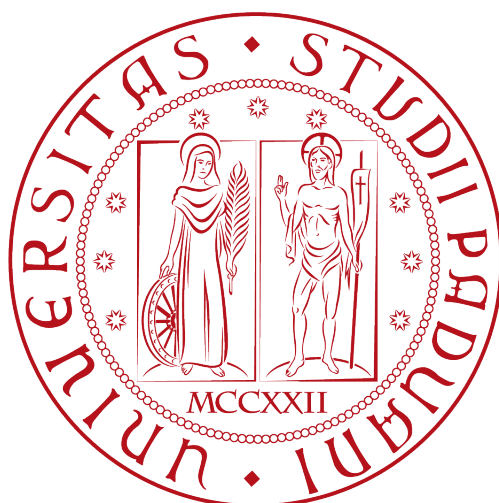


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di laurea magistrale in Fisica



TRANSIZIONI MORFOLOGICHE DI GOCCE CONFINATE  
INDOTTE DA VIBRAZIONI

Relatore: PROF. GIAMPAOLO MISTURA

Correlatore: DOTT. MATTEO PIERNO

Laureando: BONATO LUCA

Anno Accademico 2015/2016



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Caratteristiche e proprietà dei sistemi microfluidici</b>	<b>5</b>
1.1 Proprietà dei fluidi . . . . .	5
1.2 Transizioni morfologiche di wetting . . . . .	8
<b>2 Microfabbricazione</b>	<b>13</b>
2.1 Fotolitografia . . . . .	13
2.2 Soft-litografia . . . . .	15
2.3 Fabbricazione dei campioni . . . . .	18
2.3.1 Produzione dei master . . . . .	19
2.3.2 Produzione dei campioni . . . . .	21
<b>3 Apparato sperimentale</b>	<b>25</b>
3.1 Strumenti, setup ed elaborazione dati . . . . .	25
<b>4 Misure e analisi dati</b>	<b>35</b>
4.1 Transizione morfologica filamento-bulge statica . . . . .	35
4.2 Transizione morfologica filamento-bulge dinamica . . . . .	37
<b>5 Conclusioni</b>	<b>43</b>





# Elenco delle figure

1	Scale tipiche dei dispositivi microfluidici . . . . .	2
2	Esempi di dispositivi microfluidici . . . . .	3
1.1	Schema delle forze di interazione all'interfaccia liquido/gas . . . . .	6
1.2	Angolo di contatto e bagnabilità di una superficie . . . . .	7
1.3	Pinning chimico e fisico . . . . .	7
1.4	Instabilità di Plateau-Rayleigh . . . . .	9
1.5	Acqua su domini rettangolari idrofilici [12] . . . . .	9
1.6	Simulazioni di energia libera di acqua confinata su strisce idrofiliche [35] . . . . .	10
1.7	Transizioni morfologiche di acqua su domini rettangolari [25] . . . . .	12
2.1	Processo di fotolitografia . . . . .	14
2.2	Standard ISO 14644-1 . . . . .	16
2.3	Polidimetilsilossano (PDMS) . . . . .	17
2.4	Processo di double-replica molding . . . . .	18
2.5	Campione preparato per la misura . . . . .	18
2.6	Esempio di maschera per fotolitografia . . . . .	19
2.7	Master realizzato tramite fotolitografia . . . . .	20
2.8	Confronto produzione master: fotolitografia VS 3D printing . . . . .	22
2.9	Fabbricazione campioni tramite double-replica molding . . . . .	22
2.10	Triclorosilano . . . . .	23
2.11	Magnetosputtering: macchinario e campioni funzionalizzati . . . . .	24
3.1	Setup sperimentale . . . . .	26
3.2	Software di gestione del flussimetro . . . . .	27
3.3	Agitatore LDS V101 . . . . .	28
3.4	Schema del circuito di feedback . . . . .	28
3.5	Calibrazione sensore a fototransistor . . . . .	30
3.6	Ampiezza dell'oscillatore in frequenza con e senza feedback . . . . .	31
3.7	Fotocamere utilizzate . . . . .	32
3.8	Software LabVIEW per l'acquisizione immagine . . . . .	34

3.9	Software IDL per l'analisi immagine . . . . .	34
4.1	Vista frontale e laterale di evoluzione della morfologia al variare del volume	36
4.2	Transizione morfologica statica: risultati sperimentali . . . . .	37
4.3	Transizione morfologica dinamica: report fotografico . . . . .	39
4.4	Transizione morfologica dinamica: risultati sperimentali . . . . .	40
4.5	Comportamento caotico del filamento . . . . .	41
4.6	Fotogrammi presi con fast camera, vista laterale . . . . .	42
4.7	Fotogrammi presi con fast camera, vista frontale . . . . .	42

«Fortunato l'uom che prende  
Ogni cosa per buon verso  
E tra i casi e le vicende  
Da ragion guidar si fa.  
Quel che suole altrui far piangere  
Fia per lui cagion di riso  
E del mondo in mezzo ai turbini  
Bella calma troverà»  
(L. da Ponte)

*A Rosa. «Conosco le leggi  
del mondo, e te ne farò dono»*



# Introduzione

La microfluidica [1] [2] [3] è un campo di ricerca sviluppatosi in anni recenti che indaga le proprietà, e quindi le possibilità di manipolazione e trasporto, di volumi ridotti di liquido ( $10^{-6}$  -  $10^{-12}$  L). Questa tipologia di sistemi presenta proprietà drasticamente differenti rispetto al comportamento degli stessi fluidi alla macroscale: l'elevato rapporto superficie/-volume porta i fenomeni interfacciali a dominare su quelli di bulk (es. tensione superficiale vs gravità) mentre le ridotte dimensioni realizzano flussi laminari (assenza di vortici e reversibilità). In Fig.1 si mostra la relazione tra volume e taglia di vari sistemi (si noti la sovrapposizione tra l'ambito microfluidico e quello biologico) [3].

Lo scopo della disciplina è quello di riportare su dispositivi a taglia ridotta (micro-flow device, *MFD*) il vasto insieme di operazioni sui fluidi (es. reazioni chimiche, analisi, trasporto, sintesi) che solitamente sono effettuati in laboratorio, realizzando il cosiddetto *Lab-on-a-chip*. L'idea di realizzare circuiti di fluidi alle microscale nasce come estensione del concetto di circuito integrato in elettronica; da essa derivano svariate tecniche di microfabbricazione comunemente utilizzate nella costruzione di *MFD*. I vantaggi di questo approccio sono molteplici: basso costo di produzione, produzione in serie, facilità di trasporto, minore quantità di reagenti e prodotti di scarto (risparmio in termini di acquisto e smaltimento). I relativi svantaggi sono essenzialmente legati ad alcune caratteristiche legate alla fisica dei sistemi: ad esempio, l'instaurarsi di un regime laminare, cioè non turbolento, rende difficile il mescolarsi di flussi diversi, dovendo seguire il tempo caratteristico della sola diffusione [4]. Tuttavia la ricerca è attiva in questo campo anche per risolvere le problematiche che si riscontrano di volta in volta (nell'esempio riportato, inducendo la turbolenza solo localmente [5]).

Gli ultimi anni hanno visto crescere in modo imponente l'interesse verso la disciplina, avendo come conseguenza lo sviluppo di specifici settori di ricerca. È di interesse applicativo ad esempio la capacità di operare a livello della singola goccia permettendo di realizzare sospensioni ed emulsioni [6] che, seppure rappresentino stati metastabili destinati a separarsi, hanno tempi di vita eccezionalmente lunghi (anni). Nell'ambito dell'industria farmaceutica si utilizzano *MFD* per la sintesi di biomolecole, per lo studio del *drug delivery* o per migliorare l'efficienza di alcuni tipi di processi biologici (Polymerase Chain Reaction, *PCR*) [7]. Un'applicazione legata all'ingegneria elettronica è invece la bubble logic, dove

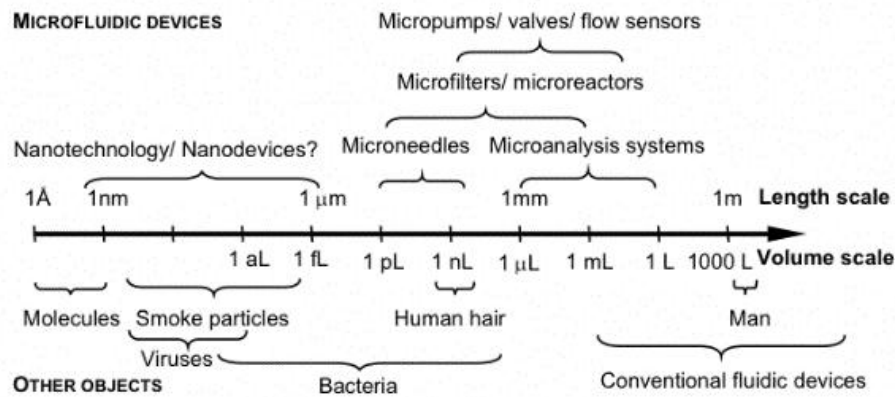


Figura 1: Scale tipiche di volume e lunghezza in cui si situano dispositivi microfluidici [3].

il flusso di diversi tipi di gocce è tradotto in bit di informazione e utilizzato per le comuni operazioni logiche (OR, AND, ecc.) [8].

Ad oggi l'approccio alla disciplina è duplice: microfluidica chiusa, caratterizzata dalla sola interfaccia liquido-substrato, e microfluidica aperta, in cui è presente anche l'interfaccia liquido-gas (solitamente aria). La microfluidica chiusa presenta tuttavia alcuni svantaggi [9]: i canali chiusi spesso vanno incontro a danneggiamento di vario tipo (collasso, swelling); non è possibile l'accesso al dispositivo punto per punto; sono difficili da fabbricare e si va incontro a pressioni idrodinamiche non indifferenti. Gli svantaggi della microfluidica aperta sono legati alla presenza di una nuova interfaccia (evaporazione) e in genere il controllo del moto della goccia. La scelta della microfluidica aperta apre un panorama di features studiabili: tali features sono legate alla natura del fluido (viscosità ecc.) e in special modo alla topologia e alla chimica del substrato (rugosità, proprietà di bagnabilità, ecc.).

Lo scopo della microfluidica aperta è in sostanza il controllo totale delle gocce, inteso come formazione, volume [10], morfologia [11] [12] e moto [14] [15]. Alcuni esempi di controllo sono:

- Elettrowetting: applicazione di un gradiente di potenziale elettrico che modifica la bagnabilità della goccia [16]. Applicazioni sono: *dry blood spot analysis* [17], estrazione e quantificazione di estrogeni da campioni biologici [18], analisi di culture cellulari [19]. Ha limitazioni intrinseche per i fluidi non ionici [20].
- Surface Acoustic Waves (SAWs): onde acustiche che viaggiano accoppiate alla superficie del materiale, in cui la differenza tra le velocità del suono nel substrato e nel liquido permette il trasferimento di energia meccanica (*pumping, mixing, jetting* [14]). Applicazioni sono: sensori biochimici modulatori ottici [21].
- Oscillazioni meccaniche: tramite l'oscillazione del substrato (in termini di ampiezza e frequenza) si può forzare il moto delle gocce in una direzione scelta, ad esempio forzando o impedendo la discesa, la salita o la staticità di una goccia su un piano inclinato [22] [23] [24].



Figura 2: Esempi di dispositivi microfluidici. La Fig. (a) mostra un circuito di microfluidica chiusa in cui interagiscono vari reagenti. La Fig. (b) mostra un esempio di reattore chimico basato sul principio dell'elettrowetting [18]

La costruzione di MFD aperti prevede due diverse strategie. Nella prima si struttura a superficie con topologie non planari create tramite tecniche di fotolitografia o softlitografia [11]. In alternativa il pattern può essere di tipo chimico, disegnando domini planari diversificati dalla loro bagnabilità [12]. La presenza di strutturazioni chimiche o topologiche è la fonte della grande varietà di comportamenti delle gocce osservata anche in natura.

I film di liquidi sulle taglie micrometriche presentano alcuni tipi di instabilità che comportano un cambio di forma della superficie in seguito ad uno stimolo. Questi fenomeni sono noti in letteratura come *transizioni morfologiche* e sono chiaramente di interesse per i MFD aperti, dove il sistema è dominato dalla dinamica interfacciale. Di conseguenza, per rispondere sia a domande fondamentali che ad applicazioni pratiche le morfologie interfacciali e le instabilità di piccole gocce di liquido su substrati strutturati chimicamente o topologicamente sono stati grandemente studiate negli ultimi anni. La tesi si inserisce in questo filone di indagine, studiando la transizione di un film d'acqua su dominio rettangolare al variare del rapporto d'aspetto del post già affrontata da Ferraro et al. [25] e proponendo la stessa transizione a volume fissato tramite l'oscillazione del substrato.

Il lavoro sperimentale si è svolto presso il Laboratorio di Fisica delle Superfici e Interfacce (LaFSI) del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova e ha compreso la messa a punto dell'apparato di acquisizione delle misure e dell'oscillatore, la microfabbricazione dei campioni con tecniche fotolitografiche e softlitografiche e infine la raccolta e analisi dei dati.

La tesi è strutturata come segue:

- il Cap. 1 illustra i concetti principali utili a comprendere i fenomeni in gioco;
- il Cap. 2 presenta in generale le tecniche di microfabbricazione utilizzate nella tesi e nello specifico i procedimenti adottati per la realizzazione dei campioni
- il Cap. 3 presenta l'apparato sperimentale e le sue componenti;

- il Cap. 4 comprende le procedure di preparazione, raccolta ed analisi delle misure riguardanti transizioni morfologiche nel caso statico e introducendo le oscillazioni;
- il Cap. 5 riporta le Conclusioni al lavoro di tesi e illustra possibili sviluppi futuri.



# Caratteristiche e proprietà dei sistemi microfluidici

In questo capitolo si propone una panoramica sui principali concetti necessari alla comprensione del fenomeno oggetto dello studio. Alla prima sezione (1.1) dedicata ai principali fenomeni dei fluidi alla microscala (regime laminare, tensione superficiale, bagnabilità e pinning) segue nel dettaglio la definizione di transizione morfologica di wetting (1.2) riportando la letteratura in cui si inserisce la tesi, assieme a una breve trattazione della fisica delle gocce sottoposte a oscillazioni.

## 1.1 Proprietà dei fluidi

La fisica dei sistemi microfluidici è sorprendentemente diversa da quella del mondo macroscopico. Dal punto di vista dinamico, l'inerzia è trascurabile rispetto agli effetti viscosi e il moto è reversibile: questi comportamenti sono quantificati dal parametro adimensionale detto *numero di Reynolds*

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} = \frac{[\text{forze di inerzia}]}{[\text{forze viscosi}]} \quad (1.1)$$

dove  $\rho$ ,  $v$ ,  $\mu$  sono densità, velocità e viscosità del fluido e  $L$  è la taglia del sistema. La natura reversibile dei flussi, e la conseguente assenza di moti vorticosi (regime laminare) sono tutte caratteristiche tipiche di sistemi a bassi numeri di Reynolds [26].

Se il liquido non occupa tutto il volume disponibile ma sono presenti interfacce (es. liquido-liquido, liquido-vapore) il comportamento del sistema alla microscala è determinato in massima parte dalla sua tensione superficiale, un'energia per unità d'area dell'interfaccia indicata usualmente con il simbolo  $\gamma$  e misurata in  $\text{J/m}^2$  o  $\text{N/m}$  [2]. Fisicamente l'origine della tensione superficiale risiede nella forza netta agente sulle molecole di fluido che costituiscono l'interfaccia [27] (vedi Fig. 1.1) che si comporta quindi come una membrana elastica. Sistemi caratterizzati da forte legame hanno una tensione superficiale maggiore: es. per l'interfaccia metallo/aria  $\gamma$  si aggira attorno ai  $500 \text{ mJ/m}^2$  alle temperature su-

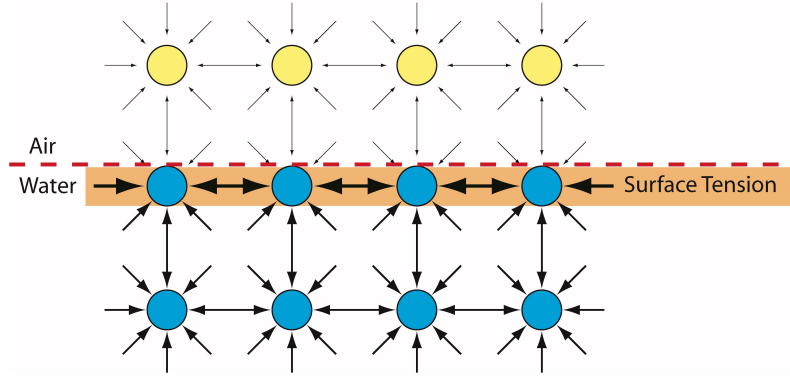


Figura 1.1: Schema delle forze di interazione all'interfaccia liquido/gas. Le particelle del liquido sono legate da interazioni attrattive; la rottura di simmetria all'interfaccia comporta quindi una forza netta verso l'interno legata alla minore densità del gas rispetto al liquido.

periori alla fusione, mentre l'interfaccia acqua/aria (di interesse in questa tesi)  $\gamma$  vale  $73 \text{ mJ/m}^2$  a temperatura ambiente.

Dal punto di vista termodinamico, detta  $G$  l'energia dell'interfaccia (energia libera di Gibbs) definiamo  $\gamma$  come l'energia necessaria a modificarne localmente la superficie:

$$\gamma = \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right)_{p,T} \quad (1.2)$$

È evidente che la tensione superficiale regola la morfologia dell'interfaccia aria/liquido. Affinché una configurazione della superficie (descritta dalla sua curvatura punto per punto) sia meccanicamente stabile, la legge di Laplace richiede che la differenza di pressione interno/esterno in quel punto sia pari a

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

dove  $R_1, R_2$  sono i raggi principali di curvatura della superficie [2].

La bagnabilità (*wetting*) si riferisce al comportamento di un liquido depositato su un substrato solido. Il sistema presenta tre interfacce caratterizzate dalle relative tensioni superficiali: liquido-vapore ( $\gamma_{LV}$  o semplicemente  $\gamma$ ), solido-liquido ( $\gamma_{SL}$ ) e solido-vapore ( $\gamma_{SV}$ ). La linea di coesistenza delle due fasi è detta *linea di contatto*  $L$  e delimita la porzione di substrato bagnata dal liquido (es. per una goccia su superficie omogenea, il volume depositato è una emisfera e  $L$  è una circonferenza). L'angolo tra la superficie del substrato e l'interfaccia liquido-gas alla linea di contatto è detto *angolo di contatto*  $\theta$ . È evidente dalla Fig. 1.2(a) che la condizione di equilibrio è data dall'equazione

$$\gamma \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.4)$$

detta *relazione di Young* [28]. Il valore dell'angolo di contatto stabilisce tre classi di bagnabilità (cf. Fig. 1.2(b)):

- $\theta = 0^\circ$  bagnabilità completa

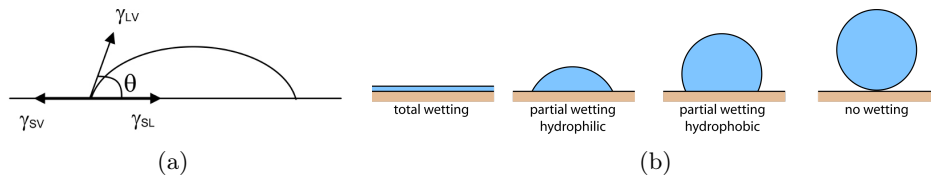


Figura 1.2: Angolo di contatto e bagnabilità di una superficie. La Fig. (a) mostra come l'angolo di contatto  $\theta$  di un liquido su substrato solido sia determinato dall'equilibrio meccanico tra le tre tensioni interfaciali. La Fig. (b) mostra le classificazioni del comportamento di una goccia di liquido in base alla sua bagnabilità.

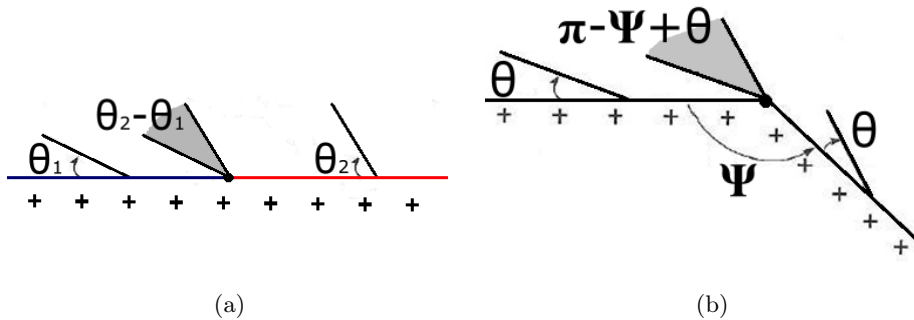


Figura 1.3: Pinning chimico (a) e fisico (b). Un film d'acqua che bagna un substrato con angolo di contatto  $\theta_1$  nel caso (a) ( $\theta$  nel caso (b)) raggiunge un nuovo substrato con angolo di contatto  $\phi$  (un difetto determinato da un angolo  $\Psi$ ) e arresta l'avanzamento, aumentando l'angolo di contatto finché non raggiunge il valore  $\theta_2$  ( $\pi - \Psi + \theta$ , criterio di Gibbs). Sul nuovo substrato (piano di riferimento) l'angolo di contatto è (nuovamente) pari a  $\theta_2$  ( $\theta$ ) e il film riprende ad avanzare.

- $\theta < 90^\circ$  bagnabilità parziale (superficie liofila)
- $\theta > 90^\circ$  bagnabilità parziale (superficie liofoba)
- $\theta = 180^\circ$  completa non bagnabilità

La completa bagnabilità, ovvero la distribuzione uniforme del liquido sul substrato solido, avviene per  $\gamma + \gamma_{SL} \leq \gamma_{SV}$ , quando è energeticamente molto conveniente aumentare il più possibile l'estensione delle interfacce solido-liquido e liquido-vapore a discapito della superficie 'asciutta' solido-vapore.

Il pinning della linea di contatto è un fenomeno che avviene quando il substrato bagnato dal liquido non è omogeneo (chimicamente o topologicamente). Come conseguenza l'avanzamento o il ritiro della linea di contatto (es. all'aumentare/diminuire del volume di liquido), che avviene nel caso omogeneo ad angolo di contatto costante, si blocca e si osserva una variazione dell'angolo dal valore iniziale (dato dall'eq. 1.4) fino ad un valore critico, raggiunto il quale la linea riprende a muoversi. Il *pinning chimico* (cf. Fig. 1.3(a)) descrive il caso di giunzione tra substrati con angoli di contatto diversi: ad esempio, al passaggio da un materiale liofilo A a uno liofobo B ( $\theta_A < \theta_B$ ), l'angolo aumenta fino al valore critico di  $\theta_B$  per un angolo di pinning pari a  $\theta_B - \theta_A$ . Il *pinning fisico* (cf. Fig. 1.3(b)) descrive una variazione di pendenza della superficie (es. un difetto o al contrario

una struttura microfabbricata); l'angolo di pinning conseguente a un difetto di angolo  $\Psi$  è dato dal *criterio di Gibbs* e vale  $\pi - \Psi + \theta$ .

## 1.2 Transizioni morfologiche di wetting

Consideriamo un film di liquido posto su un substrato orizzontale, e supponiamo di perturbarne la superficie. Per piccoli scostamenti dall'equilibrio osserveremo una risposta ondulatoria, modulata da effetti di gravità e di tensione superficiale. Un parametro dimensionale che quantifica il contributo dominante è la *lunghezza di capillarità*  $\kappa^{-1}$  [27] alla quale la pressione di Laplace  $P_L$  (scritta come  $\gamma/\kappa^{-1}$ ) e la pressione idrostatica  $P_i = \rho g \kappa^{-1}$  in un liquido di densità  $\rho$  sottoposto alla gravità  $g$  alla profondità  $\kappa^{-1}$  sono paragonabili. Se la perturbazione ha taglia  $r$  infatti, vale

$$\frac{P_L}{P_i} = \frac{\gamma/\kappa^{-1}}{\rho g \kappa^{-1}} \approx 1 \quad (1.5)$$

e quindi

$$\kappa^{-1} \equiv \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (1.6)$$

Dunque la lunghezza capillare è la dimensione caratteristica oltre la quale la dinamica delle perturbazioni è dominata dalla gravità. Più in generale possiamo assumere che  $\kappa^{-1}$  sia la taglia di un sistema (es. una goccia) sotto la quale le forze di superficie prevalgono su quelle di volume. L'ambito microfluidico appartiene evidentemente a questo caso, dato che considerando l'interfaccia aria-acqua vale  $\kappa^{-1} \approx 2$  mm.

Prendiamo in considerazione il caso di una fibra, ovvero una struttura cilindrica di diametro  $2a$  attorno ai 100  $\mu\text{m}$ , bagnata da un liquido. Si mostra [29] che all'aumentare del volume la superficie del liquido cambia forma, passando da un rivestimento uniforme cilindrico di taglia  $e_0$  ad un ricoprimento con andamento ondulatorio, che si separa infine in una sequenza di gocce (cf. Fig. 1.4). La pressione del sistema è costituita da una parte idrostatica e una di superficie, che possiamo confrontare per mezzo della quantità adimensionale  $Bo$  detta *numero di Bond*

$$Bo = \frac{\rho g h_0}{\gamma/h_0} = \frac{[\text{pressione di bulk}]}{[\text{pressione superficiale}]} = \kappa^2 h_0^2 \quad (1.7)$$

dove  $h_0 = a + e_0$ . Considerando nell'esempio il caso aria-acqua e dato  $h_0 \approx 100$   $\mu\text{m}$ , il numero di Bond vale circa 0.01, dunque la gravità è sostanzialmente ininfluenza nell'evoluzione del sistema.

Questi esempi di instabilità caratteristiche di film liquidi sottoposti a stimoli sono noti in letteratura come *transizioni morfologiche* [12]. La microfluidica aperta studia sistemi in cui gli effetti interfacciali sono dominanti: di conseguenza, seguendo motivazioni sia fondamentali che applicative, le morfologie interfacciali e le instabilità di volumi ridotti di liquido a contatto con substrati strutturati (chimicamente o topologicamente) sono stati negli ultimi anni oggetto di una vasta serie di studi. Si è mostrato come le transizioni morfologiche possano essere utilizzate per controllare passivamente piccoli volumi di liquido per mezzo

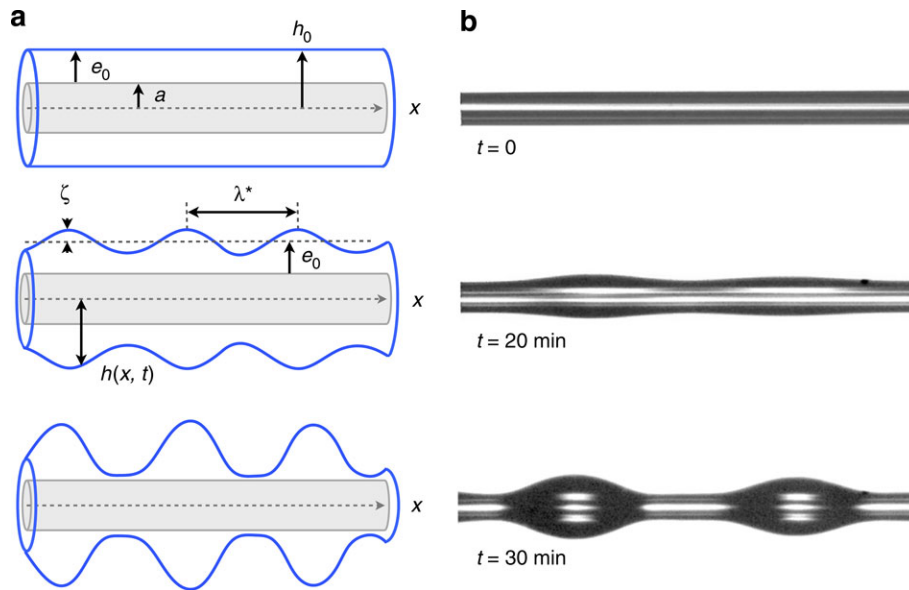


Figura 1.4: Instabilità di Plateau-Rayleigh. Un film di liquido su un substrato orizzontale (nell'esempio, una fibra) raggiunge un volume critico oltre il quale la configurazione orizzontale diventa instabile e il film subisce una transizione morfologica che favorisce una sequenza di gocce [29].

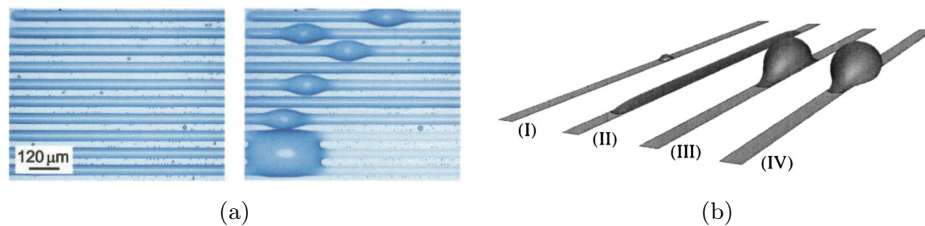


Figura 1.5: Acqua su domini rettangolari idrofilici. In Fig. (a) si mostra come la condensazione di acqua su un pattern a strisce idrofiliche/idrofobiche porti a film omogenei o a morfologie a goccia a seconda del volume depositato [12]. La Fig. (b) mostra la simulazione numerica dello stesso processo, riportando in (I-IV) una sequenza di morfologie all'aumentare del volume [35].

di pattern di bagnabilità [10] [12] [30] o topologici [11] specificatamente realizzati. È stato anche dimostrato tramite esperimenti di elettrowetting come le transizioni morfologiche possano essere utilizzate fattivamente in MFD [31] [32] [33]. Un altro esempio di sistema studiato è dato dai ponti capillari [34], responsabili della stabilità di sistemi macroscopici (es. castelli di sabbia).

La classe delle transizioni morfologiche determinata da confinamento di liquido su topografie rettangolari è alla base di questo lavoro di tesi e ne diamo quindi una trattazione più estesa. I primi esperimenti di condensazione di liquido su superfici caratterizzate da pattern a strisce idrofiliche/idrofobiche (Gau et al. [12]) hanno mostrato una transizione dipendente dal volume del film liquido tra una forma primaria a filamento (sezione cilindrica costante) e una forma secondaria caratterizzata da un nucleo centrale (*bulge*) (vedi Fig. 1.5(a)). Questi esperimenti sono prettamente qualitativi, poiché non c'è controllo sul

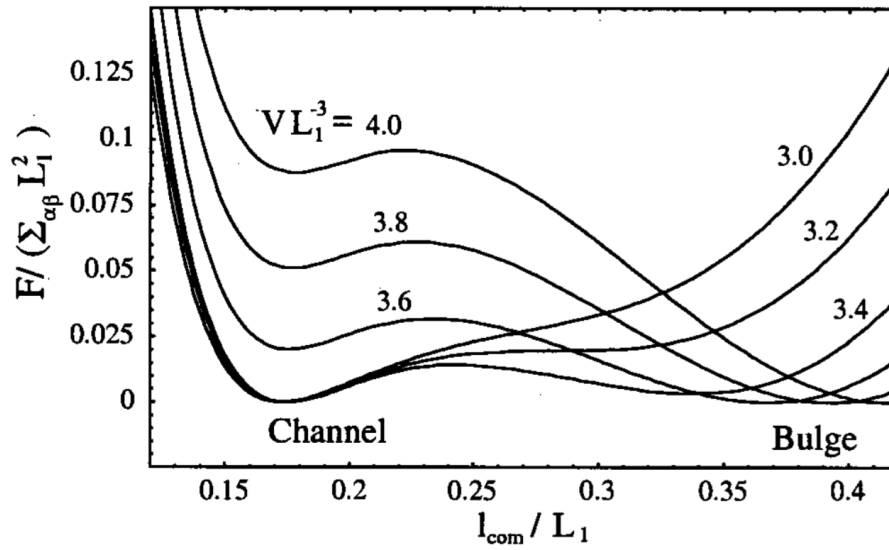


Figura 1.6: Energia libera ridotta di acqua confinata su striscia rettangolare idrofila. In ascissa è riportata una lunghezza ridotta che individua il baricentro del film: piccoli valori indicano una morfologia cilindrica (channel), mentre alti valori indicano una morfologia a goccia (bulge). Il passaggio dalla prima alla seconda avviene all'aumentare del volume; per volumi ridotti bassi (es. 3.0) è ammesso solo lo stato channel, mentre per volumi maggiori compare uno stato metastabile bulge, che diventa energeticamente conveniente man mano che aumenta il volume. Non è riportato in grafico il caso di volume sufficientemente alto da non ammettere lo stato channel [35].

volume di liquido condensato su ciascuna striscia. La discontinuità caratteristica rilevata nella transizione filamento-bulge sulle strisce non è stata trovata in studi successivi in cui la topologia confinante non era rettangolare ma quadrata [13], il che suggerisce che il parametro d'aspetto  $l = L/W$ , rapporto tra lunghezza e larghezza del post, possa giocare un ruolo importante.

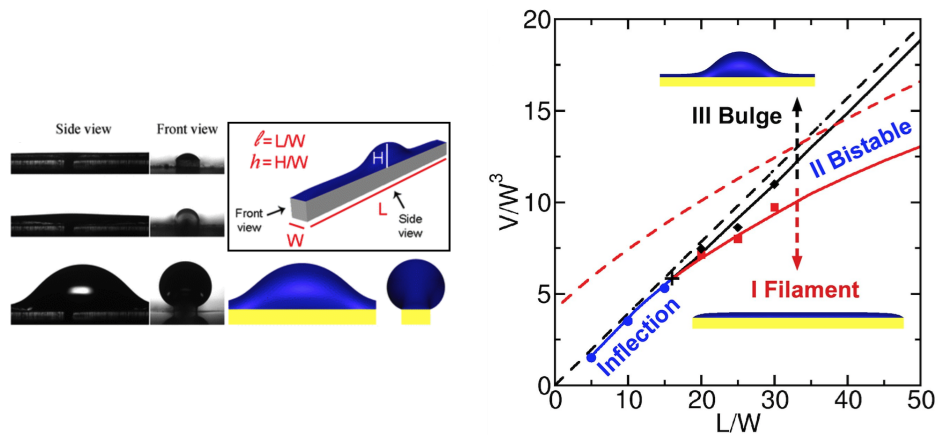
I risultati riguardanti il pattern a strisce sono stati consolidati dai risultati numerici di Brinkmann e Lipowsky (Fig. 1.5(b)) [35]. In Fig. 1.6 è riportata l'energia libera ridotta del film di liquido in funzione dell'altezza ridotta del baricentro: minimi energetici corrispondenti a baricentri piccoli indicano la prevalenza dello stato di filamento, viceversa minimi energetici corrispondenti a baricentri elevati indicano la prevalenza dello stato di bulge. Il grafico mostra che a bassi volumi è presente solo lo stato di filamento (es. volume ridotto pari a 3.0). All'aumentare del volume si assiste alla nascita di un secondo stato possibile (bulge) che diventa man mano energeticamente più conveniente, fino a costringere il sistema alla transizione dall'uno all'altro.

Il controllo del volume e l'inclusione del rapporto d'aspetto  $l$  sono il fulcro degli esperimenti successivi di Ferraro et al. [25] (cf. Fig. 1.7(a)) in cui si evidenzia l'esistenza di un valore critico di  $l$  oltre il quale la transizione diventa discontinua e si originano due stati metastabili che portano a una biforcazione nel diagramma delle fasi (cf. Fig. 1.7(b)). In Fig. 1.7(c) si mostrano le diverse transizioni al variare del rapporto d'aspetto; si noti

che per valori di  $l$  superiori al valore critico la transizione presenta una isteresi, indizio ulteriore dell'esistenza dei due stati metastabili. In particolare si è proposto la possibilità di passare, ponendosi all'interno del volume critico, dallo stato di filamento allo stato di bulge fornendo sollecitazione meccanica, ovvero facendo vibrare il substrato del post rettangolare.

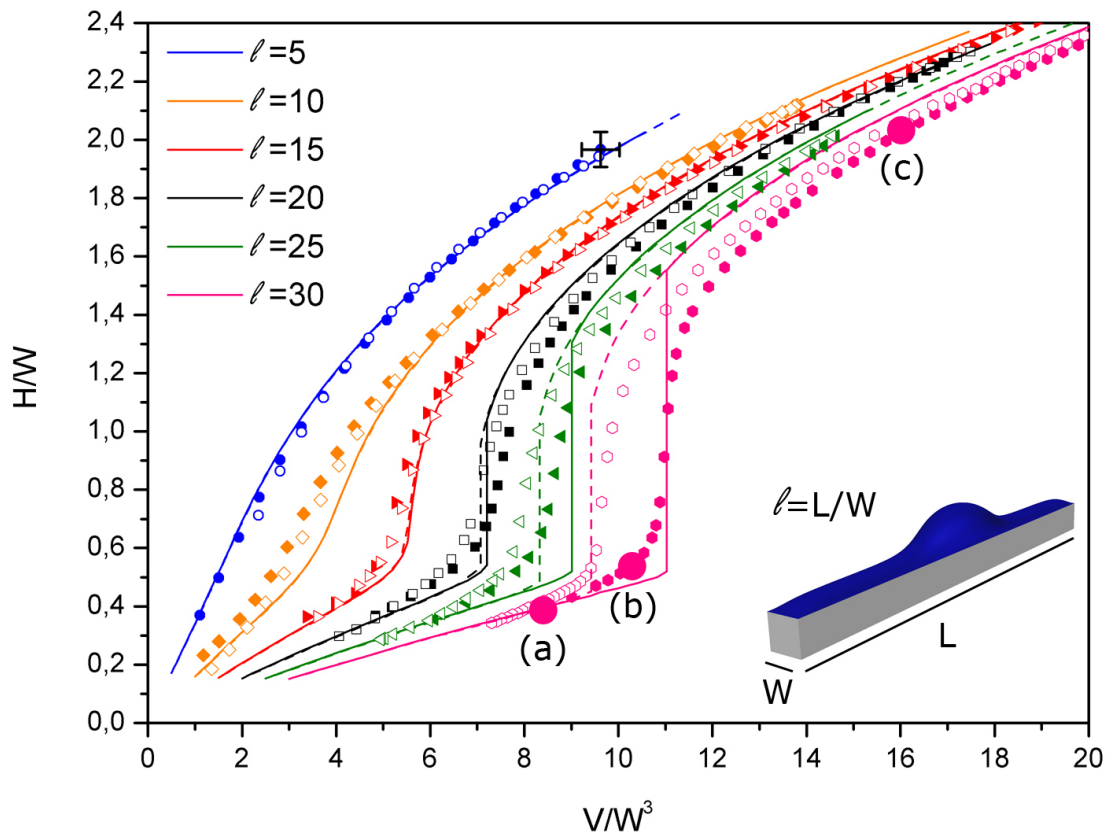
L'interesse per lo studio degli effetti delle vibrazioni su gocce sferiche libere si è sviluppato a partire dalla fine del XIX secolo con gli studi di Kelvin [36] e Rayleigh [37], seguiti da quelli di Lamb [38] e hanno portato ad un'espressione generale per i modi di oscillazione che lega la frequenza alla tensione superficiale. Il modello permette quindi di ricavare la tensione superficiale di un liquido osservando i modi di vibrazione di una sua goccia libera. Tale tecnica richiede la levitazione del fluido, ad esempio utilizzando la forza elettromagnetica nel caso di gocce di metalli o semiconduttori fusi [39] [40].

Modellare il caso di gocce depositate su un substrato è più complicato a causa di una nuova interfaccia che va a rompere la simmetria sferica del sistema. I primi studi sperimentali [41] e teorici [42] risalgono agli anni '80 del secolo scorso, ma l'interesse si è sviluppato più tardi (es. [43] [44]) in seguito alle numerose prospettive applicative, come la capacità di controllare il moto delle gocce sulle superfici. Brunet, Eggers e Deegan prima [22], e in seguito Varagnolo et al. [23] e Sartori et al. [24] hanno dimostrato sperimentalmente la capacità di controllare una goccia su un piano inclinato, arrestarne la discesa o forzarne la salita al variare di frequenza e ampiezza di oscillazioni verticali applicate al supporto.



(a) Schema del campione, lunghezze caratteristiche e immagini acquisite che rappresentano la transizione morfologica da filamento a bulge all'aumentare del volume.

(b) Il diagramma delle fasi mostra come il passaggio tra le morfologie di filamento e bulge all'aumentare del volume sia continuo per piccoli rapporti d'aspetto del campione e discontinuo oltre un certo valore, aprendo una zona di bistabilità.



(c) Altezza ridotta massima della goccia in funzione del volume ridotto, per visualizzare la transizione. Si vede che il passaggio è continuo per piccoli rapporti d'aspetto e discontinuo post lunghi, presentando una isteresi nel volume di transizione.

Figura 1.7: Ferraro et al., *Morphological Transition of Droplets Wetting Rectangular Domains* [25]



# Capitolo 2

## Microfabbricazione

Lo studio dei fenomeni descritti nel Cap. 1 richiedono la realizzazione di campioni caratterizzati da differenti proprietà di bagnabilità e topologia su scala micrometrica. La microfluidica eredita le tecniche di microfabbricazione sviluppate nella seconda metà del secolo scorso in seguito alla nascita di vari campi applicativi (microelettronica, micromeccanica ecc.). Di particolare interesse per la microfabbricazione sono le varie tecniche litografiche, che consistono nel trasferire in vari modi (fotolitografia, litografia ad elettroni, litografia X, litografia ionica, softlitografia) un'immagine, ovvero una struttura o un pattern chimico, su un substrato. In questo capitolo si illustrano le tecniche utilizzate nella tesi, ovvero la fotolitografia (2.1) e la soft-litografia (2.2) per poi dare una panoramica completa della microfabbricazione del campione (2.3).

### 2.1 Fotolitografia

La fotolitografia [45] è la tecnica litografica che utilizza la luce (nello specifico, la radiazione UV) per trasferire dei pattern geometrici su un reagente polimerico fotosensibile (*fotoresist*) depositato sul substrato. Nonostante le prime osservazioni risalgano agli anni '20 del 1800 (Joseph Nicéphore Niépce scoprì e utilizzò le proprietà fotoindurenti del bitume sciolto in olii essenziali), ulteriori sviluppi dovettero attendere la seconda metà del XX secolo, quando la fotolitografia trovò applicazione nello sviluppo di schede elettroniche. In generale, un fotoresist positivo (negativo) è una sostanza polimerica la cui reticolazione viene sfavorita (favorita) dall'irraggiamento luminoso, ottenendo quindi il positivo (negativo) di una maschera interposta tra la luce e il resist. La risoluzione è limitata dalle caratteristiche del polimero, dalla bontà della maschera e dalla sorgente di radiazione (che dev'essere collimata). Combinando maschera e polimeri si possono creare strutture su una scala che va dai millimetri alle decine di nanometri.

La fotolitografia moderna consiste in una procedura descritta dai seguenti passaggi (cf. Fig. 2.1):

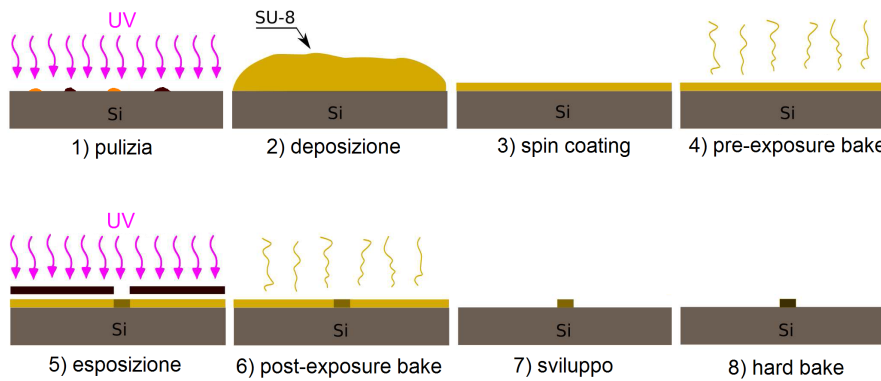


Figura 2.1: Processo di fotolitografia. Il fotoresist viene depositato sul substrato, indurisce o liquefa con illuminazione sotto maschera e infine la componente non polimerizzata viene rimossa con solvente. In step intermedi sono previste varie cotture (bake) per migliorare la tenuta delle strutture.

- Deposizione del fotoresist (Fig. 2.1(1)): il fotoresist viene depositato su un substrato pulito (solitamente un wafer di silicio) e tramite centrifugazione (*spin-coating*) si ottiene uno strato omogeneo di spessore  $T$ . Lo spessore aumenta con viscosità e concentrazione del resist e diminuisce aumentando la velocità di rotazione dello spin coater. Non ne esiste però una relazione analitica, per cui è necessario elaborare una ricetta che può variare con il resist e con la macchina. La pulizia del substrato è ovviamente fondamentale ed è effettuata in genere tramite plasma di ossigeno (*UVO-cleaner*) o soluzioni fortemente acide (*Piranha*) che rimuovono le componenti organiche dal substrato.
- *Pre-exposure bake* (Fig. 2.1(2)): prima dell'esposizione si effettua una cottura del campione necessaria ad eliminare le tracce di solvente contenuto nel fotoresist e per favorire l'adesione del polimero con il substrato di silicio. I parametri sono 60-100 °C per 5-15 min a seconda del tipo di fotoresist.
- Esposizione (Fig. 2.1(3)): il film viene illuminato da radiazione UV attraverso una maschera che presenta zone opache e zone trasparenti alla luce. Resist negativi (es. SU8) portano a polimerizzare il negativo della maschera, viceversa per i resist positivi (es. Microposit<sup>TM</sup> e PMMA). La lunghezza d'onda dipende dal resist scelto. La qualità della maschera gioca un ruolo cruciale, quindi la tecnica per produrla varierà a seconda della risoluzione ( $\mu\text{m}$ , nm) richiesta. Inoltre l'adesione della maschera al resist (*contact printing*) è generalmente adoperata in quanto minimizza il limite diffrattivo, a meno che non sia necessario mantenere una certa distanza per evitare contaminazioni (*proximity printing*, *projection printing*).
- *Post-exposure bake* (Fig. 2.1(4)): la reazione di polimerizzazione viene accelerata dopo l'esposizione attraverso una seconda cottura ad una temperatura attorno ai

100 °C.

- Sviluppo (Fig. 2.1(5)): la procedura di sviluppo permette di rimuovere la componente non polimerizzata di resist, lasciando solamente il substrato pulito e la struttura finale solida. I resist positivi hanno solitamente come solventi soluzioni acquose alcaline, mentre i resist negativi soluzioni organiche.

Uno dei fotoresist negativi più comunemente utilizzati è il SU-8, una resina epossidica fotosensibile. L'illuminazione a 365 nm, picco di assorbimento, genera legami tra le catene (*cross-link*) che causano l'indurimento della resina. Dopo questo processo appare come un materiale solido e lucido, essendo la sua temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  maggiore di 200 °C. Sviluppato in origine per la fabbricazione di schede di microelettronica, oggi è prevalentemente usato per la fabbricazione di microcanali [46] e per produrre master che consentano varie repliche tramite altre sostanze polimeriche [47] come il polidimetilsilossano (PDMS).

Per garantire l'essenziale pulizia del supporto su cui si fabbrica il master è necessario che l'ambiente di lavoro stesso sia pulito, ovvero contenga una presenza limitata di particelle micrometriche in aria. Un ambiente con questa caratteristica è detto camera bianca (*cleanroom*) classificato dallo standard ISO 14644-1 che prescrive quante particelle più grandi di una certa taglia possono essere presenti. Per dare un'idea, il normale ambiente urbano (ISO 9) non contiene più di 35,000,000 particelle per metro cubo con diametro maggiore di 0.5  $\mu\text{m}$ , mentre una cleanroom ISO 1 non ne contiene più di 10 con diametro maggiore di 0.1  $\mu\text{m}$  (cf. Fig. 2.2). In genere sono ben controllati anche altri parametri (temperatura, pressione e umidità dell'aria, vibrazioni).

## 2.2 Soft-litografia

Pur essendo tra le tecniche di microfabbricazione più diffuse, la fotolitografia presenta alcuni svantaggi. La taglia delle strutture producibili, ad esempio, è limitata dalla diffrazione. L'utilizzo di radiazione molto energetica richiede set up sperimentali complessi e di costo elevato, rischiando anche di interferire con la chimica delle superfici, limitando le possibili applicazioni chimico-biologiche. Infine il numero di materiali utilizzabili come resist è ridotto.

Un'alternativa sviluppata negli ultimi decenni è la softlitografia [48], tecnica di trasferimento non ottico dei pattern. Il termine racchiude una famiglia di tecniche litografiche che producono microstrutture di grande qualità utilizzando elastomeri o altri materiali 'soffici'. Esempi tipici sono la *replica-molding* (REM) e il *microcontact printing* ( $\mu\text{Cp}$ ). Le tecniche di softlitografia sono usualmente poco costose, sia perché si può rinunciare all'utilizzo di camere pulite, sia perché il costo degli elastomeri è molto ridotto rispetto a quello dei resist comuni.

Il principale materiale polimerico utilizzato in softlitografia è il già citato polidimetilsilossano (PDMS). È composto da catene il cui monomero è un silossano inorganico con due

Classe	numero massimo di particelle/m <sup>3</sup>					
	≥0.1 μm	≥0.2 μm	≥0.3 μm	≥0.5 μm	≥1 μm	≥5 μm
ISO 1	10	2				
ISO 2	100	24	10	4		
ISO 3	1,000	237	102	35	8	
ISO 4	10,000	2,370	1,020	352	83	
ISO 5	100,000	23,700	10,200	3,520	832	29
ISO 6	1,000,000	237,000	102,000	35,200	8,320	293
ISO 7				352,000	83,200	2,930
ISO 8				3,520,000	832,000	29,300
ISO 9				35,200,000	8,320,000	293,000

Figura 2.2: Lo standard ISO 14644-1 cataloga le camere pulite (cleanroom) in base alla quantità massima di particelle ammesse nell'ambiente di taglia superiore a una taglia definita. Per esempio l'ambiente urbano (ISO 9) ammette al massimo 35,200,000 molecole per metro cubo di taglia superiore al mezzo micron, mentre devono essere al massimo 4 per una camera ISO 2.

gruppi metili come gruppi funzionali (cf. Fig. 2.3). In commercio si trova nello stato prepolimerico (oligomeri) che legano sotto azione di un agente reticolante a base di platino. Dopo qualche tempo, diminuibile accelerando la reazione termicamente, il PDMS diventa un elastomero flessibile e trasparente, con temperatura di fusione superiore ai 200 °C e  $T_g$  pari a -120 °C.

Il PDMS ha varie proprietà che ne giustificano l'uso come elastomero nella softlitografia:

- essendo un elastomero, il PDMS si adatta senza fatica su aree estese del substrato; inoltre può essere rimosso dopo la polimerizzazione anche da strutture complesse e rigide senza troppi danni.
- la superficie del PDMS ha una bassa tensione superficiale (ca. 21.6 mJ/m<sup>2</sup> [48]) ed è chimicamente inerte, quindi usualmente non aderisce in modo permanente ad altri polimeri; tale proprietà può essere eventualmente modificata trattandolo con plasma di ossigeno, il quale attiva particolari interazioni superficiali con altri materiali o molecole (per esempio ne aumenta l'idrofilicità [49]).
- il PDMS dopo la polimerizzazione è omogeneo, isotropo e otticamente trasparente fino a 300 nm; inoltre è permeabile all'ossigeno e biocompatibile.
- il PDMS è un materiale poco costoso (circa 400 EUR/L) rispetto ai fotoresist (es. SU-8 circa 1400 EUR/L).

Naturalmente il PDMS non è esente da problemi. In primo luogo è necessario lavorare in precisi range di rapporti d'aspetto delle strutture (altezza/spessore, periodo/spessore) che ne impediscano il collasso o la deformazione eccessiva [50]; vi sono poi alcune distorsioni

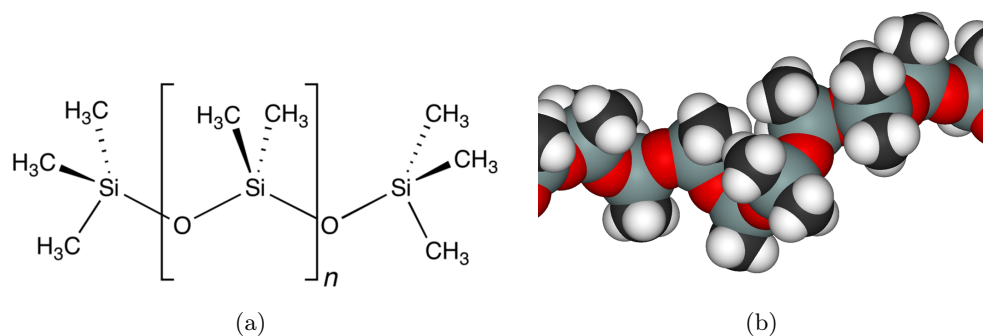


Figura 2.3: Rappresentazione di legame (a) e sterica (b) del polidimetilsilossano (PDMS). In Fig. (a) si evidenzia il monomero di silossano con i due gruppi metile.

inevitabili (es. dopo la rimozione dal master si ha un restringimento della copia pari all'1% [51]). Il PDMS poi reagisce all'interazione con alcuni solventi non polari (specialmente organici, come l'acetone) adsorbendone le molecole, causando quindi una distorsione delle microstrutture (*swelling*) [52]. Un ultimo difetto del PDMS è che non essendo in uno stato vetroso a temperatura ambiente (a differenza del SU-8) le sue strutture non sono perfettamente stabili; di conseguenza un suo utilizzo con risultati efficaci è limitato nel tempo.

Nell'ambito dei materiali utilizzati per softlitografia vanno citate anche le resine tioleniche (ThR) disponibili in commercio come adesivi ottici prodotti dalla Norland Products. Il nome commerciale è Norland Optical Adhesive (NOA) [53] e ne esistono varie formulazioni che differiscono per proprietà meccaniche, tempo di polimerizzazione e viscosità. Le resine sono disponibili nello stato pre-polimerico e diventano solide sotto l'azione di raggi UV. Il risultato finale è un materiale trasparente nel visibile, biocompatibile, che aderisce a vetro e metalli e resiste a temperature fino a 130 °C [54]. Dal punto di vista della resistenza dei solventi organici mostra stabilità maggiore rispetto al PDMS tranne nel caso dei solventi organici (es. acetone, etanolo ecc.) per i quali lo *swelling* ha entità simile in entrambi i materiali. L'utilizzo delle ThR in microfluidica è stato mostrato per la prima volta da Harrison et al. [55]. Le ThR possono essere usate sia come elastomeri softlitografici, generalmente in combinazione con il PDMS, sia come resist fotolitografici [56].

La *replica-molding* (REM) descritta in Fig. 2.4(a) è una tecnica di microfabbricazione che consente di produrre copie negative di un master iniziale [45]. Il prepolimero è posto sul master e dopo un tempo di reticolazione caratteristico (*curing*) viene rimosso. L'elastomero più diffuso per questo procedimento rimane il PDMS, permettendo di produrre strutture complesse (in 2D o 3D [57]) e raggiungendo risoluzioni nanometriche [58] in un'unica procedura. Inoltre l'utilizzo del PDMS permette di realizzare una doppia *replica-molding*: usando la prima copia come master si ottiene come risultato finale una copia esatta del master di partenza (Fig. 2.4(b)). In questo modo possiamo ottenere copie finali costituite di altri polimeri (es. NOA) che non permettono un procedimento di doppia replica, perché sarebbe impossibile rilevarlo dal master di partenza, non essendo il NOA un elastomero

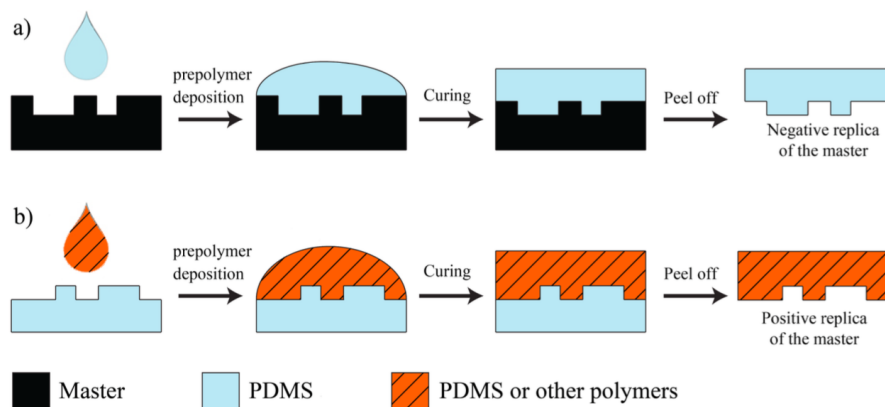


Figura 2.4: La replica-molding in Fig. (a) permette di ottenere il negativo di un master dato polimerizzando un elastomero inizialmente fluido. Il double replica-molding in Fig. (b) permette di ottenere, usando il negativo come secondo master, una copia del master di partenza fatta con lo stesso elastomero o un elastomero differente.

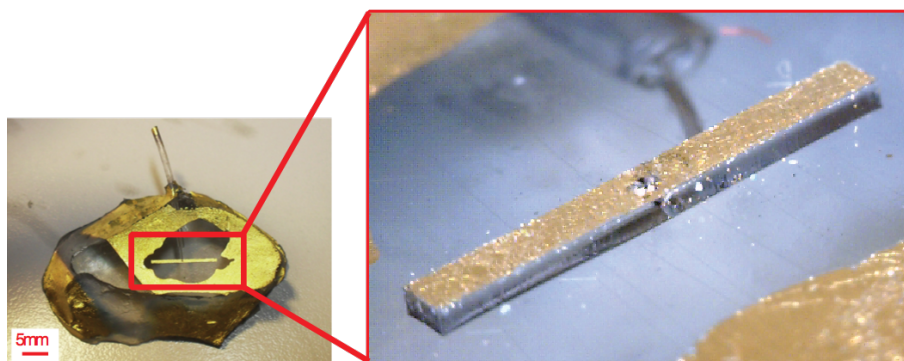


Figura 2.5: Campione preparato per la misura. È visibile sul supporto di polidimetilsilossano il post idrofilo (coperto d'oro) rettangolare (larghezza 0.5 mm) e il tubicino che conduce al sistema di alimentazione.

dopo la polimerizzazione.

## 2.3 Fabbricazione dei campioni

La tecnica di produzione dei campioni di questa tesi segue essenzialmente quella perfezionata da Ferraro et al. [25]. Il risultato (Fig. 2.5) è la fabbricazione di una base di PDMS di qualche centimetro quadrato di superficie, al centro della quale è presente il post vero e proprio: un parallelepipedo con facce laterali idrofobe (PDMS) e faccia superiore idrofila (copertura d'oro), altezza attorno ai 100  $\mu\text{m}$ , larghezza pari a 0.5 mm e lunghezza compresa tra 5 e 18 mm. Un tubicino di polietilene del diametro interno di 0.5 mm penetra nella base di PDMS e termina in un microcanale di diametro 150  $\mu\text{m}$ . Attraverso questo canale verrà poi condotta l'acqua per l'esperimento.

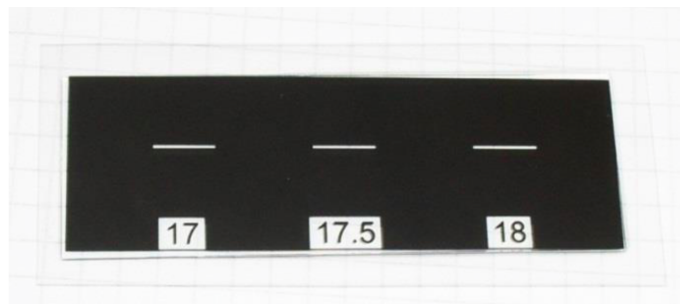


Figura 2.6: Esempio di maschera per fotolitografia in acetato, riportante tre rapporti d'aspetto  $l=17, 17.5, 18$  corrispondenti a lunghezze di 0.85, 0.875 e 0.9 mm.

### 2.3.1 Produzione dei master

Il *double replica-molding* per la produzione del campione prevede la costruzione di un master. Nel nostro caso il substrato di partenza è un wafer di silicio di spessore 500  $\mu\text{m}$ , che viene rifilato con una punta di diamante per ricavarne una porzione di grandezza adatta.

Il pattern da riprodurre è costituito da rettangoli di taglia millimetrica. Date le dimensioni relativamente grandi, la maschera può essere realizzata con tecniche fotografiche senza avere problemi risolutivi. La maschera è quindi costituita da un foglio di acetato su cui viene stampata una copertura nera lasciando trasparente il pattern rettangolare. In Fig. 2.6 si riporta un esempio di maschera con post definiti dal rapporto d'aspetto pari a 17, 17.5, 18. La stampa è stata effettuata presso la tipografia Q&B Grafiche di Mestrino (PD) con una risoluzione di 3200 dpi.

Il procedimento di costruzione del master è stato realizzato all'interno della cleanroom di classe ISO 7 del Centro Interdipartimentale MISCHA (Microfluidic laboratory for SCientific and teCHnological Application) dell'Università di Padova [59]. L'ambiente è mantenuto a una temperatura di  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  e ad una umidità del  $50 \pm 10\%$ . Il fotoresist utilizzato è SU-8 2050 realizzato dalla MicroChem Corp. (Newton, Massachusetts) adatto a realizzare strutture con spessori compresi tra i 50 e i 200  $\mu\text{m}$  [60]. All'interno della cleanroom sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- UVO cleaner: è un apparecchio che tramite irraggiamento UV ricava ozono ( $\text{O}_3$ ) dall'ossigeno ambiente. L'ozono è un forte agente ossidante delle componenti organiche rimaste sui vetrini dopo un primo lavaggio con solventi.
- Spin coater: è una macchina che utilizza la forza centrifuga per distendere uniformemente strati di fluidi viscosi su superfici piane in rotazione ad alta velocità. Il modello in uso è un Laurell WS-650 di cui si programmano i vari step di accelerazione angolare, velocità angolare finale e tempo di mantenimento a seconda dello spessore finale desiderato.

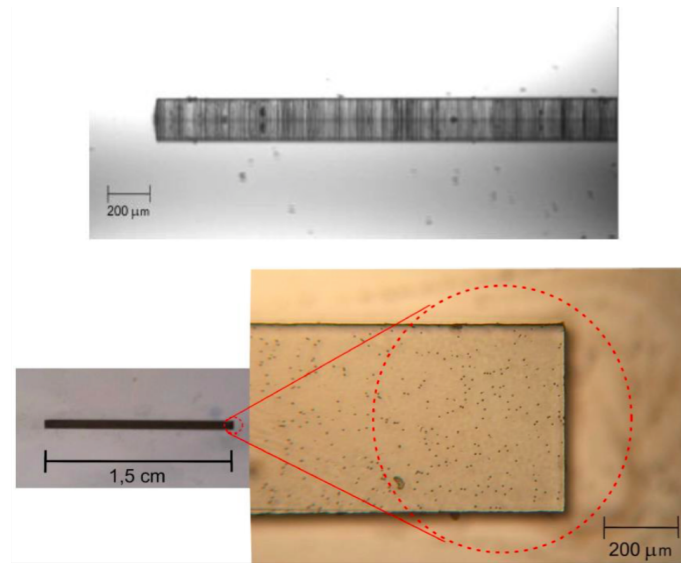


Figura 2.7: Master prodotto con tecniche fotolitografiche. Si mostra la vista frontale e la faccia superiore, evidenziando la bontà risolutiva in termini di geometria rettangolare.

- Lampada UV: consiste in una lampada a mercurio (lunghezza d'onda 365 nm) da 300W la cui ottica collima il fascio in un diametro di 10 cm in modo da minimizzare gli effetti diffrattivi.
- Piastra riscaldante: le fasi di bake del master vengono effettuate su una piastra metallica la cui temperatura è settata e mantenuta costante da un feedback a termocoppia.

La costruzione del master ricalca le tecniche fotolitografiche standard, elenchiamo alcune specifiche.

- Deposizione del fotoresist: Il SU-8 viene depositato sul substrato di silicio, opportunamente lavato con isopropanolo e ulteriormente sottoposto a UVO-cleaning per 40 min circa. Per ottenere uno strato di un centinaio di micron con lo spin coating ci sono varie ricette, accumulate da una fase di avvicinamento alla velocità finale che si assesta tra i 600 e gli 800 rpm. Al bordo del silicio si formano dei cuscinetti di resist che vanno raschiati onde evitare che rifluiscono nel film. Il campione viene poi lasciato a riposare qualche ora su superficie piana per permettere al resist di raggiungere una conformazione di equilibrio.
- Pre exposure bake: Il SU-8 2050 dà buoni risultati per spessori attorno ai 150  $\mu\text{m}$ , con parametri di soft bake di circa 40 min portando lentamente la temperatura a 60°C.
- Esposizione: la maschera viene poggiata sul film adesa ad un vetrino per mantenerla piana (acqua e adesione capillare). Il tempo di esposizione, tenuto conto delle indicazioni della casa produttrice del resist e dello spessore del campione, è stato fissato a 40 secondi.



- Post-exposure bake: il riscaldamento che accelera la polimerizzazione viene fatto portandosi a 65°C per 5 min, salendo poi a 95°C per 15 min. L'immagine latente del pattern inizia ad essere visibile.
- Sviluppo: la componente di resist non polimerizzata viene lavata con un solvente (organico, come tipicamente per i resist negativi) appositamente fornito dalla casa produttrice, immergendolo e agitandolo nel solvente per una quindicina di minuti. Il solvente viene rimosso soffiando azoto.
- Hard bake: una cottura a 110°C ca. per 30 min elimina il solvente rimasto e stabilizza la struttura.

Durante il lavoro di tesi è stata investigata una tecnica di microfabbricazione alternativa alla fotolitografia: la stampa 3D, anche nota come stereografia, o in linguaggio commerciale: manifattura additiva (MA), prototipazione rapida (PR), *solid-freeform technology* (SFF). È questo un metodo che si sta espandendo in modo impressionante negli ultimi anni, non solo per la naturale versatilità che ne rende le applicazioni industriali e ingegneristiche potenzialmente infinite (cf. The Economist, “3D printing: a bridge to the future” [61]) ma anche nell'ambito scientifico [62] e specificatamente nella microfluidica [63].

È stato quindi realizzato un master con l'ausilio del Servizio Officina Meccanica del Dipartimento di Fisica e Astronomia, fornito di una stampante Objet30 Pro della Stratasys [64]. Tuttavia la risoluzione è fortemente limitata non tanto dalla parte meccanica (600-600-900 dpi in X, Y, Z; polimero versato in strati di 28  $\mu\text{m}$ ) ma dal limite di precisione intrinseco alla tecnica di deposizione (es. non immediata reticolazione del polimero ecc.) che è pari a 100  $\mu\text{m}$ , un quinto della larghezza del gradino. In Fig. 2.8 si mette a confronto la vista frontale e laterale dei master prodotti con le due tecniche. Si nota subito come la bassa risoluzione impedisca la costruzione di bordi netti nel gradino, indispensabili al buon confinamento.

### 2.3.2 Produzione dei campioni

La produzione dei campioni avviene ottenendo una copia del master in PDMS tramite *double replica-molding*, realizzando in aggiunta la condotta del fluido (cf. Fig. 2.9) e funzionalizzando infine la superficie superiore del post per realizzare il confinamento dell'acqua. Il master prodotto come sopra non può essere utilizzato direttamente, in quanto l'adesione del PDMS al substrato sarebbe troppo forte per permettere di distaccare il negativo senza spezzare il master. È quindi necessario funzionalizzarne la superficie con triclورو(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano (cf. Fig. 2.10), il quale lega l'estremità  $-\text{SiCl}_3$  al silicio, mentre lascia esposta al PDMS la coda di  $-\text{CF}_3$  che ne impedisce l'adesione. Questo processo, detto silanizzazione, avviene portando in vuoto il master assieme al silano liquido (180  $\mu\text{L}$ ): questo evapora dando inizio alla reazione che termina nell'arco di qualche ora. Il prodotto di scarto della reazione è acido cloridrico, che viene portato allo stato liquido con un'immersione della serpentina tra la camera e la pompa in un bagno di

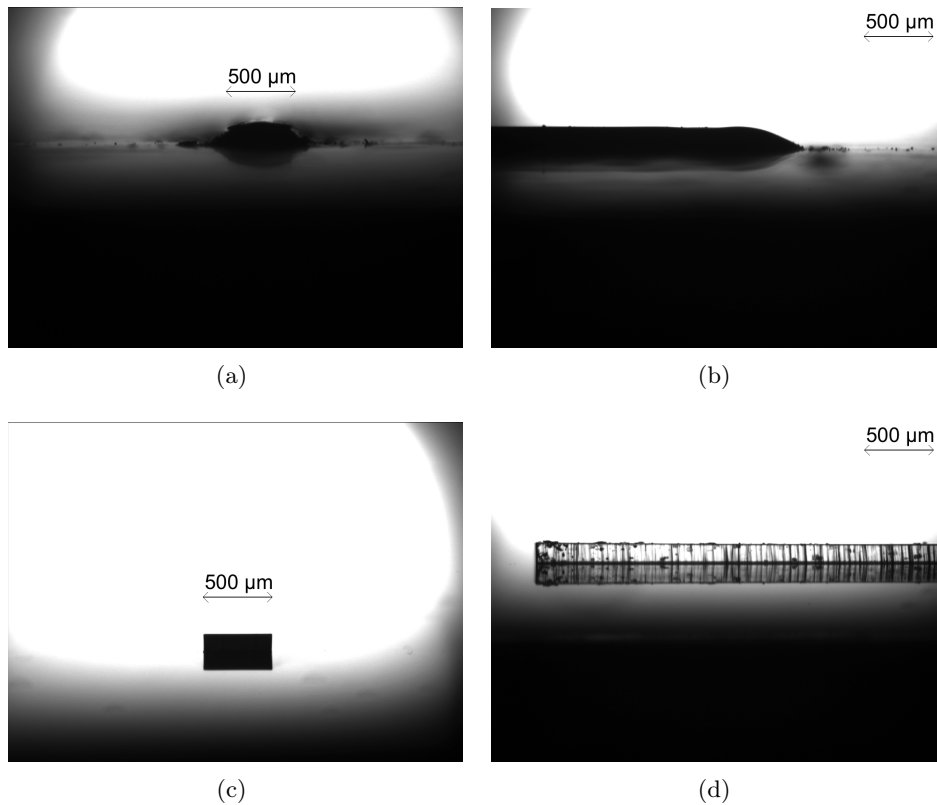


Figura 2.8: Confronto tra master prodotti con stampante 3D (a)(b) e fotolitografia (c)(d). Si noti nel primo caso l'effetto della non immediata solidificazione del polimero utilizzato per la stampa, che comporta una degradazione della geometria di parallelepipedo.

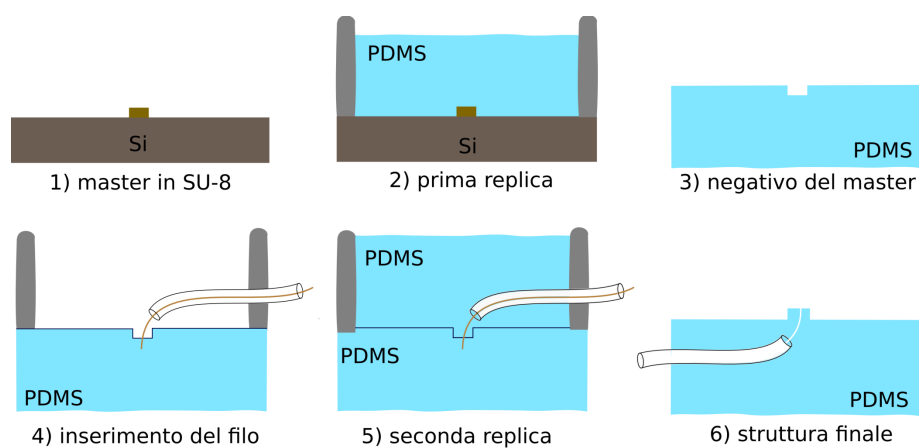


Figura 2.9: Fabbricazione dei campioni tramite *double replica-molding*. È evidenziato il processo di creazione del microcanale e del tubicino che consente l'accesso dell'acqua alla superficie.

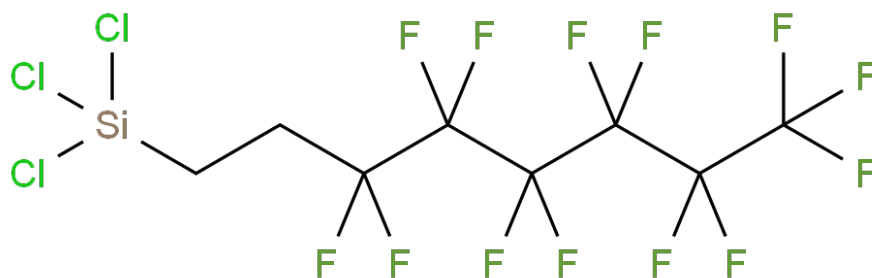


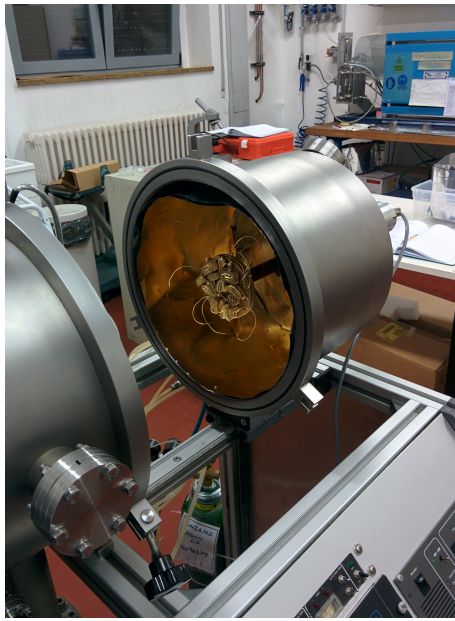
Figura 2.10: Rappresentazione di legame del tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano. Il processo di funzionalizzazione di una superficie lega la testa coda  $-\text{SiCl}_3$  al substrato lasciando esposta la coda  $-\text{CF}_3$ , poco recettiva a formare legami.

azoto liquido, in modo da liberarlo poi in cappa ed evitare di corrodere la pompa. Il master silanizzato risulta essere idrofobo; tale proprietà è un rapido test per verificare la buona riuscita dell'operazione. Il PDMS utilizzato per la prima replica negativa del master è il Sylgard 184 prodotto dalla Dow Corning [51]. Il pre-polimero fornito dall'azienda viene mescolato all'elastomero in proporzioni 10:1 in volume, per iniziare una polimerizzazione che avverrebbe in 24 h circa a temperatura ambiente. Nella fase di mescolamento delle due componenti viene incorporata aria; si rende necessaria una procedura di degasamento effettuata in camera da vuoto. Una volta degasato il PDMS è pronto per essere versato sul master e inserito in forno a  $60^\circ\text{C}$  per circa 60 min, in modo da accelerare la reticolazione. Al termine della cottura la replica si rimuove facilmente dal master.

Utilizziamo la prima replica come master per ottenere una copia positiva del master iniziale. Anche questa superficie va silanizzata per evitare il legame con la seconda replica. In questa fase si posiziona un filo di acciaio inossidabile di diametro  $150\ \mu\text{m}$  al centro del negativo del post, seguito da un tubo di polietilene di diametro interno  $0.5\ \text{mm}$ . Dopo la preparazione, il versamento e la cottura del PDMS, eseguita come in precedenza, si rimuove la replica e il filo creando così sulla struttura finale un microcanale seguito da un tubo che verrà collegato al sistema flussante. La richiesta di confinamento dell'acqua sul dominio rettangolare costituito dalla faccia superiore del parallelepipedo si ottiene modificando la bagnabilità della superficie (PDMS, idrofoba) ricoprendola con un film d'oro di circa  $100\ \text{nm}$  (idrofilo) tramite magnetosputtering (vedi Fig. 2.11). Rispetto a [25] si è scelto di sputterare un pre-layer di cromo di circa  $20\ \text{nm}$  per aumentare l'adesione dello strato di oro [65].

L'idrofobicità delle pareti laterali, essenziale per il confinamento, viene mantenuta proteggendole con un ricopimento di NOA 61, indurito con illuminazione UV. Appena prima della misura la superficie di oro viene attivata (rendendola più idrofilica) in UVO-cleaner per 30 min circa, rimuovendo successivamente il NOA. È importante rispettare quest'ordine poiché la pulizia con UVO-cleaner del campione senza NOA renderebbe meno idrofobico anche il PDMS delle pareti, riducendo la capacità del confinamento.

Il risultato finale è una struttura costituita da un parallelepipedo di altezza attorno



(a) *Macchinario per lo sputtering*



(b) *Campioni al termine del procedimento*

Figura 2.11: Funzionalizzazione della superficie con copertura d'oro. Il magnetosputtering è una deposizione di particelle metalliche che vengono strappate dal reticolo per mezzo di un plasma e colpiscono il campione focalizzate da campi magnetici.

alle centinaia di micron, idrofoba nelle pareti laterali (PDMS: angolo di contatto  $110^\circ$ ) e idrofila nella faccia superiore (Au attivato: angolo di contatto  $15^\circ$  circa).

## Apparato sperimentale

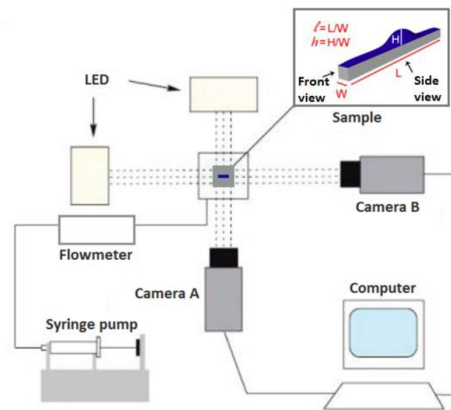
In questo Capitolo viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato per le misure. L'apparato è costituito dalla componente di alimentazione del campione (pompa-siringa), un agitatore che realizza le oscillazioni, una componente ottica di acquisizione immagine e una combinazione di programmi per l'analisi dei dati (cf. Fig. 3.7).

### 3.1 Strumenti, setup ed elaborazione dati

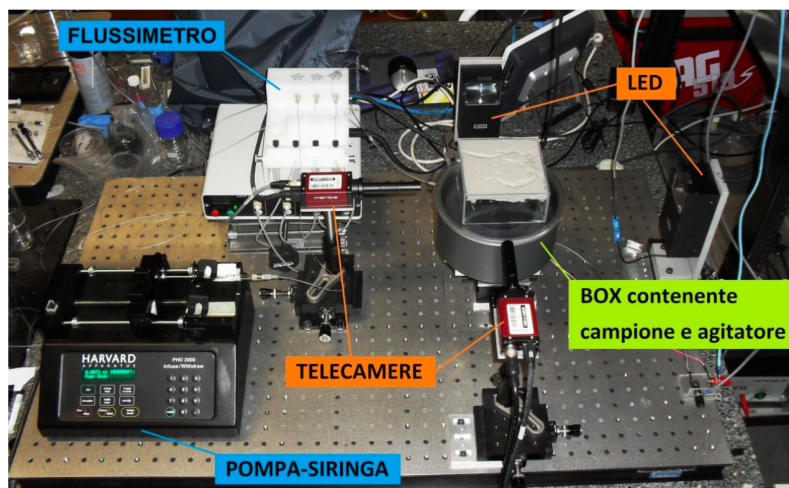
Dal punto di vista della strumentazione, l'apparato può essere suddiviso in tre parti:

- il sistema di alimentazione (pompa-siringa) permette di immettere acqua nel canale che arriva al dominio rettangolare; un flussimetro in serie permette a posteriori di risalire al volume istantaneo trasportato;
- la componente ottica per le misure statiche è costituita da due telecamere che forniscono la vista frontale e laterale del campione, frame rate massimo di 17 fps;
- la componente ottica per le misure dinamiche sostituisce alla telecamera per la vista frontale una fotocamera veloce che riesce ad acquisire immagini, frame rate massimo di 6688 fps;
- il sistema che fornisce le oscillazioni è un agitatore che, alimentato da generatore di funzioni, genera vibrazioni sinusoidali tra i 10 Hz e i 10 KHz al supporto

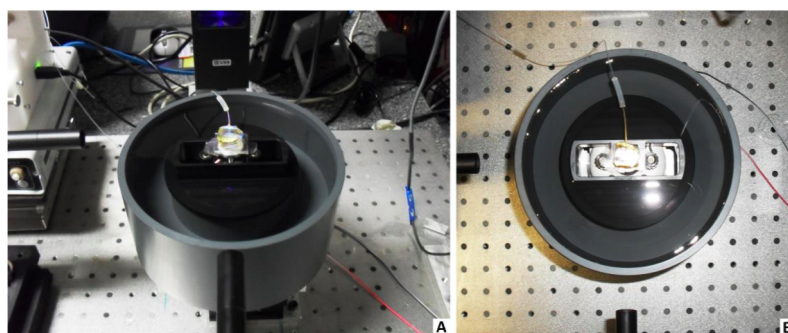
Il campione costruito (cf. Cap. 2.3) possiede un tubo di alimentazione che, tramite un microcanale del diametro di 150  $\mu\text{m}$  permette di controllare l'aumento o la diminuzione del volume d'acqua confinato sulla faccia superiore del post senza interferire con l'interfaccia aria/acqua. Il tubo (silicone, diametro interno 0.5 mm) è connesso a una pompa-siringa PHD 22/2000 Infuse/Withdraw della Harvard Apparatus. La siringa utilizzata nel nostro caso ha una capienza di 500  $\mu\text{L}$  e permette di fissare portate dell'ordine dei microlitri al minuto, sia immettendo che estraendo il liquido. In serie alla pompa-siringa è presente un flussimetro FLOWELL della Fluigent che consente la misura istantanea della portata entro



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1: Setup dell'apparato sperimentale. In Fig. (a) la rappresentazione schematica dell'apparato. In Fig. (b) è visibile la componente di alimentazione (pompa-siringa e flussimetro) e la componente ottica (nella foto, le due telecamere per le misure statiche) mentre l'oscillatore è nascosto dal box contenente il campione. In Fig. (c) il dettaglio del campione in posizione (senza box).



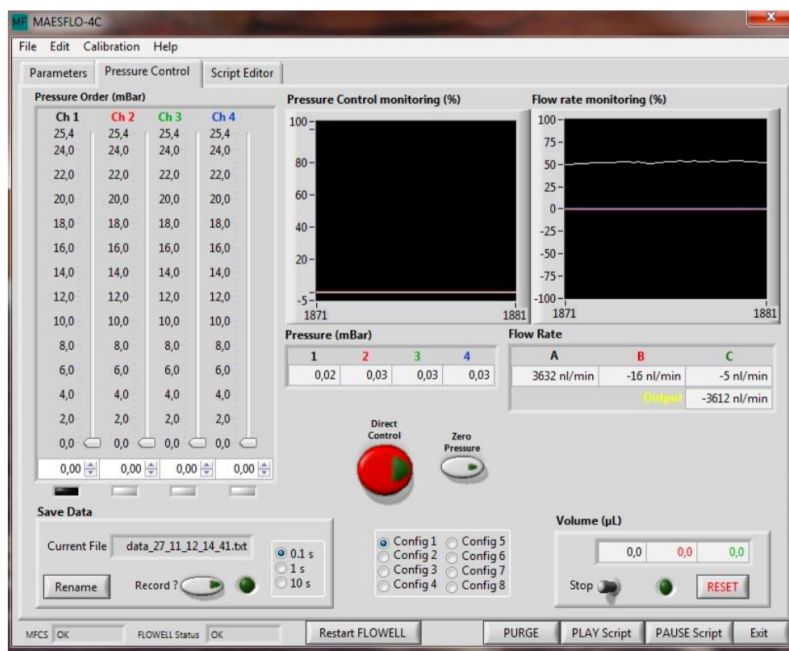


Figura 3.2: Software di gestione del flussimetro FLOWELL che registra il flusso istantaneo che attraversa la condotta.

un limite di  $7 \mu\text{L}/\text{min}$  in immissione e in estrazione con precisione attorno allo  $0.1\%$ . I dati vengono visualizzati e raccolti da un software fornito dalla casa produttrice (Fig. 3.2).

Un'attenzione da tenere è relativa alla preparazione della condotta che non deve contenere bolle d'aria: in primo luogo perché la presenza di gas non permette una prestazione regolare in termini di portata dell'acqua, a causa della comprimibilità della bolla; in secondo luogo perché l'aria nel fluido perturba la misura del flusso.

L'agitatore che produce le oscillazioni è il LDS V101 prodotto dalla Brüel & Kjær (cf. Fig. 3.3). Le oscillazioni sono dovute all'interazione tra il campo di un magnete permanente e quello di una bobina mobile, collegata al campione, comandata da un segnale elettrico. L'alimentazione prevista è un segnale sinusoidale con frequenza compresa tra  $10 \text{ Hz}$  e  $10 \text{ KHz}$ , fornito da un comune generatore di funzioni amplificato in potenza. Il supporto fornisce al massimo  $8.9 \text{ N}$  di forza picco-picco per una oscillazione massima di  $2.5 \text{ mm}$ .

Questa tipologia di oscillatori è caratterizzata da una banda di frequenza con le caratteristiche di un circuito passa-basso: se la tensione di alimentazione è sinusoidale di ampiezza  $V_g$  e frequenza  $f$ , l'ampiezza dell'oscillazione va come  $A(f) \approx V_g/f^2$ . A causa di tale dipendenza lo strumento non consente quindi di fare uno scan nel piano  $A$ - $f$ , volendo ad esempio studiare la risposta in frequenza ad ampiezza fissata. Per limitare questo problema è stata inserita nell'apparato una scheda elettronica progettata dal Servizio Tecnico del LaFSI (cf. Fig. 3.4).

Il segnale di feedback è fornito da un sensore ottico con output a fototransistor montato sulla vasca di PVC solidale col piano di lavoro: questo dispositivo, costituito da un sensore ed un emettitore IR in opposizione sui bracci di una struttura a U, traduce in un segnale

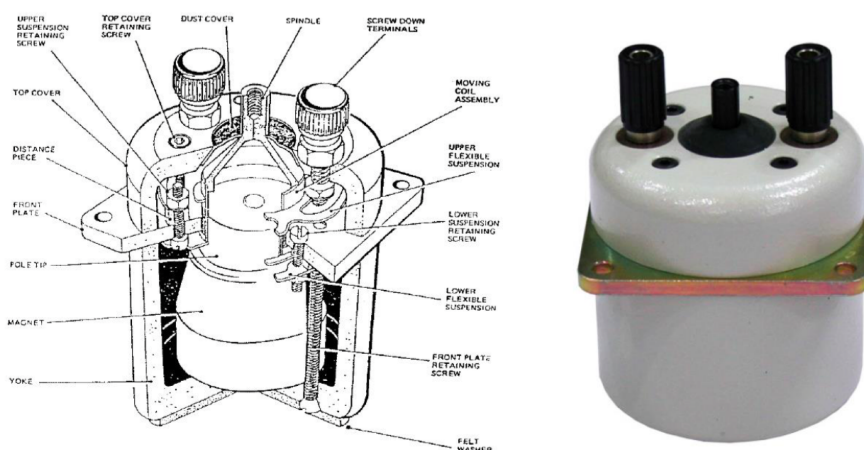


Figura 3.3: Aggitatore LDS V101

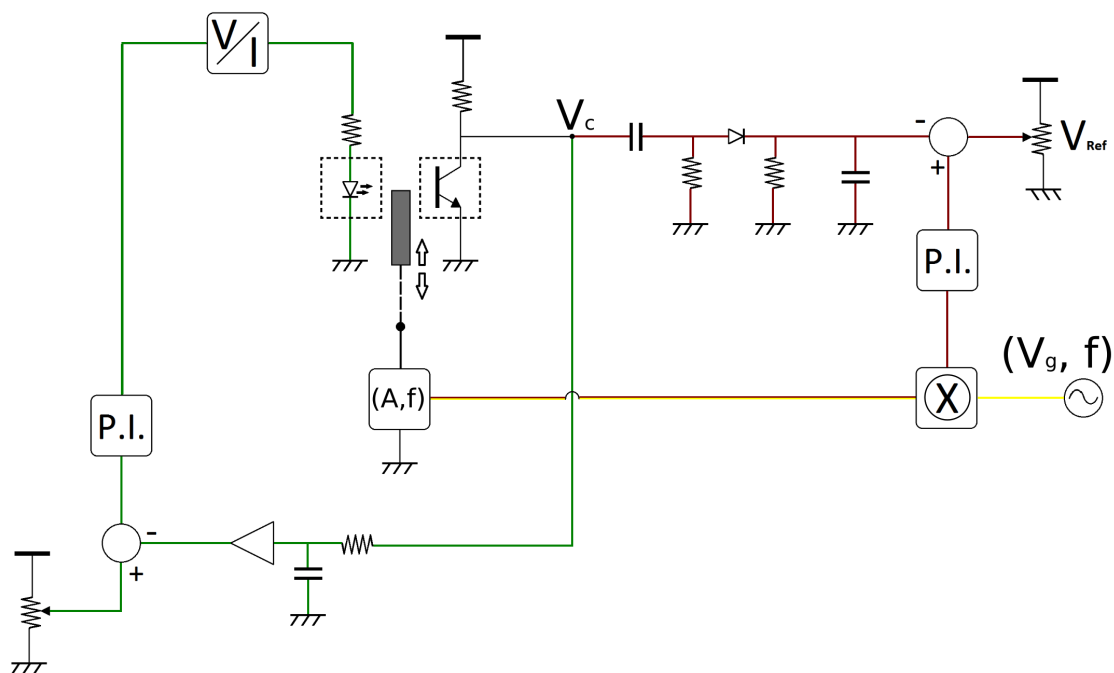


Figura 3.4: Circuito di controllo sull'agitatore. Lo strumento è alimentato da un'onda sinusoidale di frequenza  $f$  e ampiezza  $V_g$  (ramo evidenziato in giallo). Per mantenere costante la risposta  $A$ , funzione di  $f$  a parità di  $V_g$ , si introduce un sensore a fototransistor (ramo evidenziato in rosso) che traduce l'oscillazione (le variazioni di intensità di un LED) in tensione alternata  $V_c$ , il cui massimo deve essere uguale a una tensione di riferimento  $V_{ref}$  scelta. La differenza, passando per un regolatore proporzionale integrale, moltiplica il segnale di alimentazione supportando (smorzando) la risposta ad alte (basse) frequenze. Il sensore dà segnale nullo con campione a riposo; tale condizione è mantenuta costante nel tempo da un secondo feedback (ramo evidenziato in verde) che regola l'alimentazione del LED.

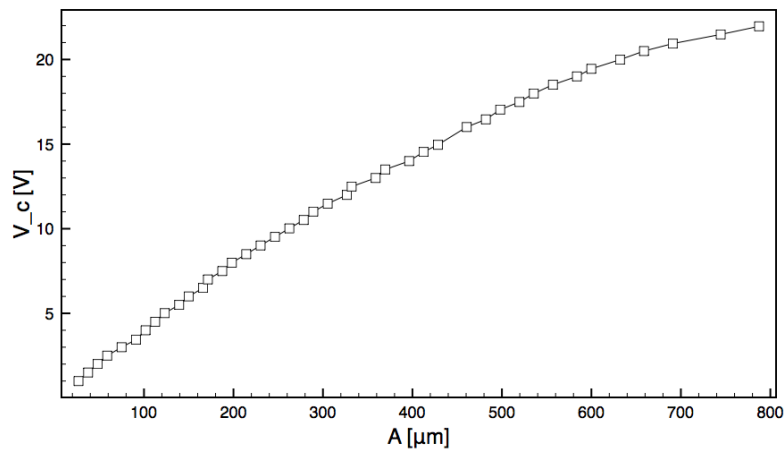


in corrente (tensione) la variazione di intensità luminosa causata dall'interposizione di una banda metallica, montata sul portacampioni e quindi in moto solidale con l'agitatore, tra sensore ed emettitore. Una calibrazione opportuna del sensore fa in modo che il segnale in uscita sia a tensione nulla quando la banda metallica è a metà dello spazio di lettura del sensore (portacampioni a riposo): di conseguenza un andamento sinusoidale della banda si traduce in un output  $V_c$  di tensione sinusoidale del sensore ottico. La sensibilità del sensore alla variazione di parametri ambientali (quali ad esempio la temperatura) richiede un feedback in corrente continua (ramo evidenziato in giallo in Fig. 3.4) che imponga un valore costante della corrente di collettore del transistor a riposo: a parità di condizioni di illuminazione, la risposta del fototransistor dev'essere la stessa. Per fare questo la tensione di collettore del fototransistor viene confrontata con il segnale di riferimento di cui sopra (tensione nulla per oscillatore a riposo) e la differenza viene elaborata da un regolatore proporzionale integrale (P. I.) che modifica la corrente di alimentazione del LED facendo sì che la corrente di collettore rimanga costante nel tempo.

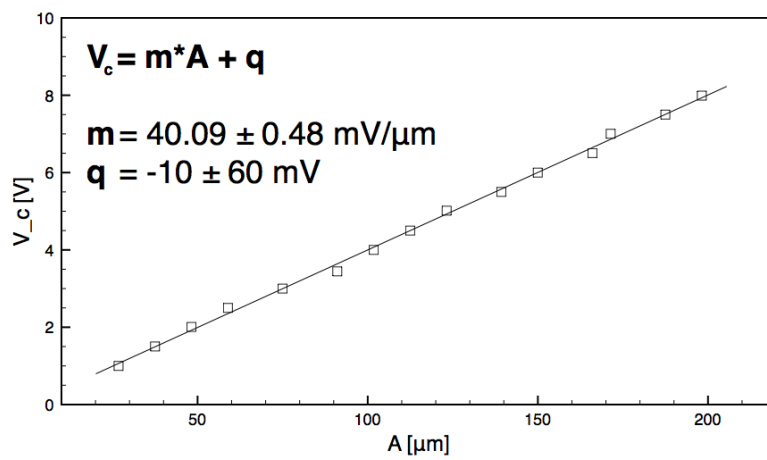
Un secondo loop di feedback (ramo evidenziato in rosso in Fig. 3.4), più strettamente legato alla misura, ha invece la funzione di mantenere inalterata l'ampiezza di oscillazione durante uno scan in frequenza: serve quindi un circuito che modifichi la tensione di alimentazione dello strumento, originariamente fornita dal generatore d'onde (ramo evidenziato in giallo in Fig. 3.4) per compensare la variazione della risposta. Lo schema non è concettualmente diverso da quello appena esposto: la tensione  $V_c$  in uscita dal sensore, sinusoidale come il moto della banda metallica e quindi del portacampione, viene filtrata (eliminando la componente continua) e quindi rettificata in un blocco che agisce da rivelatore di valore massimo, perché estrae dalla sinusoide un segnale sostanzialmente continuo con ampiezza pari al valore di picco. Chiediamo che tale valore, rappresentando l'ampiezza di oscillazione, sia costante al variare della frequenza. Confrontandolo quindi di nuovo con un riferimento regolabile  $V_{ref}$ , che sarà il nostro regolatore di ampiezza, mandiamo il segnale differenza, tramite un regolatore proporzionale integrale, a uno dei due ingressi di un circuito moltiplicatore che costituisce un blocco a guadagno variabile, interposto tra il generatore di funzioni e l'amplificatore di potenza che alimenta l'agitatore, supportando (smorzando) la risposta ad alte (basse) frequenze. In tal modo l'alimentazione dell'agitatore è mantenuta ad un valore tale per cui l'ampiezza  $A$  del moto sinusoidale tradotta come  $V_c$  dal sensore abbia il valore di picco  $V_{ref}$  impostato tramite il potenziometro.

Il legame tra la tensione  $V_c$  fornita dal sensore e l'ampiezza  $A$  dell'oscillazione si effettua misurando tramite immagini prese con fotocamera veloce l'escursione corrispondente a una data  $V_c$ . La relazione risulta essere lineare per piccole oscillazioni (cf. Fig. 3.5)(a); quando l'escursione della punta si avvicina alla massima apertura del fototransistor (1 mm) il segnale tende a saturare verso la tensione di alimentazione. L'ampiezza di oscillazione nelle nostre misure è sempre inferiore a 200  $\mu\text{m}$ , quindi possiamo ricavare un legame semplice tra tensione ed escursione con un fit lineare in questo range (cf. Fig. 3.5)(2)).

Fissata la tensione di alimentazione  $V_g$ , il feedback mantiene l'ampiezza (regolata agendo sul potenziometro) costante in un range che va dai 100 Hz circa fino a una frequenza di



(a)



(b)

Figura 3.5: Calibrazione del sensore a fototransistor. Il grafico (a) mostra la risposta in tensione (picco-picco) del sensore a diverse ampiezze di oscillazione del campione. Si noti come la risposta ad ampiezze prossime alla massima apertura del sensore tendano a saturare alla tensione di alimentazione. Il grafico (b) mostra i risultati del fit lineare per  $A < 200 \mu\text{m}$ .

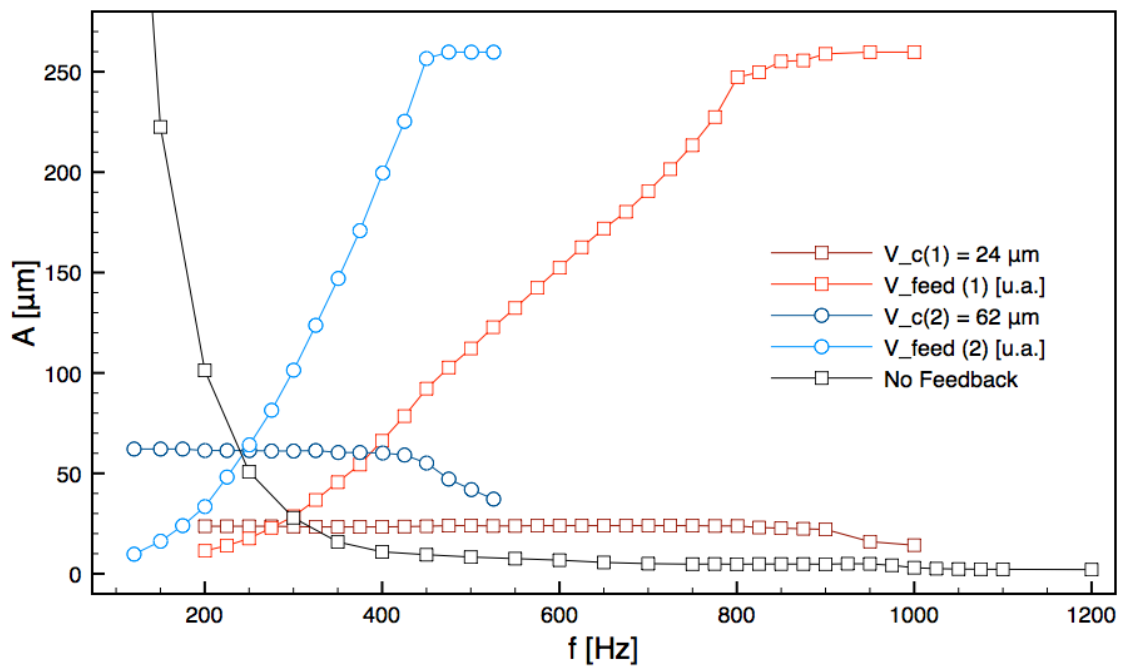


Figura 3.6: Ampiezza dall'oscillazione in assenza e in presenza del circuito di feedback al variare della frequenza. La risposta senza feedback (curva nera) è caratterizzata dal profilo  $A(f) \approx V_g/f^2$ ; qui  $V_g = 0.5$  V rms. Il feedback mantiene invece l'ampiezza dell'oscillazione costante all'aumentare della frequenza (curva blu e rossa) fino ad un valore limite che dipende anche dalla tensione di alimentazione  $V_g$ , qui posta a 2 V rms. Nel grafico sono riportate anche le rispettive curve (in unità arbitrarie) che mostrano il contributo in tensione del feedback sul moltiplicatore (curva azzurra e arancio); è evidente che la risposta del circuito diventa inefficace quando il feedback satura alla tensione di alimentazione o prima, se si è raggiunto il limite in forzante caratteristico dello strumento.

taglio. Oltre questa soglia, che è tanto più alta quanto più bassa è l'ampiezza che vogliamo mantenere costante, la risposta del feedback non è più ottimale e il segnale viene smorzato. Ad alte frequenze infatti il feedback deve fornire tensioni molto grandi in ingresso al moltiplicatore, ma tale tensione è limitata ai 24 V di alimentazione del sistema (vedi Fig. 3.6). È evidente nel grafico come l'azione di controllo diventa inefficace in corrispondenza della saturazione della tensione di feedback.

Una tensione maggiore proveniente dal generatore di funzioni permette di aumentare la banda di funzionamento del feedback; d'altra parte a basse frequenze una tensione di riferimento alta potrebbe creare problemi, poiché la grande risposta intrinseca dello strumento necessita di una bassa tensione di feedback in ingresso al moltiplicatore, che raggiungendo livelli di rumore causa distorsioni nel segnale amplificato in potenza che alimenta lo strumento.

L'agitatore è montato su un movimentatore micrometrico che consente il posizionamento sui tre assi x-y-z al fine di allineare al meglio il campione alle telecamere. È presente inoltre una vasca di PVC piena d'acqua che circonda il portacampioni, coperto da una

(a) *Manta G-146*(b) *Phantom v7.3*

Figura 3.7: Fotocamere utilizzate (non in scala)

scatola trasparente di plexiglass (110x110x50 mm) spessa 3 mm, ortogonale alle linee di vista delle telecamere; questa struttura permette di minimizzare l'evaporazione e gli effetti di bias che questa introduce per misure a tempi lunghi [66].

L'acquisizione delle immagini nel caso statico è gestita da due telecamere Manta G-146 prodotte dalla Allied Vision Technologies [67] montanti due obiettivi telecentrici 2x che forniscono la vista frontale e laterale del campione (cf. Fig. 3.7). Gli obiettivi telecentrici garantiscono un miglior contrasto e una resa più fedele della geometria della goccia. La risoluzione massima delle telecamere è 1388x1038 pixel e il massimo frame rate è di 17 fps. La conversione che si ricava acquisendo immagini di campioni di riferimento con questo setup è di 425 px/mm. Per entrambe le viste il campione è retroilluminato da luce LED collimata.

L'acquisizione delle immagini nel caso dinamico è gestita da due diverse fotocamere. La vista laterale è quella del caso statico e serve ad avere il riscontro qualitativo immediato sulla transizione. La vista frontale invece è fornita da una fotocamera veloce Phantom v7.3 prodotta dalla Vision Research [68] montante un obiettivo telecentrico 2x. La risoluzione massima della telecamera è 800x600 pixel e il massimo frame rate è di 6688 fps; tale valore consente di visualizzare i singoli modi di oscillazione del film di liquido.

Il dato d'interesse per la parte statica dello studio è l'altezza massima della goccia, con il quale si riesce a quantificare la transizione morfologica al variare del volume. È necessario prima di tutto acquisire le immagini; tale procedura si effettua per mezzo di un applicativo sviluppato in ambiente LabVIEW (cf. Fig. 3.8). L'applicativo mostra le due visuali, gestisce il salvataggio e permette di regolare la velocità di acquisizione delle telecamere.

Una volta acquisite le immagini, si applica un software di analisi immagine in IDL ad una delle due viste (solitamente si utilizza la vista frontale) il quale ricostruisce il profilo della goccia basandosi sul contrasto bianco/nero e fornisce il punto di massima altezza (cf. Fig. 3.9). Un ulteriore programma in LabVIEW ricava il volume istantaneo dalla misura di flusso e l'associa all'immagine relativa, permettendo così di graficare l'altezza massima

della goccia in funzione del volume immesso corrispondente (cf. Fig. 1.7(c)).

Nel caso della misura dinamica invece, si utilizza il primo applicativo LabVIEW per l'acquisizione della sola vista laterale, mentre la vista frontale fornita dalla fast camera Phantom viene acquisita in forma di filmato da un software fornito con la fotocamera.

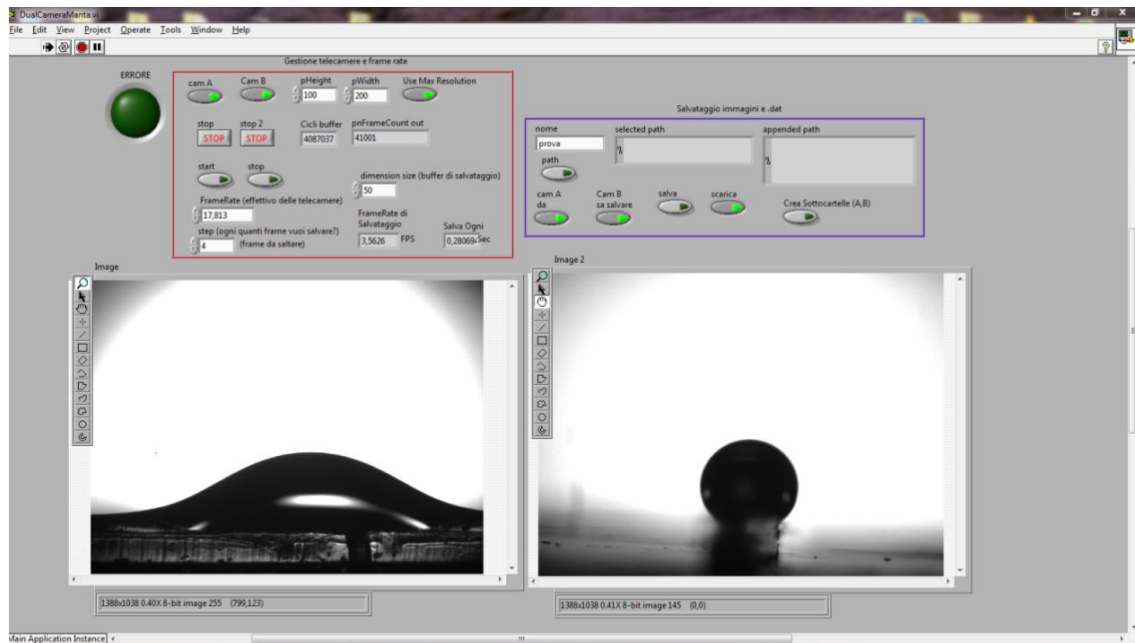


Figura 3.8: Software in ambiente LabVIEW per controllo acquisizione immagine. Il programma riporta la vista frontale (sx) e laterale (dx) del film d'acqua, assieme a varie opzioni di salvataggio e un controllo sul frame rate delle telecamere.

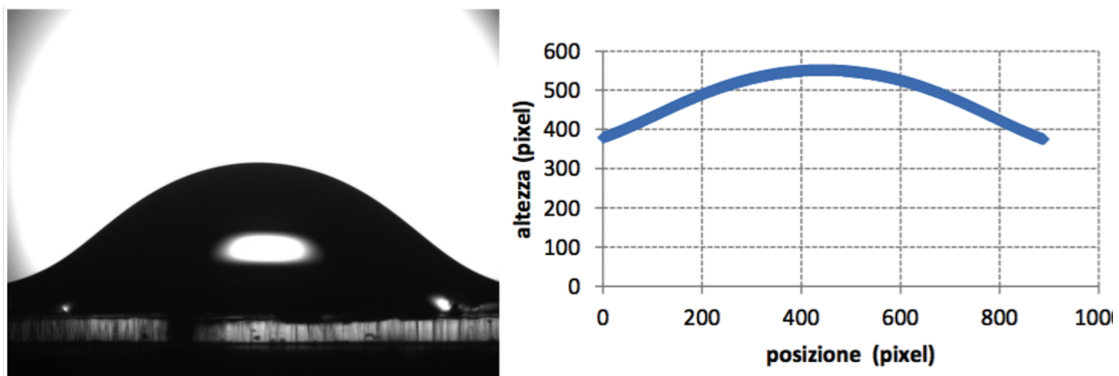


Figura 3.9: Software in ambiente IDL per analisi immagine. L'algoritmo ottiene il profilo del film d'acqua individuando il passaggio bianco/nero.

## Misure e analisi dati

In questo capitolo si riportano le procedure sperimentali e i risultati del lavoro svolto. Nella prima parte (Cap. 4.1) si riproduce lo studio di Ferraro [25] sulle transizioni morfologiche di film d'acqua confinati su domini idrofili rettangolari statici. I risultati mostrano una transizione filamento-bulge che avviene in modo continuo per post con rapporto d'aspetto  $l = L/W < 16$  e in modo discontinuo per post con rapporto d'aspetto  $l > 16$ , in accordo con le previsioni numeriche. Questo lavoro, oltre a garantire una compatibilità con la letteratura, consente di acquisire una sensibilità sperimentale sul fenomeno della transizione che sarà utile poi nel momento in cui applicheremo le oscillazioni al substrato con il film presso la zona di bistabilità. Nella seconda parte 4.2 si introducono le oscillazioni e si studia la transizione filamento-bulge nel grafico frequenza-ampiezza.

### 4.1 Transizione morfologica filamento-bulge statica

La procedura sperimentale per lo studio delle transizioni morfologiche nel caso statico prevede inizialmente il collegamento del campione al sistema di alimentazione fluidico. Nonostante l'alta bagnabilità del substrato d'oro attivato in UVO-cleaner, è necessario spargere il film d'acqua con una punta metallica in modo da costringerlo ad occupare tutto il dominio. La vasca e il campione vengono quindi coperti dal box di plexiglass. Una presa dati consiste nell'acquisizione simultanea, fatta partire tramite un semplice software di autoclick, delle immagini e del flusso istantaneo corrispondente al pompaggio dell'acqua fino a un volume di circa 2-3  $\mu\text{L}$  e alla successiva estrazione dell'acqua. La portata dev'essere sufficientemente grande da evitare effetti di evaporazione inevitabili sui lunghi tempi, ed è scelta tipicamente attorno ai 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ . L'analisi dati consiste nell'accoppiare il volume  $V$  fornito dal flussimetro all'altezza massima  $H$  del profilo del film d'acqua, ricavata da un applicativo IDL.

L'evoluzione del film d'acqua all'aumentare del volume è rappresentato in Fig. 4.1. Sotto un certo volume il film è sempre un filamento uniforme avente come forma un cilindro secato su una corda corrispondente alla superficie del post. Lo spessore del filamento si innalza all'aumentare del volume. Sopra un certo volume invece il profilo alle estremità

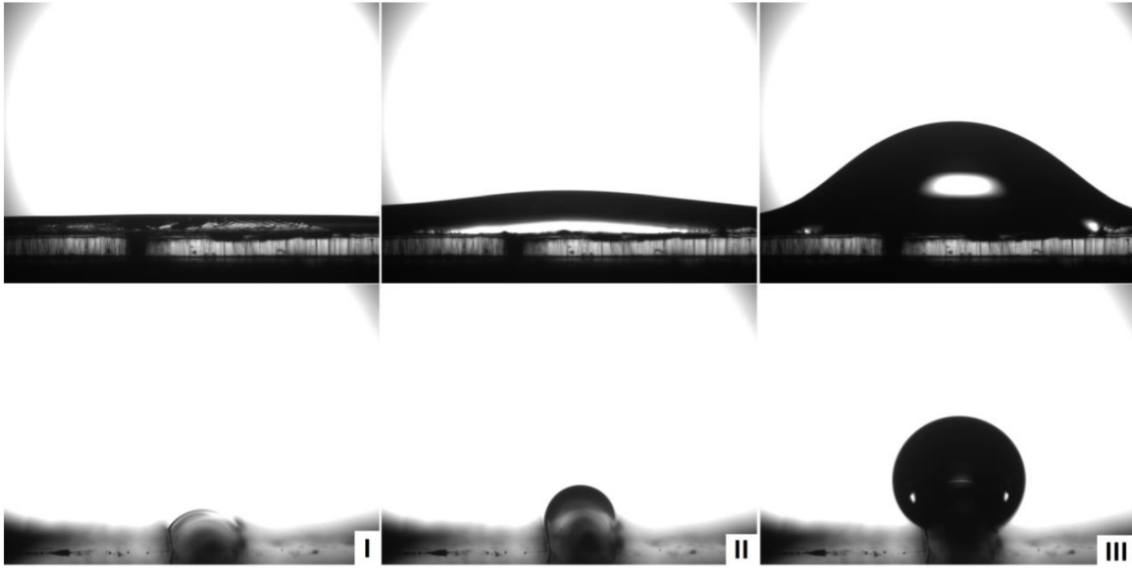


Figura 4.1: Vista frontale e laterale dell'evoluzione della morfologia di una goccia su dominio con  $l = 30$  all'aumentare del volume: (I) filamento, (II) presso la transizione, (III) bulge.

tende a ridursi favorendo l'accumulo del liquido nella porzione centrale del dominio formando una protuberanza (bulge). La differenza tra post lunghi e corti emerge nella natura della transizione tra i due stati: per post con rapporto d'aspetto piccolo ( $l < 16$ ) la transizione filamento-bulge è continua e il comportamento è reversibile pompando ed estraendo l'acqua; per post con rapporto d'aspetto grande ( $l > 16$ ) la transizione diviene discontinua e si osserva un'isteresi nella curva  $H(V)$ , più estesa man mano che si aumenta la lunghezza del dominio. L'isteresi, cioè la diversa risposta di un sistema in cui si aumenti o si diminuisca il volume, è probabilmente causata da uno spettro energetico simile a quello ricavato numericamente da Brinkmann et. al. studiando il caso di strisce idrofile rettangolari [35]. Il parallelo suggerisce che nel caso di post lunghi vi siano tre zone di volume: una zona a volumi piccoli ( $v < v^\downarrow$ ) in cui esiste solo lo stato filamento, una zona a volumi grandi ( $v > v^\uparrow$ ) in cui esiste solo lo stato bulge, e una zona intermedia ( $v^\downarrow < v < v^\uparrow$ ) in cui i due stati coesistono. La differenza sta nel fatto che aumentando (diminuendo) il volume il sistema non può passare allo stato di bulge (filamento) perché intrappolato in un minimo locale; tale transizione avviene improvvisamente quando lo stato di minimo scompare o poco prima, quando la barriera è sufficientemente piccola da essere superata grazie alle inevitabili oscillazioni in energia (es. dinamiche) del sistema.

Graficando l'altezza della goccia in funzione del suo volume si può quindi rappresentare il cambio di morfologia all'aumentare del volume. Si può studiare questa transizione variando la tipologia dei post, caratterizzati come detto da larghezza costante  $W=0.5$  mm e diversi rapporti d'aspetto  $l = L/W$ .

Il grafico in Fig. 4.2 riporta le misure dell'altezza massima ridotta  $h = H/W$  in funzione del volume ridotto  $v = V/W^3$  per campioni caratterizzati da rapporto d'aspetto  $l = 10, 15, 22, 30, 36$ , costruiti all'interno di questo lavoro di tesi. La figura mostra come la



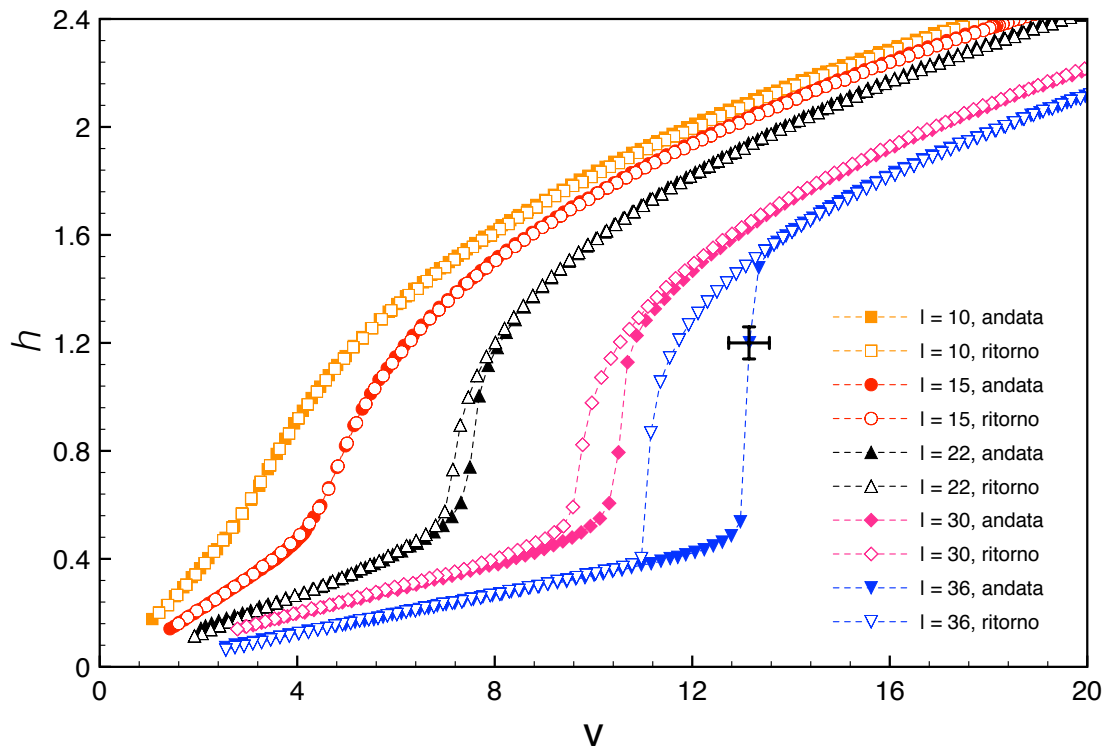


Figura 4.2: Misure effettuate di transizione statica per post di varie lunghezze. In ascissa è riportato il volume ridotto  $v = V/W^3$ , in ordinata l'altezza massima ridotta del film,  $h = H/W$ .

transizione morfologica sia continua sui post corti (10, 15) e discontinua sui post lunghi (22, 30, 36) con una isteresi che si allarga all'aumentare della lunghezza del post. È necessario tener conto di due errori sistematici: essendo necessario porre un piccolo film d'acqua all'inizio della misura, il risultato sarà sovrastimato in altezza massima e sottostimato in volume. Una misura ottica e una stima geometrica del volume iniziale del film permettono di ridurre questo offset portando entro gli errori ad un ottimo accordo con i risultati e le simulazioni proposti in Ferraro et al. [25]. Un'ultima osservazione verificabile dalla vista laterale è che la transizione filamento-bulge avviene sempre per angolo di contatto del film inferiore  $90^\circ$ , in accordo con le simulazioni in [25].

## 4.2 Transizione morfologica filamento-bulge dinamica

Nonostante non esista in letteratura uno studio teorico o numerico sul comportamento dei film d'acqua confinati su domini rettangolari sottoposti a oscillazioni, possiamo ipotizzare che l'energia libera del sistema mantenga almeno in prima approssimazione una dipendenza dal volume simile al caso statico. Di conseguenza, ci aspettiamo che portandoci nella regione di bistabilità esistente nei post lunghi sia possibile la transizione da una configurazione all'altra; sulla eventuale stabilità di tale configurazione finale invece è difficile fare ipotesi. Nelle misure qui riportate si è scelto di lavorare su post con il rapporto d'aspetto

più grande a disposizione (36) per facilitare l'individuazione della zona di bistabilità, che come abbiamo visto cresce al crescere del rapporto d'aspetto.

La procedura sperimentale per lo studio della transizione morfologica filamento-bulge prevede una preparazione del campione identica al caso statico. Una volta preparato uno strato d'acqua omogeneo, ci si porta all'interno della zona di bistabilità. Per fare questo si pompa acqua fino ad un volume (ovvero un'altezza massima del filamento segnata su monitor come riferimento) oltre il quale avviene la transizione allo stato di bulge (vedi Fig. 4.2). Tale procedura è affidabile perché la transizione in salita è piuttosto brusca; di conseguenza l'individuazione del volume limite è agevole. Un secondo controllo immediato è l'angolo di contatto del filamento dalla vista laterale, che come detto è di poco inferiore a  $90^\circ$  presso il volume di transizione. Le immagini salvate sono relative alla sola vista laterale, l'utilizzo della fast camera è stato limitato ad alcune prove preliminari di osservazione dei modi di oscillazione del film.

La frequenza di oscillazione è impostata sul generatore di funzioni che alimenta l'agitatore, mentre l'ampiezza è mantenuta dal feedback pari a quella fornita agendo sull'apposito potenziometro. La lettura sull'oscilloscopio del massimo del segnale proveniente dal sensore fornisce il dato in tempo reale dell'ampiezza effettiva di oscillazione del substrato su cui è montato il campione. In questo modo possiamo, per frequenze fissate, effettuare una scansione in ampiezza cercando la soglia oltre la quale avvenga la transizione. La Fig. 4.3 mostra in una sequenza di fotogrammi una delle transizioni osservate, che porta il film da una morfologia di filamento a una morfologia di bulge stabile anche al termine dell'eccitazione meccanica.

Il risultato delle misure è un diagramma dinamico come quello riportato in Fig. 4.4 relativo a un dominio di rapporto d'aspetto 36. Il diagramma delle fasi mostra come nel volume di bistabilità la transizione filamento-bulge indotta dalle oscillazioni del substrato sia effettivamente possibile in alcune regioni (indicativamente 380-460 Hz, 560-570 Hz, 605-750(+) Hz) purché si fornisca un'ampiezza minima alla forzante, mentre sono presenti bande di frequenza (indicativamente 470-550 Hz e attorno a 580 Hz) in cui almeno alle ampiezze disponibili non è stato possibile osservare la transizione.

Una conferma del diagramma ricavato richiederebbe un'indagine numerica della dinamica di interfaccia confinata che va al di là dell'obiettivo di questa tesi. Possiamo supporre tuttavia che la transizione venga eccitata da alcune frequenze di risonanza corrispondenti a modi normali dello stato di filamento (onde di capillarità che si potrebbero pensare analoghe alle onde stazionarie della corda libera), con una larghezza di banda più o meno ampia. In alcuni casi, la frequenza coincide anche con un modo normale assiale dello stato di bulge, molto evidenti soprattutto ad ampiezze elevate (cf. Fig. 4.3). Questo porterebbe anche a supporre che lo stesso filamento, essendo leggermente rigonfio (ma statico) già prima della transizione, possieda alcuni modi normali della morfologia di bulge che ne facilitano la transizione; tale condizione non è però critica perché non tutti gli stati finali mostrano in evidenza modi normali dello stato di bulge, anche a grandi ampiezze (cf. Fig. 4.4(b)). Per quanto riguarda invece le zone in cui la transizione è negata, riportiamo il

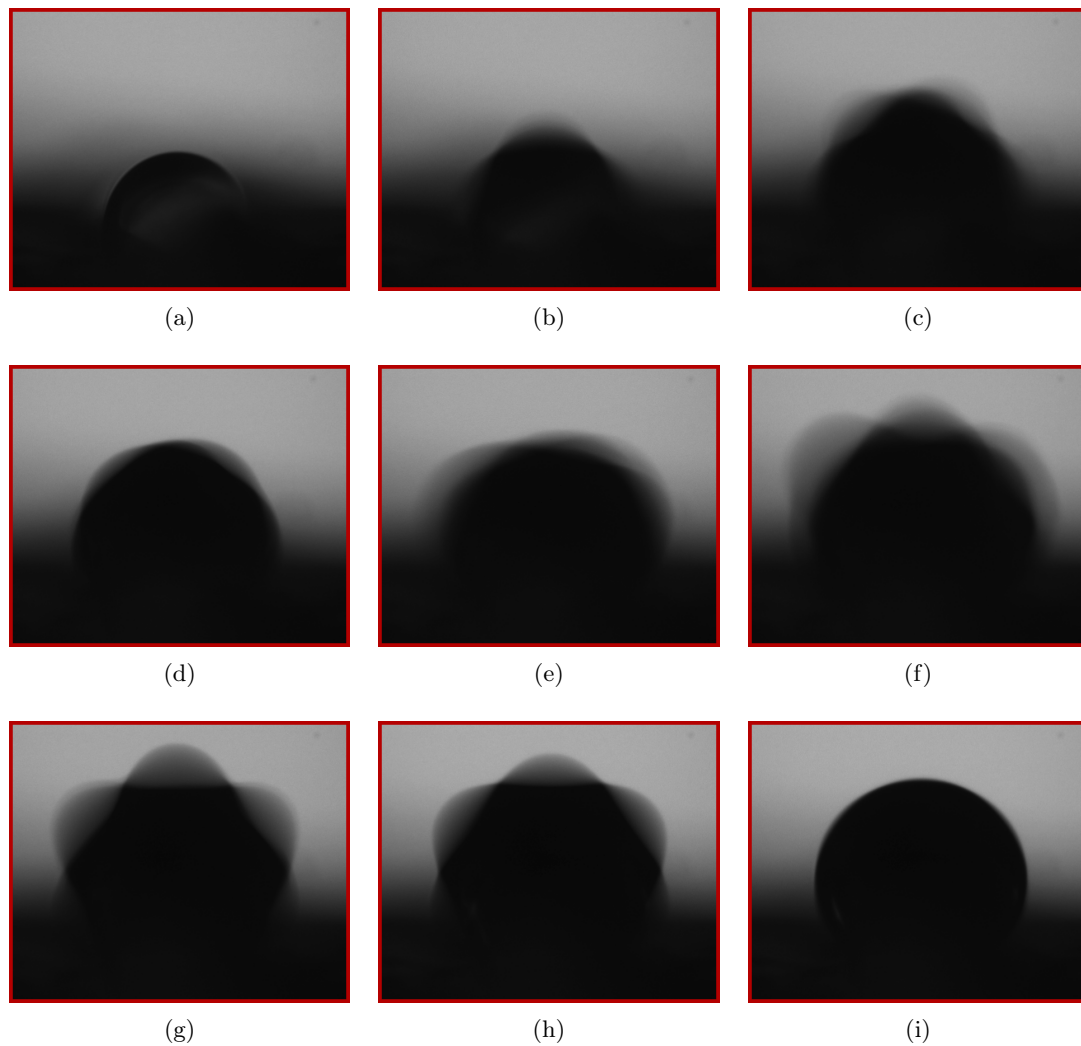


Figura 4.3: Transizione morfologica indotta da vibrazioni di ampiezza  $25 \mu\text{m}$  e frequenza  $645 \text{ Hz}$ , fotogrammi della vista laterale. In Fig. (a) il filamento è a riposo nel volume di bistabilità. La serie (b)-(g) mostra la dinamica in seguito all'accensione dell'oscillazione. Questa particolare combinazione frequenza-ampiezza eccita anche un modo normale di oscillazione della morfologia di bulge (g) che rimane stabile nel tempo a oscillazione mantenuta. Lo spegnimento dell'eccitazione provoca il decadimento del modo normale (h) e porta alla morfologia finale stabile di bulge (i).

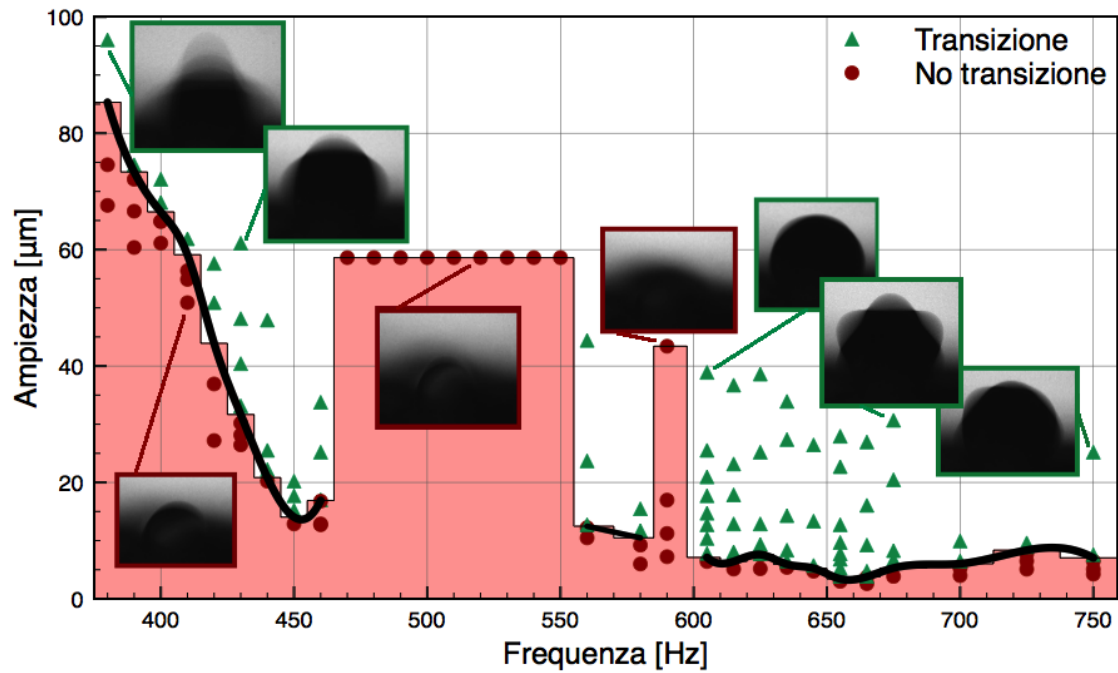


Figura 4.4: Misure effettuate di transizione indotta da vibrazioni su post di rapporto d'aspetto 36. In ascissa è riportata la frequenza della forzante, in ordinata la relativa ampiezza. La linea continua collega il valor medio tra l'ampiezza massima a cui non avviene transizione e l'ampiezza minima a cui avviene, per misure a pari frequenza. A frequenze inferiori a 380 Hz la transizione non avviene, e l'innalzamento dell'ampiezza provoca la rottura della goccia. Nella banda 470-550 Hz e attorno a 580 Hz non si osservano transizioni per ampiezze fino a  $60\mu\text{m}$  e  $45\mu\text{m}$  rispettivamente, ovvero presso il limite sperimentale a queste frequenze. È presente, non indicato, un limite superiore in frequenza e ampiezza dato dalle specifiche del feedback e dell'oscillatore stesso. In rosso è evidenziata la regione in cui non è stato possibile eccitare la transizione.

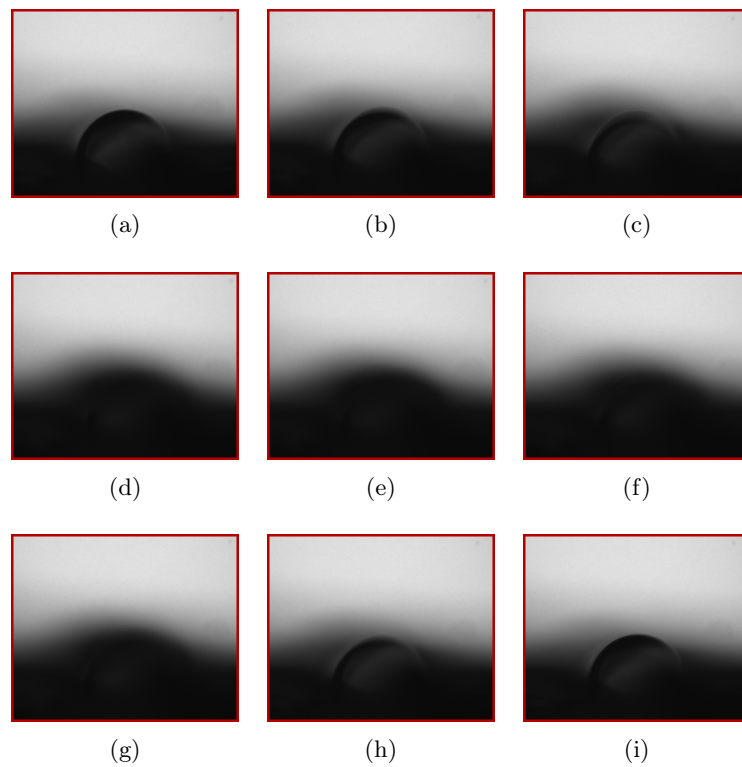


Figura 4.5: Comportamento caotico della morfologia di filamento sottoposta a oscillazioni di ampiezza  $40\ \mu\text{m}$  e frequenza  $590\ \text{Hz}$ , fotogrammi della vista laterale. Le Figg. (a) e (i) mostrano il campione a riposo prima e dopo l'eccitazione (b)-(h). Le immagini sono rappresentative della dinamica a grandi ampiezze indotta all'interno delle due bande centrali di frequenza in cui non è stato possibile indurre la transizione. Il cambiamento di messa a fuoco degli aloni indica che la dinamica principale si sviluppa sul piano e non lungo la verticale.

dato osservativo che le bande  $470\text{-}550\ \text{Hz}$  e attorno a  $580\ \text{Hz}$  mostrano un comportamento caotico del filamento d'acqua, forse legato al contrario a interferenze distruttive tra onde capillari che impediscono la transizione (cf. Fig. 4.5). Frequenze inferiori a  $380\ \text{Hz}$  non mostrano transizioni e invece portano alla rottura della goccia a grandi ampiezze. Frequenze superiori a  $750\ \text{Hz}$  non sono state indagate a causa dei limiti di potenza del circuito di feedback; per lo stesso motivo è presente (non segnata) una limitazione in ampiezza dipendente dalla frequenza in tutto il diagramma, legata anche alle prestazioni dello strumento e avente andamento  $1/f^2$ .

La fast camera Phantom v7.3 è stata utilizzata per testarne l'utilizzo in uno studio futuro che richieda di visualizzare i singoli modi di oscillazione. In Figg. 4.6 e 4.7 riportiamo dei fotogrammi realizzati con la fast camera montata sulla vista rispettivamente laterale e frontale. In Fig. 4.6 riportiamo la stessa goccia (immagini relative a transizioni ottenute a  $670\ \text{Hz}$  ed ampiezze di  $25\ \mu\text{m}$ ) ripresa con la telecamera Manta, evidenziando come nelle telecamere con basso frame rate i modi vengano visualizzati come aloni.

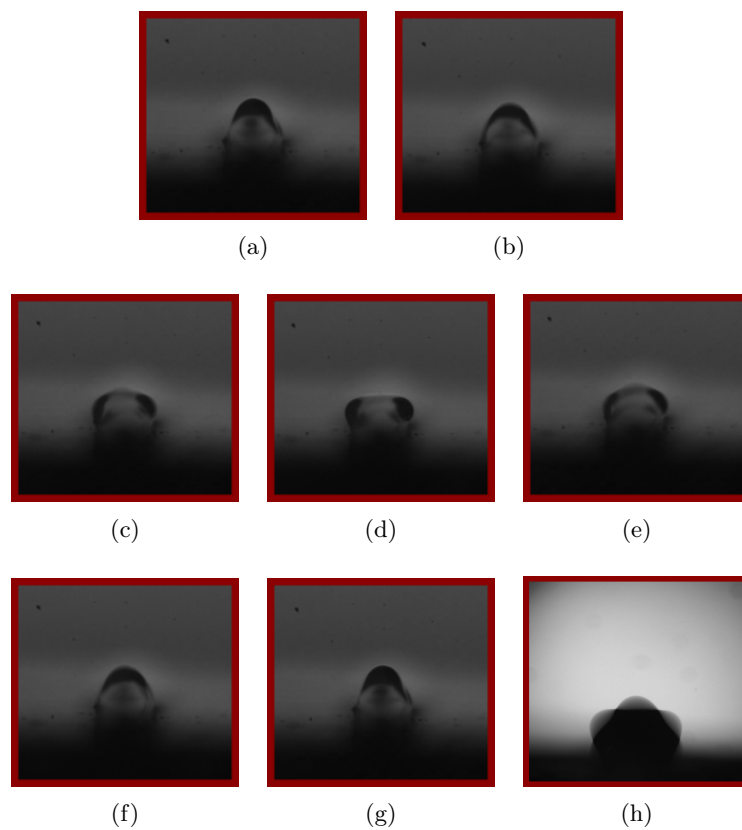


Figura 4.6: Esempio di fotogrammi presi con fast camera (4000 fps), vista laterale (dettaglio). La Fig. (h) riporta l'immagine della stessa situazione ripresa con la telecamera Manta (fps 17); si noti come l'alternanza periodica dei modi sia resa da un alone.

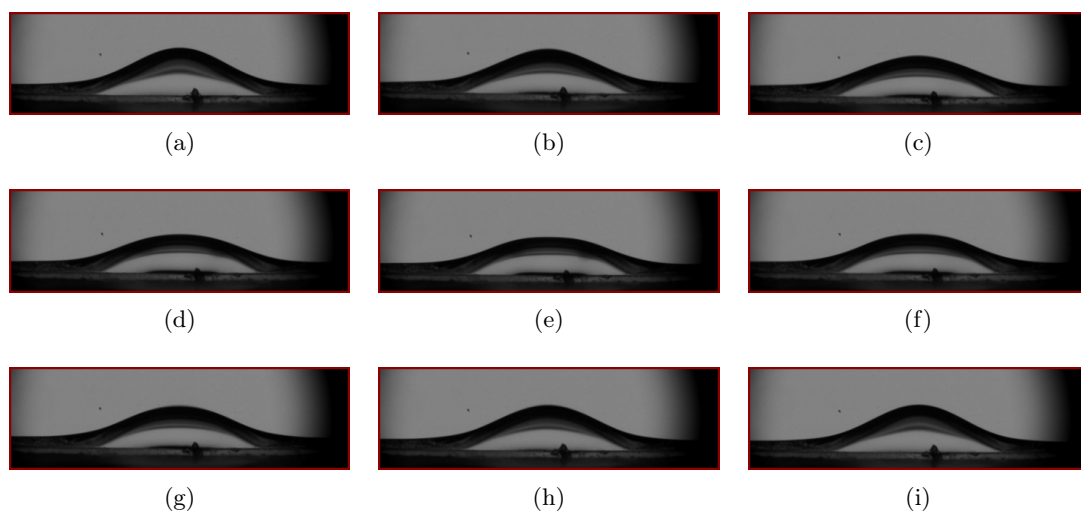


Figura 4.7: Esempi di fotogrammi presi con fast camera (4000 fps), vista frontale (dettaglio).

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato le transizioni morfologiche di film d'acqua confinati su strutture rettangolari tridimensionali con faccia superiore idrofila (larghezza 0.5 mm, lunghezza tra 5 e 18 mm) e facce laterali idrofobe (altezza ca. 150  $\mu\text{m}$ ). I campioni sono stati microfabbricati tramite la tecnica del double-replica molding usando polidimetilsilossano (PDMS) come elastomero e master prodotti in SU-8 tramite tecniche di fotolitografia, avendo cura di mantenere nel campione delle condotte per l'introduzione del liquido. La faccia superiore del parallelepipedo è stata prima funzionalizzata con oro tramite magnetosputtering, quindi attivata tramite pulizia in UVO-cleaner, coprendo con l'adesivo ottico NOA le pareti laterali per impedire che entrambe le procedure ne riducano l'idrofobicità al film d'acqua.

Le morfologie possibili sono un filamento a sezione omogenea su tutta la lunghezza del post e un filamento con rigonfiamento centrale (bulge). Il passaggio da una morfologia all'altra può avvenire variando il volume; in questo caso la transizione è continua per campioni con rapporto tra lunghezza e larghezza minore di 16.0 e discontinua per campioni con rapporto d'aspetto maggiore di 16.0, nei quali si presenta una transizione di fase del primo ordine (apertura di una isteresi nel grafico volume-altezza) suggerendo la presenza di due stati metastabili all'interno di una certa zona di volume, crescente con la lunghezza del post. I risultati sperimentali concordano con il lavoro di Ferraro et al. [25].

La possibilità di passare da una morfologia all'altra all'interno del volume di bistabilità ponendo in vibrazione il substrato è stata qui osservata per la prima volta. La costruzione del diagramma delle fasi è stata realizzata cercando la soglia di ampiezza oltre cui avvenga la transizione, per frequenze fissate. I risultati mostrano come il passaggio sia effettivamente possibile e porti in modo stabile dal filamento al bulge superando una soglia di ampiezza variabile in vasti range di frequenza. Il diagramma delle fasi presenta anche alcuni domini di frequenza in cui non è stato possibile eccitare la transizione. Dal punto di vista strumentale non è possibile raggiungere le regioni a grande ampiezza e frequenza a causa del limite sulla forzante fornita dall'oscillatore e della potenza erogabile dal circuito di feedback che mantiene indipendenti i due parametri.

Misure sono in corso per completare il diagramma di fase dinamico e per cercare una

relazione, ad esempio tramite simulazioni numeriche, tra la nascita della transizione, i modi normali di oscillazione della morfologia di filamento e quelli della morfologia di bulge, facilmente studiabili con la fast camera. Obiettivo prossimo è anche l'estendere lo studio a soluzioni acquose di glicerolo per studiare come incida la viscosità del liquido sulla transizione dinamica a parità di tensione superficiale.

Al Prof. G. Mistura per avermi dato la possibilità di realizzare questo lavoro, e alla sua eccellente capacità di supporto e guida; al dott. M. Pierno e al dott. P. Sartori per i consigli e la disponibilità; a G. Delfitto per la collaborazione nella gestione della parte elettronica, a tutti coloro che ruotano attorno all'ambiente LaFSI, i miei grazie per avermi fatto vivere questa formativa e gratificante esperienza.



# Bibliografia

- [1] G. M. Whitesides, *Nature* **442**, 368 (2006)
- [2] P. Tabeling, *Introduction to Microfluidics*, Oxford University Press (2005)
- [3] N.-T. Nguyen, S. T. Wereley, *Fundamentals and Application of Microfluidics*, Artech House (2002)
- [4] A.E. Kamholz and P. Yage, *Biophys. J.* **80**, 155-160 (2001)
- [5] P.J.A. Kenis, R.F. Ismagilov and G.M. Whitesides, *J. Micromech. Microeng.* **285**, 83-85 (1999)
- [6] J. Bibette, F.L. Calderon, and P. Poulin, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 969-1033 (1999)
- [7] C. Zhang, J. Xu, and W. Maand W. Zheng, *Biotechnol Adv.* **24**, 243-284 (2005)
- [8] M. Prakash and N. Gershenfeld, *Science* **315**, 832-835 (2007)
- [9] M. Rauscher, S. Dietrich, and J. Koplik, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 224504 (2007)
- [10] R. LEDesma-Aguilar, R. Nistal, A. Hernández-Machado, and I. Pagonabarraga, *Nat. Mater.* **10**, 367-371 (2011)
- [11] R. Seemann, M. Brinkmann, E.J. Kramer, F.F. Lange, and R. Lipowsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 1848-1852, (2005)
- [12] H. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz, and R. Lipowsky, *Science* **283**, 46-49 (1999)
- [13] T. Tòth, D. Ferraro, E. Chiarello, M. Pierno, G. Mistura, G. Bissacco, and C. Semprebon, *Langmuir* **27**, 4728-4742 (2011)
- [14] L.Y. Yeo and J.R. Friend, *Biomicrofluidics* **3**, 012002 (2009)
- [15] S.C.C. Shih, H. Yang, M.J. Jebrail, R. Fobel, N. McIntosh, O.Y. Al-Dirbashi, P. Chakraborty, and A.R. Wheeler, *Anal. Chem.* **84**, 3731-3738 (2012)
- [16] F. Mugele and J.C. Baret, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R705-R774 (2005)

- [17] S.C.C. Shih, H. Yang, M.J. Jebrail, R. Fobel, N. McIntosh, O.Y. Al-Dirbashi, P. Chakraborty, and A.R. Wheeler, *Anal. Chem.* **84**, 3731-3738 (2012)
- [18] N.A. Mousa, M.J. Jebrail, H. Yang, M. Abdelgawad, P. Metalnikovand, J. Chen, A.R. Wheeler, and R.F. Casper, *Sci. Transl. Med.* **1**, 368-373 (2009)
- [19] S.Srigunapalan, I.A. Eydelnant, C.A. Simmons, and A.R. Wheeler, *Lab Chip* **12**, 369-375 (2012)
- [20] M. Vallet, M. Vallade, and B. Berge, *EPJ B* **11**, 583-591 (1999)
- [21] T.D. Luong and N.T. Nguyen, *Langmuir* **2**, 217-225 (2010)
- [22] P. Brunet, J. Eggers, and R.D. Deegan, *The Europ. Phys. J. Special Topics* **166**, 11-14 (2009)
- [23] S. Varagnolo, V. Schiocchet, D. Ferraro, M. Pierno, G. Mistura, M. Sbragaglia, A. Gupta, G. Amati, *Langmuir* **30**, 2401-2409 (2014)
- [24] P. Sartori, D. Quagliati, S. Varagnolo, M. Pierno, G. Mistura, F. Magaletti, C. M. Casciola, *Drop motion induced by vertical vibration* prossimamente su *New Journal of Physics*
- [25] D. Ferraro, C. Semprebon, T. Toth, E. Locatelli, M. Pierno, G. Mistura. M. Brinkmann, *Langmuir* **28**, 13919-13923 (2012)
- [26] P.K. Kundu, I.M. Cohen, and D.R. Dowling, *Fluid Mechanics (V Ed.)*, Elsevier (2012)
- [27] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena*, Springer (2004)
- [28] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65-87 (1805)
- [29] S. Haefner, M. Benzaquen, O. Bäümchen, T. Salez, R. Peters, J. D. McGraw, K. Jacobs, E. Raphaël and K. Dalnoki-Veress, *Nature Communications* **6**, 7409 (2015)
- [30] C. Schäfle, M. Brinkmann, C. Bechinger, P. Leiderer, and R. Lipowsky, *Langmuir* **26**, 11878-11885 (2010)
- [31] A. Klingner and F. Mugele, *J. Appl. Phys.* **95**, 2918-2920 (2004)
- [32] J.C. Baret, M.M. J. Decré, S. Herminghaus, and R. Seemann, *Langmuir* **23**, 5200-5204 (2007)
- [33] K. Khare, S. Herminghaus, J.C. Baret, B.M. Law, M. Brinkmann, and R. Seemann, *Langmuir* **26**, 12997-13006 (2007)
- [34] D. J. Broesch, J. Frechette, *Langmuir* **28**, 15548-15554 (2012)
- [35] M. Brinkmann, R. Lipowsky, *J. Appl. Phys.* **92** (8) 4296-4306 (2002)

- [36] Lord Kelvin, *Mathematical and Physical Papers* **3**, 384 (1890)
- [37] Lord Rayleigh, *The Theory of Sound*, Macmillan (1894)
- [38] H. Lamb, *Hydrodynamics*, Cambridge University Press (1932)
- [39] M. E. Frasier, W.-K. Lu, A. E. Hamielec, R. Murarka, *Metall. Trans.* **2**, 817-823 (1971)
- [40] M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi, I. Egry, *J. Cryst. Growth* **151**, 60-65 (1995)
- [41] C. Bisch, A. Lasek, H. Rodot, *J. Mec. Theor. Appl.* **1**, 165 (1982)
- [42] M. Strani, F. Sabetta, *J. Fluid Mech.* **141**, 233 (1984)
- [43] X. Noblin, A. Buguin, F. Brochard-Wyart, *Eur. Phys. J. E* **14**, 395-404 (2004)
- [44] B. Vukasinovic, M. K. Smith, A. Glezer, *J. Fluid Mech.* **587**, 395-423 (2007)
- [45] M. J. Madou, *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization (II Ed.)*, CRC press (2002)
- [46] P. Abrugall, C. Lattes, V. Conédéra, X. Dollat, Colin S., and A. M. Gué, *J. Micromech. Microeng.* **16**, 113-121 (2006)
- [47] A.D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, *Science* **295**, 647-651 (2002).
- [48] Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28**, 153-184 (1998)
- [49] D. Bodas and C. Khan-Malek, *Sens. Actuator B* **123**, 368-373 (2007)
- [50] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, and H. Biebuyck, *Adv. Mater.* **9**, 741-746 (1997)
- [51] <http://dowcorning.com/>
- [52] J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **75**, 6544-6554 (2003)
- [53] <http://www.norlandprod.com/>
- [54] C. E. Hoyle and C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 1540-1573 (2010)
- [55] C. Harrison, J. T. Cabral, C. M. Stafford, A. Karim, and E. J. Amis, *J. Micromech. Microeng.* **14**, 153-158 (2004)
- [56] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, and V. Studer, *Lab Chip* **8**, 274 (2008)
- [57] Y. Xia, E. Kim, X. M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, *Science* **273**, 347-349 (1996)
- [58] Y. Xia, J. J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X. M. Zho, L. L. Sohn, R. J. Celotta, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **9**, 147-149 (1997)

- [59] <http://www.chimica.unipd.it/mischa/pubblica>
- [60] <http://microchem.com/>
- [61] <http://www.economist.com/news/technology-quarterly/21662647-civil-engineering-3d-printing-technologies-are-being-adapted-use>
- [62] B. C. Gross, J. L. Erkal, S. Y. Lockwood, C. Chen, and D. M. Spence, *Anal. Chem.* **86** (7), 3240-3253 (2014)
- [63] P. J. Kitson, M. H. Rosnes, V. Sans, V. Dragonea and L. Cronin, *Lab Chip* **12**, 3267-3271 (2012)
- [64] <http://www.stratasys.com/it/stampanti-3d/design-series/objet30-pro>
- [65] Paul C. H. Li, *Microfluidic Lab-on-a-Chip for Chemical and Biological Analysis and Discovery*, CRC press (2006)
- [66] P. Sartori, *Transizioni morfologiche di gocce su domini rettangolari*, Tesi Mag. in Fisica, Un. St. di Padova (A.A. 2012-2013)
- [67] <https://www.alliedvision.com/en/products/cameras/detail/g-146.html>
- [68] <http://www.visionresearch.com/v73/>