشوندگی PDMS می‌توان کاربرد استفاده از این زیست‌پلیمر را توسعه داد. قابلیت ترشوندگی سطح PDMS با کنترل زبری سطح در ابعاد میکرو و نانو امکان‌پذیر است که موجب بهبود خواص آن می‌شود. زبری که بر سطوح آب‌گریز PDMS با ساختار میکرو و نانو ایجاد شده موجب افزایش خاصیت آب‌گریزی آن می‌شود و می‌تواند سطحی ابرآب‌گریز با نیروی چسبندگی خیلی کم را ایجاد کند [۱۰-۸].

در چند سال اخیر، سطوح ابرآب‌گریز به‌دلیل کاربردهای گسترده، در پژوهش‌های آزمایشگاهی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. اصطلاح ابرآب‌گریزی برای اولین بار در سال ۱۹۹۶ در ادبیات علمی به‌کار گرفته شد. زاویه تعریف‌شده برای این سطوح بسیار بیشتر از زاویه دیده‌شده در سطوح آب‌گریز و صاف است. سطح ابرآب‌گریز، سطحی با زاویه تماس حداقل 150° است. سطوح ابرآب‌گریز از نمونه‌های زیستی الهام گرفته شده‌اند. یکی از ویژگی‌های سطوح ابرآب‌گریز توپوگرافی سطح آن‌ها با ریزساختار با ابعاد نانو و میکرو است، شبیه آنچه که در برگ نیلوفر آبی دیده می‌شود. مطالعات درباره سطوح ابرآب‌گریز طبیعی نشان می‌دهد، ساختار نانو و میکرو روی این سطوح منشأ خواص ابرآب‌گریزی آن‌ها هستند [۱۱-۸].

از آنجا که زبری یکی از ویژگی‌های سطوح ابرآب‌گریز است، Wenzel و Cassie-Baxter اندازه‌گیری زبری سطح را در چند دهه اخیر بیان کرده‌اند. می‌توان با استفاده از مدل‌های Wenzel و Cassie-Baxter زاویه تماس این سطوح را اندازه‌گیری کرد [۱۷-۱۲].

به‌طور کلی با اصلاح سطح زیست‌پلیمر می‌توان سطوح ابرآب‌گریز را ایجاد کرد [۱۰]. اصلاح سطح موجب بهبود خواص سازگاری



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلی‌سیلیکون [۱].

Fig. 1. Chemical structure of polysilicone.

سیلیکونی با روش ریخته‌گیری انجام شد.

تجربی

مواد

پیش‌ماده سیلیکونی قابل شبکه‌ای شدن که در این پژوهش استفاده شد، الاستومر Sylgard 184 محصول شرکت Dow Coming آمریکا و متشکل از دو جزء پایه الاستومری و نوعی عامل شبکه‌ای‌کننده بود. مخلوط دو جزء نامبرده طی واکنش هیدروسیلیل‌دار شدن میان اولیگومرهای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (با انتهای وینیلی (184A) و عامل شبکه‌ای‌کننده پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با انتهای هیدروسیلیل (184B) قرار می‌گیرد. گرانونی‌های بخش A و مخلوط دو جزء به ترتیب ۵۱۷۲ و ۳۵۰۰ cP بود. آمونیوم هیدروکسی محصول شرکت Sigma-Aldrich، سولفوریک اسید (۹۵-۹۸٪)، متانول و تولوئن همگی محصول شرکت Merck خریداری و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

دستگاه‌ها

متداول‌ترین روش برای اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا، روش قطره بی‌پایه یا قطره چسبنده است. از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل CL-500A، ساخت ایران برای اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا استفاده شد [۳۶]. میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل Cam Scan MV 2300، ساخت جمهوری چک برای مشاهده سطح و نیز سطح مقطع اسلایدهای PDMS الگودار شده با روش لیتوگرافی نوری به‌کار گرفته شد. برای مشاهده و ارزیابی الگوهای ایجاد شده روی ماسک نوری از میکروسکوپ نوری مدل FLUO-3، ساخت ایتالیا استفاده شد.

روش‌ها

ابتدا با نرم‌افزار Tanner Tools طراحی‌های مدنظر طراحی شد. سپس، ماسک نوری مربوط تهیه و با روش لیتوگرافی نوری ویفر سیلیکونی الگودار شد. برای تهیه ماسک نوری از نورمقاوم (photoresist) مثبت و برای فرایند لیتوگرافی نوری و حکاکی یون‌واکنشی عمیق (DRIE) از نورمقاوم منفی SU-8 استفاده شد [۳۷].

آماده‌سازی زیرلایه سیلیکونی

عملیات شستوی زیرلایه

ابتدا، زیرلایه سیلیکونی در محلول آب و صابون شست‌وشو شد. سپس، سطح زیرلایه‌ها با روش RCA (radio corporation of America) تمیز شدند. بدین ترتیب که با محلولی از آمونیوم

زیست‌پلیمرها نیز می‌شود. اصلاح سطح می‌تواند با دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام شود [۱۸-۲۲]. برهم‌کنش شیمیایی (جذب شیمیایی)، شامل شکل‌گیری پیوند شیمیایی میان ماده جذب‌شده و سطح است. در روش فیزیکی (جذب فیزیکی)، برهم‌کنش ضعیف‌تری همچون نیروهای واندروالسی میان ماده جذب‌شده و سطح وجود دارد که موجب جذب مولکول‌ها به سطح می‌شوند [۲۷-۲۳]. روش‌های اصلاح سطح شامل پوشش‌دهی، ایجاد زبری سطح و پیوندزنی است. همچنین، برای تغییر توپوگرافی سطحی می‌توان از روش لیتوگرافی نوری استفاده کرد [۳۱-۵، ۲۸].

Wang و همکاران [۹] با روش حکاکی، سطوح ابرآب‌گریز با چسبندگی بسیار کم را روی سطح PDMS ایجاد کردند. در مطالعه دیگری آن‌ها با ترکیب متغیرهای هندسی سطح و نیز عمل‌آوری با پلازما سطحی ابرآب‌گریز با زاویه تماس 170° را بر سطح PDMS ایجاد کردند. در این مطالعه با تغییر اندازه زبری سطح PDMS ابرآب‌گریز ایجاد شد. گروه دیگری ابتدا، کامپوزیتی از ذرات PDMS/PTFE با مقادیرهای وزنی متفاوت از PTFE را تهیه و سپس طی عمل‌آوری با پلازما، سطحی ابرآب‌گریز از PDMS را ایجاد کردند. آن‌ها خواص ابرآب‌گریزی را مقادیرهای وزنی زیاد PTFE مشاهده کردند. خراسانی و همکاران سطحی ابرآب‌گریز را با لاستیک PDMS طی عمل‌آوری با لیزر ایجاد کردند. Young و همکاران سطوح ابرآب‌گریز با چسبندگی کنترل‌پذیر را بر اساس میکروآرایه‌ها روی سطح PDMS ایجاد کردند. این سطوح راهکاری آسان و امیدوارکننده برای ساخت سطوح ابرآب‌گریزی با چسبندگی کنترل‌پذیر هستند [۳۵-۳۲].

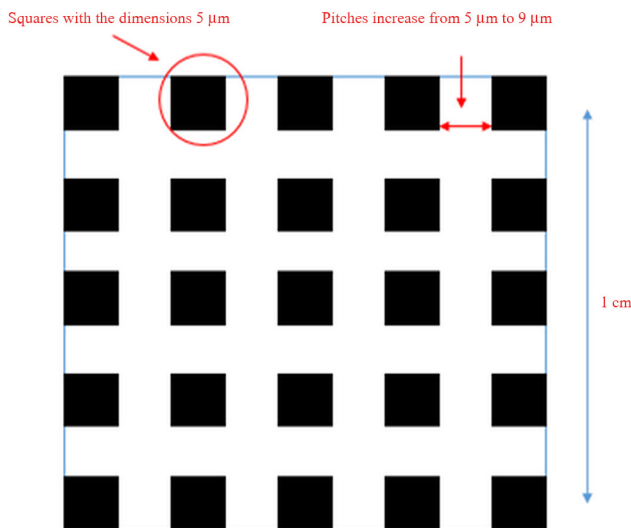
در پژوهش حاضر از تغییر خواص توپوگرافی سطحی با ایجاد الگوهای میکرونی و روش لیتوگرافی نوری برای اصلاح سطح PDMS با هدف ایجاد سطح ابرآب‌گریز استفاده شده است. زبری سطح یکی از عوامل اصلی در ترشوندگی سطح به‌شمار می‌آید. در این کار، با استفاده از طراحی ابعاد مختلفی از گام‌ها، سطحی زبر روی سطح PDMS ایجاد شد. گام‌ها برای تعیین ابرآب‌گریزی سطوح و اینکه مکان انتقال Cassie-Baxter و Wenzel کجا واقع می‌شود، بسیار حائز اهمیت هستند. به همین دلیل، روی سطوح سیلیکونی میکروالگوهای طراحی و ساخته شد تا تأکید شود که گام عامل غالب و حاکم بر ابرآب‌گریزی به‌شمار می‌آید. در این مطالعه، ۱۰ طرح با نسبت‌های مختلفی از گام به پهنا به کمک نرم‌افزار Tanner Tools طراحی شد. ماسک نوری (photomask) از طرح‌ها به کمک لیتوگرافی باریکه الکترونی حکاکی شد. قالب‌های سیلیکونی با روش لیتوگرافی نوری الگودار و از فرایند حکاکی یون‌واکنشی عمیق (deep reactive-ion etching, DRIE) برای حکاکی ویفر سیلیکونی استفاده شد. سپس، قالب‌گیری کشسان

جدول ۱- مشخصات مدل‌سازی طراحی شده با نرم‌افزار Tanner Tools برای تهیه ماسک نوری.

Table 5. Designed modelling properties for preparation of photomask by Tanner Tools software.

Design number	Large square dimensions (cm)	Small square dimensions (μm)	Pitch (μm)
1	1	5	5
2	1	5	10
3	1	5	20
4	1	5	30
5	1	5	40
6	1	5	50
7	1	5	60
8	1	5	70
9	1	5	80
10	1	5	90

با استفاده از لیتوگرافی نوری ویفر سیلیکونی الگودار شد. مراحل الگودار شدن با روش لیتوگرافی به شرح زیر است: پوشش‌دهی: پوشش‌دهی زیرلایه سیلیکونی با نورمقاوم و روش



شکل ۴- طرح کلی آزمون (۱۰ طرح که در آن مربع‌ها با ابعاد $5 \mu\text{m}$ ثابت و گام‌ها از $5 \mu\text{m}$ تا $9 \mu\text{m}$ افزایش می‌یابد).

Fig. 4. Total experiment design (10 designs in which the squares with the dimensions $5 \mu\text{m}$ are fixed and the pitches increase from $5 \mu\text{m}$ to $9 \mu\text{m}$).

هیدروکسی، هیدروژن پراکسید و آب مقطر (با نسبت‌های ۷:۱:۱) سیلیکونی به مدت ۳۰ min در محلول پیرانا (سولفوریک اسید و $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DL}$) در دمای 65°C شست‌وشو شدند. سپس، ویفر هیدروژن پراکسید، با نسبت‌های ۳:۱ $(\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2)$ در دمای 65°C شست‌وشو، سپس با اتانول و آب مقطر چند مرتبه شست‌وشو شد [۳۸-۴۰].

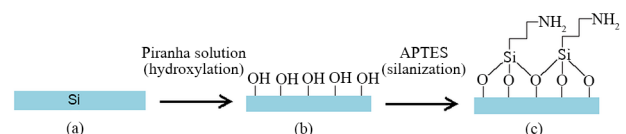
اصلاح سطح زیرلایه با ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان

ابتدا، محلولی از آب مقطر، متانول و استیک اسید با pH برابر ۴/۵ به کمک فرایند سل-ژل آماده شد. محلول ۵٪ حجمی از گروه سیلانی، ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) تهیه شد. ویفر سیلیکونی به مدت ۱۰ min در دمای معمولی درون محلول سیلانی نگه‌داری شد [۴۰]. سپس، طی مرحله شست‌وشو با اتانول ویفر سیلیکونی با گاز نیتروژن خشک و به مدت ۳۰ min درون گرم‌خانه با دمای 110°C قرار داده شد. در شکل ۳ مراحل آماده‌سازی سطح ویفر سیلیکونی نشان داده شده است.

طراحی ماسک نوری

با استفاده از نرم‌افزار Tanner Tools پوشه‌ای شامل ۱۰ طرح برای نورمقاوم مثبت و منفی با مشخصات آمده در جدول ۱ طراحی شد. هر طرح در اندازه ۱ cm طراحی شد. در این طرح‌ها، اندازه هر ضلع مربع $5 \mu\text{m}$ و در تمام طرح‌ها این ابعاد ثابت و فاصله میان مربع‌ها از $50 \mu\text{m}$ تا $90 \mu\text{m}$ متغیر بود. ابعاد و مشخصات ۱۰ طرح در جدول ۱ آمده است. شکل ۴ طرح‌های طراحی شده با نرم‌افزار Tanner Tools را نشان می‌دهد. حکاکی ماسک با لیتوگرافی باریکه الکترونی و بر اساس نورمقاوم مثبت و منفی انجام شد.

الگودار کردن زیرلایه سیلیکون با روش لیتوگرافی نوری



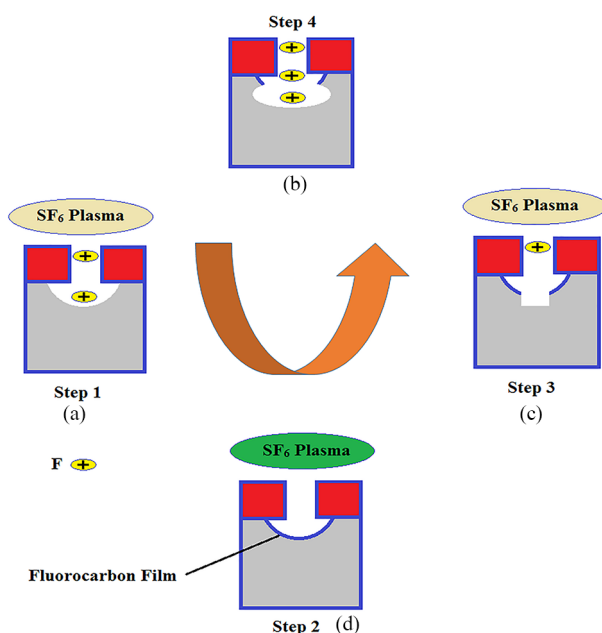
شکل ۳- طرحی از مراحل آماده‌سازی زیرلایه سیلیکونی: (a) پاک‌سازی با روش RCA، (b) هیدروکسیل‌دار کردن سطح با محلول پیرانا و (c) سیلان‌دار کردن.

Fig. 3. Scheme of the preparation steps of silicon substrate: (a) cleaning by RCA method, (b) surface hydroxylation with Piranha solution, and (c) silanization.

تخریب در اثر بمباران یونی در لایه‌های زیری ایجاد می‌شود. هیچ نوع تخریبی روی دیواره‌های جانبی به دلیل وجود پلیمر فلئوئوروکربنی انجام نمی‌شود. ۴- مراحل ۱ تا ۳ تکرار می‌شود. در نتیجه دیواره‌های کناری سیلیکون ظاهری حلزونی به خود می‌گیرد. در پژوهش حاضر، با توجه به در نظر گرفتن اثرهای نامطلوب تغییر شکل در چاپ میکروتماسی عمقی، در فرایند DRIE ضخامت حکاکی $8 \mu\text{m}$ انتخاب شد [۴۱]. طی فرایند DRIE ویفر سیلیکونی الگودار شده با روش لیتوگرافی نوری با ضخامت مدنظر حکاکی و در نهایت قالب‌گیری کشسان سیلیکونی روی سطح ویفر سیلیکونی با روش ریخته‌گری انجام شد.

ساخت الگوهای PDMS

برای ساخت پلیمرکشسان سیلیکونی ۱۰ قسمت وزنی پلیمر پایه با



شکل ۶- حکاکی یون واکنشی عمیق روی سطح سیلیکون: (a) حکاکی با پلاسمای SF_6 ، (b) مرحله اترن‌پدیرسازی با فیلم فلئوئوروکربن و پلاسمای C_4F_8 ، (c) حکاکی محل‌های ویژه و تخریب لایه محافظ و (d) تکرار مراحل (۱) تا (۳).

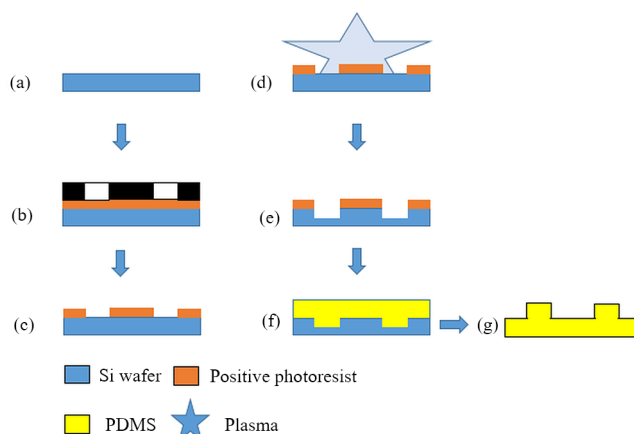
Fig. 6. Deep reactive-ion etching on the silicon surface: (a) etching step in SF_6 plasma, (b) deposition- passivation with the fluorocarbon film and C_4F_8 plasma; (c) etch specific places and destruction of the passivation layer; (d) to reduplicate the steps (1) to (3).

چرخشی انجام می‌شود.

پخت نرم: زیرلایه سیلیکونی پوشش‌یافته به مدت ۲ min درون گرم‌خانه در دمای 90°C قرار می‌گیرد.

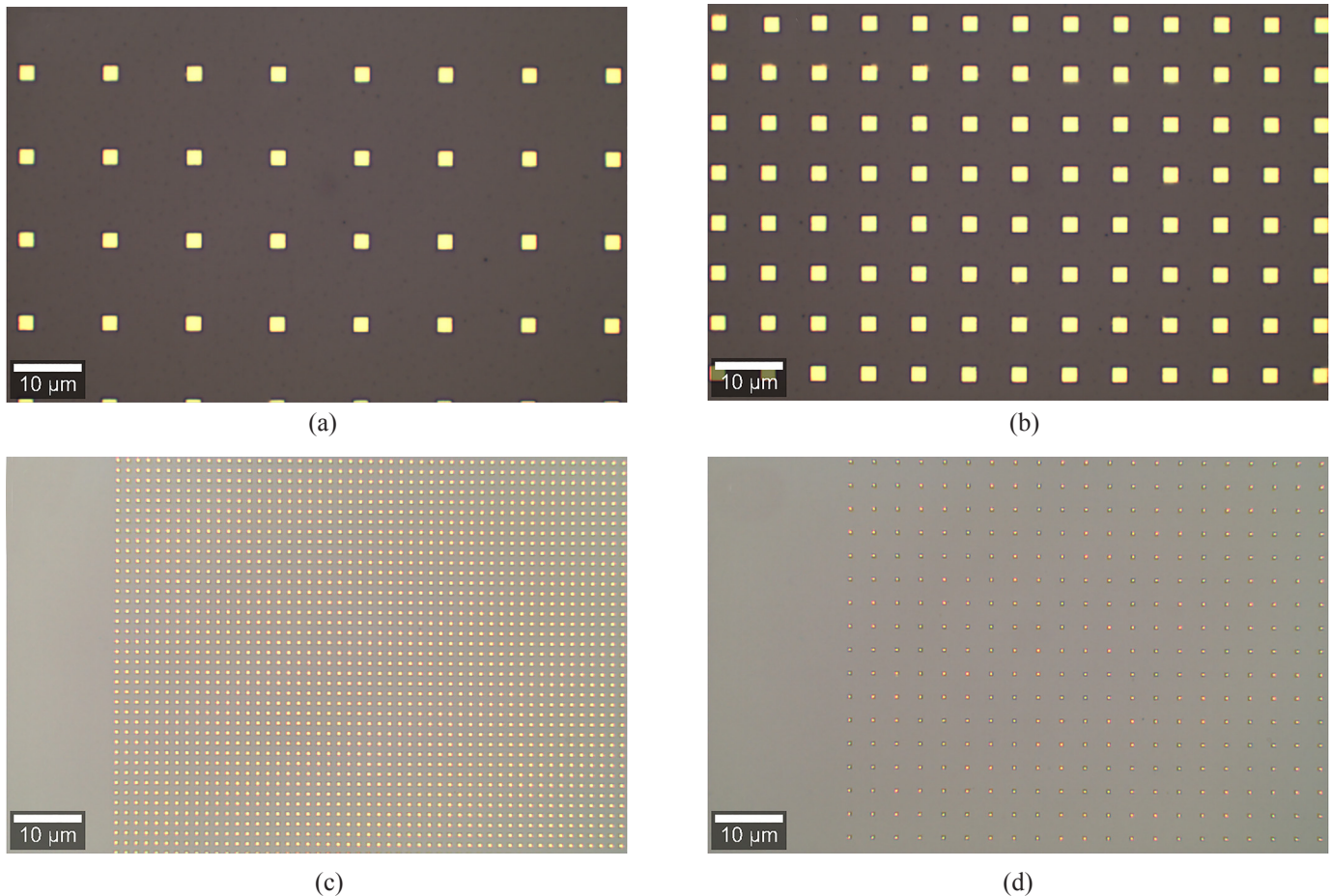
ظاهرسازی: پس از قرارگیری ماسک نوری، زیرلایه الگودار شده در معرض تابش UV قرار می‌گیرد. آخرین مرحله فرایند DRIE است. شکل ۵ طرح کلی از چگونگی ساخت الگوها روی ویفر سیلیکونی با روش لیتوگرافی نوری و فرایند DRIE را نشان می‌دهد. که در پژوهش حاضر استفاده شدند. برای دستیابی به ضخامت مناسب روی ویفر سیلیکونی الگودار شده با روش لیتوگرافی نوری، از فرایند DRIE استفاده شد. این روش موجب حکاکی ویفر سیلیکونی الگودار شده با ضخامت مشخص می‌شود که برای انجام مراحل بعدی بسیار حائز اهمیت است. این فرایند در چهار مرحله مطابق شکل ۶ انجام شد:

- ۱- تخریب لایه‌های سیلیکونی: واکنش شدید پلاسمای SF_6 با سطح سیلیکون باعث تخریب تک‌لایه‌های سیلیکونی می‌شود.
- ۲- برای جلوگیری از فروریختن بیش از حد لایه‌های جانبی در مرحله (۱) پلاسمای SF_6 قطع و پلیمر فلئوئوروکربنی به‌عنوان محافظ روی سطح سیلیکون اعمال شده سپس فرایند پلاسمای C_4F_8 شروع می‌شود.
- ۳- پس از تشکیل پوشش پلیمری محافظت‌شده، سطح سیلیکون دوباره در معرض جریان پلاسمای SF_6 قرار می‌گیرد. بنابراین



شکل ۵- طرح کلی مراحل لیتوگرافی و حکاکی یون واکنشی عمیق: (a) آماده‌سازی ویفر سیلیکونی، (b) لیتوگرافی نوری، (c) الگودار کردن سطح ویفر سیلیکونی، (d)، (e) DIRE، (f)، (g) ساخت الاستومر PDMS الگودار شده.

Fig. 5. A general scheme for lithography and deep reactive-ion etching (DIRE) steps: (a) preparation of silicon wafer, (b) photolithography, (c) patterned silicon wafer surface, (d), (e) DIRE, and (f), (g) fabrication of patterned PDMS elastomer.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از ماسک نوری: (a)، (b) برای نورمقاوم مثبت و (c)، (d) برای نورمقاوم منفی.

Fig. 7. Optical microscope images of photomask. (a), (b) for positive photoresist and (c), (d) for negative photoresist.

بررسی‌های میکروسکوپی

در تمام طرح‌ها، عرض مربع‌ها $5 \mu\text{m}$ و گام‌ها مطابق طرح آزمون از $5 \mu\text{m}$ تا $90 \mu\text{m}$ متغیر بود. این نتایج در عکس‌های گرفته‌شده با میکروسکوپ نوری از سطح ماسک نوری و نیز در نتایج SEM از سطح PDMS الگودارنده قابل مشاهده است. در شکل ۷ تصاویری از سطح الگوی طراحی شده روی ماسک نوری با اندازه دقیق نشان داده شده است. بررسی اندازه ابعاد مربع‌های $5 \mu\text{m}$ و اندازه گام‌ها در تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری، دقت ابعاد حکاکی شده را به خوبی نشان می‌دهد. پس از مرحله پخت PDMS روی قالب‌های لیتوگرافی شده و شکل‌گیری الگوها روی آن، برای بررسی توپوگرافی سطح PDMS الگودارنده، تصاویر SEM از بخش‌های مختلف سطح PDMS الگودارنده و نیز از سطح مقطع آن برای تخمین عمق الگوها تهیه شد. تصاویر SEM سطح PDMS الگودارنده در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

۱ قسمت وزنی عامل پخت به مدت 20 min مخلوط شدند. مخلوط روی ویفر الگودارنده (شکل ۵ (f))، با روش ریخته‌گری قالب‌گیری شد. سپس، باید حباب‌زدایی انجام شود. بدین منظور عملیات هواگیری با روش اعمال خلأ و شکستن آن برای چند بار از مخلوط انجام شد [۵،۲۷،۴۱]. اسلایدهای حباب‌زادایی شده از PDMS به مدت 1 h در دمای 100°C قرار گرفتند. اسلایدهای PDMS از زیرلایه جدا (شکل ۵ (g)) و طی دو مرحله شست‌وشو شدند. در مرحله اول، اسلایدهای PDMS الگودارنده در تولوئن و در مرحله دوم در استون و آب مقطر با استفاده از حمام فراصوت شست‌وشو شدند. سپس، نمونه‌ها با جریان گاز نیتروژن خشک شدند.

نتایج و بحث

آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) و نوری و اندازه‌گیری زاویه تماس برای بررسی نتایج به‌کار گرفته شدند.

این معادله‌ها، θ مقدار زاویه تماس روی سطح صاف و θ_{CB} و θ_W نشانگر مقادیر زاویه تماس روی سطوح زبر و به ترتیب مربوط به زاویه تماس Wenzel و Cassie-Baxter هستند. مقدار زاویه تماس بر سطح صاف با استفاده از معادله Young و کشش بین‌سطحی از معادله Fox محاسبه شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس با معادله Young

مایعی روی سطح جامد با زاویه تماس مشخص در نظر بگیرید. در شرایط تعادلی نیروهای مماسی وارد شده بر سه فاز با هم در توازن هستند. موازنه این نیروها با معادله Young بیان می‌شود. این معادله به شکل زیر است [۱۸]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (۳)$$

سه متغیر ترمودینامیکی γ_{SV} ، γ_{SL} و γ_{LV} به ترتیب نشانگر کشش سطحی فصل مشترک میان جامد-هوا، جامد-مایع و مایع-هوا هستند. ترشوندگی سطح را می‌توان با بررسی دو حالت در معادله Young مطالعه کرد.

حالت اول: در معادله Young اگر زاویه تماس $\theta=0$ باشد. در این

اندازه‌گیری زاویه تماس قطره

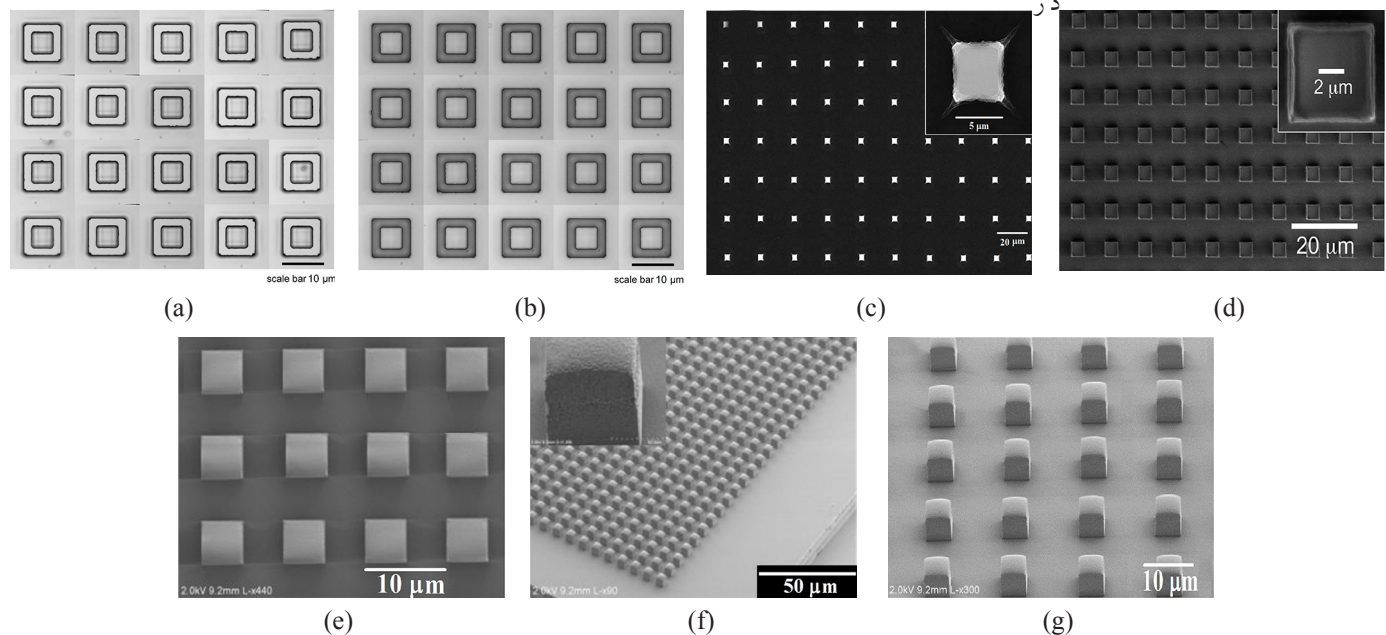
از رفتار آب‌دوستی سطح PDMS الگودار شده می‌توان اطلاعات لازم درباره مقدار آب‌دوستی و آب‌گریزی سطح را اندازه‌گیری کرد. اندازه‌گیری زاویه تماس روی سطوح زبر با دو روش، تجربی با استفاده از دستگاه Contact Angel و نیز مدل‌های نظری بررسی شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تجربی و نظری در ادامه بیان شده‌اند.

مدل‌های نظری

مدل‌های Wenzel و Cassie-Baxter برای اندازه‌گیری زاویه ترشوندگی سطوح زبر استفاده می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، با فرض اینکه عرض ستون‌های مستطیلی، b گام‌های میان ستون‌ها مستطیلی و H ارتفاع ستون‌های مستطیلی باشد. می‌توان معادله‌های Wenzel و Cassie-Baxter را به ترتیب مطابق معادله‌های (۱) و (۲) تعریف کرد:

$$\cos\theta_W = \frac{(a+b)^2 + 4aH}{(a+b)^2} \cos\theta \quad (۱)$$

$$\cos\theta_{CB} = \frac{a^2}{(a+b)^2} (\cos\theta + 1) - 1 \quad (۲)$$



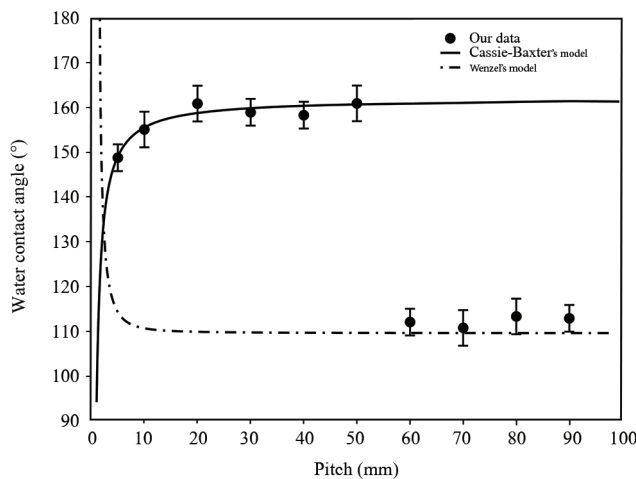
شکل ۸- تصویر SEM: (a) سطح ویفر سیلیکونی الگودار شده با استفاده از نورمقاوم منفی (قالب اصلی)، (b)، (c)، (d)، از سطح PDMS الگودار شده و (e)، (f)، (g) از سطح مقطع سطح PDMS الگودار شده.

Fig. 8. The SEM image: (a) Patterned silicon wafer surface using negative photoresist (master mold), (b), (c), (d), from the patterned PDMS surface and (e), (f), (g) from cross section of patterned PDMS surface.

فصل مشترک سطح مایع-بخار (γ_{LV}) منجر می‌شود.

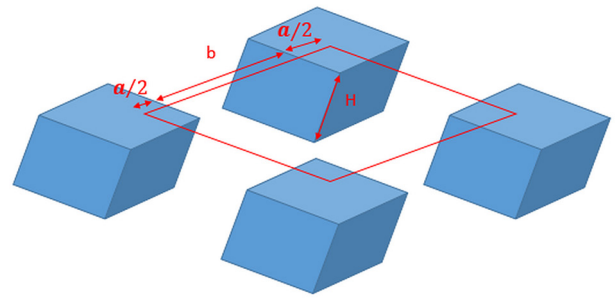
ترشوندگی سطح جامد زمانی رخ می‌دهد که کشش سطحی بین مولکولی در فصل مشترک سطح مایع-هوا (γ_{LV})، نسبت به کشش فصل مشترک مایع-جامد (γ_{SL}) کمتر باشد. مانند آنچه که در حالت اول معادله Young پیش‌بینی شده است. در حقیقت، مولکول‌های واقع بر سطح مایع-بخار به ایجاد پیوند با مولکول‌های سطحی جامد تمایل دارند و سطح مشترک جدید مایع-جامد را ایجاد می‌کنند، در صورتی این موضوع امکان‌پذیر است که شیمی سطح جامد مشابه شیمی سطح مایع باشد.

مطالعه شیمی سطح PDMS نشانگر وجود گروه‌های متیل روی این سطح است. گروه‌های متیل روی سطح PDMS غیرقطبی هستند. با توجه به قطبیت بودن آب این گروه‌ها کمترین تمایل را نسبت به مولکول‌های آب دارند. آب به ترکردن سطحی تمایل دارد که انرژی سطحی زیادی دارد. گروه‌های غیرقطبی کم انرژی هستند و انرژی کل سطح را کاهش می‌دهند [۴۲]. از آنجا که برهم‌کنش پیوندهای هیدروژنی میان مولکول‌های آب به برهم‌کنش میان آب و گروه‌های متیلی غلبه می‌کند. بنابراین، آب قطره‌هایی را روی سطح PDMS تشکیل می‌دهد تا برهم‌کنش آب و گروه‌های متیلی به حداقل مقدار برسد. دافعه‌ای که میان آب و گروه‌های انتهایی PDMS وجود دارد، مانع از ترشوندگی سطح PDMS به‌وسیله آب می‌شود. اگر دافعه زیادی



شکل ۱۰- داده‌های تجربی زاویه تماس سطح PDMS میکروالگودار شده در مقایسه با پیش‌بینی نظری مدل‌های Wenzel و Cassie-Baxter.

Fig. 10. Experimental contact angle data on the micro-patterned PDMS surface compared with theoretical predictions of Cassie-Baxter and Wenzel models.



شکل ۹- نمودار کلی استفاده‌شده برای رویکردهای نظری که در آن ستون‌ها منظم در کنار هم قرار می‌گیرند.

Fig. 9. Schematic diagram used for theoretical approaches in pillars that are regularly placed.

حالت مایع به‌شکل فیلم روی سطح پخش می‌شود و به‌طور یکنواخت آن را می‌پوشاند. در این حالت، کشش بین سطحی جامد-بخار صفر است، مقدار کشش بین سطحی جامد-مایع افزایش می‌یابد و سطح ابرآب‌دوست می‌شود.

$$\theta = 0; \gamma_{SL} \geq \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \quad (۴)$$

حالت دوم: اگر زاویه تماس $\theta > 0$ باشد، مایع به‌شکل قطره روی سطح مانده و ترشوندگی به‌طور جزئی اتفاق می‌افتد. ترشوندگی بسته به مقدار کشش سطحی فصل مشترک رخ می‌دهد. هر چقدر کشش بین سطحی مایع-جامد کم و ترشوندگی سطح کمتر باشد، اگر کشش بین سطحی جامد-مایع صفر شود، در این حالت سطح مدنظر سطحی ابرآب‌گریز می‌شود.

$$\theta > 0; \gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (۵)$$

بررسی زاویه تماس

شکل ۱۰ اندازه‌گیری نمودار Wenzel و Cassie-Baxter و داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، داده‌های تجربی در این پژوهش در گام‌های کوچک‌تر از مدل Wenzel و در گام‌های بزرگ‌تر از مدل Cassie-Baxter پیروی می‌کنند. هنگامی که قطره آب روی سطح جامد قرار می‌گیرد، میان مولکول‌های موجود در سطح مایع-هوا نیروی جاذبه بیشتری نسبت به مولکول‌های درون مایع وجود دارد. جاذبه بین‌مولکولی در سطح مایع می‌تواند موجب ایجاد نیروی چسبندگی در سطح مایع شود. نیروی چسبندگی منسجم بین‌مولکولی در سطح مایع-بخار به ایجاد پدیده کشش سطحی در

این نمودار نشان می‌دهد، افزایش گام‌ها باعث کاهش زبری سطح در نتیجه کاهش زاویه تماس Wenzel می‌شود. اندازه‌گیری تجربی نمونه‌ها نشان داد، با افزایش زبری سطح، زاویه تماس نمونه آب‌گریزتر بیشتر شده است. با کاهش زبری نتایج عکس حاصل و زاویه تماس کمتری مشاهده شده است.

مدل Cassie-Baxter

به دلیل وجود حباب‌های هوا در میان لایه‌های زیر و طبق مدل Cassie-Baxter کاهش فاصله گام‌ها موجب افزایش زاویه تماس می‌شود و بر عکس با افزایش فاصله گام‌ها زاویه تماس کاهش می‌یابد [۳۸]. افزایش زاویه تماس Cassie-Baxter حاکی از وجود کیسه‌های هوا در میان سطح مشترک جامد و مایع است. نتایج به دست آمده از معادله (۲) در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج زاویه تماس تجربی با مقدارهای پیش‌بینی شده با مدل‌های Wenzel و Cassie-Baxter، مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، طرح‌های مدنظر با نرم‌افزار Tanner Tools طراحی و حکاکی ماسک به کمک لیتوگرافی باریکه الکترونی انجام شد. از روش لیتوگرافی نوری و فرایند DRIE برای الگودار کردن سطح ویفر سیلیکونی استفاده شد. قالب‌گیری PDMS با روش ریخته‌گیری انجام شد. به کمک تصاویر SEM و اندازه‌گیری زاویه تماس سطح الگودار PDMS مطالعه شد. تصاویر SEM و میکروسکوب نوری از سطح ماسک نوری و PDMS الگودار شده نشان داد، الگودار کردن سطح با روش لیتوگرافی کاملاً دقیق انجام شده است. نتایج اندازه زاویه تماس سطح PDMS الگودار شده با نتایج حاصل از مدل‌های نظری مطابقت داشت. بررسی تجربی نمونه‌ها نشان داد، تغییر در اندازه گام‌ها تغییراتی را در زاویه تماس به وجود می‌آورد. به طوری که با کاهش فاصله گام‌ها زبری سطح افزایش یافته و با ازدیاد زبری سطح، زاویه تماس و آب‌گریزی سطح افزایش می‌یابد. در نتیجه، سطحی ابر آب‌گریز حاصل شده است. با افزایش فاصله گام‌ها نتایج عکس حاصل شد. در فاصله گام $60 \mu\text{m}$ انتقال از Cassie-Baxter به Wenzel رخ داد که حاکی از افزایش آب‌دوستی در اثر افزایش فاصله گام‌ها و کاهش زبری است. نزدیک بودن مقدار تجربی زاویه تماس قطره با مقدارهای حاصل از مدل نشانگر انتقال موفقیت‌آمیز الگوها از زیرلایه سیلیکونی روی سطح PDMS است.

میان مولکول‌های آب و سطح پایه وجود داشته باشد، سطح مشترک میان مایع-جامد به کمترین مقدار می‌رسد. در کمینه‌ترین مقدار سطح مشترک میان مایع-جامد، γ_{LV} نیز کاهش می‌یابد. بنابراین حالت دوم از معادله Young رخ می‌دهد که حاکی از آب‌گریزی سطح است، با کاهش مقدار γ_{LV} آب‌گریزی سطح افزایش می‌یابد.

افزون بر شیمی سطح، توپوگرافی سطح نیز نقش اساسی در ترشوندگی سطح ایفا می‌کند. تغییر سطح جامد می‌تواند خواص سطحی جامد را تغییر دهد که خود موجب تغییر رشد مایع روی سطوح جامد می‌شود. با افزایش زبری سطح روی سطوح آب‌گریز جامد کشش سطحی به سمت داخل خواهد بود، به طوری که فشار روی قطره بسیار زیاد است. رابطه میان فشار و شعاع قطره مایع می‌تواند با استفاده از معادله Young-Laplace بررسی شود. این معادله به شکل زیر است [۴۳]:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6)$$

در این معادله، Δp و γ به ترتیب نشانگر فشار Laplace و کشش سطحی و r_1 و r_2 شعاع‌های انحنای اصلی هستند. طبق معادله (۶) اگر فشار روی قطره زیاد باشد، شعاع قطره آب کاهش می‌یابد. برعکس اگر فشار کم باشد، شعاع قطر آب افزایش و ترشوندگی سطح بیشتر می‌شود. در مدل Cassie-Baxter به دلیل وجود کیسه‌های هوا میان گام‌ها، فشار روی قطره افزایش و شعاع قطره کاهش می‌یابد تماس قطره با سطح بسیار کم است. در نتیجه، ترشوندگی کاهش می‌یابد. در مدل Wenzel این فشار کاهش می‌یابد، در نتیجه شعاع قطره آب و ترشوندگی سطح افزایش می‌یابد.

مدل Wenzel

طبق نظریه Wenzel رفتار آب‌دوستی سطح به پیشینه سطح بستگی دارد. اگر سطحی آب‌گریز باشد، با ایجاد زبری روی آن، آب‌گریزی نیز افزایش می‌یابد [۴۴]. برعکس اگر سطحی تمایل به آب داشته باشد، با افزایش زبری، آب‌دوستی آن افزایش می‌یابد [۳۶]. سطح PDMS بدون اصلاح، سطحی آب‌گریز است، با توجه به نظریه Wenzel پیش‌بینی می‌شود، در سطح PDMS با ایجاد الگوها و تغییر اندازه گام‌ها تغییراتی در زاویه تماس به وجود آید. به طوری که اگر سطح مدنظر آب‌گریز باشد، هر چقدر اندازه فاصله گام‌ها زیادتر شود، زبری سطح کمتر می‌شود، در نتیجه آب‌گریزی سطح کاهش می‌یابد [۱۸].

نتایج حاصل از محاسبه زاویه تماس Wenzel بر حسب معادله (۱) با نظریه Wenzel مطابقت دارد که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

مراجع

1. Nguyen L., Hang M., Wang W., Tian Y., Wang L., McCarthy T. J., and Chen W., Simple and Improved Approaches to Long-Lasting, Hydrophilic Silicones Derived from Commercially Available Precursors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **24**, 22876-22883, 2014.
2. Faria A.M., Collins C.H., and Jardim Isabel C.S.F., State-of-the-Art in Immobilized Polymer Stationary Phases for High-Performance Liquid Chromatography, *J. Braz. Chem. Soc.*, **8**, 1385-1398, 2009.
3. Hu S., Ren X., Bachman M., Sims C.E., Li G. P., and Allbritton N., Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane) Microfluidic Devices by Ultraviolet Polymer Grafting, *Anal. Chem.*, **16**, 4117-4123, 2002.
4. Mata A., Fleischman A.J., and Roy S., Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems, *Biomed. Microdevices*, **4**, 281-293, 2005.
5. Kovach K.M., Capadona J.R., Gupta A.S., and Potkay J.A., The Effects of PEG-Based Surface Modification of PDMS Microchannels on Long-Term Hemocompatibility, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **12**, 4195-4205, 2014.
6. Ang J.Y., Chan B.Q.Y., Kai D., and Loh X.J., Engineering Porous Water-Responsive Poly(PEG/PCL/PDMS Urethane) Shape Memory Polymers, *Macromol. Mater. Eng.*, **9**, 1700174, 2017.
7. Chung B.G., Lee K.H., Khademhosseini A., and Lee S.H. Microfluidic Fabrication of Microengineered Hydrogels and Their Application in Tissue Engineering, *Lab Chip*, **1**, 45-59, 2012.
8. Onda T., Shibuichi S, Satoh N., and Tsujii K., Super-Water-Repellent Fractal Surfaces, *Langmuir*, **9**, 2125-2127, 1996.
9. Wang J., Wen Y., Hu J., Song Y., and Jiang L., Fine Control of the Wettability Transition Temperature of Colloidal-Crystal Films: From Superhydrophilic to Superhydrophobic, *Adv. Funct. Mater.*, **2**, 219-225, 2007.
10. Jin M., Feng X., Xi J., Zhai J., Cho K., Feng L., and Jiang L., Super-hydrophobic PDMS Surface with Ultra-Low Adhesive Force, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1805-1809, 2005.
11. Drelich J., Chibowski E., Meng D.D., and Terpilowski K., Hydrophilic and Superhydrophilic Surfaces and Materials, *Soft Matter*, **21**, 9804-9828, 2011.
12. Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem.*, **8**, 988-994, 1936.
13. Cassie A.B.D. and Baxter S., Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551, 1944.
14. Carter E.G. and Jones D.C., An Experimental Test of the Validity of Antonow's Rule, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1027-1038, 1934.
15. Dorrer C. and Rühle J., Condensation and Wetting Transitions on Microstructured Ultrahydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **7**, 3820-3824, 2007.
16. Owens D.K. and Wendt R.C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1741-1747, 1969.
17. Alen S.K., Farhat N., and Rahman M.A., Analytical Modeling of Wetting States and Simulation of Drop Shape on Microstructured Surfaces, *AIP Conf. Proc.*, **1754**, 050043, 2016.
18. Law K.Y. and Zhao H., *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*, Springer, Switzerland, 2016.
19. Qiu Z. Y., Chen C., Wang X.M., and Lee I.S., Advances in the Surface Modification Techniques of Bone-Related Implants for 10 Years, *Regen. Biomater.*, **1**, 67-79, 2014.
20. Govindarajan T. and Shandas R., A Survey of Surface Modification Techniques for Next-Generation Shape Memory Polymer Stent Devices, *Polymers*, **9**, 2309-2331, 2014.
21. Jaganathan S.K., Balaji A., Vellayappan M.V., Subramanian A.P., John A.A., Asokan M.K., and Supriyanto E. Radiation-Induced Surface Modification of Polymers for Biomaterial Application, *J. Mater. Sci.*, **50**, 2007-2018, 2015.
22. Abbasi F., Mirzadeh H., and Katbab A.A., Modification of Polysiloxane Polymers for Biomedical Applications: A Review. *Polym. Int.*, **12**, 1279-1287, 2001.
23. Roman G.T., Hlaus T., Bass K.J., Seelhammer T.G., and Culbertson C.T., Sol-gel Modified Poly(dimethylsiloxane) Microfluidic Devices with High Electroosmotic Mobilities and Hydrophilic Channel Wall Characteristics, *Anal. Chem.*, **5**, 1414-1422, 2005.
24. Nguyen L., Hang M., Wang W., Tian Y., Wang L., McCarthy T. J., and Chen W., Simple and Improved Approaches to Long-Lasting, Hydrophilic Silicones Derived from Commercially Available Precursors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **24**, 22876-

- 22883, 2014.
25. Nakata K., Kimura H., Sakai M., Ochiai T., Sakai H., Murakami T., and Fujishima A., UV/Thermally Driven Rewritable Wettability Patterns on TiO₂-PDMS Composite Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 2485-2488, 2010.
 26. Fritz J.L. and Owen M.J., Hydrophobic Recovery of Plasma-Treated Polydimethylsiloxane, *J. Adhes.*, **54**, 33-45, 1995.
 27. Zhang Z., Wang J., Tu Q., Nie N., Sha J., Liu W., and Wang J., Surface Modification of PDMS by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Water-Soluble Dendronized PEG Methacrylate, *Colloid.Surf. B: Biointerfaces*, **1**, 85-92, 2011.
 28. Guo Z. and Li T. *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*, Artech House, Norwood, MA, 2009.
 29. *Nanostructure Control of Materials*, Hannink R.H.J. and Hill A.J. (Eds.), CRC, Woodhead, Cambridge, 2006.
 30. *Lithography*, BoD-Books on Demand, Wang M., (Ed.), 2010.
 31. Levinson H.J., *Principles of Lithography*, Bellingham, WA, SPIE, 2005.
 32. Cortese B., D'Amone S., Manca M., Viola I., Cingolani R., and Gigli G., Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces, *Langmuir*, **6**, 2712-2718, 2008.
 33. Tropmann A., Tanguy L., Koltay P., Zengerle R., and Riegger L. Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics, *Langmuir*, **22**, 8292-8295, 2012.
 34. Khorasani M.T. and Mirzadeh H., In Vitro Blood Compatibility of Modified PDMS Surfaces as Superhydrophobic and Superhydrophilic Materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 2042-2047, 2004.
 35. Yong J., Chen F., Yang Q., Zhang D., Bian H., Du G., and Hou, X. Controllable Adhesive Superhydrophobic Surfaces Based on PDMS Microwell Arrays, *Langmuir*, **10**, 3274-3279, 2013.
 36. Zhang J. and Han Y., A Topography/Chemical Composition Gradient Polystyrene Surface: Toward the Investigation of the Relationship Between Surface Wettability and Surface Structure and Chemical Composition, *Langmuir*, **3**, 796-801, 2008.
 37. Byun D., Hong J., Ko J.H., Lee Y.J., Park H.C., Byun B.K., and Lukes J.R., Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces, *J. Bionic Eng.*, **1**, 63-70, 2009.
 38. Mao P. and Han J., Fabrication and Characterization of 20 nm Planar Nanofluidic Channels by Glass-Glass and Glass-Silicon Bonding, *Lab Chip*, **8**, 837-844, 2005.
 39. Kamieniecki E. and Foggiano G., Analysis and Control of Electrically Active Contaminants by Surface Charge Analysis, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publications, 72-77, 1993.
 40. Wu C.C., Ko F.H., Yang Y.S., Hsia D.L., Lee B.S., and Su T.S., Label-Free Biosensing of a Gene Mutation Using a Silicon Nanowire Field-Effect Transistor, *Biosens. Bioelectron.*, **4**, 820-825, 2009.
 41. Sharp K.G., Blackman G.S., Glassmaker N.J., Jagota A., and Hui C.Y., Effect of Stamp Deformation on the Quality of Microcontact Printing: Theory and Experiment, *Langmuir*, **15**, 6430-6438, 2004.
 42. Karimi R., Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., and Pourhossaini M.R., Mechanistic Evaluation of Silane-Spacer Length on Dynamic and Tribological Behavior of SBR-Modified Silica Rubber Composite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 489-500, 2018.
 43. Yamaguchi Y., Kusudo H., Surblys D., Omori T., and Kikugawa G., Interpretation of Young's Equation for a Liquid Droplet on a Flat and Smooth Solid Surface: Mechanical and Thermodynamic Routes with a Simple Lennard-Jones Liquid, *J. Chem. Phys.*, **4**, 044701, 2019.
 44. Ye L., Zhang Y., Song C., Li Y., and Jiang B., A Simple Sol-Gel Method to Prepare Superhydrophilic Silica Coatings, *Mater. Lett.*, **188**, 316-318, 2017.