

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI FISICA ED ASTRONOMIA "G. GALILEI"

TESI DI LAUREA IN FISICA

Magnetowetting e fabbricazione di una superficie magneticamente microstrutturata

Laureando:

Alessandro FAGGIANI

Relatore:

Prof. Giampaolo MISTURA

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

Indice

Introduzione	v
1 Comportamento di gocce su diverse superfici in differenti condizioni	1
1.1 Wetting	1
1.2 Magnetowetting	2
1.3 Wetting su superfici microstrutturate	5
2 Fabbricazione delle superfici magneticamente microstrutturate	7
2.1 Microfabbricazione	7
3 Sistema per misure di magnetowetting	17
3.1 Apparato sperimentale	17
4 Acquisizione ed analisi dati	23
4.1 Metodo di acquisizione ed elaborazione	23
4.2 Risultati	25
Conclusione	29
A Simulazioni Comsol	31
Bibliografia	33

Introduzione

La magnetofluidica è un'emergente area di ricerca che esplora le interazioni tra magnetismo e fluidica alla microscala [1]. Il magnetismo è un ottimo modo per applicare forze di volume a gocce di fluidi magnetici e controllarne forma e movimento [2]. Generalmente, per spostare le gocce, si utilizzano dei microcanali, ma grazie al controllo magnetico è possibile gestire il movimento di gocce sopra a superfici lisce; in tal caso le gocce non sono confinate in determinati percorsi, ma possono essere spostate più liberamente [3].

Per controllare il movimento delle gocce su superfici lisce sono stati studiati svariati metodi: gradienti termici, elettrowetting, onde acustiche, vibrazioni, gradienti di energia superficiale. Questi studi hanno un risvolto applicativo per quanto riguarda la costruzione di chip microfluidici. Anche il gruppo LaFSI ha contribuito in questa ricerca fabbricando superfici strutturate chimicamente [4][5][6]. La magnetofluidica ha un vantaggio. L'uso di ferrofluidi permette un controllo attivo del moto di gocce: spostando un magnete, o variandone il campo, è possibile applicare delle forze molto ben controllate a fluidi magnetici [3]. I ferrofluidi consistono in un liquido che fa da veicolo ed una sospensione di particelle magnetiche. Se la loro dimensione è minore di 10 nm , l'energia termica domina su quella magnetica. Con l'utilizzo di tensioattivi, le nanoparticelle possono disperdersi omogeneamente nel liquido veicolo. L'intero fluido si comporta come un liquido paramagnetico.

Il controllo magnetico dei ferrofluidi porta ad innumerevoli applicazioni pratiche. In campo medico e chimico-biologico, i fluidi magnetici vengono utilizzati come veicoli per il trasporto selettivo di sostanze, tipo farmaci antitumorali all'interno del corpo umano, in modo da colpire con precisione le cellule malate [7], o sostanze biochimiche per reazioni [3]. In campo ingegneristico ed industriale trovano svariati utilizzi: come lubrificanti con viscosità controllabile tramite campi magnetici, come inchiostro, vernici e molto altro ancora [8][9].

Le applicazioni sono innumerevoli, però le ricerche riguardanti le proprietà base di bagnabilità dei ferrofluidi (angolo di contatto, linea di contatto, altezza di gocce) sono stranamente molto poche. Per questo nell'elaborato di tesi verrà esplorato il fenomeno del magnetowetting su diverse superfici; in particolare si proverà a costruire una superficie microstrutturata magneticamente per tentare di vedere effetti simili a quelli studiati per le superfici trattate chimicamente.

La tesi affronta l'argomento partendo da una breve sintesi delle proprietà di wetting delle gocce, per poi spostarsi sul fenomeno del magnetowetting con gocce di ferrofluido. Nello stesso capitolo verrà brevemente esposto il fenomeno di wetting su superfici eterogenee chi-

micamente trattate, studiato dal gruppo LaFSI, e lo si collegherà al caso magnetofluidico. Successivamente si riporterà il processo di fabbricazione della superficie microstrutturata magneticamente per poi, dopo aver descritto l'apparato strumentale, riportare le prime misure di magnetowetting.

Capitolo 1

Comportamento di gocce su diverse superfici in differenti condizioni

In questo capitolo saranno riportate alcune nozioni teoriche riguardanti le proprietà statiche di bagnabilità di liquidi, per poi focalizzarsi sui ferrofluidi. Le gocce utilizzate per le misure hanno un diametro grande al massimo poco più di un millimetro. A queste dimensioni, o più piccole, il comportamento delle gocce è dominato dalla tensione superficiale.

Approfondiremo nel caso statico il comportamento grazie al quale è possibile distinguere tra superfici liofile e liofobe. Successivamente, vedremo come un campo magnetico influenza il comportamento delle gocce, sempre nel caso statico. Infine parleremo di superfici chimicamente microstrutturate e di come queste influiscano sulle proprietà delle gocce, provando poi a ricondurre questo studio ad un caso magnetico con ferrofluidi.

1.1 Wetting

Una goccia depositata su una superficie si deforma fino a raggiungere una condizione di equilibrio che mantiene se non viene perturbata da forze esterne. La goccia risente di due tipi di forze: forze di volume esterne (per esempio la gravità) e forze di superficie.

Il **Numero di Bond** B_O è uno scalare adimensionale con il quale è possibile comparare l'importanza della tensione superficiale rispetto alle forze di volume (in particolare alla gravità) [10].

$$B_O = \frac{\rho g l^2}{\gamma} \quad (1.1)$$

ove ρ è la densità della goccia (o meglio, la differenza di densità tra la goccia ed il fluido circostante), g è l'accelerazione di gravità di cui risente la goccia, l è la dimensione caratteristica della goccia (nel nostro caso il raggio) e γ è la tensione superficiale.

Un alto numero di Bond indica che il sistema è governato dalle forze di volume e non risente delle forze di superficie, un basso numero (in genere sotto ad 1) il contrario.

Di notevole interesse è anche la lunghezza capillare λ_C , ovvero la lunghezza caratteristica della goccia alla quale le forze di tensione superficiale e di volume sono confrontabili [10].

$$\lambda_C = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.2)$$

Tale valore è la lunghezza caratteristica della goccia l per $B_O = 1$. Per gocce abbastanza piccole, ovvero con dimensione $\leq \lambda_C$, la gravità perde importanza rispetto alle forze superficiali e la goccia assume un profilo a calotta sferica. Al contrario, per gocce più grandi, la forma risulta essere schiacciata dalla gravità.

L'equilibrio meccanico della goccia si raggiunge quando la somma vettoriale delle forze interfacciali tra le diverse sostanze in gioco si annulla.

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta_C = 0 \quad (1.3)$$

ove γ_{SG} è la tensione interfacciale solido-vapore, γ_{SL} solido-liquido, γ_{LG} liquido-vapore (Fig. 1.1).

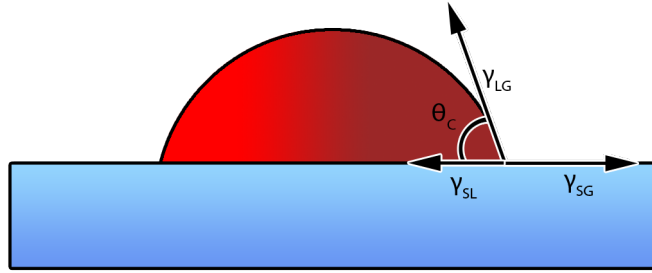


Figura 1.1: Angolo di contatto su superficie omogenea

Dall'equazione di equilibrio si ricava in modo molto semplice la legge di Young.

$$\cos \theta_C = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1.4)$$

La forma della goccia è quindi caratterizzata univocamente da θ_C , l'angolo di contatto (Fig. 1.1). In base a questo, è stata stabilita una convenzione per classificare le superfici in base al loro comportamento con i liquidi. Si definiscono liofile le superfici con $\theta_C < 90^\circ$, liofobe quelle con $\theta_C > 90^\circ$ e superliofobe quelle con $\theta_C > 150^\circ$ [11]. Di particolare interesse per i fenomeni di wetting sono anche altri due parametri: l'altezza della goccia e la lunghezza della linea di contatto o, di conseguenza, il diametro di contatto.

1.2 Magnetowetting

Come si vede in numerosi video divulgativi, i ferrofluidi sono dei liquidi che presentano proprietà magnetiche. Se si applica un campo magnetico ad un ferrofluido questo si deforma creando in alcuni casi effetti veramente spettacolari (Fig. 1.2). Stranamente, le proprietà

di wetting di gocce di ferrofluidi su superfici magnetiche non sono state mai studiate in dettaglio. In letteratura si trovano pochi lavori riguardanti tale argomento [1][3] e sono tutti molto recenti.



Figura 1.2: Ferrofluido attratto da un magnete

Una goccia di ferrofluido in assenza di un magnete ha un comportamento simile all'acqua. Se viene invece appoggiata su una superficie dove è presente un campo magnetico uniforme si nota chiaramente uno schiacciamento della goccia che la porta a bagnare una superficie maggiore con un angolo di contatto inferiore. Il campo magnetico quindi aumenta le proprietà di bagnabilità del ferrofluido. Come riporta l'articolo [2], in cui vengono trattate delle gocce di ossigeno liquido, il quale ha proprietà paramagnetiche molto meno forti rispetto al ferrofluido, la presenza di un campo magnetico modifica la lunghezza capillare delle gocce. La forza esercitata dal magnete sulla goccia è

$$F_M = \frac{\chi}{2\mu_0} \nabla(B^2) \quad (1.5)$$

ove χ è la suscettività magnetica del liquido.

Se la forza magnetica è nella stessa direzione della forza gravitazionale, è possibile definire una lunghezza capillare modificata λ_C^* .

$$\lambda_C^* = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g + F_M}} = \frac{\lambda_C}{\sqrt{1 + \frac{F_M}{\rho g}}} \quad (1.6)$$

Si capisce che maggiore è la forza magnetica, minore è la lunghezza capillare modificata.

Come si diceva precedentemente, due parametri molto interessanti sono la linea di contatto e l'altezza della goccia di ferrofluido in presenza di un campo magnetico. Si definisce un Numero di Bond magnetico, con il quale è possibile confrontare la forza magnetica con quella superficiale [1].

$$B_{O,M} = \frac{RMB}{\gamma} \quad (1.7)$$

ove B è il campo magnetico, M è la densità di magnetizzazione del ferrofluido e $R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ il raggio della goccia non deformata, considerata sferica, il quale viene utilizzato come grandezza caratteristica della stessa. Si riporta in figura (Fig. 1.3) lo schema di una goccia di ferrofluido che viene deformata per la presenza di un campo magnetico con relativi parametri.

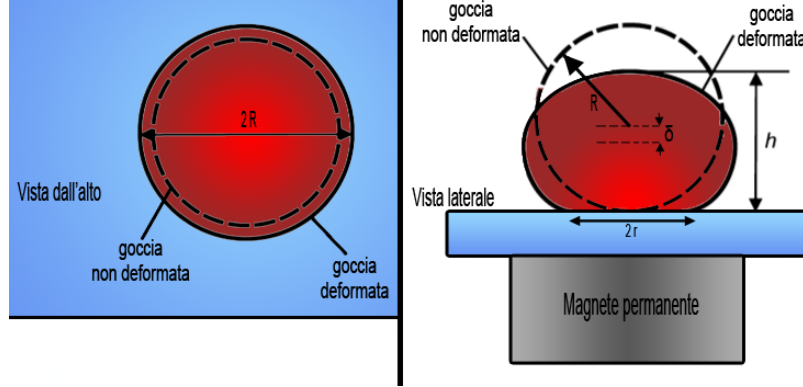


Figura 1.3: Goccia di ferrofluido deformata da un magnete permanente

Il campo magnetico e la gravità schiacciano la goccia, spostando il centro di massa verso il basso di una quantità δ , formando un'area di contatto il cui raggio r è legato a δ tramite

$$r^2 \sim R\delta \quad (1.8)$$

Nel caso in cui $B > B_{crit}$, ove $B_{crit} = \sqrt{\frac{\gamma \rho g}{M}}$ è il campo per cui la forza magnetica sulla goccia è superiore alla forza peso, viene riportata la seguente formula per il raggio di contatto della goccia

$$r \sim \sqrt[4]{B_{O,M}} R \quad (1.9)$$

Nell'articolo [1] vengono anche riportate le formule per l'altezza della goccia. Nel caso in cui la goccia, depositata su una superficie liofoba non magnetica, abbia una dimensione caratteristica inferiore di λ_C , ovvero $B_O < 1$, la sua forma è una calotta sferica. Per gocce più grandi, ove $B_O > 1$, la goccia viene invece schiacciata dalla gravità e

$$h = 2RB_O^{-\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

In presenza di campo magnetico, e con un'intensità di campo tale che $B > B_{crit}$, quindi $B_{O,M} > B_O$ la goccia viene schiacciata e si trova la seguente formula per l'altezza

$$h \sim B_{O,M}^{-\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

1.3 Wetting su superfici microstrutturate

Molti lavori, compiuti anche dal gruppo LaFSI, mostrano particolari proprietà statiche e dinamiche di gocce depositate su superfici eterogenee [4][5][6]. Tali superfici presentano una struttura in cui vi sono alternativamente zone liofobe e zone liofile fabbricate con la tecnica del microcontact printing. La struttura presenta domini di forme diverse (strisce, quadrati, triangoli) (Fig. 1.4 a) con dimensioni tipiche di qualche centinaio di μm .

Dal punto di vista statico si è notato un cambiamento nella forma della goccia che, in generale, non è più simmetrica. Nel caso delle strisce, per esempio (Fig. 1.4 b), la goccia si estende lungo le stesse e si restringe perpendicolarmente ad esse; di conseguenza anche l'angolo di contatto è differente per questi due casi.

Dal punto di vista dinamico (Fig. 1.4 d) sono stati visti interessanti fenomeni dovuti alla deformazione delle gocce, ad esempio un moto di tipo stick-slip (Fig. 1.4 c) per il quale la goccia compie dei balzi passando da una zona liofoba a liofila. Tali balzi si notano facilmente dall'andamento della posizione della goccia rispetto al tempo (Fig. 1.4 c), dove si vedono dei veri e propri scalini.

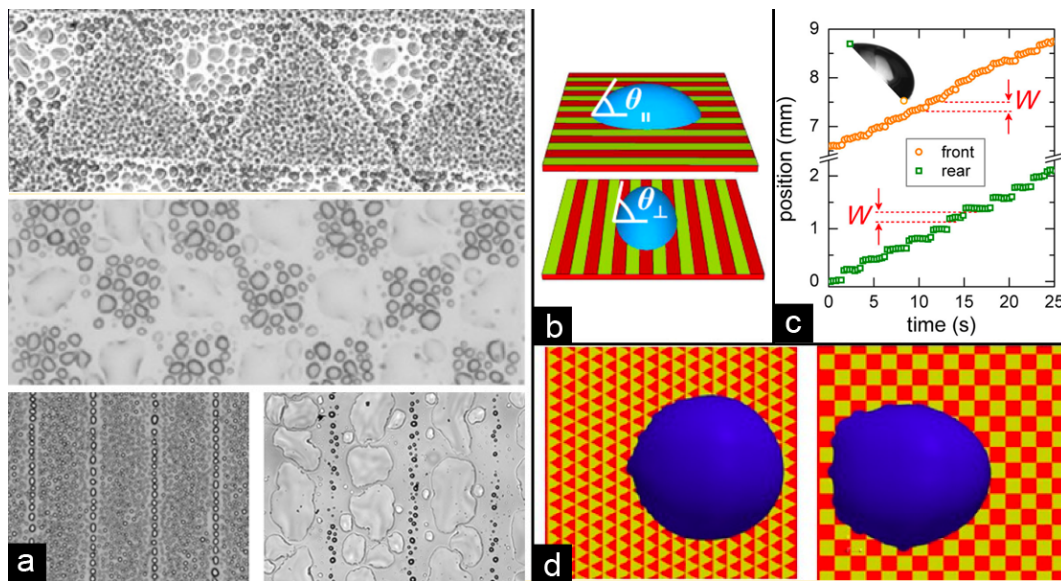


Figura 1.4: a) Superfici microstrutturate con zone idrofobe ed idrofile. b) Deformazione di una goccia sopra la superficie a strisce vista parallelamente e perpendicolarmente a queste. c) Grafico spazio-tempo del fenomeno stick-slip. d) Deformazione dinamica sopra a superfici eterogenee

Viste queste particolari proprietà, si è pensato di estendere la ricerca utilizzando un ferrofluido e creando superfici microstrutturate magneticamente. Superfici analoghe, con pattern di dimensione tipica di $1 - 10 \mu m$, poste sopra un magnete permanente, sono già state utilizzate per agglomerare in modo ordinato microparticelle (grandezza tipica di qualche μm) disciolte in soluzioni colloidali [12]. Per la tesi, si fabbricherà la superficie prendendo spunto dall'articolo sopra citato.

Capitolo 2

Fabbricazione delle superfici magneticamente microstrutturate

In questo capitolo verrà esposto il procedimento, con relativa calibrazione, utilizzato per la costruzione delle superfici magneticamente microstrutturate. Tali superfici vengono fabbricate utilizzando comuni tecniche fotolitografiche. Per renderle poi magneticamente microstrutturate si esegue uno sputtering di materiale ferromagnetico seguita dalla tecnica del lift-off. Successivamente i campioni vengono ricoperti tramite spin coating di PDMS in modo da avere superfici abbastanza lisce su cui appoggiare le gocce da studiare.

2.1 Microfabbricazione

Ispirandosi alla pubblicazione di Nature [12], si è pensato di fabbricare un pattern che modulasse un campo magnetico, per tentare di osservare fenomeni analoghi allo stick-slip su superfici trattate chimicamente [4][5][6]. L'idea è di costruire una superficie a strisce su un vetrino utilizzando un materiale ferromagnetico come cobalto o ferro, ed applicare al di sotto di questa un campo magnetico uniforme con un magnete permanente. I parametri della superficie sono stati scelti preliminarmente utilizzando una simulazione Comsol. [Appendice]

La procedura utilizzata è la seguente:

- Pulizia dei vetrini con acetone
- Pulizia ulteriore in UVO
- Spin Coating con Microposit
- "Cottura" del vetrino sulla piastra per 60 s.
- Applicazione della maschera di acetato al di sopra del vetrino
- Esposizione del resist con maschera ad UV
- Sviluppo del campione nello sviluppatore

- Trattamento al plasma
- Sputtering
- Lift-off
- Spin coating di PDMS

Vediamo nel dettaglio le fasi della fabbricazione [13] schematizzate in figura (Fig. 2.1).

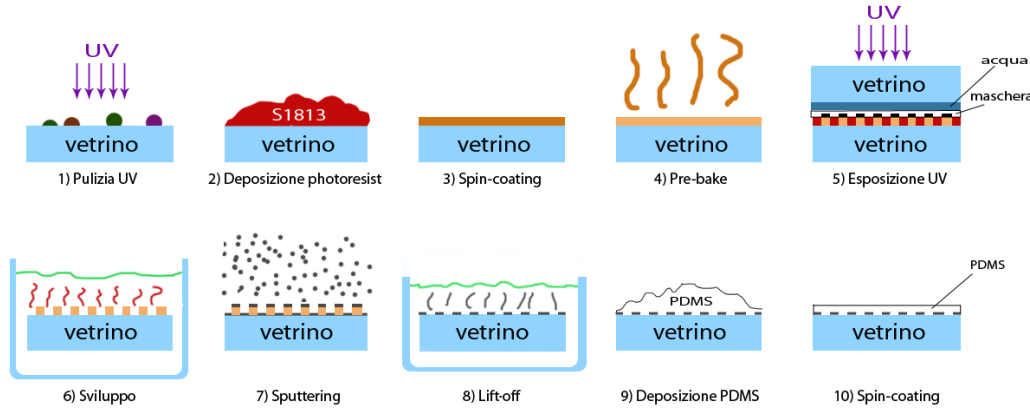


Figura 2.1: Figura 2.1: Schema del processo di fabbricazione della superficie magneticamente microstrutturata

I vetrini, dopo essere lavati in acetone, vengono messi dentro ad un forno UV per 10-20 minuti. All'interno di questo, le molecole organiche residue vengono rimosse dalla superficie per eccitazione o dissociazione causata dall'assorbimento di radiazione UV (Fig. 2.1 (1)).

Si procede poi con lo spin coating (Fig. 2.1 (2-3)). Questo consiste nello "spalmare" in modo molto uniforme un liquido sopra una superficie posta in rotazione. La forza centrifuga fa sì che gran parte del liquido venga espulso, lasciando uno strato molto liscio e alto al più qualche μm . Sul vetrino verrà depositato inizialmente uno strato di primer (basato principalmente su HMDS), che incrementa la forza di adesione dello strato di fotoresist depositato successivamente [14]. Quest'ultimo è una sostanza sensibile alla luce, comunemente utilizzata in fotolitografia [15][16]; è formato da un solvente, che evapora velocemente una volta depositato, e da polimeri che lo fanno solidificare. Il fotoresist che è stato utilizzato è l'S1813 è un resist di tipo positivo, ossia se viene esposto alla luce UV, si rompono i legami intermolecolari, rendendo la sostanza solubile nello sviluppatore. Utilizzando una maschera, è possibile quindi esporre selettivamente alcune zone del fotoresist, in modo tale da creare un pattern. Per lo spin coating è necessario definire un ciclo di spinning, in cui si scelgono tempi, velocità ed accelerazione per i ricoprimenti di primer e fotoresist. La scelta di questi parametri per il primer non è poi così importante. Per tutti i campioni è stata utilizzata una velocità di $1500\ rpm$ per $30\ s$, con un'accelerazione di $2000\ rpm/s$. Ciò che invece è veramente importante scegliere con cura, sono il tempo e la velocità di spin del fotoresist. Si è tenuto conto della seguente formula [13]:

$$h \propto \Omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

Dopo circa 5–10 s tutto il fotoresist è perfettamente steso e, come si vede dalla formula, lo spessore h dipende soltanto dalla velocità di spin Ω scelta.

Nel nostro caso, dovendo poi fabbricare tramite lift-off strutture alte attorno ai 300 nm, si è scelto di fabbricare spessori pari a circa 1 μm . Per scegliere la velocità di spin adatta si è proceduto con una calibrazione misurando lo spessore del fotoresist con il profilometro avendo rimosso parte di questo dai vetrini con acetone o semplicemente grattandolo via con una punta. Nel grafico seguente (Fig. 2.2) vengono riportati tali dati, dove x è la velocità di spin del fotoresist ed y il suo spessore. La curva continua è la predizione della formula 2.1. Si può notare un ottimo accordo tra teoria ed esperimento.

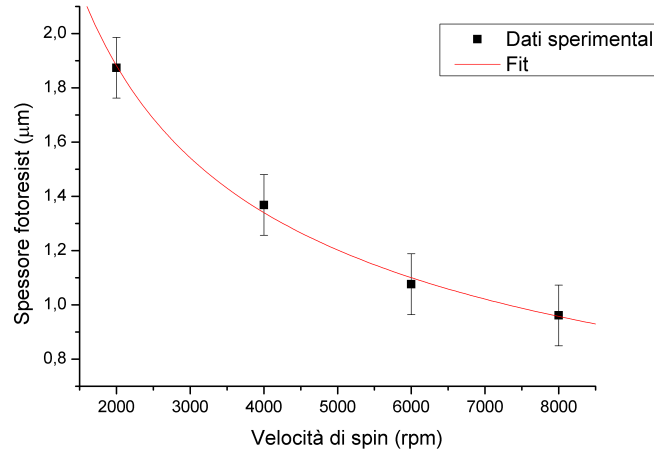


Figura 2.2: Grafico spessore-velocità di spin

Per il fotoresist si è deciso quindi di utilizzare una velocità di 8000 rpm per 30 s. L'accelerazione è stata tenuta fissa a 1200 rpm/s. Riportiamo in figura 2.3 il ciclo di spin utilizzato per tutti i campioni.

Successivamente, si prosegue con il processo di pre-backing (Fig. 2.1 (4)) che consiste semplicemente nell'appoggiare il vetrino appena coperto da fotoresist sopra una piastra calda. Ciò favorisce l'evaporazione del solvente del fotoresist, in modo da farlo solidificare ed aderire al vetrino. La temperatura non deve superare quella di transizione vetrosa altrimenti il fotoresist rischia di creparsi e rompersi. Per tutti i campioni è stata usata una temperatura della piastra di 115°C circa per 60 s.

Come spiegato precedentemente, è possibile "incidere" sul fotoresist un certo disegno esponendo il campione a raggi UV ed applicando sopra di esso una maschera di acetato, in modo da illuminarlo solo in determinate zone (Fig. 2.1 (5)). Quelle non esposte, una volta immerse nello sviluppatore, rimarranno attaccate al vetrino, le altre si staccheranno.

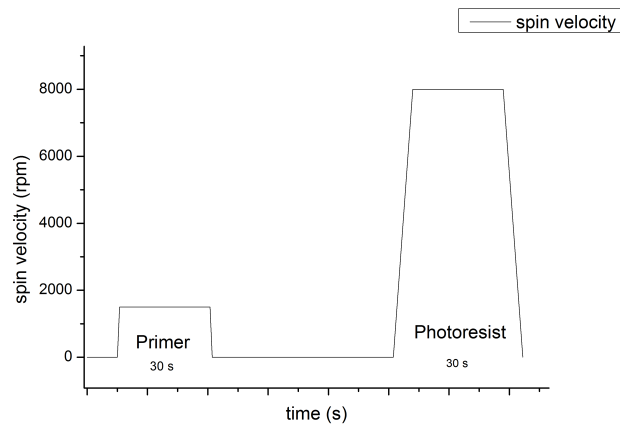


Figura 2.3: Ciclo di spin

La maschera utilizzata è un grating con passo di $200\ \mu m$, disegnata tramite Autocad e stampata in alta risoluzione. Riportiamo in figura (Fig. 2.4) una foto della maschera vista al microscopio.

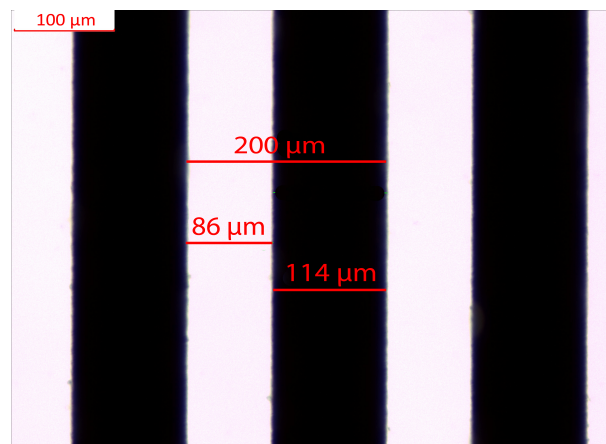


Figura 2.4: Maschera vista al microscopio con obiettivo 10x

La maschera di acetato viene incollata per adesione capillare su un altro vetrino grazie ad una goccia d'acqua. Tale vetrino è stato poi adagiato su quello ricoperto di fotoresist e schiacciato su di esso con un peso. Il tutto viene poi posto sotto la lampada UV.

Un parametro molto importante per la buona riuscita dei campioni è il tempo di esposizione UV: un tempo troppo lungo fa sì che vengano erose anche parti che non dovrebbero esserlo, poiché la luce, per riflessione, riesce arrivare anche in zone non volute, mentre un tempo troppo corto fa sì che il fotoresist resti polimerizzato e quindi rimanga attaccato al vetrino anche dopo lo sviluppo.

Vengono fatte diverse prove variando solo il tempo d'esposizione e misurando con il profilometro lo spessore del fotoresist sopra il vetrino e quello residuo, ovvero quello che dovrebbe essere stato tutto eliminato con lo sviluppo ma che resta attaccato al vetrino nel caso in

cui il tempo di esposizione sia troppo breve. Si grafica quindi il logaritmo della dose di radiazione UV in asse x , ovvero $\log_{10}(t)$, e lo spessore residuo normalizzato in asse y , ovvero $\frac{h_{\text{residuo}}}{h}$. Riportiamo tale grafico in figura (Fig. 2.4).

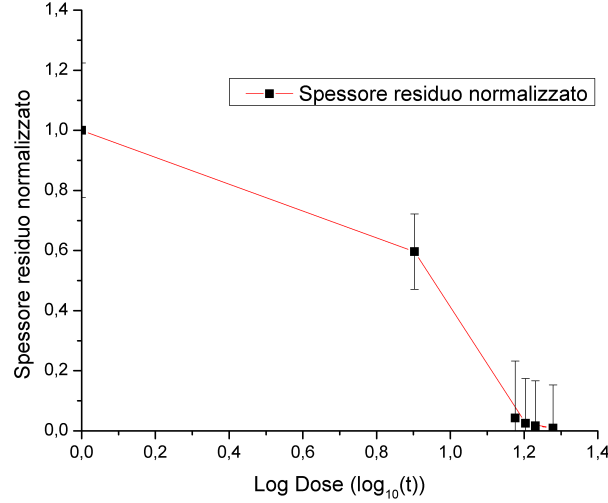


Figura 2.5: Grafico spessore residuo normalizzato - log dose UV

Per una corretta fabbricazione è necessario che non sia presente layer residuo, quindi si devono scegliere tempi di esposizione tali per cui lo spessore residuo sia 0. Dal grafico si intuisce che tempi tali sono quelli per cui $\log_{10}(t) \sim 1.2$, ovvero $t \sim 16$ s. Per i campioni definitivi si userà quindi un tempo di esposizione $t = 16$ s.

Come già accennato precedentemente, dopo l'esposizione il campione viene immerso in un particolare solvente specifico per la fotolitografia, detto developer [17] (Fig. 2.1 (6)). Quest'ultimo riesce a staccare il fotoresist esposto agli UV, lasciando attaccato al vetrino quello polimerizzato. In questa fase è importante scegliere il tempo corretto di sviluppo: un tempo troppo lungo potrebbe staccare anche le parti che vogliamo restino attaccate, un tempo troppo breve potrebbe lasciare un layer residuo che poi darebbe problemi nella fase di lift-off. Il momento del distacco del fotoresist è facilmente visibile e, per i campioni considerati, è attorno a 30 s. Una volta sviluppato, il campione va sciacquato in acqua distillata.

I campioni così ottenuti vengono inseriti in una camera al plasma. Tale trattamento è utile poiché, sebbene causi un leggero smussamento degli angoli, permette di erodere l'eventuale layer residuo dal vetrino, che creerebbe grossi problemi per il lift-off. Il campione viene esposto ad un plasma di O_2 e vengono usati i seguenti parametri: potenza 5%, flusso di Ossigeno di 5 sccm per un tempo di 1 minuto e mezzo. I pattern ottenuti vengono poi caratterizzati con il profilometro ed il microscopio. Si riportano in figura le immagini ottenute con il microscopio (Fig. 2.6) e con il profilometro (Fig. 2.7).

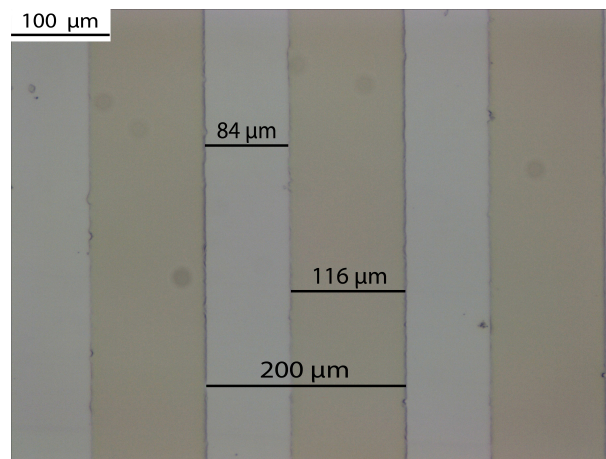


Figura 2.6: Superficie microstrutturata di fotoresist vista al microscopio con obiettivo 10x

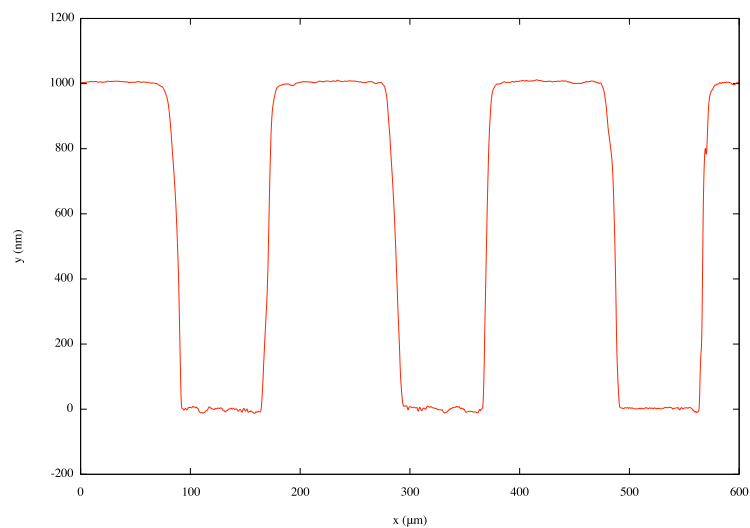


Figura 2.7: Profilo della superficie microstrutturata di fotoresist misurato con profilometro

Si nota un'ottima riuscita della fotolitografia: il passo del pattern è $200\ \mu\text{m}$, esattamente come quello della maschera e l'altezza delle strutture è poco più alta di $1\ \mu\text{m}$, come si voleva.

Il pattern ottenuto in clean room viene quindi ricoperto di un metallo ferromagnetico, Cobalto o Ferro, tramite sputtering (Fig. 2.1 (7)). Si riportano in tabella i parametri scelti per i due sputtering.

	Fe	Co
Gas	<i>Ar</i>	<i>Ar</i>
Tilt (<i>mm/°</i>)	15	25
Tempo (<i>min</i>)	22	75
Potenza (<i>W</i>)	20	90
P(lim) (<i>mbar</i>)	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$
P(spt) (<i>mbar</i>)	$50 \cdot 10^{-4}$	$50 \cdot 10^{-4}$
Posizione	<i>Fondo</i>	<i>Fondo</i>
Rotazione	<i>On</i>	<i>On</i>
Altezza depositata (<i>nm</i>)	$\sim 100 \text{ nm}$	$\sim 300 \text{ nm}$

Per il Cobalto è stato eseguito un pre-sputtering di Titanio di 5 minuti usato come getter per l'Ossigeno. Nei campioni di Cobalto c'è quindi anche un sottilissimo strato di Titanio con la funzione di layer adesivo.

Per riuscire ad ottenere le strisce ferromagnetiche si procede con il lift-off che consiste nell'immergere il campione in acetone sonicato a $50 - 60^\circ C$ (Fig. 2.1 (8)). L'acetone stacca il fotoresist rimasto sul vetrino, lasciando quindi soltanto il materiale ferromagnetico depositato nelle zone in cui non era più presente il fotoresist prima dello sputtering. Il pattern ferromagnetico così trovato viene misurato con profilometro e microscopio. Si riportano in figura le immagini ottenute con il microscopio (Fig. 2.8) e con il profilometro (Fig. 2.9) dei campioni su cui è stato depositato Cobalto. Quelli in cui è stato depositato Ferro sono analoghi.

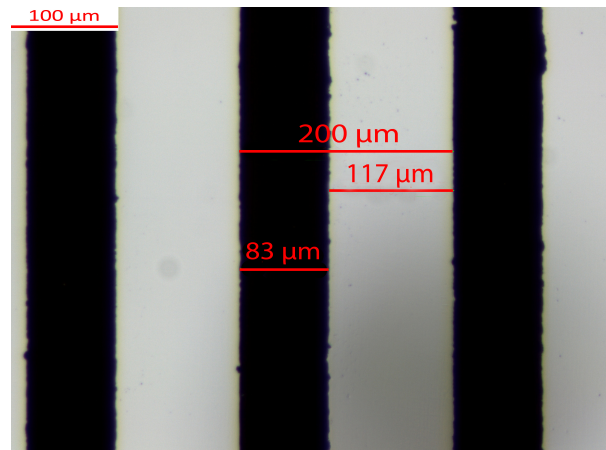


Figura 2.8: Microstruttura in Cobalto vista al microscopio con obiettivo 10x

Le strutture risultano essere ben riuscite e mantengono il passo di $200 \mu m$. Si nota che i pattern così fabbricati non sono attratti dai magneti permanenti, probabilmente perché lo strato depositato è troppo sottile. Misurando con un gaussmetro il campo magnetico sopra la superficie posta sul magnete permanente, non si vedono variazioni del campo, probabilmente perché la sonda fa una media sull'effetto di molte strisce.

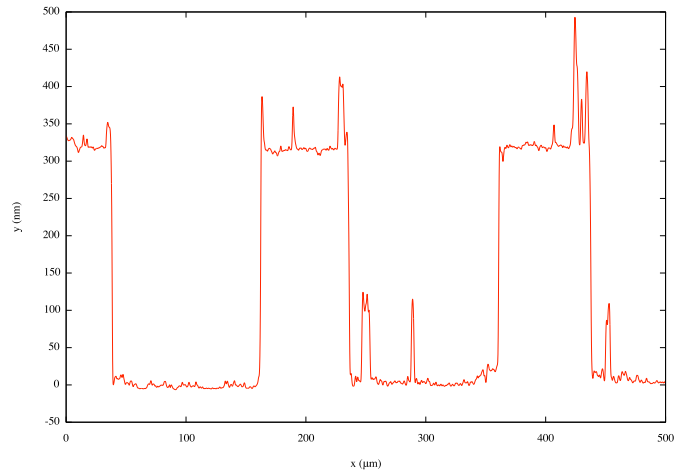


Figura 2.9: Profilo microstruttura in Cobalto misurato con il profilometro

Siccome il pattern creato tramite lift-off dovrà essere utilizzato per appoggiarci sopra gocce di ferrofluido, è necessario depositare sopra il pattern uno strato di PDMS (poli-dimetilsilossano) in modo tale da creare una superficie liscia chimicamente omogenea. Il PDMS è un particolare polimero siliconico molto viscoso facilmente trattabile. Questo viene versato sopra il pattern e fatto ruotare tramite lo spin coater in clean room. Si è usato il seguente ciclo di spin.

$$800 \text{ rpm per } 15 \text{ s} \rightarrow 4000 \text{ rpm per } 15 \text{ s} \rightarrow 8000 \text{ rpm per } 80 \text{ s}$$

La superficie è stata poi messa in forno per far polimerizzare il PDMS ed è stata successivamente osservata con il profilometro. Si riportano in figura le immagini ricavate con il profilometro dei campioni ricoperti di PDMS (Fig. 2.10).

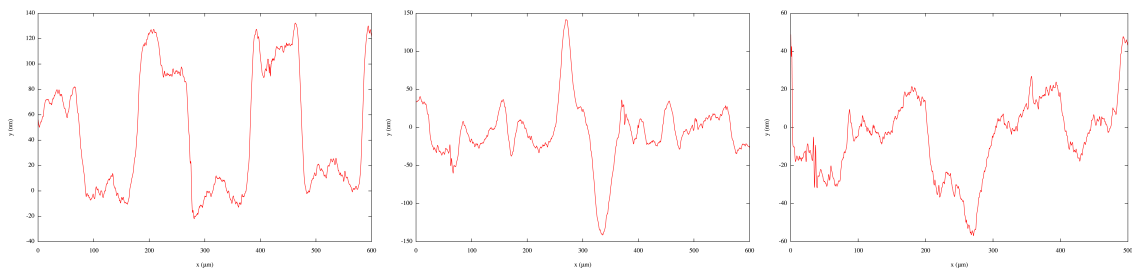


Figura 2.10: Profili di alcuni campioni ricoperti di PDMS misurati con il profilometro

Le superfici, soprattutto quelle ricoperte di Cobalto, risultano avere delle modulazioni; queste sono alte al più 100 nm , quindi non dovrebbero inficiare sul comportamento delle gocce che avranno una grandezza attorno al mm. Qualora si dovessero riscontrare dei problemi dovuti a queste modulazioni, si è pensato di incollare con il PDMS un coprivetrino silanizzato al di sopra della superficie.

Riportiamo in seguito la strumentazione utilizzata in clean room per la fabbricazione:

- UVO Cleaner (Jeylight Inc.)
- Spin coater (Laurell technologies corporation)
- Piastra
- UV mercury arc lamp (Osram HBO) montata in un sistema di esposizione (Reinraumtechnik Lanz UV400)
- Microposit Primer, Microposit S1813 G2 Series Photoresist, Microposit MF-319 series developer
- Maschera di acetato con pattern a strisce di passo $200\ \mu m$
- Camera al plasma Diener Plasma System "FEMTO"

Capitolo 3

Sistema per misure di magnetowetting

In questo capitolo si riporta la descrizione dell'apparato sperimentale e del materiale utilizzato per le misure.

3.1 Apparato sperimentale

In Fig. 3.1 e Fig. 3.2 si riportano la vista laterale e dall'alto dell'apparato utilizzato.

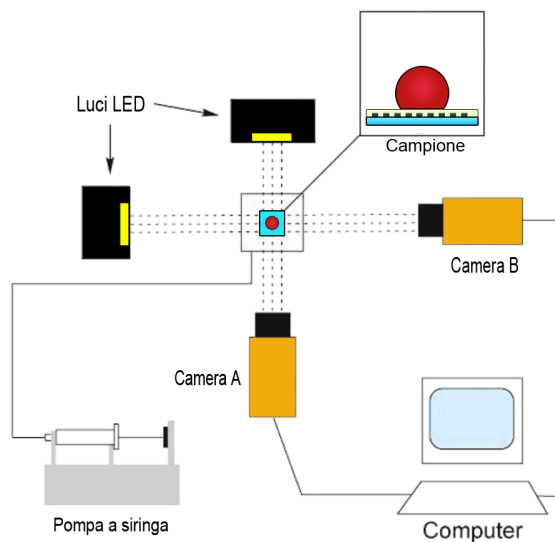


Figura 3.1: Schema dell'apparato sperimentale visto dall'alto

Per questo apparato sperimentale vengono usate delle telecamere Manta G-146 prodotte da Allied Vision Technologies montanti obiettivi telecentrici con ingrandimento 2X che forniscono la vista laterale e frontale della goccia (quando si utilizzerà il pattern saranno orientate una lungo le strisce, l'altra perpendicolarmente ad esse). Ognuna delle due viste è retroilluminata da una luce LED collimata (Phlox). L'acquisizione delle immagini è

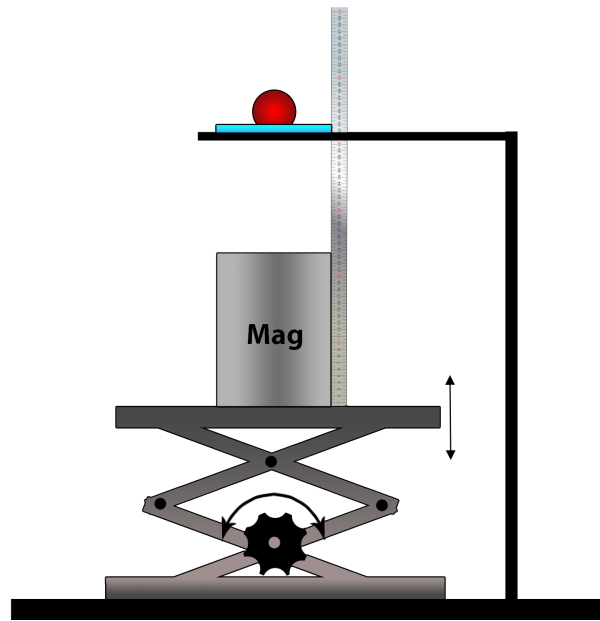


Figura 3.2: Schema dell'apparato sperimentale visto lateralmente

gestita da un programma LabVIEW (ambiente di sviluppo integrato prodotto dalla National Instruments) che consente di monitorare due visuali e di salvare le immagini con un frame rate impostabile. La superficie su cui vengono appoggiate le gocce è posta sopra una struttura fissa (Fig. 3.2). Le gocce vengono depositate tramite una pompa a siringa (World Precision Instruments Inc.) con cui è possibile gestire con buona precisione il volume di queste tramite un MicroSyringe Pump Controller Micro4 prodotto dalla World Precision Instruments Inc. Sotto la superficie è presente un movimentatore verticale su cui è appoggiato un magnete cilindrico permanente. Il magnete è posizionato in modo tale che la goccia depositata dalla pompa si trovi al centro della sua superficie, cosicché la goccia risenta di un campo approssimativamente uniforme e simmetrico. Un righello di acciaio è attaccato al magnete ed appoggiato sulla superficie del movimentatore, in modo da misurare la distanza fra sommità del magnete e superficie microstrutturata.

Vediamo ora in dettaglio le caratteristiche del magnete utilizzato: è il modello SM-45x30-N distribuito dal sito www.magnet-shop.net (Fig. 3.3). Riportiamo in tabella le sue principali caratteristiche.

Materiale	<i>Neodimio</i>
Rivestimento	<i>Nickel ($Ni - Cu - Ni$)</i>
Temperatura massima	$80^{\circ}C$
Direzione magnetizzazione	<i>assiale</i>
Altezza H	$30.0 \pm 0.1 \text{ mm}$
Diametro D	$45.0 \pm 0.1 \text{ mm}$
Forza di adesione	86 kg
Ritentività B_r	$1.32 - 1.37 \text{ T}$

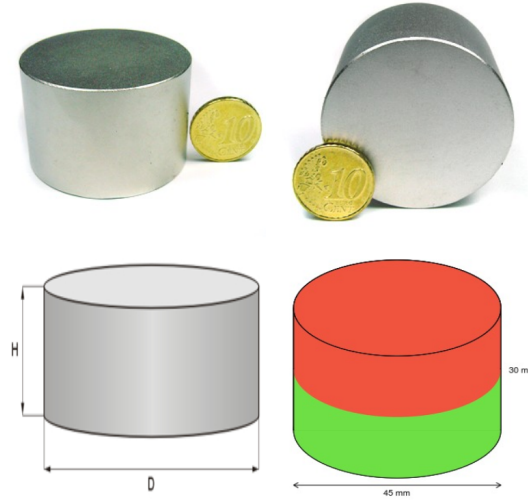


Figura 3.3: Magnete cilindrico permanente utilizzato per l'esperimento

La ritentività B_r è la capacità dei materiali ferromagnetici di ritenere un campo magnetico residuo. Con questi parametri e con la seguente formula è possibile calcolare il campo B lungo l'asse di simmetria z del magnete [18].

$$B = \frac{B_r}{2} \left(\frac{H+z}{\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + (H+z)^2}} - \frac{z}{\sqrt{\left(\frac{D}{2}\right)^2 + z^2}} \right) \quad (3.1)$$

ove z è la distanza tra la superficie del magnete ed il punto in cui viene misurato il campo. Si è scelto di utilizzare $z = 1 \text{ mm}$. Si trova quindi che $B = 0.50 \pm 0.01 \text{ T}$. Tale valore è stato verificato misurando il campo con il gaussmetro Hirts GM04 munito della sonda Transverse Hall Probe PT1205, trovando $B = 0.48 \pm 0.05 \text{ T}$. Riportiamo in figura il grafico dell'intensità di B in funzione della distanza z dalla superficie del magnete, in cui si riportano in nero i dati sperimentali, in rosso la formula analitica precedentemente proposta (Fig. 3.4).

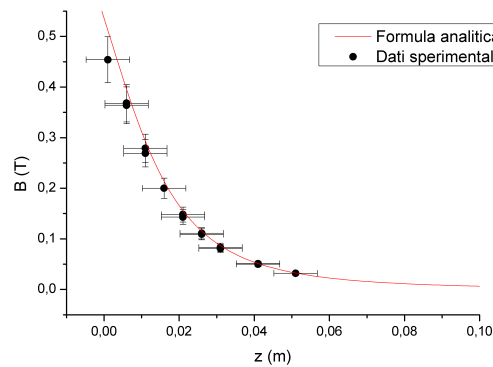


Figura 3.4: Grafico campo B in funzione dell'altezza z

Si nota un ottimo accordo tra i dati sperimentali e la formula teorica. Per l'analisi dati useremo sempre come valori del campo, per le diverse altezze, quelli misurati direttamente con il gaussmetro. Nella seguente immagine (Fig. 3.5) riportiamo la componente z del campo B in funzione dello spostamento sull'asse x sulla superficie del magnete ottenuta tramite una simulazione Comsol.

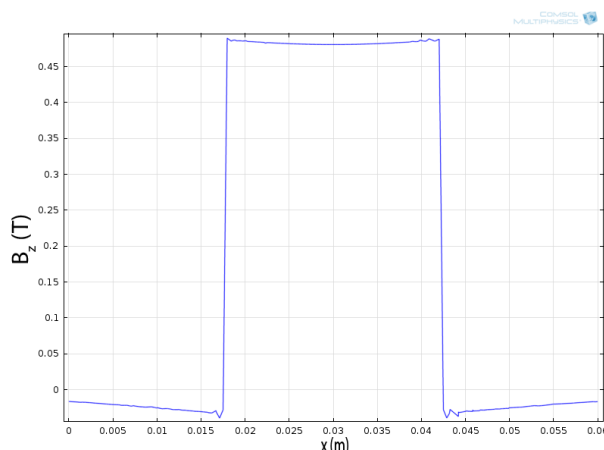


Figura 3.5: Campo magnetico B in funzione dello spostamento x

Come detto precedentemente, per l'esperimento verranno usate delle gocce di ferrofluido (Fig. 3.6).

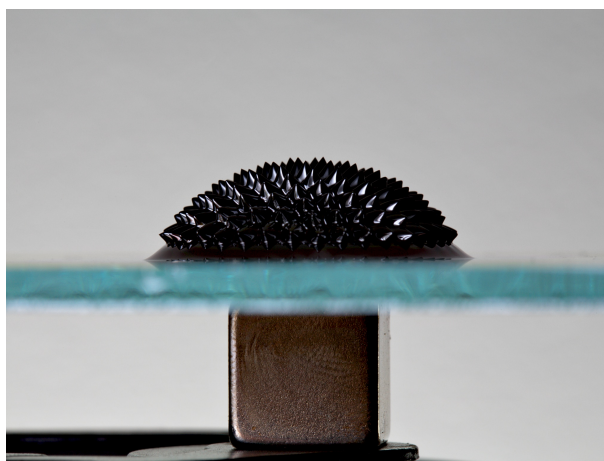


Figura 3.6: Goccia di ferrofluido deformata da un magnete permanente

I ferrofluidi, o fluidi magnetici, sono una particolare categoria di materiali che presentano simultaneamente proprietà liquide e magnetiche. Sono delle soluzioni colloidali di nanoparticelle magnetiche (al massimo 10 nm) disciolte in un liquido che fa da veicolo. Le nanoparticelle dentro al liquido tenderebbero ad agglomerarsi viste le loro proprietà magnetiche, rendendo quindi la soluzione instabile e non uniforme [9]. Per questo vengono usati dei tensioattivi, ovvero molecole organiche che legandosi alla superficie delle nanoparticelle per $1 - 2\text{ nm}$ fanno sì che quest'ultime non si attraggano tra loro (Fig. 3.7).

I tensioattivi permettono quindi di equilibrare le forze di interazione delle nanoparticelle, che per agitazione termica riescono a disperdersi in modo uniforme all'interno di tutto il liquido [8]. Si è visto che le particelle ferromagnetiche possono essere ben approssimate come un gas ideale paramagnetico dentro ad un liquido veicolo [19].

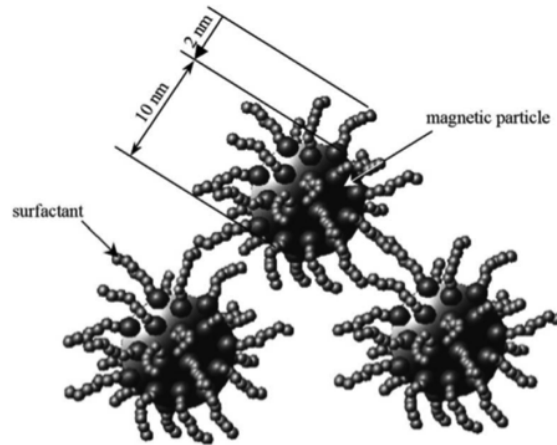


Figura 3.7: Nanoparticelle ferromagnetiche circondate da tensioattivi

Il ferrofluido utilizzato per la tesi è stato prodotto dal dott. Ali Abou-Hassan dell'Università Pierre & Marie Curie di Parigi.

Le nanoparticelle disciolte in esso sono di maghemite ($\gamma - Fe_2O_3$) con una concentrazione di 4.15 mol/l . Le gocce con questa concentrazione evaporavano velocemente, provocando un innalzamento della viscosità che portava all'otturazione degli aghi delle siringhe. Per questo motivo si è diluito il tutto in acido nitrico 10^{-2} mol/l in modo da avere un ferrofluido dieci volte meno concentrato. La concentrazione delle nanoparticelle da noi utilizzata per l'esperimento è quindi 0.415 mol/l .

Capitolo 4

Acquisizione ed analisi dati

In questo capitolo si spiegherà come sono state fatte le prime misure di magnetowetting su superfici lisce (PDMS) e magneticamente microstrutturate. Verranno poi tratte le prime conclusioni al riguardo.

4.1 Metodo di acquisizione ed elaborazione

Lo scopo dell'esperimento è vedere come si comportano le gocce di ferrofluido sopra diverse superfici con differenti campi magnetici. Per avere differenti campi magnetici si è pensato di utilizzare il magnete cilindrico descritto precedentemente portandolo a diverse altezze rispetto alla superficie su cui vengono depositate le gocce. In tal modo si spazia in un range da $0.5\ T$ circa a $0\ T$. Le misure sono state raccolte variando l'altezza del movimentatore su cui è posizionato il magnete, partendo da una posizione in cui il campo agente sulla goccia fosse nullo, poi facendo salire il magnete fino al contatto con il campione e successivamente riabbassandolo alla posizione iniziale. Si è deciso di utilizzare questa tecnica poiché il volume delle gocce con la siringa in dotazione non è di facile controllo per il ferrofluido, rendendo impossibile l'approccio classico delle misure ripetute. Per ogni superficie (PDMS, Cobalto, Ferro) sono state fatte due serie di misure: una impostando sul controller della pompa a siringa un volume di $1\ \mu l$, l'altra impostando $5\ \mu l$. Come detto precedentemente, il volume delle gocce non è quello indicato dal controller.

Si utilizzerà la formula riportata nell'articolo [20] per dare una stima indicativa del volume utilizzato.

$$V = \frac{D^3 \pi}{24} \frac{(1 - \cos \theta_C)^2}{\sin^3 \theta_C} (2 + \cos \theta_C) \quad (4.1)$$

ove D è il diametro dell'area di contatto e θ_C è l'angolo di contatto. Riportiamo un'immagine di una goccia dove mostriamo altezza, diametro ed angolo di contatto (Fig. 4.1).

Come detto precedentemente, le gocce depositate sopra le superfici vengono fotografate ed elaborate tramite un programma LabVIEW. Successivamente, per ogni goccia viene misurato l'angolo di contatto destro e sinistro, l'altezza ed il diametro di contatto attraverso un altro programma LabVIEW. L'elaborazione dei dati viene effettuata con il software

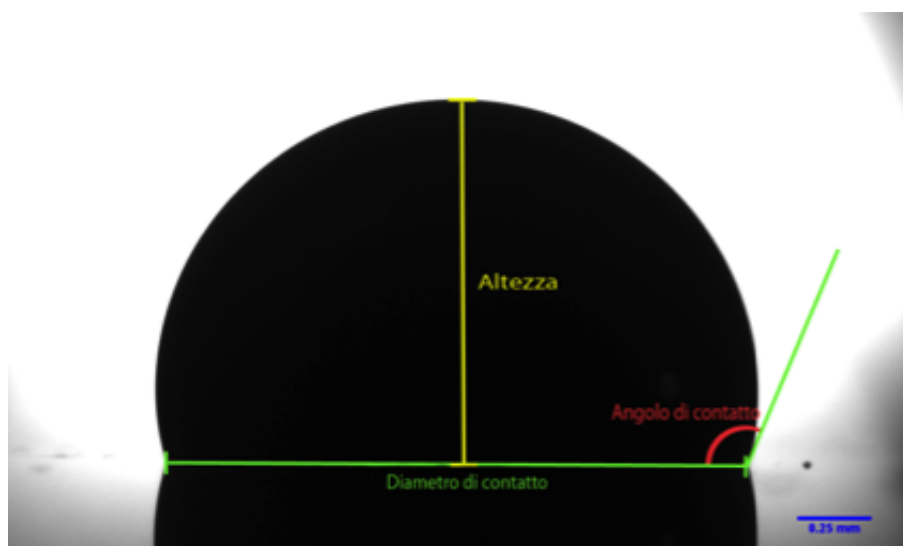


Figura 4.1: Altezza, diametro ed angolo di contatto di una goccia

OriginLab, mediando gli angoli destro e sinistro e, nel caso del PDMS, mediando i valori ottenuti con le due viste. Nel caso delle superfici con le strisce, i valori ottenuti con le due viste non vengono mediati poiché potrebbero esserci delle asimmetrie dovute alla possibile modulazione del campo. Per tutte le misure si disporranno le superfici microstrutturate in modo tale che le strisce siano parallele alla telecamera A e perpendicolari alla telecamera B come si mostra in figura (Fig. 4.2).

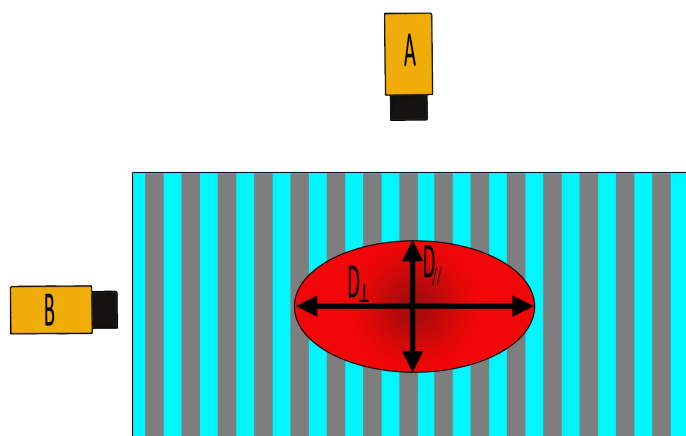


Figura 4.2: Goccia depositata su superficie microstrutturata vista dall'alto

Non avendo un buon controllo sul volume delle gocce per via della limitata precisione della siringa e dell'ago e di possibili malfunzionamenti della pompa-siringa, per confrontare gli effetti dovuti alle diverse superfici, i parametri diametro di contatto ed altezza sono stati normalizzati rispetto alla prima misura di ogni serie (ovvero quella in assenza di campo magnetico) oppure se n'è considerata la loro variazione percentuale.

4.2 Risultati

Per prima cosa riportiamo in tabella il volume delle gocce calcolato con la formula precedente.

	Diametro di contatto (mm)	Angolo di contatto ($^{\circ}$)	Volume (μl)
PDMS ($5 \mu l$)	1.94 ± 0.02	107 ± 3	3.1 ± 0.3
PDMS ($1 \mu l$)	1.69 ± 0.02	97 ± 3	0.87 ± 0.08
Strisce Ferro ($5 \mu l$)	2.22 ± 0.02	112 ± 3	5.6 ± 0.6
Strisce Ferro ($1 \mu l$)	1.31 ± 0.02	108 ± 3	1.0 ± 0.1
Strisce Cobalto ($5 \mu l$)	2.09 ± 0.02	112 ± 3	4.6 ± 0.5
Strisce Cobalto ($1 \mu l$)	1.25 ± 0.02	104 ± 3	0.78 ± 0.08

La goccia da $5 \mu l$ nominali depositata sul PDMS è notevolmente più piccola. Come già accennato, questa non riproducibilità del volume delle gocce è probabilmente dovuta alla limitata precisione della siringa e dell'ago utilizzati, oltre a possibili malfunzionamenti della pompa-siringa. La siringa utilizzata è una semplice siringa medica in plastica; si è scelto di non utilizzare quelle analitiche in vetro ed acciaio, sicuramente più precise, poiché potevano essere danneggiate dall'acido nitrico presente nel ferrofluido.

Confrontando le gocce in assenza di campo con quelle aventi il magnete sotto la superficie si nota chiaramente che la goccia viene schiacciata, come ci si aspetta dalla teoria. Riportiamo in figura la stessa goccia vista in assenza di campo e con il massimo campo possibile (Fig. 4.3).

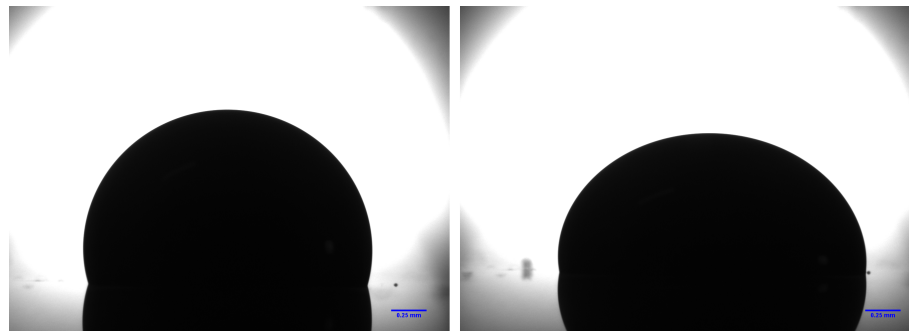


Figura 4.3: Goccia di ferrofluido sopra a superficie di PDMS in assenza di campo magnetico (foto di sinistra) e con campo magnetico massimo (foto di destra)

Si riportano i grafici relativi alla goccia di volume impostato $5 \mu l$ depositata sopra la superficie ricoperta di PDMS per la salita del magnete (Fig. 4.4). Nel primo grafico vediamo l'angolo di contatto della goccia rispetto al campo magnetico, nel secondo l'altezza e nel terzo il diametro di contatto: per i primi due notiamo un andamento decrescente, per l'altro uno crescente. Per il diametro di contatto inoltre si nota una piccola differenza (circa $0.5 mm$) tra le due camere, a testimonianza di una leggera asimmetria della goccia, forse dovuta alla non perfetta centratura della goccia con il magnete.

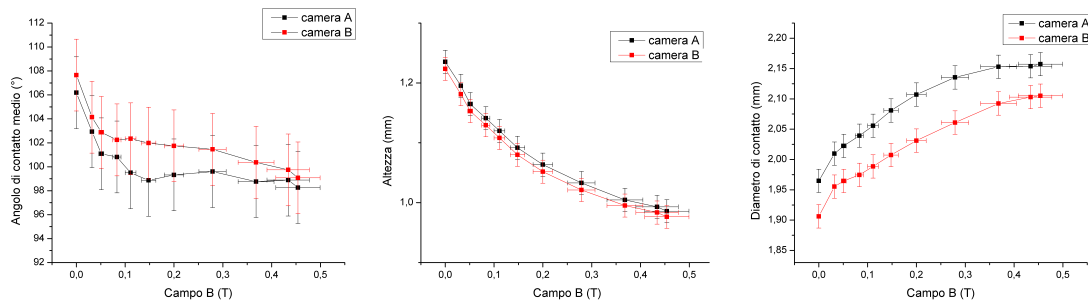


Figura 4.4: Grafici Angolo di contatto-Campo B (immagine di sinistra), Altezza-Campo B (immagine centrale), Diametro di contatto-Campo B (immagine di destra) relativi alla goccia depositata su superficie di PDMS

L'andamento dei grafici per le gocce depositate su superfici microstrutturate è approssimativamente lo stesso, tranne per il diametro di contatto (Fig. 4.5).

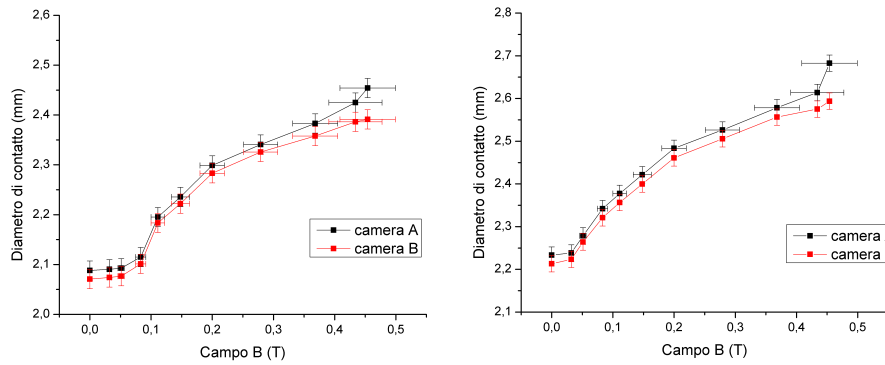


Figura 4.5: Grafici Diametro-Campo B per gocce su superfici microstrutturate in Cobalto (sinistra) e Ferro (destra)

Anche in questo caso si nota un'asimmetria della goccia, ma ora è doppia rispetto a quella precedentemente trattata: con il campo magnetico massimo la goccia sembra essere 0.1 mm più grande vista lungo le strisce rispetto a quella perpendicolare a queste. S'ipotizza che questo potrebbe essere dovuto alla presenza delle strisce, che potrebbero averla leggermente allungata. Queste conclusioni dovranno essere verificate compiendo studi più sistematici.

Riportiamo ora i grafici di confronto fra le superfici relativi alla variazione percentuale di linea di contatto ed altezza per le gocce da 5 μl impostati (Fig. 4.6). Con "variazione percentuale" si intende il valore assoluto della differenza fra il valore iniziale, ovvero nel momento in cui il magnete è lontano al massimo dalla superficie, e quello misurato per ogni altra posizione del magnete diviso il valore iniziale. Nel primo grafico vediamo la variazione percentuale di diametro di contatto in funzione del campo magnetico, nel secondo la variazione percentuale di altezza. Per entrambi si riportano i dati acquisiti per le tre diverse superfici: in nero le gocce depositate su PDMS, in blu ed in rosso sulle superfici microstrutturate rispettivamente in Cobalto e Ferro. Non si riportano i grafici relativi alla

variazione percentuale dell'angolo di contatto poiché simili per tutte e tre le superfici.

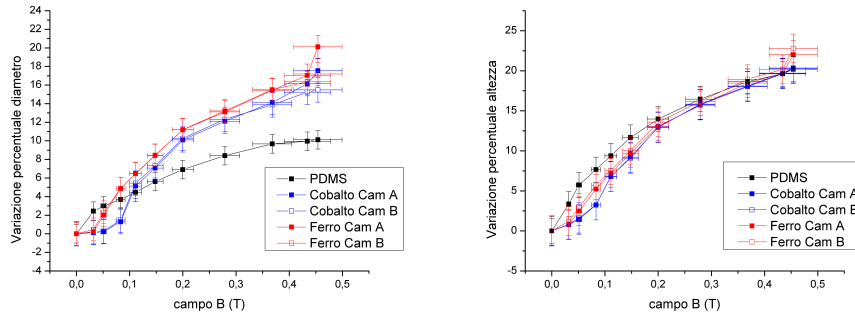


Figura 4.6: Grafici di confronto fra le superfici: variazione percentuale diametro-campo B (sinistra), variazione percentuale altezza-campo B (destra)

Si nota che la variazione percentuale del diametro delle gocce è maggiore per le superfici microstrutturate, in particolare quella di Ferro, a testimonianza che lo strato di materiale ferromagnetico probabilmente contribuisce alle proprietà statiche della goccia di ferrofluido. Per quanto riguarda l'altezza, la variazione percentuale ha un andamento simile per le tre le superfici utilizzate. In conclusione, il ferrofluido su tutte e tre le superfici ha proprietà statiche che variano in funzione dell'intensità del campo magnetico: l'angolo di contatto e l'altezza diminuiscono con il campo, il diametro di contatto aumenta. Tali risultati tornano, almeno qualitativamente, con uno dei pochi lavori trovati in bibliografia riguardanti il magnetowetting [1][3].

Il magnete è stato quindi allontanato. Riportiamo ora i grafici per la goccia depositata su PDMS relativi all'intero ciclo di salita e discesa (Fig. 4.7). Come in precedenza, riportiamo nel primo grafico l'angolo di contatto in funzione del campo magnetico, nel secondo l'altezza e nel terzo il diametro di contatto. Sono state disegnate delle frecce nei grafici per indicare l'andamento cronologico della misura (salita e poi discesa del magnete). È interessante notare che per la discesa il diametro di contatto e l'altezza della goccia restano per lo più costanti. Questo testimonia una non reversibilità del processo, probabilmente dovuto a fenomeni di pinning della goccia dovuti alla disomogeneità della superficie su cui viene appoggiata o al fatto che la goccia continui ad essere attirata dal magnete durante la discesa. Per quanto riguarda l'angolo di contatto invece notiamo che questo continua a diminuire anche per la discesa del magnete.

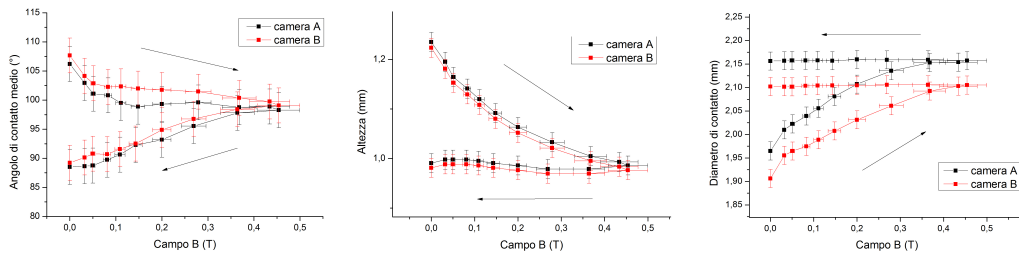


Figura 4.7: Grafici angolo di contatto-Campo B (immagine di sinistra), altezza-Campo B (immagine centrale), diametro di contatto-Campo B (immagine di destra), goccia su PDMS

Conclusioni

Questo lavoro di tesi aveva come fine quello di costruire una superficie ferromagnetica microstrutturata per provare ad estendere ai ferrofluidi il fenomeno di stick-slip osservato per gocce d'acqua su superfici trattate chimicamente. Per la fabbricazione è stata utilizzata la tecnica del lift-off, finora mai utilizzata nel gruppo LaFSI. Sono state fatte quindi numerose prove per perfezionare tutto il processo (fotolitografia, sputtering, lift-off) che hanno portato ad una buona riuscita della fabbricazione.

Infine sono state compiute delle misure preliminari di magnetowetting con gocce di ferrofluido appoggiate sulle superfici fabbricate e su superfici omogenee, che sono in accordo con i pochissimi dati pubblicati in letteratura.

La prospettiva futura è quella di verificare in modo sistematico le proprietà viste e misurate in questo elaborato, variando volume della goccia, concentrazione di nanoparticelle ferromagnetiche, tipo di ferrofluido, superfici, per esempio aumentando o diminuendo altezza e larghezza delle strisce e utilizzando il Nickel. Si è pensato anche di cambiare il metodo di acquisizione delle misure usando diversi magneti con differenti campi e appoggiando direttamente sopra al magnete superficie e goccia; in tal modo si riuscirebbe ad ottenere una serie di misure ripetute con diversi campi magnetici, evitando quindi il problema di pinning della goccia notato per la fase di discesa del magnete. Un'altra idea, già in via di sviluppo, è quella di appoggiare sopra il magnete un lamierino di acciaio magnetico al silicio (del tipo usato nei trasformatori) su cui è stato inciso un pattern a strisce tramite elettroerosione per usarlo come superficie. Potrebbe essere interessante esplorare anche il comportamento dinamico delle gocce sopra le superfici fabbricate per la tesi, vedendo se effettivamente sia possibile un comportamento simile allo stick-slip.

Appendice A

Simulazioni Comsol

Comsol è un programma che permette di fare simulazioni in moltissimi ambiti scientifici. In modo abbastanza semplice è possibile disegnare l'esperimento, definire dei domini con determinate proprietà (per esempio i materiali) e, imponendo delle corrette condizioni al contorno e delle opportune simmetrie, trovare la soluzione di un'equazione per questo sistema. La parte più complicata è proprio quella che consiste nel definire l'equazione con le relative condizioni al contorno.

Il programma è stato sviluppato dal dott. Nicola Argiolas, mentre per l'elaborato di tesi ci si è limitati a cambiare i parametri del sistema guardando come cambiavano le soluzioni. Il sistema considerato è formato da un magnete permanente con sopra un vetrino su cui è stata costruita una struttura a strisce di cobalto. Per risparmiare potenza di calcolo, il sistema, poiché simmetrico, è stato simulato in 2D e sono state considerate soltanto tre strisce. In figura riportiamo i grafici ottenuti dalla simulazione (Fig. A.1). Nel primo grafico vediamo l'intensità del campo magnetico in funzione dell'asse z al centro del campione, nel secondo e nel terzo rispettivamente il campo magnetico e la forza magnetica misurata sopra il campione in funzione dello spostamento lungo ad esso. I tre colori presenti in queste ultime due immagini rappresentano misure fatte a tre diverse altezze: il blu per misure esattamente sopra la superficie, il verde $0.1 \mu m$ sopra, il rosso $0.25 \mu m$ sopra.

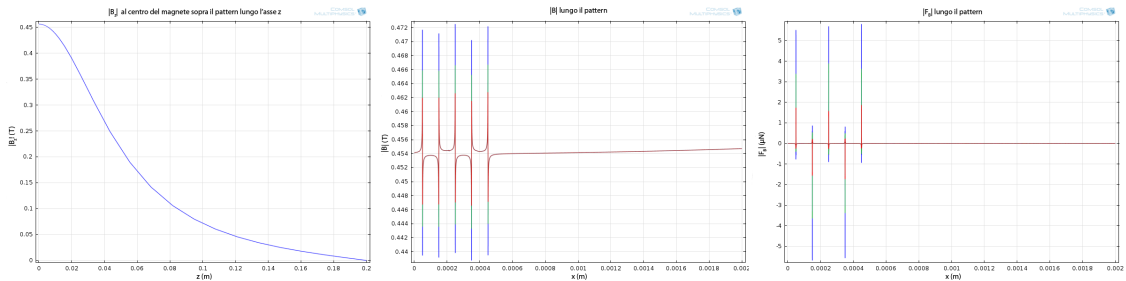


Figura A.1: Grafici prodotti dalla simulazione: Campo B-asse z (sinistra), Campo B-asse x (centro), Forza-asse x (destra)

I picchi che si vedono nel secondo e terzo grafico sono l'effetto che producono i bordi delle strisce, dove il campo magnetico è maggiore. Si vuole che la struttura, pur restando sulla

dimensione di qualche centinaio di μm come larghezza e qualche centinaio di nanometri come altezza, moduli il più possibile il campo magnetico, ovvero che ci sia un ΔB più grande possibile. Per questo vengono fatte più simulazioni, variando altezza e larghezza delle strisce ed ottenendo i seguenti grafici (Fig. A.2). Il primo grafico mostra il ΔB in funzione della larghezza delle strisce tra una zona sopra queste e la zona adiacente dove non sono presenti, il secondo mostra il $|B|$ in funzione della larghezza delle strisce sopra quella centrale. In nero sono graficate le misure con strisce alte 100 nm , in rosso 200 nm , in blu 300 nm .

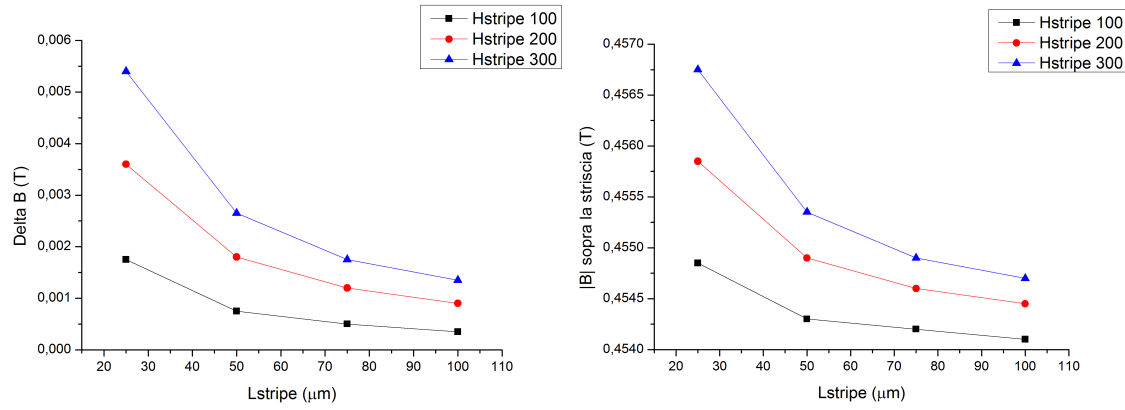


Figura A.2: Grafici di confronto: ΔB -Lunghezza strisce (sinistra), $|B|$ sopra la striscia-Lunghezza striscia (destra)

Si nota che la condizione migliore sarebbe avere strisce strette ed alte. Per quanto riguarda la larghezza non ci è possibile scegliere strisce al di sotto di 100 nm , poiché non sono disponibili maschere in acetato di tale precisione. Per l'altezza invece scegliamo 300 nm , visto che è facilmente controllabile con lo sputtering.

Bibliografia

- [1] N. T. Nguyen. Deformation of ferrofluid marbles in the presence of a permanent magnet. *Langmuir*, 29(45):13982–13989, 2013.
- [2] K. Piroird, B. D. Texier, C. Clanet, and D. Quere. Reshaping and capturing leidenfrost drops with a magnet. *Physics of Fluids*, 25(3), 2013.
- [3] N. T. Nguyen, G. Zhu, Y. C. Chua, V. N. Phan, and S. H. Tan. Magnetowetting and sliding motion of a sessile ferrofluid droplet in the presence of a permanent magnet. *Langmuir*, 26(15):12553–12559, 2010.
- [4] S. Varagnolo, V. Schiocchet, D. Ferraro, M. Pierno, G. Mistura, M. Sbragaglia, A. Gupta, and G. Amati. Tuning drop motion by chemical patterning of surfaces. *Langmuir*, 30(9):2401–2409, 2014.
- [5] S. Varagnolo, D. Ferraro, P. Fantinel, M. Pierno, G. Mistura, G. Amati, L. Biferale, and M. Sbragaglia. Stick-slip sliding of water drops on chemically heterogeneous surfaces. *Physical Review Letters*, 111(6), 2013.
- [6] M. Sbragaglia, L. Biferale, G. Amati, S. Varagnolo, D. Ferraro, G. Mistura, and M. Pierno. Sliding drops across alternating hydrophobic and hydrophilic stripes. *Physical Review E*, 89(1), 2014.
- [7] A. S. Lubbe, C. Alexiou, and C. Bergemann. Clinical applications of magnetic drug targeting. *Journal of Surgical Research*, 95(2):200–206, 2001.
- [8] S. Odenbach. Recent progress in magnetic fluid research. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16(32):R1135–R1150, 2004.
- [9] S. Odenbach. Ferrofluids - magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 217(1-3):171–178, 2003.
- [10] P. K. Kundu, I. M. Cohen, and D.R.Dowling. *Fluid Mechanics*. Elsevier, fifth edition, 2012.
- [11] C. Rigoni. *Statica e dinamica di gocce su superfici chimicamente eterogenee formate da domini quadrati idrofobi*. PhD thesis, Università degli Studi di Padova, 2013.

- [12] A. F. Demiroers, P. P. Pillai, B. Kowalczyk, and B. A. Grzybowski. Colloidal assembly directed by virtual magnetic moulds. *Nature*, 503(7474):99–103, 2013.
- [13] S.W. Jones. *Photolithography*. IC Knowledge LLC, 2000.
- [14] Rohm and Haas Electronic Materials. *MICROPOSIT PRIMERS for Microlithography Applications*, 2005.
- [15] Rohm and Haas Electronic Materials. *MICROPOSIT S1800 G2 SERIES PHOTORESISTS for Microlithography Applications*, 2006.
- [16] Rohm and Haas Electronic Materials. *MICROPOSIT EC SOLVENT*, 2005.
- [17] Rohm and Haas Electronic Materials. *MICROPOSIT MF-300 Series DEVELOPER*, 2008.
- [18] J. M. Camcho and V. Sosa. Alternative method to calculate the magnetic field of permanent magnets with azimuthal symmetry. *Revista Mexicana de Física*, E(59):11, 2013.
- [19] A. O. Ivanov and O. B. Kuznetsova. Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations. *Physical Review E*, 64(4), 2001.
- [20] T. Toth, D. Ferraro, E. Chiarello, M. Pierno, G. Mistura, G. Bissacco, and C. Semprebon. Suspension of water droplets on individual pillars. *Langmuir*, 27(8):4742–4748, 2011.