

Indice

Introduzione	iii
1 Wetting su Superfici Chimicamente Eterogenee	1
1.1 L' energia superficiale	1
1.2 La bagnabilità	2
1.3 La legge di Cassie	4
2 Self Assembled Monolayer	7
2.1 Costituzione di un SAM di OTS	8
2.2 Struttura e ordine nei SAMs di alchiltriclorosilani	9
2.3 Studi sulle cinetiche di formazione dei SAMs di alchiltriclorosilani	12
2.4 Studi sulla stabilità chimica e termica dei SAMs	14
3 Microcontact Printing e Tecniche Soft-Litografiche	17
3.1 Limiti della fotolitografia e della litografia da fascio elettronico . .	17
3.2 Soft-lithography	21
3.2.1 La preparazione dello stampo	21
3.2.2 Le tecniche soft-litografiche	23
3.2.3 Le proprietà del PDMS	25
4 Procedura Sperimentale	29
4.1 Preparazione degli stampi in PDMS	29
4.1.1 Rivestimento antiadesivo dei masters	29
4.1.2 Stampi in PMMA tramite Hot Embossing	31
4.1.3 Stampi in PDMS tramite Replica Molding	33
4.2 Preparazione dei substrati in silicio	33
4.3 Applicazione del μ CP	34
4.4 Caratterizzazione dei campioni tramite AFM	36
4.5 Misure di angolo di contatto statico	37
5 Risultati Sperimentali	41
5.1 Le caratteristiche dei patterns	41
5.2 Verifica della legge di Cassie	45

6	Conclusioni e Prospettive	51
A	AFM	53
	Bibliografia	59
	Ringraziamenti	63



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.
CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

Realizzazione di superfici chimicamente
eterogenee tramite Microcontact Printing per
studi di wetting

Laureando: Matteo Ruzzante

Relatore: Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore: Dott. Marco Natali

ANNO ACCADEMICO 2005-2006

*«Due cose riempiono l'animo di ammirazione
quanto più spesso il pensiero vi si ferma su:
il cielo stellato sopra di me, la legge morale dentro di me»*

Immanuel Kant

Alla mia famiglia

Introduzione

Con l'avvento tecnologico della miniaturizzazione di dispositivi meccanici e fluidici sono “emerse nuove problematiche legate alle dimensioni di questi ultimi. Andando dalla macroscale alla microscale, e ancor più alla nanoscale, i fenomeni interfacciali acquistano un ruolo sempre più dominante. A titolo esemplificativo possiamo pensare all'enorme importanza che hanno le forze di attrito nel funzionamento dei MEMS (microelectromechanical systems) oppure l'influenza delle forze di capillarità nei circuiti per microfluidica. Una soluzione pratica, a questi e a altri inconvenienti, è quella di rivestire le superfici con materiali ultrasottili dalle vantaggiose proprietà superficiali. In particolare, gli alchilsilani sono molecole che, in opportune condizioni, possono legarsi chimicamente ad una superficie formando dei monostrati autoassemblati (SAMs). Questi strati molecolari conferiscono alle superfici idrofobicità (i.e. repulsione verso l'acqua, v. fig. 1) e un basso coefficiente di attrito.

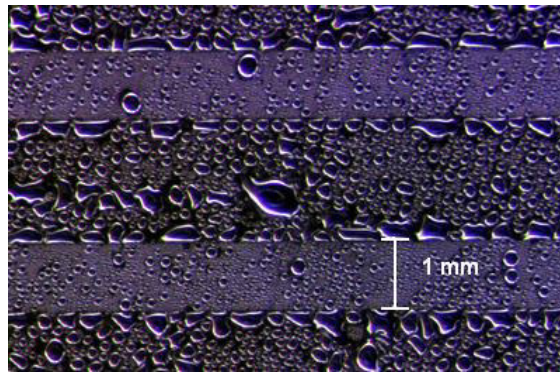


Figura 1: Esempio di un monostrato idrofobico (striscia chiara) affiancato da uno idrofilico (striscia scura). Da notare la differente dimensione e curvatura delle gocce nelle due zone.

In questo lavoro di tesi si sono realizzati differenti patterns micrometrici di alchilsilani su superfici di silicio per studiarne le proprietà di wetting (i.e. di bagnamento con l'acqua). In particolare vogliamo verificare la legge di Cassie

che descrive il wetting su superfici chimicamente eterogenee. L'uso del silicio garantisce delle superfici molto uniformi e lisce e quindi elimina le complicazioni legate alla morfologia del substrato. Tra gli obiettivi di questo lavoro c'era anche quello di caratterizzare la proprietà tribologiche di questi campioni. La rottura dell'AFM (microscopio a forza atomica) presso il dipartimento di fisica ne ha però precluso lo studio.

Per funzionalizzare le superfici è stata sviluppata la tecnica del Microcontact Printing che permette di stampare patterns micrometrici servendosi di uno stampo elastomerico a bassissimo costo. Il Microcontact Printing viene utilizzato in alcune applicazioni avanzate per creare patterns biologici. E' possibile cioè realizzare dei patterns utilizzando SAMs con terminazioni proteiche le quali favoriscono l'adesione di materiale cellulare. In figura 2 si vede come il citoscheletro di una cellula endoteliale, evidenziato in verde, assuma la forma del SAM sottostante che presenta terminazioni proteiche. L'intorno è composto di un secondo SAM con terminazioni in polietilen glicole, dove le cellule non possono aderire.

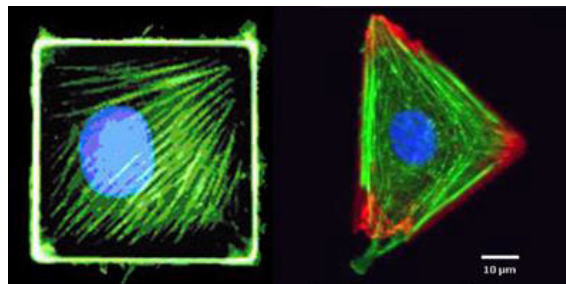


Figura 2: Crescita di cellule endoteliali su patterns proteici. La zona blu evidenzia il nucleo della cellula endoteliale, la zona verde indica il citoscheletro. I SAMs, non visibili nelle immagini, sono stati stampati in forma quadrata, a sinistra, e triangolare, a destra, tramite Microcontact Printing.

Il contenuto di questa tesi è così sviluppato:

Nel **Capitolo 1**, “Wetting su Superfici Chimicamente Eterogenee”, vengono introdotte alcune nozioni fondamentali sul fenomeno del wetting, in particolare il significato dell'angolo di contatto. In seguito viene presentato il modello proposto da Cassie sul wetting di superfici eterogenee.

Il **Capitolo 2**, “Self Assembled Monolayer”, tratta la costituzione, le proprietà e la formazione dei monostrati molecolari di alchilsilano.

Nel **Capitolo 3**, “Microcontact Printing e Tecniche Soft-Litografiche”, vengono presentate le tecniche Soft-Litografiche comparandole a quelle di litografia classica per enfatizzarne pregi e difetti. Particolare attenzione sarà dedicata al

Microcontact Printing, la tecnica sfruttata in questo lavoro per depositare gli alchilsilani sulla superficie di silicio.

Il **Capitolo 4** è dedicato alla procedura sperimentale per la creazione degli stampi, la deposizione degli alchilsilani sui substrati in silicio e le modalità di analisi AFM e di angolo di contatto.

Il **Capitolo 5**, “Risultati Sperimentali”, offre una analisi dei risultati ottenuti tramite le caratterizzazioni AFM e di angolo di contatto. Infine verrà valutata la consistenza dei dati con il modello di Cassie.

Nel **Capitolo 6**, “Conclusioni e prospettive”, viene riassunto e valutato ciò che si è fatto in questo lavoro di tesi offrendo alcuni spunti per nuovi sviluppi.

Capitolo 1

Wetting su Superfici Chimicamente Eterogenee

Quando si deposita una goccia su una superficie, questa adotterà una forma tale da minimizzare l'energia superficiale del sistema. In particolare, formerà un angolo con la superficie il cui valore dipende dalla natura chimica del substrato e del liquido e dalla morfologia delle superfici. In questo capitolo definiremo meglio questi concetti partendo da quantità quali l'energia superficiale, il lavoro di adesione, l'angolo di contatto tra il liquido e il solido. Infine presenteremo il modello di wetting su superfici chimicamente eterogenee, racchiuso nella legge di Cassie, che costituisce l'argomento principale di questa tesi.

1.1 L'energia superficiale

Per definire l'energia superficiale è utile capire in che modo gli atomi di una superficie si differenziano da quelli del bulk, ossia dagli atomi interni al materiale. È logico pensare che gli atomi superficiali, essendo interfacciati con l'esterno, presentino una coordinazione atomica inferiore agli atomi di bulk, siano cioè meno legati ed abbiano quindi un contenuto energetico più alto. La somma di tutti gli eccessi di energia degli atomi di superficie, rispetto a quelli di bulk, per unità di area, prende il nome di energia superficiale. Lo stesso discorso è valido se la superficie è quella all'interfaccia tra due fasi. Termodinamicamente l'energia superficiale è esprimibile come:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial a} \right)_{p,T}$$

Essa rappresenta la variazione di energia libera di Gibbs (G) per una varia-

zione infinitesimale di area superficiale (a) a temperatura e pressione costanti. γ ha le dimensioni di una energia per unità di superficie (es. J/m^2) ma spesso viene espressa come forza per unità di lunghezza (es. N/m).

L'energia superficiale nei liquidi prende di frequente il nome di tensione superficiale. Tale termine porta a pensare ad una forza tangente alla superficie che agisce perpendicolarmente a un ipotetico bordo della superficie (da qui l'espressione forza/lunghezza) per mantenerla in tensione. Una superficie liquida ha infatti la tendenza a minimizzare la propria estensione proprio per minimizzare le energie di eccesso. In tal modo si giustifica, per esempio, la sfericità delle gocce in assenza di gravità o delle bolle di sapone: la sfera è il solido che a parità di volume ha la superficie minima.

1.2 La bagnabilità

Quando posiamo una goccia di un liquido sulla superficie di un solido può succedere che il liquido si distribuisca omogeneamente sulla superficie (si dice che "lo bagna") oppure no. Il diverso comportamento dipende dal bilancio tra la tendenza del liquido a interagire con la superficie del solido e quella a rimanere coeso. Questa affermazione è tuttavia incompleta, si dovrebbero considerare infatti anche le interazioni che esistono tra le molecole del liquido e la fase vapore e tra il solido e la fase vapore. In altri termini occorre valutare nel complesso le energie interfacciali tra il liquido e la fase vapore γ_{lv} , quella tra il solido e la fase vapore γ_{sv} e quella tra il solido e il liquido γ_{sl} . L'adesione della goccia su una superficie solida comporta infatti, oltre che la creazione di un' interfaccia liquido-solido, la perdita di una frazione d'area di interfaccia solido-vapore e di una liquido-vapore. Si può definire il lavoro di adesione, per unità di superficie, tra un solido e un liquido come

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.1)$$

Nel caso in cui un liquido non bagni completamente una superficie solida esso esibisce un angolo di contatto θ che dipende esclusivamente dal bilancio delle energie superficiali secondo l'equazione di Young [1]:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1.2)$$

L'angolo di contatto è compreso tra l'area bagnata del solido e il piano tangente alla superficie della goccia nel punto di contatto col solido.

Ricordo che all' energia superficiale si può associare una forza (tensione) che giace nel piano dell' interfaccia. Il valore dell' angolo di contatto, e perciò anche la forma della goccia, dipende dall' equilibrio tra le tre tensioni presenti nel luogo di punti in cui si incontrano solido liquido e vapore (v. fig. 1.1). Tale luogo viene definito *linea di contatto* .

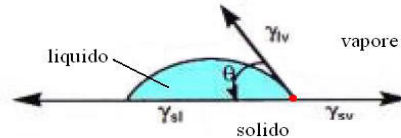


Figura 1.1: L' angolo di contatto è il risultato delle tensioni interfaciali che agiscono in prossimità della linea di contatto

Si dice che il liquido bagna il solido se $\theta < 90^\circ$, mentre non lo bagna se $\theta \geq 90^\circ$.

Prendiamo in considerazione alcuni casi a titolo esemplificativo: quando $\gamma_{sl} = \gamma_{sv}$, ossia quando le energie di interazione tra le fasi solido-liquido e solido-vapore sono le stesse, la goccia bagna la superficie con un angolo $\theta = 90^\circ$. Quando $\gamma_{sl} < \gamma_{sv}$, allora $\theta < 90^\circ$. Nel caso limite in cui il liquido ricopra la superficie solida, ossia per $\theta = 0^\circ$, si ha $\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$, che significa che la formazione di due interfacce, solido-liquido e liquido-vapore, è favorita rispetto alla interfaccia solido vuoto. Infine, quando $\gamma_{sl} > \gamma_{sv}$, si ha che $\theta > 90^\circ$.

Dalla misura dell' angolo di contatto si può ricavare il valore dell' energia interfacciale solido-liquido una volta note quelle tra solido-vapore e liquido-vapore. Molto spesso però l' energia interfacciale tra solido e vapore è difficilmente accessibile. Una soluzione proposta da Zisman ne prevede la determinazione ricorrendo ad un artificio [2]. Si prendono alcuni liquidi con caratteristiche chimiche simili e se ne misura l' angolo di contatto con il solido del quale si vuole determinare la tensione superficiale. Riportando su un grafico il coseno dell' angolo di contatto (in ordinate) contro la tensione superficiale del liquido (in ascisse) si è visto sperimentalmente che si ottiene approssimativamente una retta (v. fig. 1.2). Di qui è nata l' idea di estrapolare la retta fino ad incontrare il valore per cui l' angolo di contatto è zero. Il corrispettivo valore di tensione superficiale è chiamata tensione superficiale critica, viene indicata con γ_C , ed è una caratteristica del solido. Nota γ_C , si può stabilire a priori se un liquido bagna o meno tale superficie confrontando tale valore con la tensione superficiale del liquido. Se $\gamma_l \leq \gamma_C$ il liquido bagna completamente la superficie, altrimenti no.

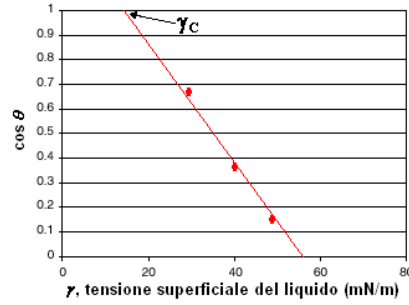


Figura 1.2: Un esempio di diagramma di Zisman per ricavare la tensione superficiale critica γ_C

In particolare si fanno delle misure con serie omologhe, ossia con composti della stessa natura che differiscono per la presenza di un diverso numero di gruppi metileni ($-\text{CH}_2-$). Varie serie omologhe forniscono lo stesso risultato di γ_C .

Le proprietà di bagnabilità di una superficie dipendono in particolar modo dalle interazioni tra il solido e il liquido. Si assume che l'energia interfacciale solido-liquido dipenda dalle interazioni tra dipoli o ponti idrogeno tra le due fasi e dalle interazioni deboli di tipo Van der Waals sempre tra le due fasi. Considerando queste interazioni Fowkes propose un modello per ricavare la tensione interfacciale tra solido e liquido:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}$$

dove gli apici "d" e "p" indicano rispettivamente le componenti dispersive e polari delle energie superficiali. Per una superficie che esibisce gruppi metili per esempio, come nel caso di un SAM di alchilsilani, $\gamma_s \simeq \gamma_s^d$ e $\gamma_s^p \simeq 0$, mentre al contrario per una superficie con gruppi prevalentemente polari $\gamma_s \simeq \gamma_s^p$ e $\gamma_s^d \simeq 0$. Misurando l'angolo di contatto sulla stessa superficie di due liquidi chimicamente diversi, di cui si conoscano le componenti polari e dispersive, è quindi possibile stimare γ_s^d e γ_s^p .

1.3 La legge di Cassie

Il lavoro di adesione (1.1) può essere riscritto in funzione dell'angolo di contatto, ossia sostituendovi l'equazione di Young (1.2), ottenendo così l'equazione di Young-Dupré:

$$W_i = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta_i) \quad (1.3)$$

Il pedice “ i ” viene aggiunto per indicare che si riferisce ad una specifica superficie chimica. Considerando una superficie chimicamente eterogenea, tale cioè che presenti dei domini bidimensionali chimicamente diversi, Cassie suppose che il lavoro di adesione su una tale superficie fosse ottenibile stimando una media del lavoro su ciascun dominio pesato con le frazioni d’ area che essi ricoprono:

$$W = \sum_i f_i W_i = \gamma_{lv} \sum_i f_i (1 + \cos \theta_i) = \gamma_{lv} \left(1 + \sum_i f_i \cos \theta_i \right)$$

dove i pesi f_i sono le frazioni d’ area superficiale dei singoli domini chimici sulla intera superficie. Quindi vale $\sum_i f_i = 1$.

Applicando l’ equazione di Young-Dupré (1.3) si stima l’ angolo di contatto medio θ_m su una tale superficie eterogenea:

$$\cos \theta_m = \frac{W}{\gamma_{lv}} - 1 = \sum_i f_i \cos \theta_i \quad (1.4)$$

che prende il nome di legge di Cassie [3] [4].

Un tale modello sembra verificato nei limiti di domini superficiali molto maggiori delle dimensioni molecolari. Diversamente esistono modelli più appropriati proposti da Israelachvili e Gee [5] che tengono conto delle polarizzabilità locali.

Il modello di Cassie non tiene inoltre conto del contributo energetico legato alla tensione di linea, che diventa tanto più grande quanto più la linea di contatto presenta localmente raggi di curvatura piccoli ([6]). Questo fenomeno è tanto più rilevante quanto maggiore è la differenza tra la bagnabilità dei componenti superficiali (v. fig. 1.3).

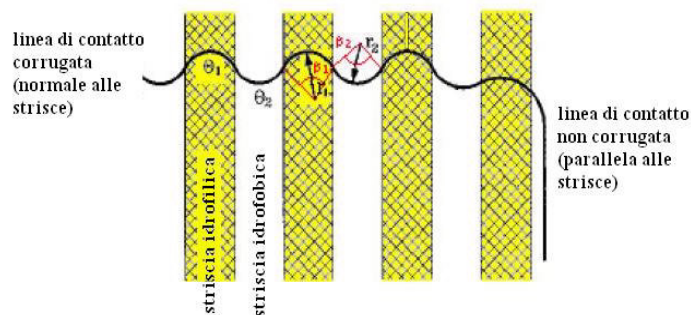


Figura 1.3: comportamento della linea di contatto in un sistema eterogeneo a strisce ([7])

Capitolo 2

Self Assembled Monolayer

Il termine ‘Self Assembled Monolayer’ (SAM) denomina un monostrato di catene molecolari affiancate unidirezionalmente che ricoprono *spontaneamente* un appropriato substrato e presentano un impaccamento compatto. Il ‘self assembly’ indica il processo di spontanea organizzazione molecolare a formare strutture ordinate.

Il concetto di ‘self assembly’ trae origine da processi biologici quali per esempio il ripiegamento di catene polipeptidiche a formare proteine funzionali e di catene di RNA a formare t-RNAs funzionali[8], la formazione della doppia elica del DNA[9] e la formazione di membrane cellulari tramite fosfolipidi[10].

Alla base di questi processi risiede la natura anfifilica delle unità base, ossia la caratteristica delle molecole di possedere una testa polare, quindi solubile in sostanze polari, e una coda apolare, non solubile in ambienti polari. Questo fa sì che in un sistema acqua-aria, ad esempio, le molecole tendano a disporsi all’interfaccia con le teste rivolte verso la fase acquosa e le code verso quella gassosa. Per tale comportamento queste molecole vengono anche dette ‘surfattanti’ (dall’inglese ‘surfactant’, surface-active-agent) ed hanno la caratteristica di diminuire le energie interfacciali. Le molecole anfifiliche possono organizzarsi su una ampia varietà di interfacce. Nel nostro caso interesserà quella tra liquido/solido, ossia tra il solvente organico contenente gli alchilsilani e il silicio idrossilato. Un esempio applicativo di molecole anfifiliche su interfacce differenti (liquido/gas, solido/gas) sono i film ottenuti attraverso la tecnica di Langmuir-Blodgett [11].

Nell’ambito di questa esperienza viene realizzato il ‘self assembly’ di molecole di alchilsilani su di una superficie di silicio.

L’impacchettamento e l’orientazione delle molecole sul substrato influenzano la chimica superficiale del monostrato e giocano un ruolo importante nei

fenomeni di lubrificazione, di inibizione alla corrosione, di adesione, di wetting (lett. “bagnabilità”) e di catalisi [11]. Per interpretare queste ed altre caratteristiche sarà utile partire dalla descrizione delle unità costituenti il SAM, ossia le molecole anfifiliche, da qui capire l’ influenza delle interazioni intermolecolari e delle interazioni molecole-substrato sulla struttura finale. Verranno inoltre presentate analisi sulla cinetica di formazione e sulla stabilità chimica e termica di SAMs di alchilsilani .

2.1 Costituzione di un SAM di OTS

Dal punto di vista energetico, la molecola costituente il SAM si può dividere in tre parti principali: un gruppo di testa, una catena organica costituente il corpo della molecola e un gruppo funzionale terminale. Nel caso specifico dell’OTS (octadecil-triclorosilano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, v. fig. 2.1) il gruppo di testa è costituito dal gruppo $-\text{SiCl}_3$ mentre il gruppo terminale è un semplice metile.

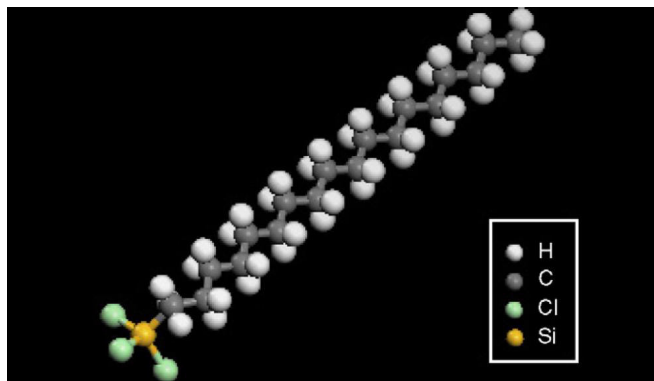


Figura 2.1: molecola di OTS

Nella formazione di un SAM il gruppo di testa fornisce il contributo più esotermico (decine di kcal/mol) dovuto al chemisorbimento dell’ alchilsilano sulla superficie del silicio che espone gruppi idrossido. La forte interazione tra molecola e substrato risulta in un apparente ‘pinning’ (lett. “immobilizzazione”) della testa su un sito specifico della superficie tramite legame chimico, nel nostro caso un legame covalente Si-O. Come risultato delle interazioni esotermiche tra gruppi di testa e substrato le molecole tentano di occupare qualsiasi sito di legame disponibile sulla superficie e, in questo processo, spingono a compattarsi le molecole già adsorbite. Ciò implica che esista una certa mobilità superficiale altrimenti non si spiegherebbe la formazione di assemblati molecolari cristallini.

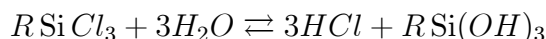
La coesione tra teste di diverse molecole rende importanti le interazioni a corto raggio tra le catene alchiliche. L'energia associata a tali interazioni di tipo Van der Waals è di pochi (<10) kcal/mol (esotermica). La sola interazione tra catene non basta però per avere 'self assembly', il più importante contributo è il chemisorbimento del gruppo di testa.

La superficie formata dai metili terminali è a temperatura ambiente termicamente disordinata. L'isomeria conformazionale trans-gauche è infatti una transizione endotermica che richiede energie di pochi KT (K è la costante di Boltzmann, T la temperatura).

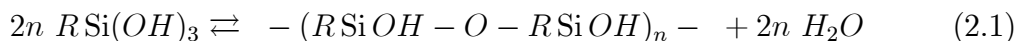
2.2 Struttura e ordine nei SAMs di alchiltriclorosilani

Malgrado la definizione di assemblati ordinati e ad impaccamento compatto, spesso i SAMs presentano un alto numero di difetti. La probabile giustificazione è che prima o in concomitanza all'adsorbimento delle molecole sul substrato vi sia aggregazione tra molecole, da cui si avrebbe una struttura a 'formaggio svizzero'. D'altro canto strutture contenenti difetti più grandi di qualche diametro molecolare non possono essere stabili. Esse degenerano in un completo disordine (tipo sistemi vetrosi) o in domini di assemblati ordinati inseriti in una matrice vetrosa [11]. La differenza tra i due dipende dalla lunghezza delle catene in gioco [12]. L'ipotesi di una reazione che porta all'aggregazione delle molecole che procede in parallelo all'adsorbimento è avallata da molte documentazioni sperimentali [13][14][15]. Durante l'adsorbimento i legami Si-Cl delle molecole reagiscono sia con i gruppi -OH presenti sulla superficie del substrato [16] sia con tracce di acqua, le quali si presumono adsorbite sulla superficie idrofilica del substrato, per formare un network di legami Si-O-Si. Una analisi XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) non rivela presenza di Cloro nei monolayers confermando la completa reazione dei gruppi SiCl₃ [18]. Le reazioni in gioco sono:

- 1) l'idrolisi dei legami Si-Cl e la formazione di alchilsilanoli:



- 2) le reazioni di condensazione degli alchilsilanoli con se stessi (2.1) e/o con i gruppi -OH della superficie del substrato (2.2)





In definitiva ci si attende un network finale come schematizzato in fig. 2.2

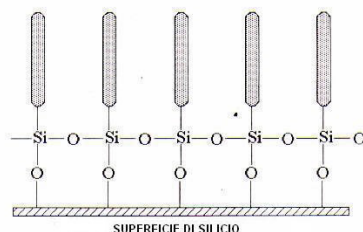


Figura 2.2: schema della struttura degli alchilsilani sopra la superficie in silicio

Come detto in precedenza, le teste delle molecole sono determinanti nel ‘self assembly’ delle catene, in particolar modo per quanto riguarda gli effetti sulla organizzazione superficiale del SAM, da cui dipendono molte proprietà in questione. Vale dunque la pena analizzare le conseguenze strutturali del cross-linking degli alchilsilani. Prendiamo in considerazione la conformazione di un trimero ciclico. La conformazione più stabile, quella a sedia, presume due possibili isomeri (v. fig. 2.3): la prima con le catene alchiliche in posizione assiale, la seconda con le catene in posizione equatoriale.

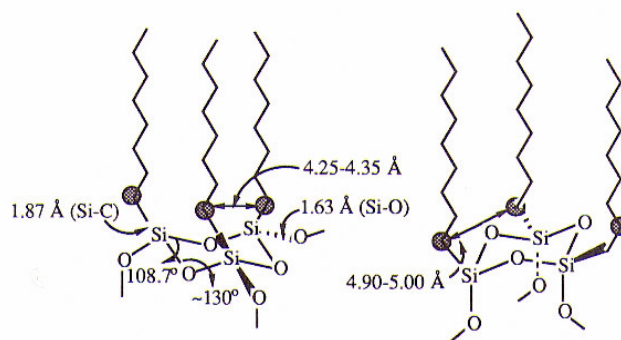


Figura 2.3: trimero ciclico in conformazione a sedia con catene alchiliche connesse in posizione assiale (a sinistra) e in posizione equatoriale (a destra)

Vi sono due importanti differenze tra i due isomeri. La prima è la distanza tra i carboni primi vicini al silicio che definiscono il volume libero tra catene molecolari. Il volume libero ha conseguenze sull’angolo di inclinazione tra le catene e

la normale alla superficie. La distanza tra i carboni è di $4.25 - 4.35 \text{ \AA}$ per l' 'isomero assiale' (in accordo con un angolo di inclinazione $\leq 15^\circ$) e di $4.90 - 5.00 \text{ \AA}$ per l' 'isomero equatoriale' (che richiederebbe un angolo di inclinazione $\geq 30^\circ$). La seconda differenza è che nell' isomero assiale i trimeri hanno la possibilità di legarsi con altri trimeri e di connettersi alla superficie. Nell' isomero assiale infatti i legami Si-O sono equatoriali e quindi la connessione ad altri polimeri, come anche ai gruppi Si-OH superficiali, è semplice e non richiede una grande distorsione dei gruppi attorno al silicio. Nell' isomero equatoriale invece i legami Si-O sono assiali e sia il cross-linking con altri oligomeri che il chemisorbimento sulla superficie implicano una forte distorsione. I dati sperimentali dicono che un buon monolayer di OTS presenta angoli di contatto con acqua, diiodometano ed esadecano rispettivamente di 112° (angolo in avanzamento), 73° e 45° ; il SAM inoltre presenta una bassa tensione superficiale, $\simeq 0.2 \text{ mN/cm}$, correlata ad una superficie di CH_3 altamente ordinata. Questi dati, assieme al valore sperimentale dell' angolo di inclinazione delle catene alchiliche $\leq 15^\circ$ ($\sim 14^\circ$) [19][20], suggeriscono che la maggior parte, se non tutte, le catene sono connesse in posizione assiale. Si può inoltre intuire come la cinetica di adsorbimento del trimero con le catene in posizione equatoriale sia sfavorita, dal momento che le catene alchiliche mascherano i legami idrofilici del silossano dalla superficie idrofilica del substrato.

Tutto ciò porta a pensare ad una formazione *in situ* di oligomeri con le catene in posizione assiale che adsorbono sulla superficie. La fusione di più trimeri sulla superficie porta alla formazione di una struttura basale di polisilossano (v. fig. 2.4).

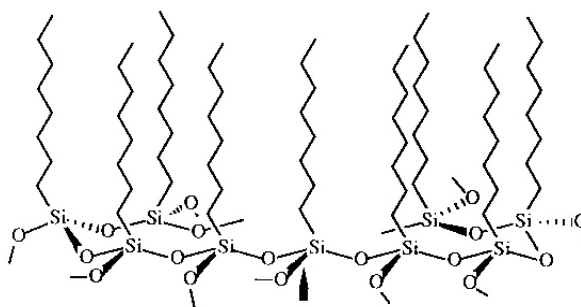


Figura 2.4: polisilossano con catene alchiliche in posizione assiale

La formazione di polisilossano all' interfaccia substrato-soluzione e l' adsorbimento di monomeri e oligomeri di diversa taglia suggeriscono che i monolayers di alchilsilani siano più disordinati rispetto ad altri, per esempio quelli di alcantioli,

dove le molecole sono più libere di stabilire un ordine a lungo raggio. Alcune informazioni sull'impaccamento dei SAMs di alchiltriclorosilani sono state ottenute dal confronto con gli alcantioli. Per esempio, quando un monolayer di alchilsilani con terminazioni idrossiliche (idrofiliche) viene esposto ad un liquido con bassa costante dielettrica come il cloroformio la superficie del SAM si riorganizza e l'angolo di contatto passa da $\sim 31^\circ$ a $\sim 60^\circ$ [17] (i.e. le catene espongono alla superficie i gruppi metilenici anziché quelli idrossido). Diversamente, una superficie con terminazioni idrossiliche dell' 11-idrossiundecano-1-tiolo può essere esposta a cloroformio bollente senza alcun cambiamento nell'angolo di avanzamento con l'acqua ($20 - 21^\circ$). Questa differenza suggerisce che i SAMs di triclorosilani presentano un impaccamento meno compatto (i.e., contengono più volume libero) di quello degli alcantioli.

Il buon grado di impaccamento e la struttura ordinata di monolayers di OTS su silicio dimostrano che vi sia una sufficiente mobilità prima che molecole o oligomeri siano immobilizzati sulla superficie. Sia spettri FTIR (spettroscopia infrarossa in trasformata di fourier) in modalità ATR (riflessione totale attenuata) che ad angolo radente di monolayers di OTS confermano la buona qualità dei SAMs [21][22][23][24]. In particolare le bande in progressione di deboli twisting e di wagging tra i 1150 e i 1250cm^{-1} sono caratteristiche di catene idrocarburiche tutte *trans*¹, ben orientate e densamente coese.

Una molecola di OTS in conformazione tutta *trans* ha una lunghezza teorica di 26.2 \AA (²). Per catene inclinate di $\sim 14^\circ$ si avrebbe uno spessore del SAM $\simeq 25 \text{ \AA}$. Ciò è in buon accordo con molte rilevazioni in letteratura.

2.3 Studi sulle cinetiche di formazione dei SAMs di alchiltriclorosilani

Le cinetiche di formazione sono un valido aiuto per stabilire un protocollo per la costruzione di un SAM completo, ad impacchettamento compatto e riproducibile.

Tra i primi esperimenti si annoverano le isoterme di adsorbimento di Maoz e Sagiv [26]. Viene riportato il picco di assorbimento a $\sim 2918\text{cm}^{-1}$ [$\nu_a(\text{CH}_2)$]

¹In una conformazione tutta *trans* i carboni della catena idrocarburica sono legati in modo tale da avere la massima distanza reciproca possibile (compatibilmente con la coordinazione tetraedrica).

²Considerando $1,50 \text{ \AA}$ per il legame C-C e l'angolo del tetraedro di 109.5° ogni unità metilenica CH_2 contribuisce a 1.26 \AA , il legame Si-C contribuisce a 1.52 \AA , il legame Si-O 1.33 \AA e il gruppo metile terminale 1.50 \AA

2.3 Studi sulle cinetiche di formazione dei SAMs di alchiltriclorosilani

contro la concentrazione molare di OTS in soluzione (v. fig. 2.5). L'equilibrio sembra completo dopo 3 minuti di adsorbimento e nell'isoterma si raggiunge un plateau che corrisponde al completo ricoprimento del substrato da parte di monolayers ben impaccati. Anche misure dell'angolo di contatto seguono questo andamento con un massimo caratteristico dei SAMs close-packed che espongono gruppi metilici terminali. Tuttavia, mentre nelle isoterme il plateau viene raggiunto per concentrazioni di $1 \cdot 10^{-3}M$, con gli angoli di contatto si raggiunge a $2 \cdot 10^{-3}M$. Sembra allora che la prova con angoli di contatto sia più sensibile della spettroscopia FTIR ATR per la rivelazione di variazioni nella densità molecolare e nell'orientazione in monolayers di OTS.

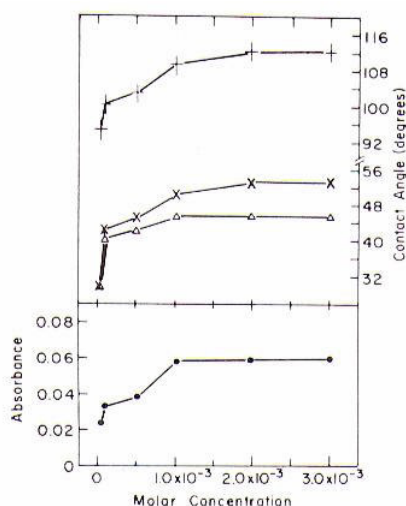


Figura 2.5: Isoterme di adsorbimento e angoli di contatto per OTS/Si a $20^{\circ}C$. Curva in basso: dipendenza del picco di assorbanza ATR a $\sim 2918\text{ cm}^{-1}$ sulla concentrazione di OTS. Curve in alto: angoli di contatto in avanzamento di H_2O (+), esadecano (Δ) e bicicloesile (x)

Wasserman et al. [18] studiano la formazione di SAMs di tetradecil-triclorosilano (TTS) da soluzioni $10 \cdot 10^{-3}M$ con elissometria, per stimarne lo spessore, e angoli di contatto, per stabilire la struttura superficiale. Con le misure di angolo di contatto il plateau viene raggiunto dopo $\sim 10min$ mentre lo spessore del monolayer raggiunge il plateau dopo $\sim 40min$ (v. fig. 2.6). Le misure di angolo di contatto non sono dunque sufficienti per stabilire la completa formazione del SAM.

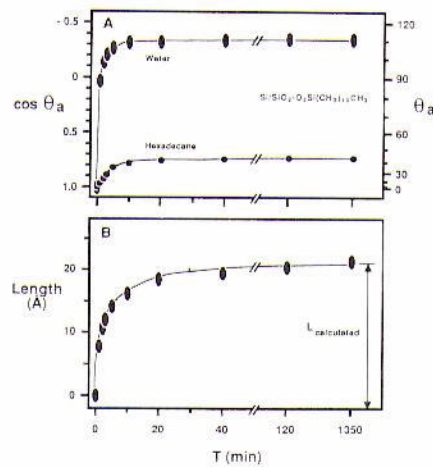


Figura 2.6: Cinetiche di formazione di SAMs di TTS/Si a 20°C e 30% di umidità relativa. In alto: angoli di contatto in avanzamento di H_2O ed esadecano. In basso: spessore stimato tramite ellissometria.

2.4 Studi sulla stabilità chimica e termica dei SAMs

Come discusso in precedenza, un SAM di alchiltriclorosilani hanno essenzialmente uno scheletro di polisilossano legato covalentemente alla superficie. Monolayers di OTS su silicio possono essere trattati con soluzioni all'1% di detergente in acqua calda e con solventi organici senza alcun pericolo[19]. Wasserman et al. hanno studiato il comportamento di SAMs di TTS/Si in ambiente acido, basico e organico utilizzando rispettivamente soluzioni 0.1N di HCl a temperatura ambiente, 0.1N di NaOH a temperatura ambiente ed esadecano a 75°C ([18]). La stabilità dei monolayers in ambienti acido e organico è notevole: nessun apparente degrado dopo 44h. Al contrario in soluzione basica avviene un considerevole deterioramento: dopo 5 min si nota il distacco di materiale e dopo 80 min $\sim 50\%$ del film è stato rimosso.

Uno studio condotto da Cohen et al. dimostra estrema stabilità termica di SAMs di OTS su alluminio fino a temperature di 125°C [24]. Lo studio è condotto confrontando angoli di contatto e assorbimenti FTIR ad angolo radente relativi agli stretching dei legami C-H e C=O di diversi tipi di SAMs a diverse temperature. Per fare un esempio alcuni di questi SAMs sono caratterizzati da interazioni tra substrato e monolayer di tipo ionico. Si mostra come tali interazioni non siano sufficienti a garantire la stabilità orientazionale delle catene.

Per tali SAMs si osservano infatti moderati disordini fino a 100°C che diventano molto evidenti aumentando ancora la temperatura. Invece, con i gruppi di testa immobilizzati grazie allo scheletro di polisilossano, come nel caso dell' OTS, fino a 100°C non si notano vistosi cambiamenti. Per temperature maggiori si osserva il cambiamento dell' angolo di contatto [25]. Per temperature $> 300^{\circ}\text{C}$ si ha la rottura delle catene e il completo distacco del SAM.

Capitolo 3

Microcontact Printing e Tecniche Soft-Litografiche

Il microcontact printing (μ CP) è una tecnica litografica di tipo non convenzionale che sfrutta uno stampo elastomerico come supporto per imprimere un inchiostro su di un substrato. Il principio del μ CP è vecchio di secoli: parole come “stampa”, “inchiostro” e “imprimere” richiamano la meglio nota idea di stampa a caratteri mobili inventata da Gutenberg nel lontano Quattrocento. La differenza sta naturalmente nell’ applicazione di attuali tecnologie, materiali inclusi, per offrire nuove funzionalità, migliore efficienza, risoluzione, guadagno economico etc...

Nella microfabbricazione la litografia convenzionale (e.g. la fotolitografia) trova numerose limitazioni che le tecniche soft-litografiche, come il μ CP, sembrano superare: i limiti risolutivi legati alla diffrazione ottica o all’ apertura numerica delle lenti, la non applicabilità su ampie superfici, tempi e costi onerosi, il controllo della chimica superficiale...

Nei seguenti paragrafi verranno riprese queste idee presentando e comparando diverse tecniche litografiche con un particolare approfondimento sul Microcontact Printing.

3.1 Limiti della fotolitografia e della litografia da fascio elettronico

Il processo fotolitografico consiste generalmente nelle sequenza di fasi seguente :

1. Pulizia del substrato
2. Deposizione del photoresist sul substrato tramite spin coating

3. Pre-riscaldamento (Soft Baking) per evaporare il solvente
4. Allineamento della maschera
5. Esposizione alla radiazione (punto 3 di fig. 3.1)
6. Sviluppo
7. Post-riscaldamento (Hard Baking) per migliorare l'adesione del resist

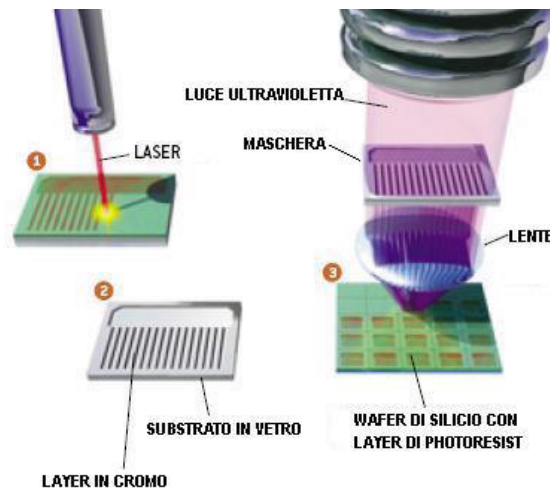


Figura 3.1: schema del processo fotolitografico

La tecnica consiste essenzialmente nell'irraggiare la maschera con la radiazione in modo tale da impressionare il photoresist nelle zone esposte alla luce.

La maschera, o master, è l'equivalente di un negativo fotografico che contiene il disegno richiesto. Essa è costituita da una lastra trasparente alla luce UV, di solito in vetro o quarzo, con un deposito di film metallico opaco, solitamente in cromo (punto 2 di fig. 3.1)

Il photoresist è un polimero fotosensibile e può essere di due tipi (v. fig. 3.2). Un 'positive resist' diventa più acido nelle zone esposte alla luce UV, un 'negative resist', invece, nelle stesse zone polimerizza. In altri termini le zone colpite dalla luce diventano rispettivamente più o meno solubili rispetto alle soluzioni che verranno utilizzate nella fase di sviluppo.

Un primo limite della fotolitografia è legato alla risoluzione che dipende in gran parte dalla lunghezza d'onda utilizzata e dalle caratteristiche del sistema

3.1 Limiti della fotolitografia e della litografia da fascio elettronico 19

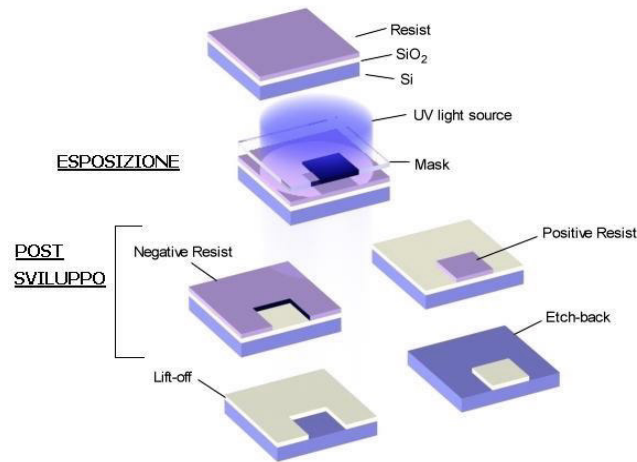


Figura 3.2: sx: Negative Resist. dx: Positive Resist

ottico. Per capire l'importanza di questi due parametri è utile introdurre le modalità operative comunemente utilizzate (v. fig. 3.3):

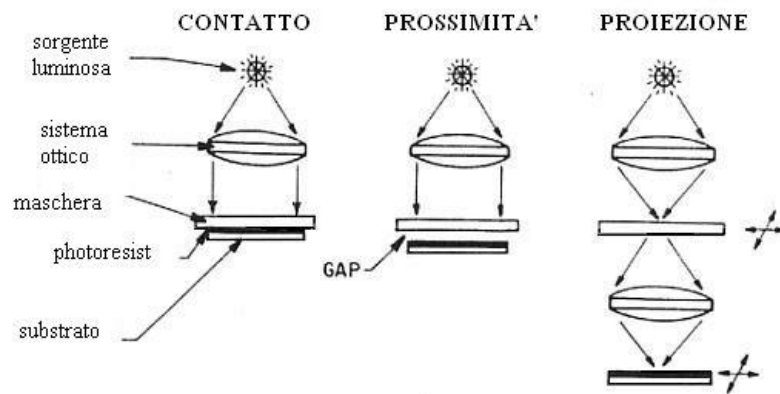


Figura 3.3: modalità operative in fotolitografia

- in contatto : la maschera poggia sul photoresist. La risoluzione dipende dalla definizione delle strutture della maschera. Si hanno comunemente problemi per via dei detriti intrappolati tra il resist e la maschera che possono danneggiare la maschera e causare difetti nel pattern.
- in prossimità: la maschera sta a $10 \div 25 \mu m$ dal substrato. Questo gap minimizza ma non elimina i danni alla maschera dovuti ai detriti. La risoluzione

massima è legata alla lunghezza d'onda e alla distanza tra maschera e substrato per effetti di diffrazione.

- in proiezione: si sfrutta la capacità di lenti per ridurre le strutture della maschera. In questo caso la risoluzione dipende, oltre che dalla lunghezza d'onda, anche dall'apertura numerica¹ delle lenti che debbono raccogliere un numero sufficiente di ordini di diffrazione.

Il limite di risoluzione della fotolitografia UV convenzionale che utilizza una lunghezza d'onda $\lambda \simeq 193nm$, con la migliore strumentazione ottica, arriva a $\sim 50nm$. Utilizzando radiazione X ($\lambda \simeq 1nm$) la risoluzione arriva a $\sim 15nm$. Giungere a questi limiti significa però spendere decine o centinaia di milioni di dollari [27]. Con una attrezzatura di costo medio le risoluzioni in UV in modalità di contatto, prossimità e proiezione sono rispettivamente di $\sim 1\mu m$, $\sim 2\mu m$ e $\sim 1\mu m$. Le spese per l'apparecchiatura della fotolitografia a raggi X (XRL) oppure nell'estremo ultravioletto (EUV) sono molto più onerose, a partire dalle sorgenti e dai componenti ottici che sfruttano geometrie in riflessione e devono essere lisci e privi di difetti. La radiazione molto energetica utilizzata dalla XRL e dalla EUV causa facilmente il degrado nel tempo della strumentazione ottica. Per entrambe si ha inoltre una scarsa reperibilità di photoresists appropriati [28]. Si aggiungano significativi costi se si pensa che la fotolitografia X, utilizzando la modalità in prossimità, per ottenere ottime definizioni deve disporre di maschere ad altissima risoluzione. Una ulteriore e importante limitazione a tutte queste tecniche fotolitografiche è che funzionano bene con materiali semiconduttori ma non altrettanto con materiali ceramici, plastici o organici.

L'electron beam lithography (EBL) è un metodo di scrittura seriale in cui un fascio elettronico finemente collimato viene indirizzato su di un substrato coperto di resist elettronico, ossia sensibile agli elettroni. Il fascio è controllato da un software e segue un disegno solitamente eseguito con il CAD; la deflessione del fascio avviene tramite lenti elettromagnetiche ed è limitata ad aree di grandezza specifica. L'intera apparecchiatura deve naturalmente stare sotto vuoto. Anche se il fascio ha un diametro di pochi nm la risoluzione massima ottenibile, attualmente, si avvicina alla decina di nm . I limiti sono dovuti allo scattering degli elettroni primari e al cammino degli elettroni secondari nel bersaglio. Gli svantaggi di questa tecnica sono le ridotte aree scrivibili, l'alto costo di produzione, i

¹ $A.N. = n \sin(\alpha)$ con n indice di rifrazione del mezzo e α , detto angolo di accettazione, rapporto tra raggio della lente e la distanza focale

tempi lunghi di realizzazione e la scarsa praticità dell' apparecchiatura. Il costo di una apparecchiatura dedicata per applicazioni commerciali è sopra i 2 milioni di dollari [29]. L' EBL è ampiamente utilizzata per produrre maschere per la fotolitografia nonché per la produzione di masters per la soft-litografia.

Altre limitazioni pratiche che si riscontrano per le tecniche di fotolitografia e di EBL sono l' inadeguatezza nella funzionalizzazione chimica di materiali e la proibitiva applicazione su superfici non planari [30].

Le tecniche soft-litografiche dimostrano la loro convenienza nella *micro/nano*-fabbricazione nel sopperire alle limitazioni fin qui citate.

3.2 Soft-lithography

Le tecniche che generalmente rientrano in questa categoria sono le seguenti [31]:

- MICRO CONTACT PRINTING (μ CP)
- REPLICA MOLDING (ReM)
- MICRO TRANSFER MOLDING (μ TM)
- MICROMOLDING IN CAPILLARIES (MiMIC)
- SOLVENT ASSISTED MICROMOLDING (SAMiM)

Questi metodi, anziché sfruttare luce o elettroni, impiegano processi meccanici familiari come la stampa e la litografia a sbalzo (*embossing*). Il termine “soft” fa riferimento alle proprietà elastomeriche del supporto che generalmente accomuna questo tipo di tecniche: lo stampo in poli-dimetilsilossano (PDMS).

3.2.1 La preparazione dello stampo

Nella pratica si realizza uno stampo in PDMS partendo da un master in bassorilievo ottenuto tramite fotolitografia o litografia da fascio elettronico: un precursore liquido del PDMS viene versato sul master e poi viene fatto rapprendere nel solido elastomerico tramite riscaldamento (tecnica ReM, v.fig. 3.4). Ne risulta uno stampo in PDMS che riproduce il modello originale con perfetta fedeltà, anche con dimensioni delle strutture di pochi nanometri di spessore e fino a $30nm$ di dimensioni laterali.

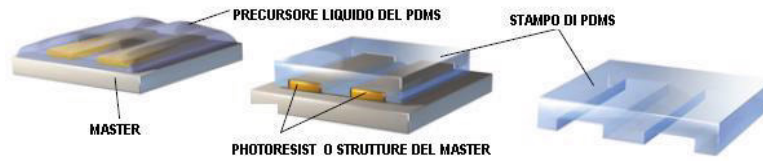


Figura 3.4: Schema del processo ReM

Per quanto la creazione di un bassorilievo sia molto costosa la copiatura del disegno su stampe in PDMS è economica e facile. Il gruppo di Whitesides dell'Università di Harvard ha elaborato un metodo poco costoso e veloce per la creazione in 24 ore di strutture patternate tramite soft-litography: il Rapid Prototyping [32](fig. 3.5).

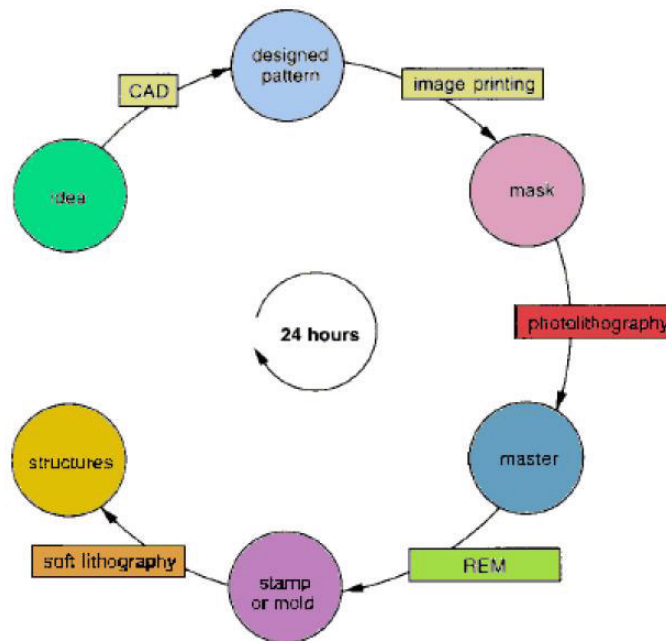


Figura 3.5: tecnica del Rapid Prototyping

L'economicità del processo sta nel realizzare un unico master in bassorilievo tramite fotolitografia, con dimensioni delle strutture $\geq 20\mu m$, e a replicarlo in molteplici copie di PDMS tramite ReM. Il master è costituito semplicemente da strutture di photoresist su di un wafer in silicio (v. fig. 3.4). Le dimensioni grossolane della strutture sono adatte per la generazione di dispositivi prototipo per la microfluidica, la micro-ottica, sistemi microanalitici o per la sensoristica [32]. Con lo sviluppo tecnologico è probabile che in futuro a parità di costi si

realizzino strutture più piccole. Il Rapid Prototyping, come la soft-lithography in genere, rende accessibile la microfabbricazione anche a laboratori di chimica e biologia e ovunque si voglia realizzare con limitati investimenti patterns complessi e/o con dimensioni delle strutture ridotte.

3.2.2 Le tecniche soft-litografiche

Lo stampo può essere utilizzato come supporto per la formatura (i.e. *molding*) di precursori liquidi oppure può essere bagnato dai precursori solo sui rilievi e trasferirli su di un substrato (tecniche di *printing*). Ecco una breve descrizione delle tecniche (v. anche fig. 3.6) :

La tecnica di Replica Molding (ReM) è stata accennata nella precedente sezione “La preparazione dello stampo”. Si aggiunge che per la reticolazione dei prepolimeri si opera un trattamento termico oppure irraggiando con radiazione UV. Alcuni masters particolarmente adatti alla formatura del PDMS sono il PMMA (poli-metilmetacrilato) e le novolacche poiché mostrano una bassa adesione. Uno stampo in PDMS può essere utilizzato a sua volta come master per la formatura di altri stampi.

Nel Microtransfer Molding (μ TM) una goccia di precursore liquido è posta sopra la superficie strutturata dello stampo in PDMS. Il liquido in eccesso è rimosso raschiando con un blocco di PDMS o soffiando con un getto di azoto. Lo stampo entra in contatto con un substrato nel verso del prepolimero e viene successivamente riscaldato o irradiato con luce UV. Una volta che il precursore è solidificato lo stampo viene pelato rilasciando una microstruttura tridimensionale sulla superficie del substrato. La definizione dei dettagli arriva ai limiti del micrometro.

Nel Micromolding in Capillaries (MiMIC) lo stampo viene posato nel verso dei rilievi (sono canali aperti di solito) sul substrato. Il precursore liquido viene fatto filtrare nei canali per capillarità. Una volta scaldato, o trattato sotto UV, lo stampo viene rimosso e si ottiene un network di canali. Le risoluzioni massime dei diametri dei canali sono di solito attorno al micrometro.

Il Solvent Assisted Micromolding (SAMiM) prevede si bagnino con un solvente (etanolo, acetone..) i rilievi dello stampo in PDMS. Questi vengono successivamente messi a contatto con la superficie del substrato, tipicamente un polimero organico. Il solvente scioglie un sottile film del substrato e il fluido o il gel risultante è premuto contro le strutture in rilievo sul PDMS. Quando tutto il sol-

vente si è allontanato per evaporazione il fluido solidifica e forma una struttura patternata in rilievo. Con questa tecnica si arriva a risoluzioni di $\sim 50nm$.

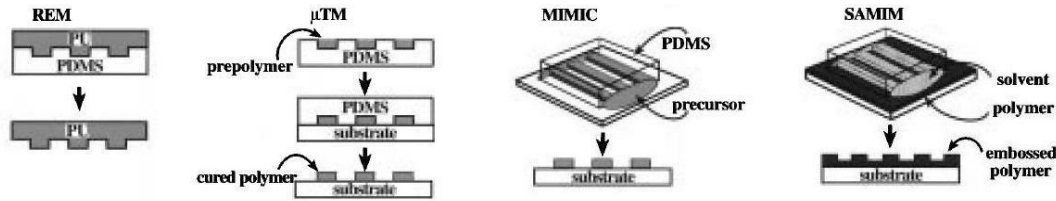


Figura 3.6: Schemi operativi di tecniche soft-litografiche. Da sinistra a destra: Replica Molding, Microtransfer Molding, Micromolding in Capillaries, Solvent Assisted Micromolding

Il Microcontact Printing La procedura più comune e da me utilizzata viene detta ‘wet-inking’. Essa consiste nel depositare con una pipetta una o due gocce di soluzione di inchiostro sopra il pattern in PDMS. L’ eccesso di soluzione viene rimosso tramite un apposito tampone tipo cotton-fioc. Si lascia quindi riposare la soluzione per circa 30 secondi in modo da permettere l’ adsorbimento delle molecole di inchiostro sulle strutture in PDMS dello stampo. Una breve soffiata con gas di azoto o con aria secca permette la rimozione di buona parte del solvente. A questo punto lo stampo viene impresso attraverso una digitopressione sul substrato in causa. La digitopressione viene mantenuta costante per un periodo di circa 30 secondi, tempo sufficiente affinché le molecole di inchiostro si leghino chimicamente alla superficie per formare un SAM (fig. 3.7). Il μ CP è una tecnica che si presta particolarmente bene per la deposizione di SAMs. Il self-assembly degli alchilsilani è auto-passivante e forma superfici di bassa tensione interfacciale che respingono strati molecolari addizionali così che i SAMs si formino solo in aree di contatto conformazionale² tra polimero e substrato. Il substrato patternato viene dunque risciacquato con un solvente organico per lavare eventuali oligomeri di alchilsilano fisisorbiti, si asciuga con gas di azoto e si ripone in un portacampioni.

A differenza del microtransfer molding solo le particelle presenti nei rilievi dello stampo entrano in contatto con il substrato in modo da formare pattern bidimensionali.

Un’ altra procedura, detta ‘contact inking’ [33], prevede che lo stampo venga intinto su di una membrana in PDMS imbevuta della soluzione. Altre volte lo

²Si usa il termine ‘contatto conformazionale’ per descrivere l’ interazione su scala molecolare tra i rilievi dell’elastomero e il substrato.

stampo è fornito di un serbatoio di inchiostro per permettere ripetute stampe in continuo.

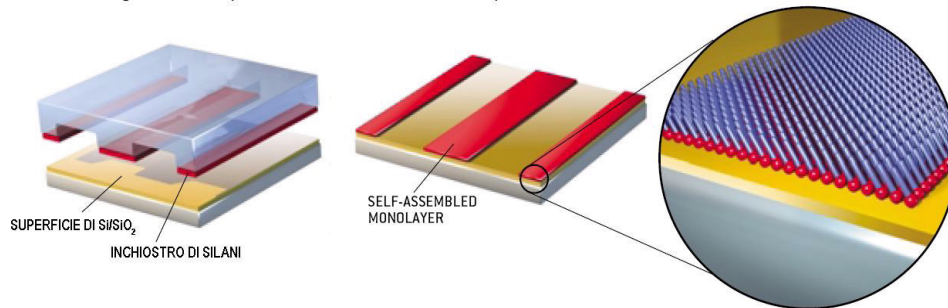


Figura 3.7: schema di applicazione del μ CP

Le combinazioni substrato-inchiostro sono innumerevoli, si possono realizzare patterns di materiali organici, metallici, ceramici (alcuni esempi di materiali organici sono riportati nella tabella sottostante). I maggiori interessi sono rivolti alle applicazioni 'bio', per esempio per lo screening dei farmaci, nell'analisi genetica del dna, di proteine... Ancora, i patterns possono essere utilizzati come siti di nucleazione di determinati materiali, oppure essere studiati per le loro proprietà di bagnabilità come in questa tesi.

Substrato	Molecole
Au, Ag, Cu, Pd, GaAs, InP	Alcantioli (RSH) e Alchildisolfidi (RS-SR')
Vetro, Mica, Si/SiO ₂ , polimeri terminati -OH	Alchilsilani, RSiCl ₃ o RSi(OEt) ₃
Ag ₂ O, Al ₂ O ₃	Acidi alchilcarbossilici (RCOOH)
ZrO ₂	Alchilfosfati (RPO ₃)
Pt	Alchilammine, Alchilisonitrili

3.2.3 Le proprietà del PDMS

Gli stampi elastomerici sono generalmente fabbricati in PDMS per varie ragioni. Innanzitutto il modulo elastico relativamente basso di questo materiale (1.54 MPa per il PDMS 'Sylgard 184') permette un ottimo contatto conformazionale anche su superfici rugose o non perfettamente planari [34] senza che lo stampo si rovini. Il μ CP può ad esempio essere applicato su superfici curve (fig. 3.8) oppure possiamo modellare dei rulli in PDMS per avere una stampa seriale in continuo (fig. 3.9) [35]. Tali metodi offrono capacità non ovviamente accessibili da parte di altre tecniche a qualsiasi risoluzione. La bassa rigidità del polimero

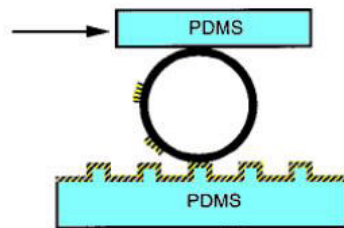


Figura 3.8: Applicazione del μ CP su superfici curve

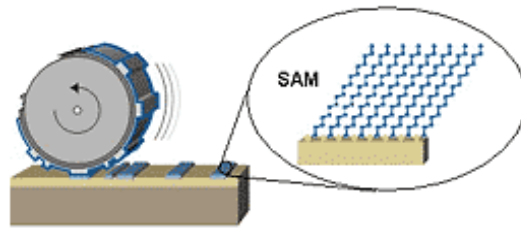


Figura 3.9: rullo di PDMS per la stampa seriale

permette inoltre che durante la preparazione dello stampo, nella fase di rilascio, il PDMS non danneggi le strutture del master.

Esistono però alcuni inconvenienti alla elevata elasticità: uno è che il polimero non riesca a replicare bene strutture molto acuminate di un master, l'altro è che in tecniche di 'printing' le strutture dello stampo subiscano delle deformazioni in fase di pressatura. Deformazioni tipiche avvengono quando l' *aspect ratio*³ è molto maggiore di 1, le strutture sotto pressione ripiegano tra loro, oppure quando è molto inferiore a 1, si ha il 'cedimento del soffitto' (vedi fig. 3.10) [36]

Entrambe questi inconvenienti possono essere risolti preparando un PDMS più rigido. Nel nostro caso si è partiti dalla stessa miscela di prepolimero 'Sylgard 184' ma nel trattamento di reticolazione si è adoperata una temperatura di 100°C , anziché di 80°C , per un tempo di 2h, anziché 24h.

Un'altra caratteristica fondamentale del supporto è la bassa tensione superficiale ($22 \div 25\text{mN/m}$, 'Sylgard 184'). In generale ciò permette una bassa adesione con qualsiasi materiale esso venga a contatto. Nella preparazione dello stampo per esempio ciò permette un facile rilascio dal master. A questo scopo, qualora la tensione superficiale non fosse sufficientemente bassa, si può ricorrere ad una

³l'*aspect ratio* è definito come il rapporto tra l'altezza delle strutture e il periodo tra una cresta e la successiva

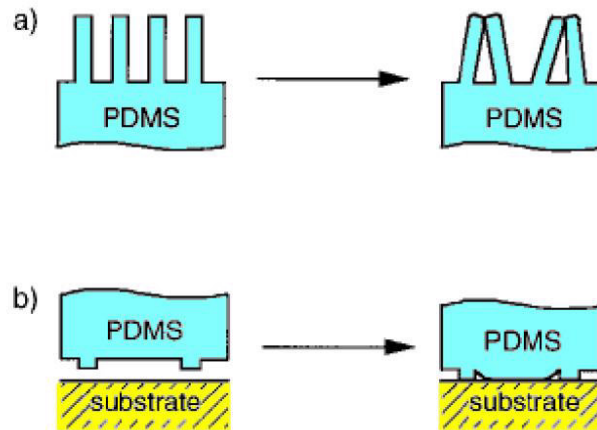


Figura 3.10: a) collasso laterale delle strutture con aspect ratio troppo alto;
b) 'roof collapse' con aspect ratio troppo piccolo

funzionalizzazione della superficie del master con alchiltriclorosilani preceduta da un trattamento in superficie al plasma in camera di ozono/raggi UV [38].

Il PDMS presenta delle nanoporosità che in tecniche come il μ CP permettono un efficiente adsorbimento dell'inchiostro. Le porosità limitano la diffusione dell'inchiostro in modo che le reazioni con il substrato avvengono nelle zone di contatto conformazionale. Alcune pubblicazioni spiegano come le dimensioni di tali porosità siano selettive per l'adsorbimento di inchiostri molecolari che presentano catene alchiliche sopra una certa lunghezza. Per esempio, per alchilsilani con catene lunghe (> 10 carboni) all'adsorbimento sulla superficie del PDMS concorre la polimerizzazione tra molecole che non hanno occupato siti porosi[37]. Nelle tecniche di MiMIC e SAMIM le nanoporosità del PDMS permettono l'evaporazione attraverso lo stampo dei solventi delle soluzioni polimeriche o di gel.

Infine, la relativa resistenza all'usura meccanica e agli agenti chimici ambientali di questo materiale costituisce una caratteristica apprezzabile per il riutilizzo di uno stesso supporto per più di 50 stampe.

Capitolo 4

Procedura Sperimentale

In questo capitolo discuterò le fasi fondamentali della procedura sperimentale sviluppata durante questo lavoro di tesi: la preparazione degli stampi in PDMS e dei substrati in silicio, la deposizione degli alchilsilani tramite μ CP, l'analisi superficiale con AFM (atomic force microscope) ed infine la misura dell'angolo di contatto statico.

4.1 Preparazione degli stampi in PDMS

Lo stampo per il μ CP viene realizzato utilizzando la tecnica 'Replica Molding', descritta nel capitolo precedente, partendo da un master in silicio oppure da un master in PMMA (i.e. polimetilmetacrilato, conosciuto commercialmente anche come Plexiglas[®]).

I masters microstrutturati in silicio sono stati realizzati tramite litografia UV in contatto dai collaboratori Alessandro Pozzato e Simone Dal Zilio operanti presso il 'TASC' di Trieste. I masters sono ottenuti a partire da wafer in silicio della Siltronix, hanno uno spessore $\simeq 500\mu m$ e una forma quadrata con lato $\simeq 2.5cm$. Le strutture presentano fondamentalmente due tipi di geometrie: canali paralleli di sezione rettangolare oppure colonne cilindriche disposte ai vertici di un reticolo quadrato. Entrambe le strutture hanno altezze di $\sim 3\mu m$ (v. fig. 4.1).

4.1.1 Rivestimento antiadesivo dei masters

I masters vengono preventivamente rivestiti con alchilsilano per rendere la superficie antiadesiva. In tal modo si facilita il rilascio delle strutture nelle successive operazioni soft-litografiche di formatura. In pratica si deposita un SAM di OTS

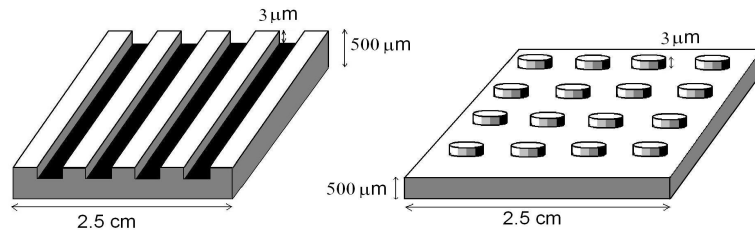


Figura 4.1: Schema dei masters in silicio con strutture a canali (a sx.) e a colonne (a dx.)

per evaporazione utilizzando una camera da vuoto. Tale procedura fornisce ottimi risultati in termini di omogeneità di ricoprimento.

All' interno di un essiccatore si iniettano $\sim 160\mu L$ di OTS sul fondo e si sospende il master da rivestire con la faccia rivolta verso il basso. Attraverso l'attivazione di una pompa rotativa si crea un vuoto di $\sim 10^{-1} atm$. L' apparecchiatura è dotata di una trappola in rame, tra la pompa e l' essiccatore, immersa in azoto liquido. Essa ha lo scopo di catturare eventuali vapori corrosivi prima che raggiungano la pompa (v. fig. 4.2). Dopo circa 1 ora si estrae il master alimentando la camera con un flusso di azoto fino a raggiungere la pressione atmosferica.

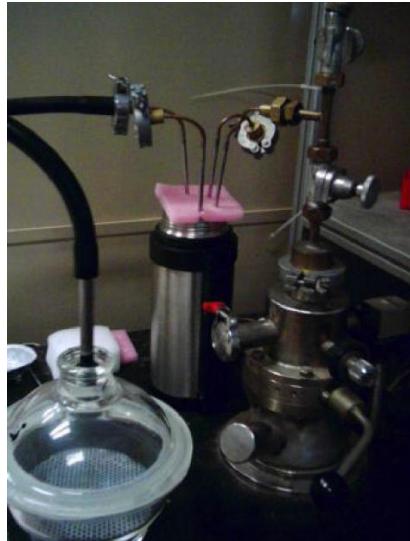


Figura 4.2: Apparato utilizzato per depositare alchilsilani sui masters in silicio tramite evaporazione. Il dewar contiene la trappola in rame.

A questo punto segue la fase di formatura del PDMS tramite 'Replica Molding' (abbr. ReM). Si tenga presente che utilizzando i masters in silicio come matrici

otterremo delle strutture in PDMS in ‘negativo’: da un master con strutture colonnari otterremo uno stampo in PDMS che presenta delle cavità cilindriche; da un master con canali caratterizzati da rilievi larghi $4\mu m$ con periodicità di $10\mu m$ otterremo una copia in PDMS con rilievi larghi $6\mu m$ e periodicità di $10\mu m$. Oltre a queste copie in negativo ne vogliamo alcune in PDMS identiche ai master in silicio. A tal fine si realizzano prima dei negativi in PMMA (polimetilmetacrilato) e quindi i negativi di questi ultimi in PDMS.

4.1.2 Stampi in PMMA tramite Hot Embossing

La tecnica utilizzata per produrre un negativo del master con il PMMA viene detta ‘Hot Embossing’. La procedura consiste nello scaldare un polimero termoplastico sopra la temperatura di transizione vetrosa T_G , pressarlo delicatamente contro le strutture in silicio, lasciarlo riposare per permettere una completa diffusione nelle strutture, riportare alla temperatura iniziale e staccare con cura il polimero dal master. Con opportuni accorgimenti questa tecnica riesce a riprodurre strutture con una definizione di $\sim 25nm$ [39].

Si usa il PMMA perché rispetto ad altri materiali testati in laboratorio (polistirene, policarbonato, polipropilene e PARALOID-B72¹) realizza strutture più stabili e si rivela tra i più pratici.

Per l’ esecuzione sperimentale ci si avvale di una pressa della ‘Specac’ dotata di piatti riscaldanti (v. fig. 4.3).

Come esemplificato in fig. 4.4 sopra al piatto inferiore si collocano, in ordine dal basso verso l’ alto, un foglio in mylar, il master in silicio con le strutture rivolte verso l’ alto, un quadratino di PMMA di lato $\simeq 1.5cm$ e spessore $\simeq 2mm$ e un wafer in silicio rivestito con alchilsilano. Il mylar conferisce un minimo di elasticità quando il sistema è sottoposto a pressione evitando che il master si crepi. Il pezzetto in PMMA è ricavato da una comune custodia per cd. Le dimensioni di quest’ ultimo hanno una ragione specifica: nella fase di espansione, superata la T_g , il PMMA deve ricoprire tutta la superficie strutturata del master ma non deve uscire dai bordi altrimenti potrebbe avvolgere il master e nella fase di vetrificazione potrebbe creparlo. Il wafer di silicio, rivestito di alchilsilano, impedisce al PMMA di aderire al piatto superiore. Ai lati di questi componenti vengono posizionati due spessori metallici identici, per garantire il parallelismo tra le strutture del master e i piatti della pressa nella fase di pressatura.

¹Un copolimero di metilmetacrilato ed etilmetacrilato



Figura 4.3: Pressa con piatti riscaldanti della 'Specac'

A questo punto si fa avvicinare il piatto superiore al sistema, entrambi i piatti vengono portati a $T \simeq 130^{\circ}\text{C}$ ($Tg_{\text{PMMA}} \simeq 120^{\circ}\text{C}$), si attende il rammollimento del polimero, si pressa (~ 1 tonnellata), si lascia in pressione per $\sim 15'$, si riporta a temperatura ambiente e si rilascia lo sforzo. Il PMMA rigido viene staccato delicatamente dal master. Il master viene ripulito con dell' acetone.

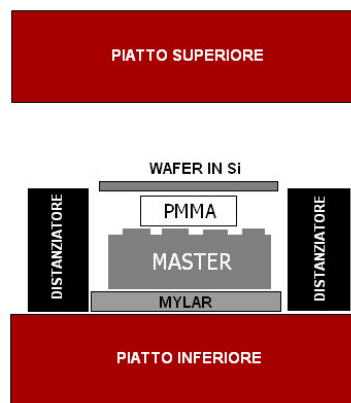


Figura 4.4: Schema di disposizione per l' applicazione dell' Hot Embossing

4.1.3 Stampi in PDMS tramite Replica Molding

Per questa procedura si utilizza una vaschetta alta $\sim 0.5\text{cm}$ con un fondo in alluminio e un bordo in ottone. Si posizionano all'interno di essa dei pezzettini di nastro biadesivo in numero uguale ai masters da replicare. I masters in silicio e/o le repliche in PMMA vengono lavati rispettivamente con acetone ed etanolo, poi vengono asciugati utilizzando un flusso di azoto e fatti aderire nella vaschetta con le strutture rivolte verso l'alto. A parte, si prepara il prepolimero del PDMS. In un becher si mescolano il prepolimero 'Sylgard 184' della casa Dow Corning assieme all'agente reticolante in rapporto 10/1 in peso. Si fa quindi riposare la miscela per dare atto ad una prima fase di degasaggio in cui bolle d'aria fuoriescono spontaneamente dalla miscela. Si procede poi ad una seconda fase utilizzando la camera da vuoto in modo da evacuare tutta l'aria. Il prepolimero viene quindi versato nella vaschetta fino a ricoprire abbondantemente i masters. Successivamente si effettua un trattamento termico posizionando la vaschetta sopra una piastra riscaldante. La temperatura viene monitorata con una termocoppia e un multimetro digitale. Sono previsti un trattamento a 60°C per 24h oppure a 80°C per 1h per ottenere un PDMS piú rigido. Servendosi di un bisturi da laboratorio si taglia dunque il PDMS prestando attenzione a non incidere i masters sottostanti. Al di sotto dei masters si presenta uno strato di colla a bassa viscosità derivante dal biadesivo utilizzato. Nella fase di estrazione degli stampi esso potrebbe insinuarsi tra il master e il PDMS. Si estrae dunque il blocco master + PDMS, si pulisce con etanolo il fondo del master e poi si stacca delicatamente il master dal PDMS. Lo stampo in PDMS viene ritagliato in blocchetti piú piccoli, di lato $0.5 \div 1\text{cm}$. Tali dimensioni sono ottimali nel μCP perché permettono una deposizione uniforme utilizzando la digitopressione. Dal momento che il PDMS è trasparente, viene incisa una 'X' con il bisturi sul fondo del blocchetto per individuare la superficie non strutturata. Gli stampi in PDMS vengono infine riposti in apposite scatoline portacampione e identificati con le specifiche della struttura realizzata e la scelta del trattamento termico.

4.2 Preparazione dei substrati in silicio

Si utilizza un wafer di silicio cristallino $\langle 100 \rangle$ della Si-Mat. Esso viene tagliato lungo direzioni cristallografiche preferenziali per realizzare una serie di porzioni rettangolari dell'area di $\sim 1\text{cm}^2$ ciascuna. In pratica si utilizza una punta diamantata per scalfire un bordo del wafer e si esercita una pressione nel

medesimo punto, utilizzando un bisturi, affinché la cricca si propaghi lungo il wafer. I substrati così ottenuti vengono sottoposti ad un trattamento chimico per funzionalizzarne la superficie con gruppi -OH e per essere puliti. Le contaminazioni sulla superficie possono infatti compromettere a livello locale la riuscita del μ CP. I substrati vengono immersi in una soluzione 3/7 in volume di perossido di idrogeno/acido solforico (soluzione ‘Piranha’) a temperatura di $\sim 90^\circ\text{C}$ per un tempo di $\sim 30'$. Per preparare la soluzione è necessario aggiungere l’acqua ossigenata all’acido in piccole dosi. La reazione in gioco è infatti fortemente esotermica e la temperatura non deve superare i 120°C per motivi di sicurezza. Si porta la soluzione sopra una piastra riscaldante per mantenere la temperatura attorno i 90°C . I substrati vengono quindi immersi nella soluzione. Trascorso il tempo necessario essi vengono separati dalla soluzione, risciacquati con un filo di acqua corrente, poi con acqua ultrapura² e immersi in acqua per la conservazione.

4.3 Applicazione del μ CP

In questa esperienza si utilizzano due tipi di silani: l’OTS, già descritto nella sezione Self Assembled Monolayer, ed il $\text{SIH}_{5840.4}$, nome commerciale dell’epitadecafluoro 1,1,2,2 tetraidro decildimetilclorosilano, ossia un silano sostituito da una catena di 10 carboni, in parte fluorurata, da due gruppi metili e da un unico cloro (v. fig.4.5). Un SAM con una superficie fluorurata, a parità di costituzione molecolare e di struttura, mostra generalmente angoli di contatto con l’acqua maggiori. Da notare che queste ultime molecole hanno un solo cloro in testa, è prevedibile perciò che non si formi uno scheletro basale di polisilossano come nel caso dell’OTS.

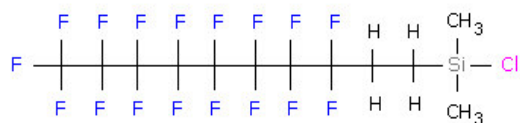


Figura 4.5: formula di struttura del $\text{SIH}_{5840.4}$

Entrambe i composti sono usualmente conservati in un frigorifero alla temperatura di $\sim 4^\circ\text{C}$ all’interno di flaconcini ben chiusi. I clorosilani infatti idrolizzano/condensano facilmente in presenza di acqua e l’umidità dell’aria può essere sufficiente perché si formino degli oligomeri praticamente inutili che

²Acqua altamente trattata ad alta resistività e priva di composti organici

potrebbero precludere buoni risultati sperimentali. Ciò implica inoltre che la procedura per realizzare il Microcontact Printing, condotta in condizioni ambientali, debba essere estremamente rapida in modo da ridurre il rischio di polimerizzazione. Sarebbe ottimale, ma non strettamente necessario, operare in una glove box ad ambiente controllato. Prima di cominciare è opportuno inoltre scaldare e asciugare tutti i componenti da laboratorio che verranno a contatto con i silani.

Con i suddetti composti si realizzano soluzioni 5 mM in toluene oppure in esano in un apposito schlenck. Finché si realizza la soluzione si inietta un flusso di azoto nello schlenck. Quest'ultimo viene in seguito chiuso con un tappo dotato di una guarnizione in gomma. Scrollando un poco la soluzione si valuta l'eventuale formazione di oligomeri che risulterebbero di un bianco opaco sullo sfondo trasparente. Un substrato in silicio viene prelevato dal bagno in acqua, asciugato con flusso di azoto e posato su un supporto adesivo. Si preleva una piccola quantità di soluzione dallo schlenck bucando la guarnizione con un apposito ago ed aspirandone una piccola quantità con una siringa. Si adagiano una o due gocce sopra lo stampo in PDMS che presenta le strutture rivolte verso l'alto. Con un cotton fioc da clean-room si scivola sopra lo stampo per uniformare la soluzione e rimuoverne l'eccesso. Si attende per $\sim 30''$ in modo che il solvente evapori e l'inchiostro adsorba sulla superficie dello stampo. Si asciuga per brevissimo tempo con un leggero flusso di azoto. Lo stampo viene pressato con un dito, nel modo più uniforme possibile, sul substrato per $\sim 30''$. Dopo ciò, si solleva rapidamente lo stampo, si sciacqua il substrato con il solvente, lo si asciuga e lo si ripone in una scatolina portacampioni. Lo sciacquo serve a rimuovere eventuali residui molecolari adsorbiti sopra al SAM. Ricordo che tali SAM sono infatti anche autofobici [40], mostrano cioè scarsa adesione anche con gli alchilsilani stessi.

Uno stesso stampo in PDMS può essere impiegato per due o tre volte nella stessa sessione sperimentale senza essere ripulito. Lo stampo è ulteriormente utilizzabile previa pulizia, ossia immergendolo in etanolo all'interno di un becker e lasciandolo per $\sim 15'$ in una vasca ad ultrasuoni.

Le tempistiche e i modi qui riportati sono quelli che hanno fornito i risultati migliori a seguito di diverse prove effettuate per ottimizzare la procedura.

4.4 Caratterizzazione dei campioni tramite AFM

L' AFM (microscopio a forza atomica) permette di caratterizzare la superficie dei campioni dal punto di vista morfologico e tribologico. Si ottengono delle immagini tramite una scansione raster, ossia sondando linea dopo linea un' area del campione. Ciascuna linea rappresenta un profilo morfologico o di attrito. L'insieme di tutte le linee produce l' immagine morfologica o di attrito. I due tipi di immagine vengono raccolti simultaneamente. Si rimanda all' appendice sull' AFM per ulteriori delucidazioni sulle modalità di acquisizione e sui principi di questa tecnica.

L' utilizzo della microscopia a forza atomica è particolarmente utile nello studio di superfici chimicamente eterogenee poiché permette di riconoscere spessori tra regioni di confine silicio/SAM che differiscono di pochi nanometri (ricordo che lo spessore di un monostrato di OTS si aggira attorno ai 25 Å). La modalità LFM (microscopia in forza laterale) rende ancora più evidenti i confini tra queste regioni poiché risulta ampio il divario tra il coefficiente di attrito del silicio rispetto a quello del SAM.

Il modello di AFM utilizzato è l' 'Autoprobe CP' della Park Scientific Instruments (v. fig. 4.6). Il modello commerciale del sistema punta-cantilever è l' 'Ultrasharp CSC21/50' della Silicon-MDT. Le specifiche della punta sono le seguenti: raggio di curvatura inferiore ai 10nm, altezza $15 \div 20\mu m$, angolo di cono inferiore ai 20°; le caratteristiche del cantilever in silicio sono: lunghezza di $290 \pm 5\mu m$, larghezza di $40 \pm 3\mu m$, spessore tipico di $\sim 1\mu m$ e costante di forza tipica $\simeq 0.12N/m$.



Figura 4.6: Foto a sx: apparecchiatura per AFM. Foto al centro: particolare della testa dell' AFM. Al centro si nota il cantilever illuminato dallo spot rosso del laser. Sotto ad esso risiede il campione. Foto a dx: Ingrandimento al microscopio del cantilever

Tutte le misure sono effettuate “in contatto” con forza costante tra punta e

campione $1 \div 10nN$, sondando aree che vanno dai $5 \times 5 \mu m$ ai $50 \times 50 \mu m$ con frequenze di campionamento $0.5 \div 4$ linee/sec. La scelta di tali parametri dipende dalle dimensioni dei patterns da analizzare, dalla qualità di immagine ricercata, dalla volontà di correggere una acquisizione in atto. Per ottenere un buon contrasto nelle immagini con patterns a strisce la punta AFM viene fatta scorrere in direzione perpendicolare alle strisce.

Prima di effettuare ciascuna acquisizione i campioni vengono puliti con dell'acetone, passati delicatamente con della carta da clean-room e asciugati con un flusso di aria.

4.5 Misure di angolo di contatto statico

Le proprietà di wetting dei campioni vengono studiate osservando l'angolo di contatto di gocce d'acqua depositate sui patterns. L'angolo di contatto, come già visto, è collegato alle tensioni superficiali tramite l'equazione di Young. Questa equazione presume che il sistema si trovi in condizioni di equilibrio termodinamico, condizioni che sono sperimentalmente difficili da realizzare. Per questo motivo si preferisce confrontare angoli di contatto tenendo in considerazione il particolare metodo di misura adottato e le condizioni in cui si opera. Metodi di analisi comuni sono per esempio quelli che misurano angoli di contatto di gocce in avanzamento o in recessione sopra la superficie, ad esempio inclinando la superficie su cui poggia la goccia oppure rigonfiando di liquido la goccia stessa. In questa esperienza si valutano angoli di contatto di gocce statiche sopra superfici orizzontali. L'angolo di contatto che caratterizza ciascun campione è ottenuto da una media di circa dieci misurazioni effettuate in punti differenti del pattern. Le gocce hanno un diametro di $\sim 1mm$, dimensione $50 \div 200$ volte superiore alle dimensioni dei patterns realizzati. Gli effetti di bordo dei SAMs sono trascurabili e la misura può ritenersi una caratterizzazione macroscopica della superficie. Un altro parametro importante per la riproducibilità dei dati è il metodo di deposizione della goccia. Nel mio caso il campione viene sollevato in modo fine, tramite una vite di regolazione, fino a sfiorare l'estremità inferiore di una goccia pendente dalla punta di un ago. La goccia fa presa sulla superficie, il campione viene abbassato e la goccia si stacca dall'ago.

Il volume della goccia corrisponde a $\sim 0.4\mu L$ e viene impostato tramite il controller della siringa (modello 'Micro4' della casa WPI). L'apparato sperimentale dispone di una telecamera collocata frontalmente alla goccia (v. fig. 4.7) per

catturarne l'immagine di profilo. Dietro al campione vi è uno schermo luminoso che fornisce un adeguato contrasto tra il bordo della goccia e lo sfondo.

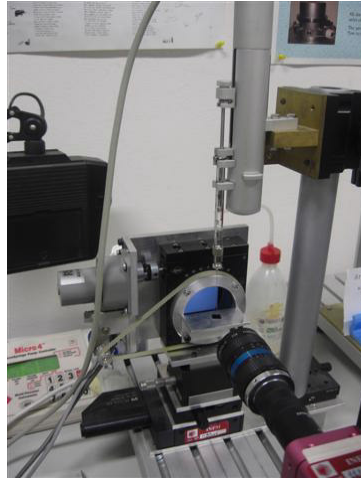


Figura 4.7: Apparato per la misurazione degli angoli di contatto. A sx: il controller della siringa. Al centro: il campione attorniato dalla telecamera, la siringa e lo schermo luminoso.

I campioni vengono puliti in superficie con della carta da clean-room bagnata con acetone e vengono asciugati con un flusso di aria secca. Essi vengono poi posizionati sopra il supporto per l'analisi. Si deposita sopra il pattern una goccia d'acqua con la siringa. L'immagine della telecamera viene ottimizzata agendo sul regolatore di fuoco dell'obiettivo. Si acquisisce al pc una immagine in bianco e nero con risoluzione 800×800 *pixels*. Il campione viene dunque traslato orizzontalmente per permettere una nuova deposizione in un punto diverso del pattern. Per riconoscere l'area patternata sulla superficie di silicio è sufficiente alitare sul campione, o comunque umidificarlo, per osservare iridescenza in corrispondenza del pattern. E' bene però che il campione sia sempre asciutto quando si depositano le gocce.

L'immagine viene elaborata attraverso softwares grafici sviluppati con il programma 'LabView' dai collaboratori Giovanni Fois e Ciro Semprebon. Dal profilo di una goccia il software è in grado di ricavare gli angoli di contatto sinistro e destro. Prima dell'elaborazione l'utente può modificare il contrasto e la luminosità dell'immagine e, in alcuni casi, deve indicare graficamente la base su cui poggia la goccia. Ciò facilita il lavoro del software che consiste nell'individuare ed interpolare i bordi della goccia in prossimità del contatto con la superficie. Il grado di interpolazione può essere modificato a piacere, nel nostro caso si è

scelto un quarto grado. Con tale interpolazione è possibile stabilire gli angoli di contatto sinistro e destro (v. fig. 4.8).

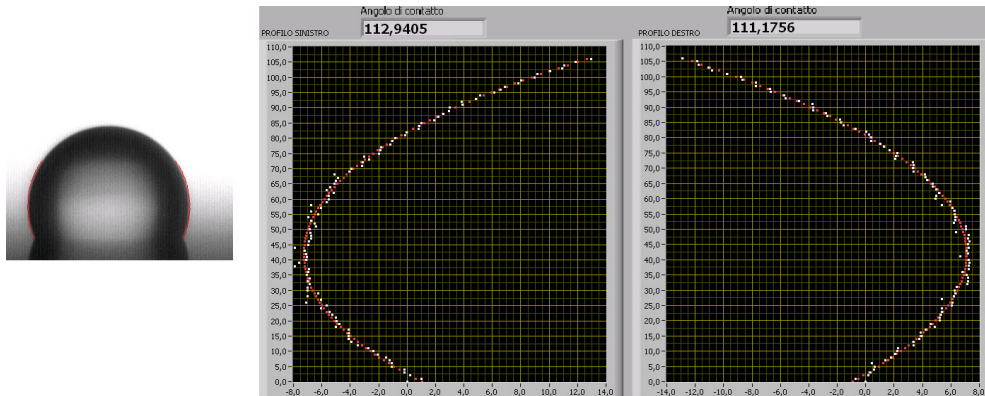


Figura 4.8: Esempio di una elaborazione immagine per ricavare gli angoli di contatto. A sx: foto di una goccia d' acqua su un SAM uniforme di OTS. La linea rossa interpola il bordo della goccia. A dx: confronto tra i bordi della goccia (punti bianchi) e l'andamento dell' interpolazione (punti rossi). In alto gli angoli di contatto calcolati.

Capitolo 5

Risultati Sperimentali

Le superfici chimicamente eterogenee, prodotte con la tecnica del μCP , sono state caratterizzate con scansioni al microscopio a forza atomica e con misure di angolo di contatto. Dalle immagini AFM è possibile esaminare la costituzione dei SAMs e valutare l'efficacia del μCP . Le immagini permettono inoltre di ricavare sperimentalmente la frazione d'area occupate dal SAM e ottenere il valore teorico dell'angolo di contatto su tali patterns secondo il modello di Cassie. Questo valore verrà confrontato con quello ottenuto sperimentalmente.

Nel seguito verrà proposta una analisi critica dei dati e dei risultati ottenuti.

5.1 Le caratteristiche dei patterns

I patterns realizzati presentano SAMs con geometrie a strisce, a colonne oppure a cavità cilindriche, che per comodità chiamerò 'buche' (v. fig. 5.1).

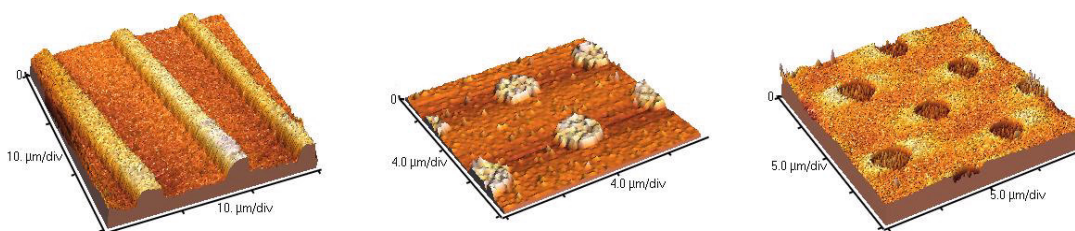


Figura 5.1: Immagini AFM in topografia dei tipi di patterns realizzati. Da sx a dx: pattern a strisce, a colonne e a buche. Il SAM è contraddistinto dalla zona chiara.

In occasione dell'esposizione dei dati mi riferirò a ciascun pattern adottando la seguente dicitura: una prima lettera indicherà il tipo di pattern (s=strisce,

c=colonne, b=buche); un numero a seguire indicherà la larghezza, espressa in micrometri, di una striscia di SAM oppure il diametro della sezione circolare di una colonna/buca; infine, un secondo numero definirà la periodicità, espressa in micrometri, delle strisce o delle colonne/buche prime vicine. Ad esempio, un pattern composto di buche, ciascuna di diametro di $4\mu m$ e una periodicità di $8\mu m$ verrà chiamato 'b 4/8'. Le dimensioni espresse in questa dicitura sono quelle nominalmente dichiarate nei masters originali in silicio. In realtà dalle immagini AFM si vede che i patterns di alchilsilani hanno raramente queste dimensioni. Alcuni di essi rivelano addirittura una differente periodicità rispetto a quella espressa nei masters. In questo caso è probabile che le specifiche dei masters siano sbagliate. Quando invece i SAM presentano periodicità in accordo con i masters ma forme alterate, più probabilmente la causa è da ricercare nella tecnica di deposizione o in una malformazione dello stampo in PDMS.

In particolare, alcune delle immagini acquisite sono significative per comprendere gli errori commessi.

In fig. 5.2 vengono presentate due immagini AFM in topografia: a sinistra buche, a destra colonne. Entrambe dimostrano che lo stampo non è correttamente formato. Molto probabilmente la causa è attribuibile ad un difetto del master originale piuttosto che ad una cattiva formatura del PDMS nel processo ReM. Nel pattern a colonne si vede che il difetto presenta una precisa orientazione. Dato che per questo tipo di pattern è implicita la creazione di uno stampo in PMMA, un' ipotesi plausibile è che il difetto sia nato da un violento distacco del PMMA dal master in silicio dopo la procedura di Hot Embossing.

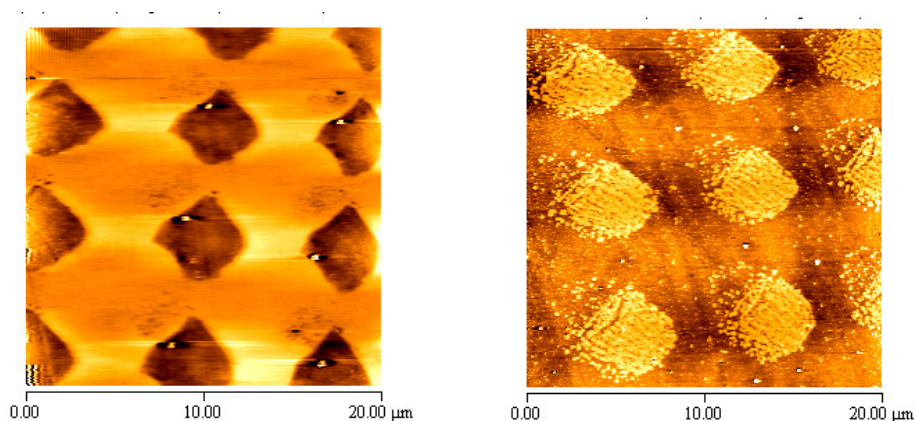


Figura 5.2: immagini AFM in topografia: a sx buche, a dx colonne. Le parti più chiare sono relative al SAM

In fig. 5.3 sono evidenti gli effetti dovuti al bordo dei rilievi dello stampo nella

deposizione dell' inchiostro. Tali difetti possono dipendere dalla forza esercitata sullo stampo nella fase di deposizione. Ciò potrebbe spiegare anche la presenza di SAM in corrispondenza delle buche: una forza eccessiva può causare il collasso del tetto delle strutture dello stampo. La cosa è plausibile se pensiamo che lo stampo ha strutture alte $\sim 3\mu m$ e buche che, come si vede in figura, hanno diametri di $\sim 10\mu m$.

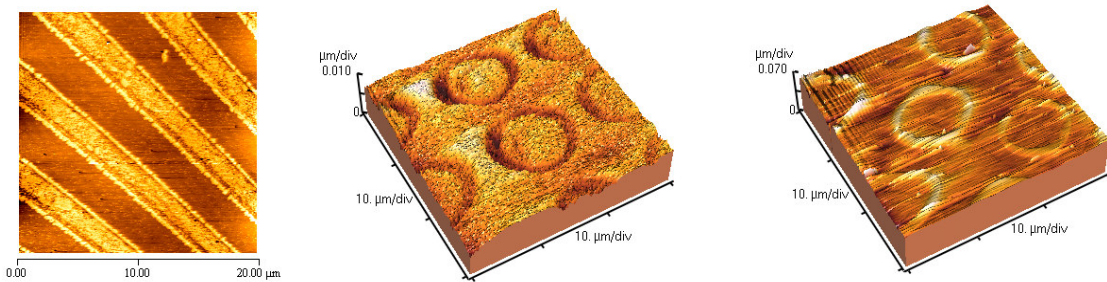


Figura 5.3: da sx a dx: immagini AFM in topografia di un pattern a strisce, uno a buche e uno a colonne. Le parti più chiare sono relative al SAM

Più banalmente può capitare che la stampa in PDMS manchi di strutture o che esse siano deformate perché qualcosa è andato storto nella procedura ReM. Altre volte la deformazione può essere indotta da una eccessiva pressione sullo stampo che causa il piegamento delle strutture. La fig. 5.4 mostra un pattern deforme e uno in cui mancano strisce di SAM.

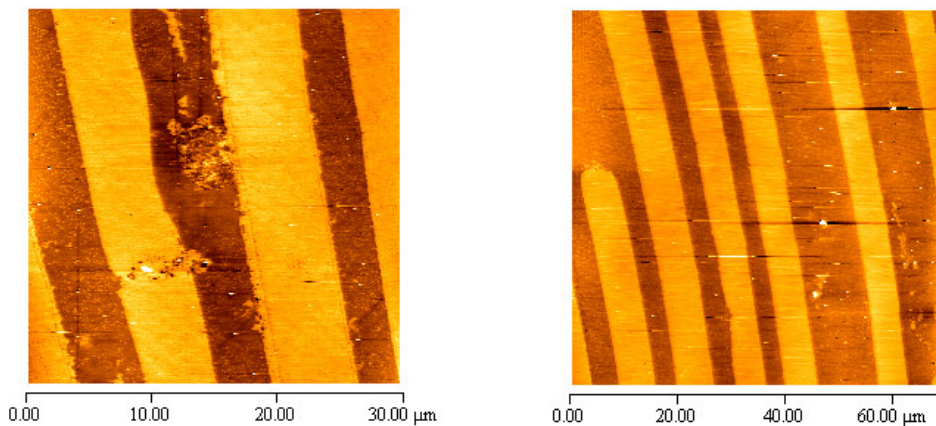


Figura 5.4: immagini AFM in topografia di patterns a strisce

La successiva indagine aiuta a chiarire alcuni aspetti riguardanti la formazione dei SAMs di OTS. La prima immagine di fig. 5.5 è acquisita in topografia, le zone

chiare rappresentano il SAM. All'interno di queste zone sono visibili le linee che delimitano i bordi dello stampo. In questo esempio la soluzione di alchilsilano è diffusa oltre i bordi. Si potrebbe pensare che un lungo periodo di deposizione abbia permesso una tale diffusione dell'inchiostro. Più probabilmente lo sconfinamento è dovuto ad un sovraccarico di soluzione sullo stampo. L'inchiostro in eccesso si attesta preferenzialmente in prossimità dei bordi delle strutture in PDMS e nella fase di deposizione ciò comporta la diffusione oltre i limiti. Le altre due immagini di figura 5.5 sono acquisite in modalità di forza laterale (LFM). Il SAM ha un coefficiente di attrito molto inferiore al silicio ed è rappresentato dalle zone scure. L'immagine centrale evidenzia la formazione di SAM ad isole nelle regioni di silicio (in chiaro). Questo fenomeno potrebbe essere dovuto ad un trasferimento di OTS in fase vapore dallo stampo al substrato. La mia ipotesi è che particelle di OTS in fase vapore, incontrando l'umidità dell'aria, polimerizzino e formino oligomeri che si legano alla superficie. Sarebbe interessante studiare le condizioni che favoriscano una deposizione di questo tipo. L'immagine a destra è un particolare di un pattern a buche. Si nota come il SAM sia cresciuto ad isole. Probabilmente la condensazione tra molecole di OTS prevale sul chemisorbimento sulla superficie del substrato. È interessante notare il bordo della buca, regione a maggiore energia, in cui le isole di OTS sono maggiormente addensate.

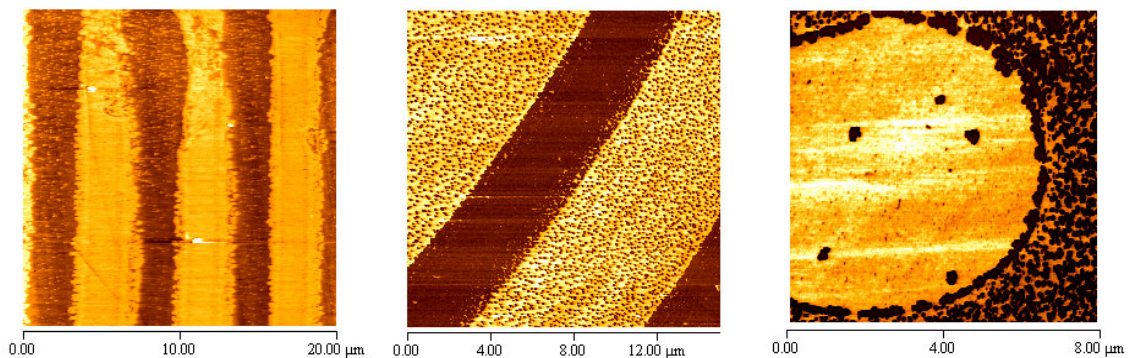


Figura 5.5: Da sx a dx: immagine AFM in topografia di un pattern a strisce, immagine in LFM di un pattern strisce, immagine in LFM di una buca.

Buoni SAM di $\text{SiH}_{5840.4}$ evidenziano una notevole omogeneità e dei bordi ben definiti. Come ci attendevamo non sembrano presentarsi problemi legati alla polimerizzazione come per l'OTS. Tuttavia i patterns col $\text{SiH}_{5840.4}$ si sono rivelati più difficili da realizzare. Un problema usuale è che i patterns si presentano 'a

gocce' (v. fig. 5.6 a destra). Probabilmente questo silano è più volatile rispetto all' OTS e il tempo di riposo all' aria dello stampo bagnato risulta eccessivo.

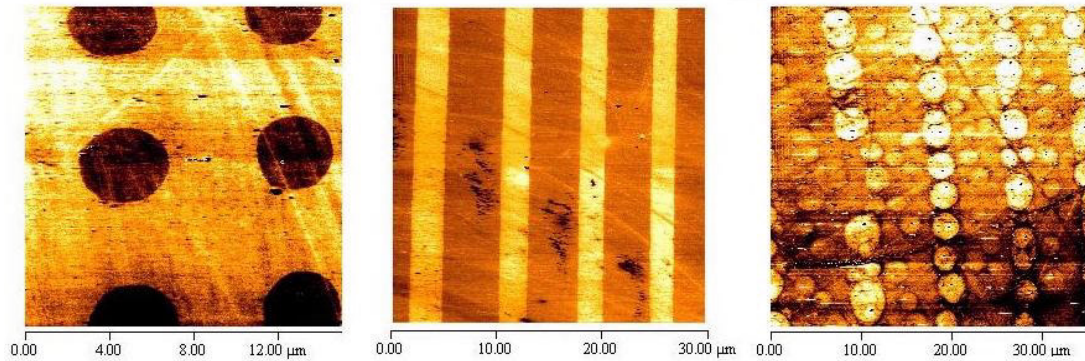


Figura 5.6: A sx e al centro: immagini in LFM di patterns in $\text{SIH}_{5840.4}$ ben definiti. A dx: immagine in topografia di un SAM in $\text{SIH}_{5840.4}$ 'a gocce'.

La rugosità dei campioni può essere analizzata osservando i profili AFM. L'esempio in fig. 5.7 mostra come i SAMs seguano la rugosità del substrato. Da questi profili si possono estrapolare anche gli spessori dei SAMs ma le misurazioni non sono sufficientemente affidabili in quanto, per problemi all' AFM, la calibrazione del tubo piezoelettrico spesso non era corretta.

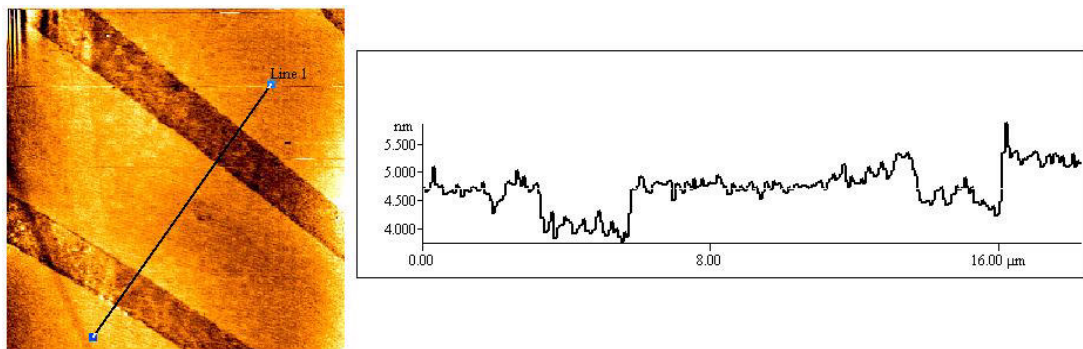


Figura 5.7: Profilo in altezza di una immagine AFM. Le zone più alte sono relative al SAM.

5.2 Verifica della legge di Cassie

Per verificare la legge di Cassie (1.4) è indispensabile conoscere l' angolo di contatto dell' acqua su superfici ricoperte omogeneamente di un SAM di alchilsilani,

Superficie	θ_C (°)	# misurazioni
SAM OTS (toluene)	107 ± 4	50
SAM OTS (esano)	110 ± 1	10
SIH _{5840.4} (esano)	109 ± 4	8
Silicio	45 ± 6	36

Tabella 5.1: Angoli di contatto medi su diverse superfici uniformi. Tra parentesi il solvente utilizzato. L'errore è ottenuto come deviazione standard sulle misurazioni effettuate. L'ultima colonna riporta il numero di misurazioni effettuate

l'angolo di contatto su superfici di silicio e la frazione di area ricoperta dal SAM nei patterns realizzati.

Per il primo requisito si sono prodotti dei campioni ricoperti uniformemente di SAM mantenendo per 24 ore lastrine di silicio nelle soluzioni di alchilsilano. Per lo studio di wetting dei semplici substrati abbiamo utilizzato lastrine di silicio precedentemente trattate in soluzione piranha, in modo da analizzare lo stesso substrato utilizzato per realizzare i pattern. A breve distanza di tempo dal trattamento, il silicio mostra angoli di contatto di pochi gradi. Ciò è dovuto alla presenza dei gruppi -OH superficiali che conferiscono una forte idrofilicità. Dopo qualche giorno l'angolo di contatto si assesta attorno ai 45°. La tabella 5.1 riporta gli angoli di contatto sui SAMs uniformi e i suoi substrati in silicio. Nella colonna "Superficie" viene specificato tra parentesi il solvente utilizzato per preparare la soluzione con l'alchilsilano. I due valori per i SAM uniformi di OTS sono compatibili nel limite dell'errore. Tuttavia nel proseguo dell'analisi verranno considerati distintamente. Il SAM di SIH_{5840.4} presenta un angolo simile o di poco superiore all'OTS. In teoria ci si aspettava un angolo superiore in virtù delle code fluorurate delle molecole.

Per rendere consistente la verifica della legge di Cassie si sono studiati campioni con frazioni d'area idrofobica che vanno da 0.15 a 0.90. Le frazioni d'area vengono calcolate per ciascun campione analizzando le immagini AFM con il software 'IP2.1'. Questo programma permette di includere o escludere regioni dell'immagine bidimensionale e di fornirne l'area. Esso è inoltre dotato di una funzionalità molto utile che permette di includere o escludere aree del campione in base al valore della terza coordinata, ossia l'altezza, se trattiamo con una immagine in topografia, oppure la forza di attrito, se trattiamo con immagini in LFM. Possiamo per esempio selezionare le aree del campione che hanno una altezza superiore al livello del silicio per ottenere le aree ricoperte dal SAM. Al valore di un'area viene associato un errore. Esso equivale alla semidifferenza tra

un' area acquisita in eccesso e una in difetto. Tale stima è naturalmente soggettiva e probabilmente grossolana. Essa può essere considerata indicativa per dare rappresentatività all' intero pattern. Faccio notare infatti che, con le immagini AFM, stiamo studiando solo una piccola porzione del campione.

In presenza di due soli componenti la legge di Cassie si riduce alla forma:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos \theta_2$$

dove θ_1 è l' angolo di contatto col SAM uniforme, θ_2 l' angolo di contatto col silicio uniforme e f_1 la frazione di SAM nel pattern.

In tabella 5.2 vengono esposti i risultati sperimentali di questa indagine. La figura 5.8 presenta una immagine LFM per ciascun tipo di pattern realizzato.

L' errore sull' angolo teorico si ottiene per propagazione degli errori che competono a ciascun termine della legge di Cassie.

Per chiarezza espositiva si riporta un grafico (fig. 5.9) che compara i risultati sperimentali con quelli teorici:

La legge di Cassie sembra ben verificata per tutti i campioni entro le barre di errore. Uno dei campioni, b 8/16, non sembra rientrare in questi margini ma le sue barre di errore sono probabilmente sottostimate per quanto detto a proposito della rappresentabilità sull' intero pattern.

La verifica appena effettuata ci consente di dire che il modello di Cassie è sufficiente a descrivere le proprietà di wetting per questi tipi di patterns. Va ricordato che il modello funziona anche in virtù delle dimensioni delle gocce rispetto a quelle dei patterns. Con dimensioni delle gocce micrometriche, prossime a quelle dei patterns, acquisterebbe probabilmente maggiore importanza il contributo di bagnabilità legato alla tensione della linea di contatto (v. capitolo "Wetting su superfici chimicamente eterogenee"). D' altro canto, utilizzando patterns con dimensioni millimetriche, le misurazioni degli angoli di contatto devono tener conto del fenomeno del 'pinning' della goccia sulla superficie. Il 'pinning' prevede che la linea di contatto si ancori in una regione della superficie a maggiore energia, ad esempio il bordo di un SAM. Questo fenomeno implica una distorsione nella forma della goccia e una orientazione della stessa lungo direzioni preferenziali.

Purtroppo, come già accennato nell' introduzione, a causa di problemi con l'AFM non abbiamo potuto caratterizzare le proprietà tribologiche dei campioni come era inizialmente previsto.

Pattern	INK/solv	$f_{1 \text{ EXP}} (\%)$	$\frac{f_{1 \text{ EXP}}}{f_{1 \text{ NOM}}} (\%)$	$\theta_{\text{EXP}} (^\circ)$	$\theta_{\text{CASSIE}} (^\circ)$
s 8/10	OTS/es	71 ± 4	-9	96 ± 4	95 ± 2
s 4/8	OTS/tol	45 ± 5	-5	72 ± 2	76 ± 4
s 4/8	OTS/tol	41 ± 6	-9	78 ± 5	74 ± 3
s 3/6	OTS/tol	63 ± 4	+13	89 ± 3	85 ± 3
s 3/6	SIH/es	62 ± 5	+12	84 ± 7	85 ± 2
s 3/6	OTS/tol	42 ± 10	-8	78 ± 4	72 ± 4
s 3/11	OTS/es	37 ± 2	10	67 ± 5	70 ± 3
s 3/11	OTS/es	25 ± 5	-2	60 ± 3	64 ± 4
s 3/11	OTS/es	25 ± 5	-2	58 ± 3	64 ± 4
s 16/20	OTS/es	83 ± 7	+3	96 ± 3	99 ± 2
s 16/20	OTS/es	73 ± 5	-7	92 ± 3	93 ± 2
c 8/16	SIH/es	20 ± 5	0	58 ± 3	60 ± 1
c 4/8	SIH/es	20 ± 5	0	59 ± 3	60 ± 1
c 4/8	SIH/es	20 ± 5	0	65 ± 4	60 ± 1
c 4/8	SIH/es	17 ± 5	-3	57 ± 3	58 ± 1
b 8/16	OTS/es	81 ± 10	+1	96 ± 2	98 ± 3
b 8/16	OTS/es	82 ± 4	+2	101 ± 2	98 ± 1
b 8/16	OTS/es	86 ± 3	+6	96 ± 2	101 ± 1
b 8/16	OTS/es	84 ± 4	+4	101 ± 2	100 ± 1
b 4/8	OTS/tol	86 ± 5	+6	95 ± 2	99 ± 4
b 4/8	OTS/es	80 ± 2	0	102 ± 3	97 ± 5
b 4/8	OTS/tol	81 ± 10	+1	97 ± 6	96 ± 5
b 4/8	OTS/es	90 ± 2	+10	101 ± 2	103 ± 1
b 4/8	OTS/es	90 ± 4	+10	102 ± 3	103 ± 1
b 4/8	OTS/tol	89 ± 1	+9	93 ± 8	101 ± 4
b 4/8	OTS/es	85 ± 2	+5	100 ± 3	100 ± 5
b 4/8	OTS/tol	87 ± 3	+7	91 ± 7	100 ± 3

Tabella 5.2: Dicitura: ‘es’ indica esano, ‘tol’ indica toluene, ‘f1 EXP’ è la frazione percentuale di area idrofobica ricavata dalle immagini AFM, ‘f1 NOM’ è la stessa frazione ricavata dalle specifiche nominali dei masters

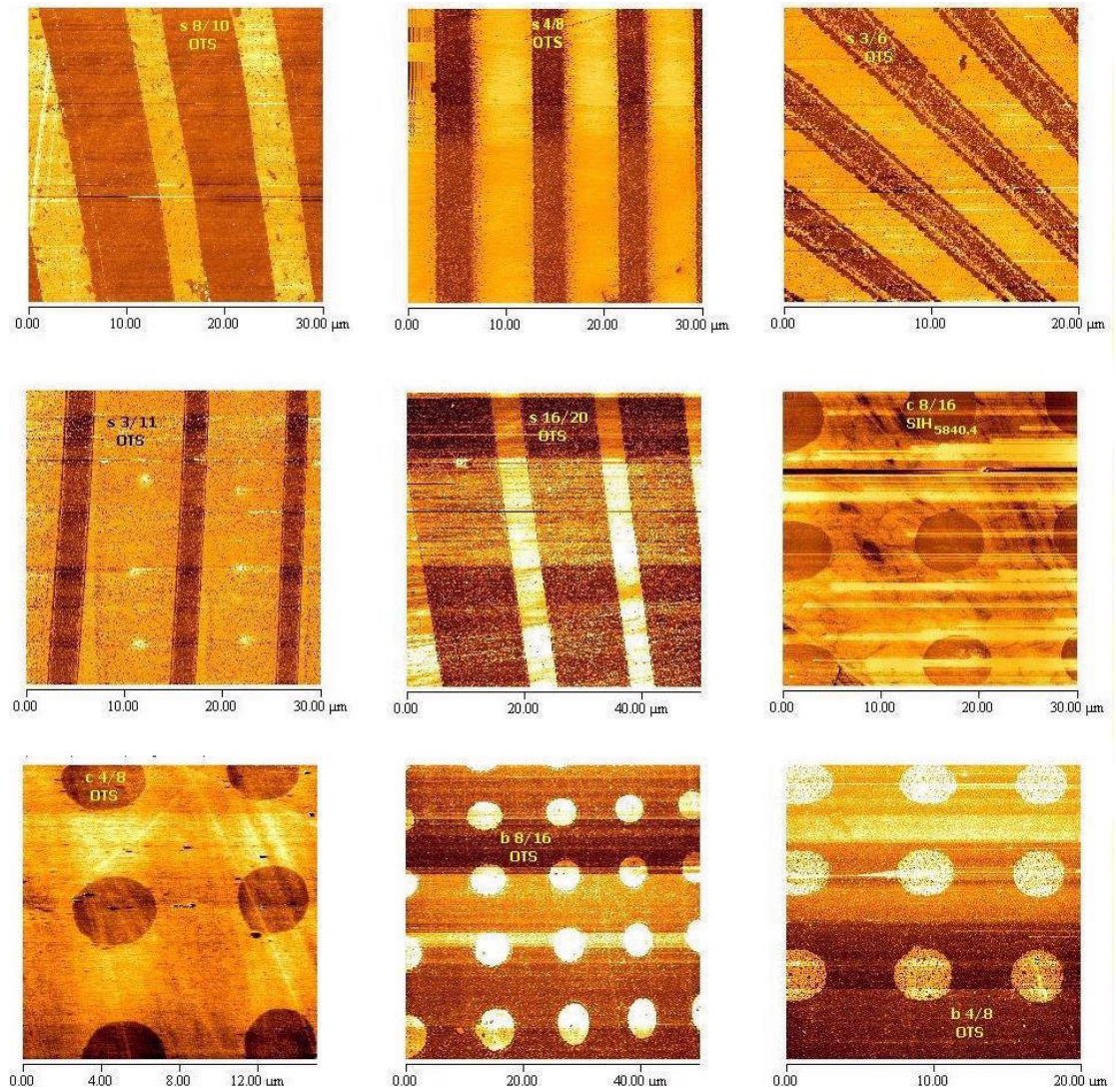


Figura 5.8: Immagini LFM per ciascun tipo di pattern realizzato. Le zone scure contraddistinguono l' area del SAM.

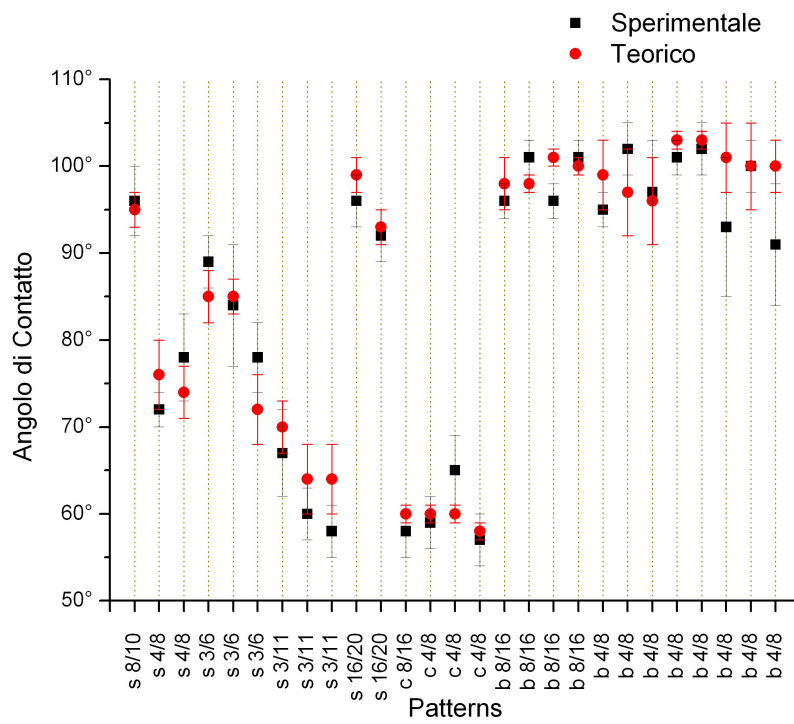


Figura 5.9: Confronto tra gli angoli di contatto sperimentali e quelli ottenuti applicando la legge di Cassie.

Capitolo 6

Conclusioni e Prospettive

In questo lavoro di tesi si sono fabbricati stampi micrometrici con geometrie a strisce, cilindri e buche utilizzando tecniche soft-litografiche. Con tali stampi si sono realizzati patterns micrometrici di alchilsilani su substrati di silicio, tramite il microcontact printing, ottenendo superfici chimicamente eterogenee. Tali superfici sono state caratterizzate con la microscopia in forza atomica e misure di angolo di contatto. Dalle misurazioni effettuate si è infine verificata la validità della legge di Cassie. Tale verifica mette in luce la possibilità di controllare e modulare le proprietà di wetting di una superficie chimicamente eterogenea agendo sulle relative frazioni di ricoprimento.

Uno spunto per proseguire il lavoro di questa tesi potrebbe essere lo studio delle proprietà tribologiche macroscopiche dei campioni e della loro relazione con le frazioni d' area ricoperte dai SAMs. Per fare ciò sarebbe sufficiente disporre di una punta AFM piuttosto grossolana in modo da mediare l' attrito del SAM e del substrato.

Come ipotesi di studio, sarebbe interessante osservare il comportamento di gocce di dimensioni molto piccole, paragonabili alla larghezza delle strisce, o, viceversa, di gocce millimetriche su patterns millimetrici, e studiarne il wetting anisotropo. Nel primo caso sarebbe inoltre utile valutare il contributo energetico dovuto alla tensione di linea sull' angolo di contatto.

Con i campioni realizzati è possibile generare dei patterns microstrutturati. Infatti, i SAMs di OTS su silicio sono molto resistenti e possono essere utilizzati come maschere per l' etching selettivo.

La tecnica del Microcontact Printing si è dimostrata in definitiva molto efficace, conveniente e relativamente semplice. Questa tecnica offre a un qualsiasi laboratorio l' accesso alla microfabbricazione a basso costo. Per quanto riguarda i

nostri patterns vale la pena tentare di ottimizzare la tecnica per la deposizione di $\text{SiH}_{5840.4}$ che ha dato pochi ma buoni risultati. Sarebbe inoltre utile confrontare i risultati che si otterrebbero trattando l'OTS in una glove-box.

Nella colonna " $f_1 \text{ EXP} - f_1 \text{ NOM}$ " della tabella 5.2 risulta evidente che non sempre la frazione di SAM corrisponde a quelle nominalmente attese. Si potrebbe cercare di capire se il problema è da attribuire alla tecnica, ai masters in silicio o a un difetto in fase di realizzazione degli stampi in PDMS.

Una sfida per il futuro potrebbe essere quella di realizzare repliche in hard-PDMS di master con strutture sempre più piccole, per scoprire fino a che risoluzione è possibile spingersi utilizzando la comune strumentazione da laboratorio. Riducendo sempre più le dimensioni dei patterns, la legge di Cassie sarebbe applicabile a gocce sempre più piccole. Potremmo arrivare un giorno a controllare le proprietà superficiali nei confronti dei minuscoli nuclei di condensazione dell'umidità...

Appendice A

AFM

La microscopia a forza atomica (AFM, Atomic Force Microscopy), detta anche Scanning Force Microscopy (SFM), è una tecnica estremamente accurata e versatile per esaminare strutture superficiali. Il principio di funzionamento dell'apparato è il seguente: una punta molto acuminata (raggio di curvatura della punta dell'ordine di 10-50 nm, v.fig. A.1), montata alla fine di una sottile asta flessibile (il cantilever), viene fatta scorrere sulla superficie del campione da analizzare.

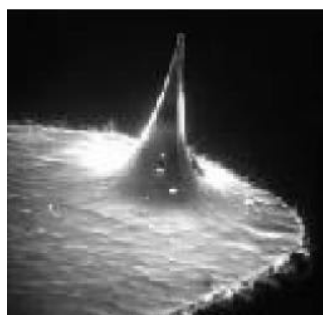


Figura A.1: Una punta da microscopio a forza atomica.

Le forze di interazione tra la punta e gli atomi della zona in esame, dell'ordine dei nanonewton, provocano una deflessione della leva sulla quale la punta è montata: ad un cambiamento di topografia della superficie (anche per semplice rugosità) corrisponde una certa torsione dell'asta.

Questo movimento può essere misurato con elevata risoluzione tramite, per esempio, un fascio di luce laser, puntato sul retro del cantilever (v. fig. A.2): quando questo si piega la luce riflessa cambia direzione e va ad incidere su un fotodiode, che rileva la posizione dello spot di luce. I dati risultanti permettono

di ricostruire la struttura superficiale lungo z (v. fig. A.3), a meno dell'incertezza derivante dalle dimensioni della punta.

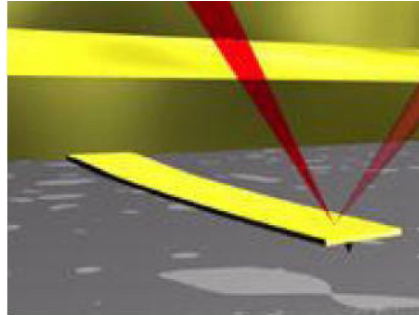


Figura A.2: Riflessione del raggio laser sul cantilever.

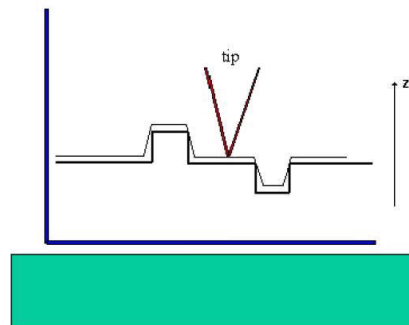


Figura A.3: Ricostruzione dell'immagine superficiale tramite AFM, la forma della punta determina il grado di corrispondenza dei due profili.

Uno scanner piezoelettrico (piezotube) fornisce le coordinate x , y e z con estrema risoluzione. Lo scanner è solitamente composto di quattro elettrodi che ricoprono le superfici esterne di un tubo verticale ed uno che ne ricopre la superficie interna. Applicando un voltaggio ai quadranti esterni si ottiene uno spostamento dello scanner nel piano orizzontale, applicando invece un voltaggio all'elettrodo interno lo scanner si sposta lungo la direzione verticale.

In figura A.4 viene illustrato uno schema dell'apparecchiatura.

L'immagine AFM di un campione può essere ottenuta partendo da tre principali procedure [41]:

-contact mode, quella da noi usata. In questo caso la punta e il campione rimangono in contatto (cioè nel regime di repulsione inter-molecolare) mentre lo scanning orizzontale della superficie procede. Nella maggior parte dei casi si opera a forza costante: si utilizza cioè un sistema di feedback che controlla la

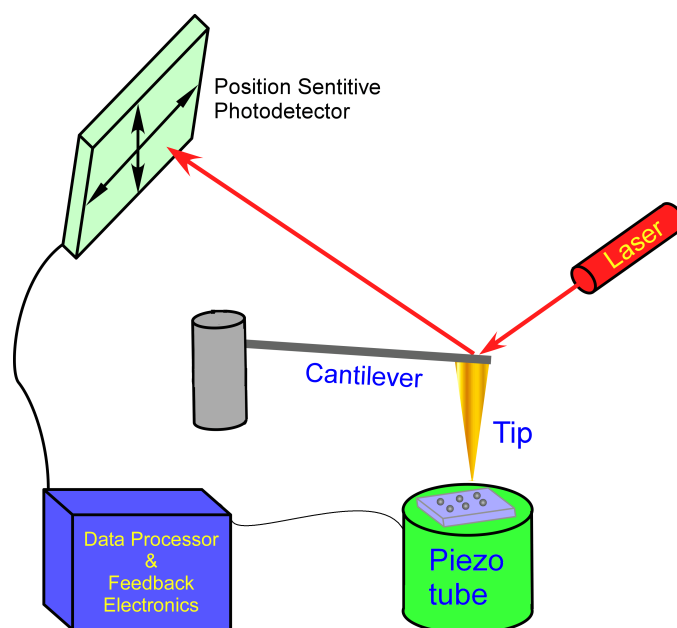


Figura A.4: Schema delle componenti di un AFM operante in Contact mode: il fascio di luce laser è indirizzato sulla leva e riflesso verso il PSPD (Photo Sensitive Photo Diode), attraverso il quale viene misurata la deflessione della leva.

deflessione verticale della leva e la mantiene costante correggendo l'altezza del campione attraverso lo scanner piezoelettrico.

-tapping mode. L'asta viene posta in oscillazione alla sua frequenza di risonanza e posizionata sulla superficie in modo che la punta la tocchi solo per una piccola frazione della sua ampiezza di oscillazione.

-non-contact mode. Il cantilever viene posto in oscillazione ad una distanza dal campione tale per cui non si è più nel regime repulsivo inter-molecolare ma vengono avvertite le deboli forze attrattive di Van der Waals.

Questo dispositivo può essere, inoltre, utilizzato in due modalità:

1) in topografia: è l'utilizzo canonico, col quale si ricava un'immagine dei rilievi sulla superficie;

2) in forza d'attrito (o Friction Force Microscopy, FFM, o anche Lateral Force Microscopy, LFM): riproduce l'aspetto di un substrato distinguendo i diversi composti presenti in base al differente attrito che la punta ha su di essi.

Il microscopio a forza atomica è in grado di operare in aria, in UHV e in liquido (campioni biologici) e di analizzare sia conduttori che isolanti. Ha una risoluzione di 0,01-1 nm lungo x, y e di 0,01 nm lungo z [100]. Con l'AFM è possibile avere la topografia di un campione su una scala che varia tra i 100 nm e i 150

micron. Risulta anche utile nel campo della nanotribologia, della nanolitografia, dell' imaging elettrica e magnetica, ecc... Questa tecnica di microscopia è non distruttiva e non richiede preparazioni particolari.

A differenza della microscopia STM, essa non fa uso di conduzione da parte del materiale in esame. Le punte impiegate per la scansione (di silicio nel nostro caso) risentono di forze attrattive e/o repulsive da parte della superficie (di natura elettrostatica e di dispersione). Poiché molte delle forze che possono influire sulla misura sono a lungo raggio, la sensibilità di questa tecnica è inferiore a quella dell' STM, così pure la risoluzione normalmente ottenuta.

La Friction Force Microscopy (FFM) misura deflessioni laterali (twisting) del cantilever causate dalla forze di attrito tra la superficie e la punta che scorre sopra di essa. E' una tecnica utile per studiare le variazioni nell' attrito superficiale che deriva da delle disomogeneità del materiale o, come nel nostro caso, dalla deposizione di uno strato sottile di un altro composto su una porzione del campione; inoltre, consente di ottenere immagini con spigoli molto più risolti rispetto alla modalità topografica.

Come risulta chiaro in figura A.5, queste deflessioni laterali del cantilever di solito possono avere due cause (che possono agire anche contemporaneamente): modifiche nell' attrito o nella pendenza superficiale. Nel primo caso, il tip può sperimentare un attrito maggiore mentre attraversa determinate aree, causando al cantilever un twisting più accentuato. Nel secondo caso, esso può inclinarsi quando incontra una zona in rilievo o scavata. Per distinguere un effetto dall' altro, le immagini FFM and AFM devono essere acquisite in contemporanea e poi confrontate.

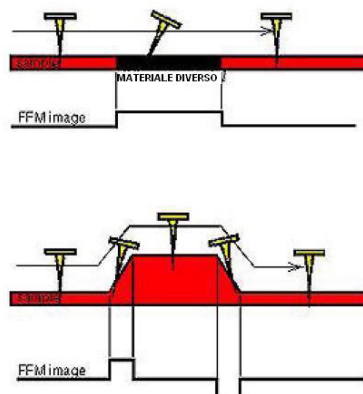


Figura A.5: Due diverse morfologie del campione che possono causare deflessioni del cantilever e quindi rivelazione FFM.

Utilizzando l'apparecchiatura in modalità FFM il fotodetector rivela ancora gli spostamenti verticali della leva, come in AFM, ma è anche sensibile alla flessione laterale. La figura A.6 illustra la differenza tra la misura AFM della deflessione verticale del cantilever ed una FFM. Il microscopio a forza atomica, quando opera in topografia, usa un PSPD a doppia-cella, diviso in due metà: A e B. La misura FFM richiede un PSPD quad-cell, diviso in quattro quadranti: da A a D. Sommando i segnali di A e B, e confrontando il risultato con la somma di C e D, il quad-cell è sensibile anche alla componente laterale della deflessione.

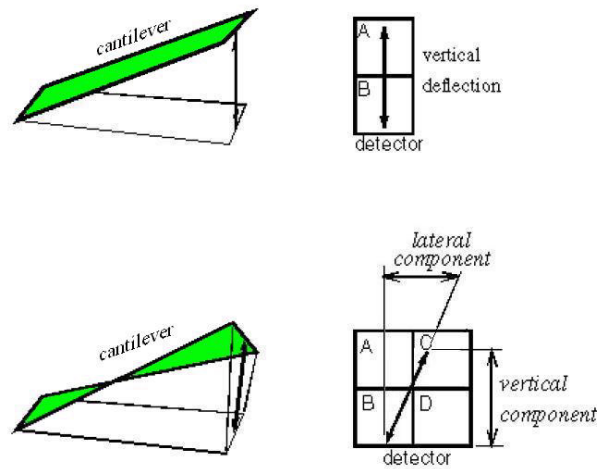


Figura A.6: Movimenti del cantilever rilevabili dall'AFM (sopra) e dall'FFM (sotto). Il PSPD del primo considera solo spostamenti verticali, il detector del secondo anche quelli laterali.

Bibliografia

- [1] Young, T. *Miscellaneous Work* 1855, 1, 418
- [2] Zisman, W. A. *Adv. Chem. Ser.* 1964, 43, 1
- [3] Cassie, A. B. D; Baxter, S *S Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 546
- [4] Cassie, A. B. D. *Discuss. Faraday Soc.* 1948, 3, 11
- [5] Israelachvili, J. N.; Gee, M. L. *Langmuir* 1989, 5, 288
- [6] Boruvka, L.; Neumann, A. W. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 5464
- [7] Drelich, J.; Wilbur, J. L.; Miller J. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1996, 12, 1913
- [8] Creighton, T. E. *Proteins: Structures and Molecular Properties* 1983
- [9] Sanger, W. *Principles of Nucleic Acid Structures* 1986
- [10] Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J. *Angew. Chem., Int. Ed.Engl.* 1988, 27, 113
- [11] Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly* 1991
- [12] Evans, S. D.; Ulman, A.; Sharma, R. *Langmuir* 1991, 7, 156
- [13] Walton, *Anal. Chem.* 1976, 48, 52
- [14] Grushka, E., Ed. *Bonded Stationary phases in Chromatography* 1974
- [15] Locke, D.C. J. *Chromatogr.* 1969, 42, 319
- [16] Abel, E. W.; Pollard, F. H.; Uden, P. C.; Nickless, G. J. *Chromatogr.* 1966, 22, 23

- [17] Netzer, L; Iscovici, R; Sagiv, J. *Thin solid films* 1983, 99, 235
- [18] Wasserman, S. R.; Tao, Y-T; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1989, 5, 1074
- [19] Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 111, 6136
- [20] Pomerantz, M; Segmuller, A.; Netzer, L; Sagiv, J. *Thin solid films* 1985, 132, 153
- [21] Sagiv, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 92
- [22] Finklea, H. O.; Robinson, L. R.; Blackburn, A.; Richter, B.; Allara, D; Bright, T. *Langmuir* 1986, 2, 239
- [23] Tilmann, N; Ulman, A; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L. *J. Am. Chem. Soc* 1988, 111, 6136
- [24] Cohen, S. R.; Naaman, R.; Sagiv, J. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 3054
- [25] D. Devaprakasam, S. Sampath, e S. K. Biswas, *Langmuir* 2003, 20, 1329
- [26] Maoz, R.; Sagiv, J.; *J. Collid Interface Sci.* 1984, 100, 465
- [27] Whitesides, G. M.; Love, J. C. *Scientific American* 2001, 39
- [28] a) Reichmanis, E.; Thompson, L. F. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1273
b) Reiser, A.; Shih, H.-Y; Yeh, T.-F.; Huang, J.-P. *Angew. Chem.* 1996, 108, 2609
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam_lithography
- [30] Deninger, W. D.; Garner, C. E. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1988, 6, 337
- [31] a) Zhao, X.M.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1069
b) Whitesides, G. M.; Xia, Y. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998, 28,153
c) Xia, Y; Rogers, J. A.; Paul, K. E., Whitesides, G. M *Chem. Rev.* 1999, 99, 1823
- [32] Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Adv. Mater.* 1996, 8, 917
- [33] Tormen M. *Microcontact Printing Techniques* 2003

-
- [34] Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* 1998, 14, 363
- [35] Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Adv. Mater.* 1996, 8, 1015
- [36] Sharp, K. G.; Blackman, G. S. et al. *Langmuir* 2004, 20, 6430
- [37] Harada Y., Girolami S., Nuzzo G. *Langmuir* 2004, 20, 10878
- [38] Ferguson, G. S.; Chaudhury, M. K.; Sigal, G. B.; Whitesides, G. M. *Science* 1991, 253, 776
- [39] Chou, S.Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67, 3114
- [40] Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M.; *Langmuir* 1994, 10, 4581
- [41] Blanchard, C .R. *The chemical Educator* 1996, 1, 5

Ringraziamenti

Questa tesi rappresenta il compimento dei miei studi accademici, un percorso fatto di nuove conoscenze ma soprattutto di persone che mi hanno accompagnato in questo cammino.

Rivolgo la mia riconoscenza a tutti i **professori** che hanno tenuto le lezioni del corso, per il lavoro svolto e la disponibilità dimostrata. In particolare ringrazio **Giampaolo Mistura**, il relatore di questa tesi nonché professore in itinere, che ha sempre mostrato attenzione e comprensione nei miei confronti.

Un saluto speciale va a **Silvio**, compagno universitario per eccellenza con cui ho condiviso parte della mia vita universitaria e non solo.

Un doveroso ringraziamento va alla mia famiglia: papà **Ubaldo**, mamma **Teresita** e mia sorella **Giulia**. Questo risultato lo dedico a voi che mi siete stati sempre vicini, anche nei momenti meno facili, e avete sempre creduto in me. Siate felici.

Ringrazio tutti i collaboratori del LAFSI, il laboratorio di fisica delle superfici e delle interfacce presso cui ho lavorato in quest' ultimo anno. In particolar modo il mio caro mentore, **Giovanni Fois**, mens sana in corpore sardo, portatore di sani e gioviali principi, lavoratore indefesso (o quasi), intrattenitore canoro del LAFSI, proverbiale conoscitore del dialetto veneto ...e un simpatico amico. Ringrazio inoltre **Barbara Perrone** che mi ha introdotto nel magico mondo del μ CP e dell' analisi in AFM e **Marco Natali**, ricercatore del CNR dalle inesauribili risorse, fonte di consigli in campo sperimentale e nella stesura della tesi.

Un grazie alla mia ragazza, **Tiziana**, che mi ha aiutato a ritrovare serenità quando più ne avevo bisogno. Più il tempo passa e più mi accorgo che il mio animo aveva bisogno di una persona come te.

Esprimo un saluto generale a tutti gli amici che mi sono stati vicino: i compagni di corso, i compagni e le vicine di appartamento, gli amici del mio paese e tutti quelli che ho frequentato in questo lungo periodo.