



應用奈米科技股份有限公司
APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.

視頻接觸角分析儀 (VCA)

圖像記錄和分析

本技術說明解釋了 VCA 的光學設計、影像記錄和圖像分析的原理。在此文件中，我們將介紹基準線的判定、液滴邊緣檢測以及接觸角演算法的基本概念。技術說明的最後一節中，我們也會針對接觸角量測的不確定性、錯誤與限制做討論。

發行版本：V1.00

版權所有 © 2021 All Rights Reserved.



TRUTH

GOODNESS

BEAUTY

簡介

對表面潤濕性的了解衍伸出了許多不同面向的工程應用。例如，高度疏水的表面可以排水、自清潔並防止起霧 [1]-[3]。而表面潤濕性的量測與鑑定，通常是用接觸角 (Contact Angle, CA) 量測法來達成。

接觸角量測法已經具有 200 多年曆史，接觸角的測量一直以來仍然被認為是潤濕性表徵的黃金標準，從超親水 (CA 為 0°) 到超疏水 (CA 為 150° 到 180°) 的材質，都可以用接觸角量測來從中獲取資訊[1]、[4]、[5]。

為了快速準確地獲得接觸角量測，科學家們開發了幾種不同的方法，即：光學法、傾斜板法和威廉板法[1]。這些測量都涉及到拍攝液滴的輪廓圖像，然後進行圖像分析。迄今為止，光學法仍然是最流行的技術，也是上述所有方法中最基本熟知的技術。光學法是基於對液滴形狀的直接分析，所以具有使用方便、直觀並可視化，便於數據收集等優點。安裝設計好的光路和高分辨率相機後，只需要少量的液體和表面樣品，因而量測成本相當低廉 [1]、[4]、[5]。

在下面的部分中，我們將介紹視頻接觸角分析儀 (VCA) 的基本儀器，討論用於液滴圖像記錄的光路設計。隨後我們將對接觸角測量的圖像分析進行討論與說明，其量測的不確定因素將在此文件的末段討論。

儀器設計

通常，視頻接觸角分析儀 (VCA) 由兩個子系統組成。(1) 採樣系統，也稱為硬體子系統，設計用於保持固體表面，產生液滴，並捕捉固體表面上的液滴圖像。(2) 分析子系統，專門用於圖像分析和接觸角計算。VCA 的基本儀器結構如圖 1 中所示。

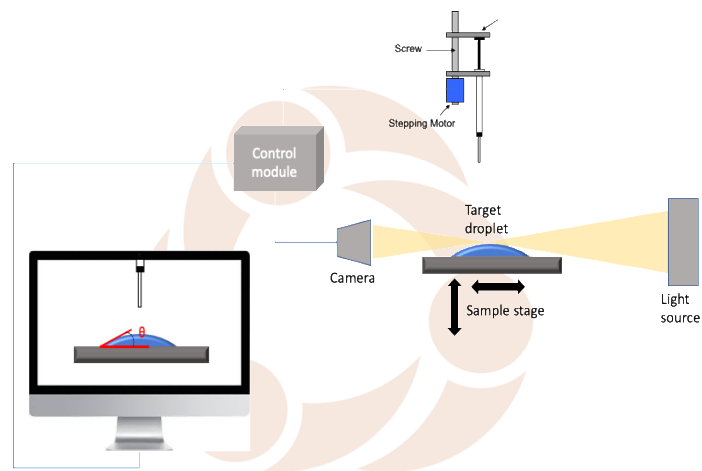


圖 1：示意性地展示出了 VCA 的基本儀器結構。

ANTS[®]

接觸角分析的圖像紀錄

接觸角 (CA) 測量中的精度和準確度在很大程度上取決於平坦表面上液滴的圖像品質。在調整測量系統的光學元件時，有幾個因素需要考慮。在下面的段落中，將介紹用於接觸角測量圖像中最重要的面向。其中有一些重要的參數會影響液滴圖像的品質，以及接觸角測量的精度，這些細節將在本節中討論。

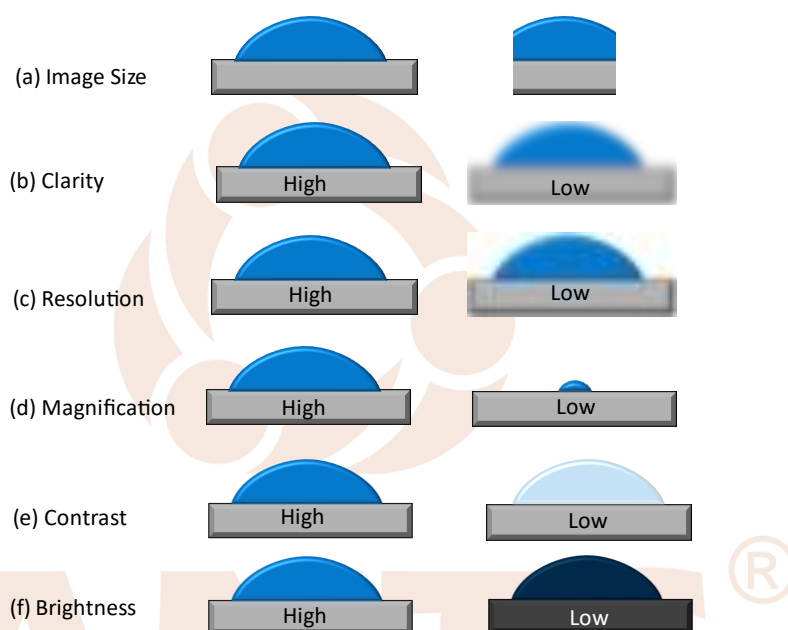


圖 2：決定接觸角分析圖像質量的變量。

圖 2 顯示了用於接觸角測量的影像的最重要方面。影像大小是最重要的因素之一，如圖 2 (a) 所示，圖像必須包含整個液滴；如果圖像不包含由液滴在三相邊界處形成的角度，則軟體將無法測量接觸角。

清晰度也是影像記錄的另一個重要因素。如圖 2(b)所示，需要看清楚液滴，才能準確的識別液滴的邊緣，從而獲得更準確的接觸角。“模糊”的液滴邊緣會使圖像分析軟件更難識別基線的斜率、液滴的邊緣以及它與固體表面相遇的位置。清晰度可能受相機分辨率、圖像放大率、光照水平和背景對比度等因素的影響。

影像解析度也很重要。如圖 2(c) 所示，它決定了代表液滴邊緣的像素數。如果圖像高度像素化(空間分辨率低)，則很難確定液滴的邊緣在哪裡。對於多項式擬合 [6]、[7]，數據點越少，擬合越不準確。事實上，影像放大率對影像分辨率有影響。如圖 2(d)所示，光學影像越大，覆蓋的像素越多，影像的分辨率也越高。

影像對比度是下一個要考慮的重要因素。由於接觸角測量的影像分析基於尋找液滴邊緣。如圖 2(e) 所示，如果對比度低，則很難將液滴與其背景區分開來。由於軟體的算法高度依賴影像邊緣檢測技術，影像對比度會顯著影響檢測精度。此外，光照水平也是影響圖像對比度的一個重要參數。如圖 2(f) 所示，如果光線太亮或太暗，水滴和背景的對比度都會受到影響。

光路是另一個重要的考慮因素。液滴的整個深度都需要在焦點附近，否則很難通過液滴模糊的前端找到基準線。這可以透過改變成像系統的“景深”來實現。鏡頭的實際焦點與其有特定的距離。但是，焦點的兩側都有一個你認為是焦點的區域。這被稱為“景深”。使用光圈可以改變景深。圖 3 光圈對進入相機的光線的影響。隨著光圈尺寸的減小，進入相機的光線變窄。這會導致兩個變化：

1. 整體光線較少，因此您需要明亮的背景光。
2. 景深增加，“對焦”區域變長。

隨著孔徑變窄，光束的大小發生變化。如果你認為焦點區域在一定的光束寬度內，你可以通過縮小光束將這個焦點區域擴展到遠離相機的地方。其結果如圖 3 所示。在圖 3(a)中，景深在液滴內部開始和結束，因此液滴的正面和背面是模糊的。在圖 3(b) 中，景深大於整個液滴，因此整個液滴都在焦點內。

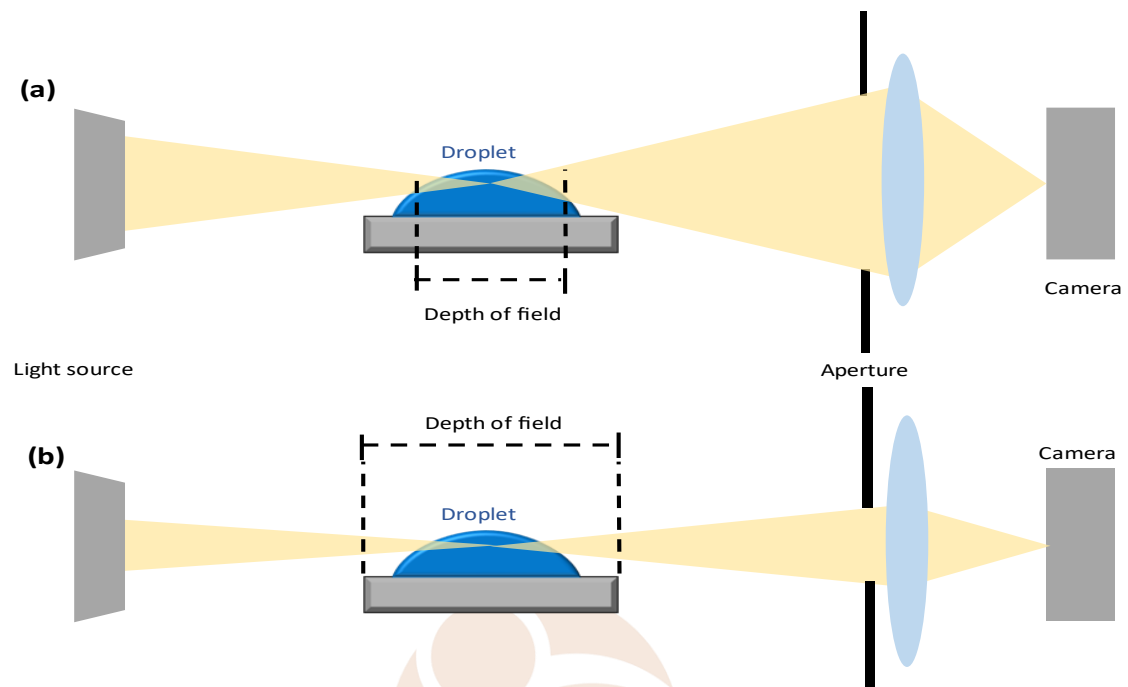


圖 3：圖解說明光圈對景深的影響。

ANTS[®]

影像分析

影像處理和分析是獲得影像後的關鍵步驟。大多數接觸角測量的影像分析算法都遵循四個基本步驟，如圖 4 所示。第一步如圖 4(a) 所示，定義基準線：測量的基線是代表實體上的水平線液滴。接觸角是該基線與液滴邊緣相交處的角度。(b) 追蹤液滴邊緣：如果不知道液滴邊緣在哪裡與基線相交，就無法計算 接觸角。液滴邊緣可以手工繪製、編程檢測或基於一些關於典型液滴形狀的模型進行估計。(c) 梯度的計算：需要確定液滴邊緣與基準線線相交點處的切線

梯度。通過邊緣跟踪，可以通過軟件來確定梯度。(d) 計算接觸角。一旦確定了基線和梯度，就可以計算它們之間的角度。為此，將使用三角函數。詳細計算將在下一節介紹。

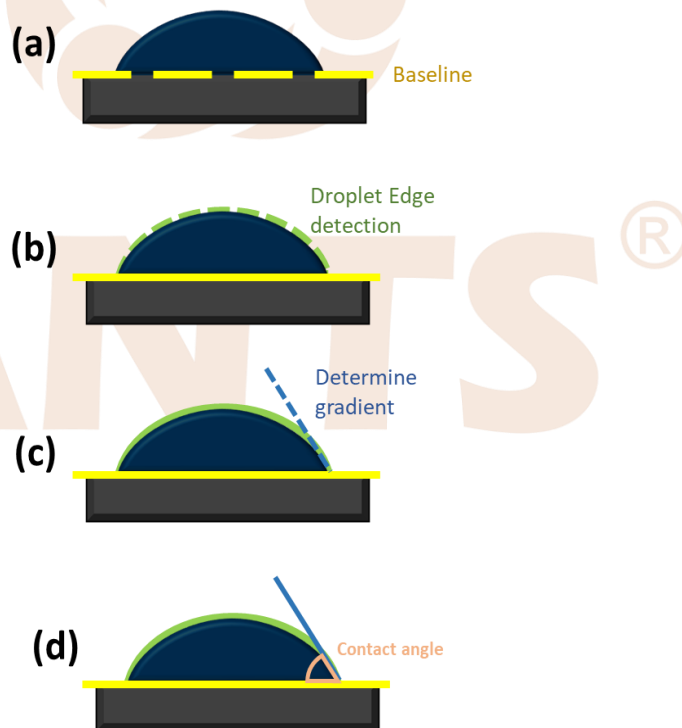


圖 4：接觸角分析的不同階段示意圖。

AutoFast[®] 如何影像分析工作？

在本節中，我們將解釋 ANTS 接觸角分析儀 (VCA) 如何執行影像分析步驟，以及一些提示和技巧，以幫助有效的利用接觸角測量。

AutoFast[®] 是一款穩定、完善的軟體，專為 VCA 中的接觸角測量而開發。以最先進的算法捕獲自動檢測液滴圖像，通過快速快照定義區域 (ROI) 和基準線。為了在各種情況下準確執行接觸角測量，我們開發了三種不同的圖像分析算法，即 (a) snapshot、(b) reflect 和 (c) LowAngle，所示。

AutoFast[®]:
Automatic contact angle measurement

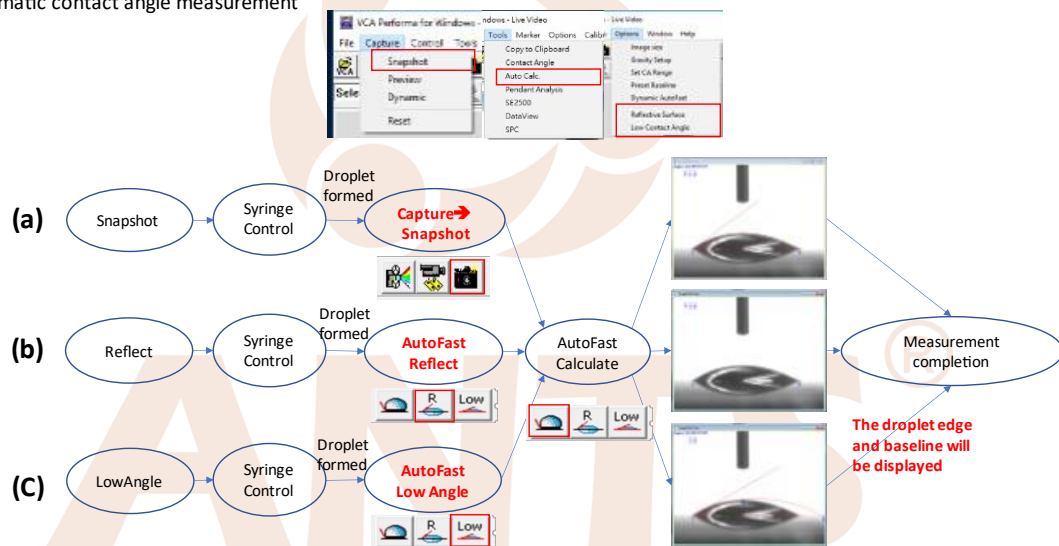


圖 5：示意性顯示 AutoFast[®] 的界面。在 AutoFast[®] 中，有三種不同的圖像分析算法：(a) Snapshot、(b) Reflect 和 (c) LowAngle，旨在用於各種場景。

Snapshot 是 AutoFast[®] 的初始模式，設計用於測量一般條件下的接觸角：接觸角 $>20^\circ$ 且基材反射很小。另一方面，當樣品基板反射明顯時（即矽晶片、玻璃或鏡面表面的液滴），應使用反射模式，以便正確選擇基線和液滴形狀。LowAngle 模式專為獲得超親水錶面而設計。當接觸角較低時，圖像分析過程可能具有挑戰性，但使用 AutoFast[®] 的 LowAngle 模式，中可以重複識別低至 12° 的接觸角。

通常，這些圖像分析演算法都有類似的過程。該算法首先定義感興趣區域 (ROI) 的邊界，即圖像的哪一部分將用於邊緣檢測。確定 ROI 後，將圖像轉化為二進制 (即圖像的顏色轉化為像素強度)，然後應用邊緣檢測算法。如圖 6 所示，(a) 在應用邊緣檢測算法後，從二值圖像中提取輪廓。液滴的基線和輪廓分別通過霍夫線變換 (Hough line transform) 和霍夫圓變換 (Hough circle transform) 識別，在圖 6(b) 中用紅線和黑線標記。一旦確定了基線和液滴輪廓，就可以使用球冠模型計算接觸角。

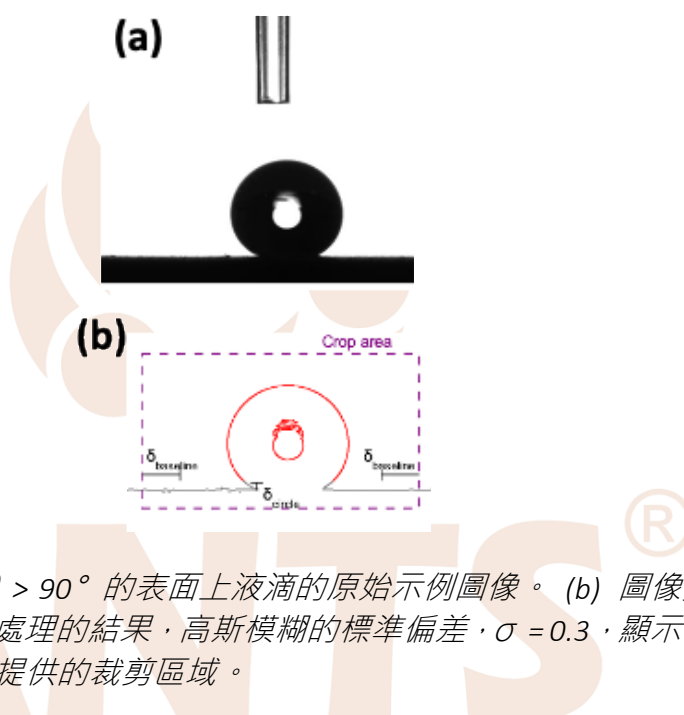


圖 6 : (a) 接觸角 $\theta > 90^\circ$ 的表面上液滴的原始示例圖像。 (b) 圖像文件的 Canny 邊緣檢測算法處理的結果，高斯模糊的標準偏差， $\sigma = 0.3$ ，顯示了最重要的用戶指定閾值和提供的裁剪區域。

接觸角的定義和計算也是影像分析中的一個重要過程，它不僅涉及尋找液滴的邊緣，還涉及將邊緣數據擬合到已建立的數學模型中 (見圖 7 (b))。為了準確提取接觸角，提出了幾種數學模型。迄今為止，球冠模型是描述液滴輪廓的最流行方法之一，儘管該方法在許多情況下可能不準確。

傳統的球冠模型假設水滴是三維球體的一小部分，忽略了重力效應。液滴只是作為球面投影接近，其中接觸角計算為，如圖 7(a) 所示：

$$\theta_Y = 90 - \tan^{-1}\left(\frac{r-b}{\sqrt{2rb-b^2}}\right)$$

然而，現實情況是，除非液滴是足夠小，液滴永遠不會是真正的圓球，因此與實際液滴相比，該方法通常會高估接觸角（高估 b 值）[8]、[9]。

幸運的是，AutoFast® 使用改進的球冠模型，即所謂的高精度液滴形狀分析 (HPDSA)，其中只需要非常小的液滴輪廓部分就可以擬合到球冠模型中。接觸角 θ 的計算 m 不是通過三相點上的某個切線，而是通過直角三角形的正弦定理，

$$\theta_m = 90^\circ + \sin^{-1}\left(\frac{\Delta y}{R}\right) \pm \alpha_{BL}$$

主半徑 R ，的傾角 α_{BL} 基線（= 斜率的反正切），以及 x 的圓心之間的高度坐標差 Δy_{CC} 和 y_{CC} 與 x 三點 TP 和 y_{TP} 的被計算出來每個圖像的水滴側面，如圖 7(b) [10]、[11] 所示。

近年來，先進的接觸角分析算法採用橢圓球冠模型來模擬重力的影響，但這種方法計算量大，因此尚不普及[12]、[13]。

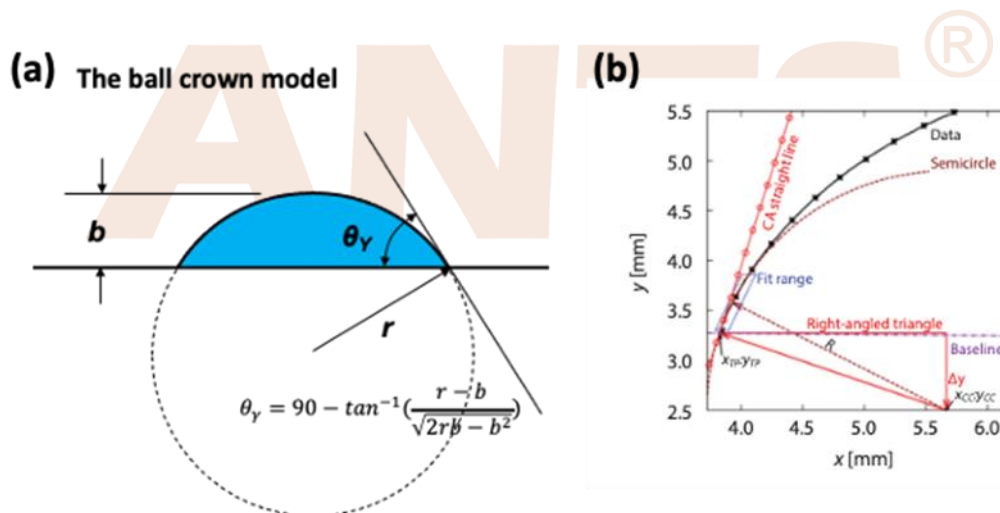


圖 7：說明用於確定接觸角的算法 (a) 顯示了傳統的球冠模型 (b) 高精度液滴形狀分析 (HPDSA) 方法 [12]、[13]。

不確定性、不準確性和局限性

正如前面技術說明中提到的，接觸角的所有測量都涉及拍攝液滴的輪廓影像，然後進行圖像分析 [10]-[13]。然而，在超疏水表面的水滴的接觸角量測 (CA) 可能會不準確性，因其難以定位基準線 (見圖 8)。這種不準確性主要源於光學畸變，並受放大倍數、照明、對比度和相機分辨率等實驗參數的影響。

基準線附近的光學畸變很大 (即二維圖像中固體表面和液滴之間的邊界；見圖，頂部)。液滴邊緣不僅是漫射的，而且還會變得嚴重像素化，即使使用帶有高分辨率相機的接觸角量測儀也是如此。如圖 8 所示，由於基準線位置的不確定性，漫射邊緣和像素化必然會在接觸角量測中引入大量的系統誤差，從大約 1° 到超過 10° 都有可能，這使得量測變得不夠客觀。甚至接觸角量測分析軟體中的自動基線檢測功能也會因此而經常失敗，可能是因為高度疏水表面上的基線長度較短。儘管量測接觸角設備的實驗程序和分析方法不斷改進，但這些問題仍然存在。

圖 8(d) 顯示了由基線的一個像素位移導致的接觸角誤差。V.Konduru 等人已經通過實驗和理論證明了誤差如何隨著接觸角的增加而顯著增加，特別是在達到超疏水狀態時。接觸角的不確定性範圍由對應於接觸角 120° 的 $\sim 1^\circ$ ， $\sim 150^\circ$ 的量測的不確定性約 $\sim 2^\circ$ ，以及 $\sim 162^\circ$ 的接觸角量測的不確定性約為 $\sim 5^\circ$ 逐漸增加。減法誤差的傳播使接觸角滯後的不確定性更糟，可能是比 $\sqrt{2}$ 倍的靜態接觸角。表面反射 (如圖 8(a) 所示) 可能會以某種方式導致基準線的不確定性。此外，宏觀粗糙的表面，如機織紡織品，具有不規則的基線，也可能造成接觸角的不明確[10]-[13]。

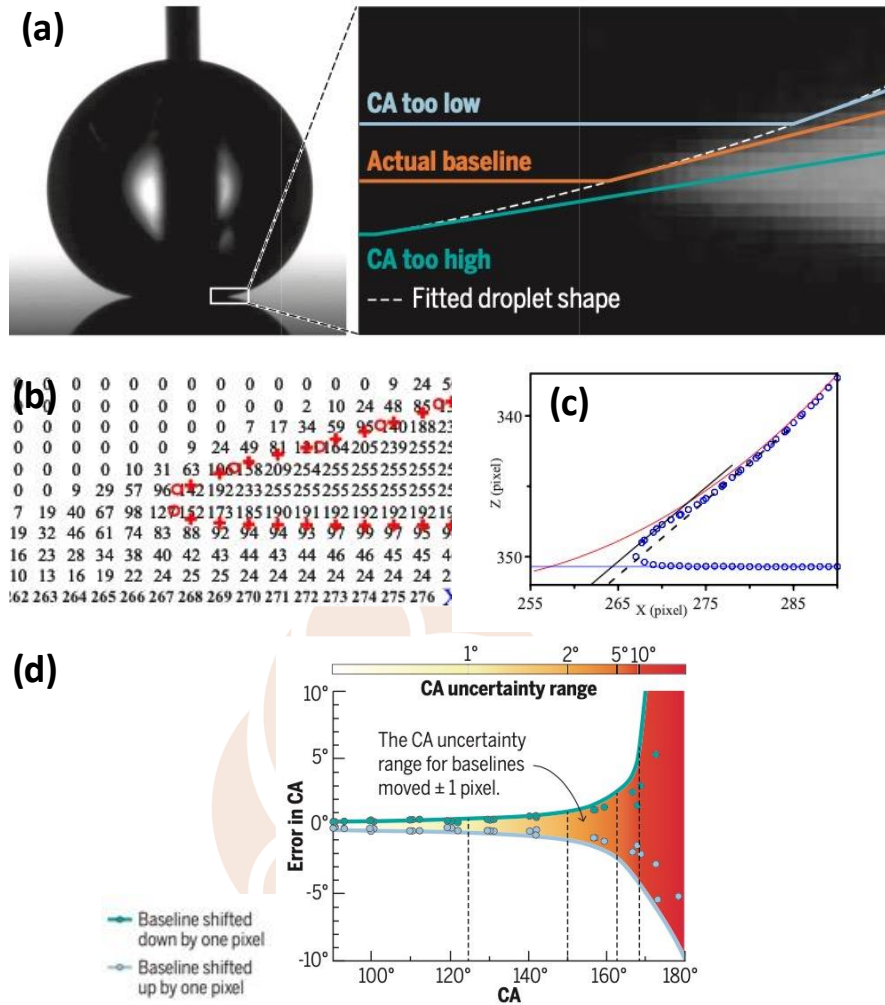


圖 8：接觸角測量的不確定性。(a) 在超疏水錶面和高放大倍率變焦圖像上進行接觸角測量期間的液滴圖像(相機分辨率為 1984 x 1264 像素)。基準線位置不準確導致接觸角測量誤差;基準線設置太高會降低接觸角(淺藍色線),而基準線設置太低會增加 CA(青色線)。(b) 檢測到的接觸點周圍區域的灰階值,顯示液滴邊緣擴散和像素化。(c) (在線顏色)最佳擬合圓(曲線)、基準線和水珠檢測到的右側接觸點的邊緣點。實線和虛線表示使用檢測到的接觸點附近不同區域的邊緣點的切線。兩條切線都導致 $\theta=152^\circ$ 的值。(d) 基準線向上或向下移動 1 個像素導致模擬和實驗數據中的類似接觸角的錯誤(分辨率為 1984 x 1264 像素)。接觸角 $>150^\circ$ 時誤差會顯著增加。

參考文獻

- [1] K. L. Mittal, Ed., *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [2] D. Y. Kwok and A. W. Neumann, "Contact angle measurement and contact angle interpretation," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, no. 3, pp. 167–249, Sep. 1999.
- [3] M. Liu, S. Wang, and L. Jiang, "Nature-inspired superwettability systems," *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 7. Nature Publishing Group, pp. 1–17, 27-Jun-2017.
- [4] J. T. Simpson, S. R. Hunter, and T. Aytug, "Superhydrophobic materials and coatings: A review," *Reports on Progress in Physics*, vol. 78, no. 8. Institute of Physics Publishing, 01-Jul-2015.
- [5] H. Chen, J. L. Muros-Cobos, and A. Amirfazli, "Contact angle measurement with a smartphone," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 89, no. 3, p. 035117, Mar. 2018.
- [6] Y. L. Hung, Y. Y. Chang, M. J. Wang, and S. Y. Lin, "A simple method for measuring the superhydrophobic contact angle with high accuracy," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 6, Jun. 2010.
- [7] "Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and an automated polynomial fit program." [Online]. Available: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-61f119bd-de02-340e-94b9-e6ba8904288e>. [Accessed: 20-May-2021].
- [8] H.-J. Butt, I. Roisman, M. Brinkmann, P. Papadopoulos, D. Vollmer, and C. Semprebon, "Characterization of super liquid-repellent surfaces," 2014.
- [9] S. Srinivasan, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, "Assessing the accuracy of contact angle measurements for sessile drops on liquid-repellent surfaces," *Langmuir*, vol. 27, no. 22, pp. 13582–13589, Nov. 2011.
- [10] "Video Contact Angle System- VCA Optima." [Online]. Available: <https://www.astp.com/contact-angle-vca-optima>. [Accessed: 16-Dec-2020].
- [11] B. E. Rapp, *Microfluidics: Modeling, mechanics and mathematics*. Elsevier Inc., 2016.
- [12] M. Vuckovac, M. Latikka, K. Liu, T. Huhtamäki, and R. H. A. Ras, "Uncertainties in contact angle goniometry," *Soft Matter*, vol. 15, no. 35, pp. 7089–7096, Sep. 2019.
- [13] C. H. Kung, P. K. Sow, B. Zahir, and W. Mérida, "Assessment and Interpretation of Surface Wettability Based on Sessile Droplet Contact Angle Measurement: Challenges and Opportunities," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, no. 18. Wiley-VCH Verlag, p. 1900839, 01-Sep-2019.

Terms of Use

應用奈米科技股份有限公司 (以下簡稱應用奈米科技) 對此文件內所有內容，包含但不限於文字、圖形、表格等資訊，持有最終解釋權力。此文件內容有所更新異動時，應用奈米科技將不會主動告知；請用戶自行確認持有的產品與文件版本之適配性。

應用奈米科技將秉持善良企業人之責任，盡力維護此文件之完整性。若對此文件之內容有任何疑問，可透過以下方式進行聯繫。

地址：30743 新竹縣芎林鄉文華街 306 號

電話：03-5921999

傳真：03-5927599

服務信箱：info@ants-inc.com.tw

應用奈米科技股份有限公司

APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.

No. 306, Wenhua St., Qionglin Township,
Hsinchu County 30743, Taiwan

| 30743 新竹縣芎林鄉文華街306號 (台灣)
TEL : 03-5921999 FAX : 03-5927599

| 0511 江苏省镇江市润洲民营开发区润兴路70号(南京)
TEL : +86 159-5284-8715