

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea Triennale in Fisica

Tesi di Laurea

Intrappolamento di gocce in canali microfluidici

Relatore

Prof. Giampaolo Mistura

Correlatore

Dr. Davide Ferraro

Laureando

Matteo Baron

Anno Accademico 2022/2023

Abstract

Una goccia a riposo tende ad assumere una forma il più possibile sferica per ridurre la sua energia superficiale. Introducendo una goccia all'interno di un canale più basso del suo diametro, la goccia si comprime assumendo una forma a disco. In presenza di incisioni realizzate sul soffitto del canale, la goccia riduce il suo confinamento, raggiungendo una configurazione energetica più favorevole. In questo modo è possibile attrarre una goccia in queste aree e il gradiente di energia superficiale così indotto crea una forza di ancoraggio che si oppone alla forza di drag (di trascinamento) dovuta al flusso della fase continua in cui è immersa la goccia. Si possono quindi realizzare delle buche circolari di diverso diametro e profondità nel soffitto del canale per intrappolare le gocce con forze diverse. Gli obiettivi di questa tesi sono stati la progettazione e realizzazione di un chip microfluidico per studiare questo meccanismo e una prima caratterizzazione della forza di ancoraggio delle buche. L'intera attività è stata svolta presso il Laboratorio di Fisica delle Superfici e delle Interfacce (LaFSI) del dipartimento di Fisica e Astronomia G. Galilei dell'Università di Padova.

Indice

1	Introduzione e modello teorico	1
1.1	Introduzione	1
1.2	Intrappolamento di gocce con buche	1
1.3	Modello geometrico per le forze di ancoraggio e di drag	2
1.4	Modello per la deformazione della goccia	4
2	Realizzazione del chip microfluidico	5
2.1	Progettazione del chip	5
2.2	Fotolitografia	6
2.3	Soft-litografia	9
2.4	Realizzazione della replica in PDMS	10
3	Misure e analisi dati	13
3.1	Preparazione dell'apparato	13
3.2	Procedura di analisi immagini	15
3.3	Misure al profilometro	15
3.4	Deformazione delle gocce	16
3.5	Forza di ancoraggio	17
	Conclusioni	21
	Bibliografia	23

Capitolo 1

Introduzione e modello teorico

1.1 Introduzione

La microfluidica è un campo di ricerca che si focalizza sullo studio di sistemi in cui si manipolano volumi di fluidi molto piccoli, dai 10^{-9} ai 10^{-18} litri [1]. In particolare, il preciso controllo di emulsioni, cioè di gocce (la fase dispersa) immerse in un altro fluido (la fase continua) permette di utilizzare le singole gocce come ambienti isolati dall'esterno in cui si possono studiare fenomeni fisici, reazioni chimiche o processi biologici [2, 3]. Infatti, uno dei grandi vantaggi della microfluidica è la facilità di produrre gocce e di incapsulare al loro interno corpi esterni come cellule, batteri, singole molecole o altre sostanze da mescolare o far interagire tra loro. Sfruttando le tecniche sviluppate dalla microfluidica e le gocce come micro-reattori, si possono utilizzare quantità di campioni e reagenti molto piccole, riducendo drasticamente i costi e velocizzando i processi perché le particelle in questi sistemi hanno tempi di diffusione molto brevi e la miniaturizzazione permette di implementare e osservare molti processi in parallelo e in modo automatizzato [4].

I dispositivi utilizzati per questi studi sono chiamati chip microfluidici (figura 1.1) e consistono in reti di canali microfabbricati che possono essere combinati tra loro in un vastissimo numero di configurazioni per osservare una grande varietà di fenomeni. Inoltre, all'interno dei canali si possono introdurre ostacoli per modificare i flussi o realizzare incisioni sulle loro superfici. I canali hanno dimensioni che variano dalle centinaia di nanometri alle centinaia di micrometri [5], e il preciso controllo delle gocce è possibile proprio per le piccole dimensioni di questi canali: tipicamente la loro altezza è molto più piccola del raggio di una goccia. In queste condizioni i flussi sono laminari e gli effetti inerziali sono ridotti al minimo, rendendo così possibile un buon controllo del sistema [6].



Figura 1.1: Chip microfluidico realizzato durante l'attività di laboratorio.

1.2 Intrappolamento di gocce con buche

Per poter osservare e studiare le gocce e il loro contenuto, è utile immobilizzarle in modo controllato in presenza di un flusso che le spinge continuamente lungo corrente. Sono stati proposti diversi metodi per isolare le gocce: uno dei più diffusi che permette di isolarle e immobilizzarle consiste nell'uso di trappole microfluidiche [3]. L'intrappolamento può avvenire sfruttando la struttura geometrica del chip, creando ostacoli meccanici microfabbricati, utilizzando fasci laser localizzati o avvalendosi di proprietà elettriche o magnetiche delle gocce. La

tecnologia che sfrutta la geometria delle strutture è la più diffusa, per la sua relativa semplicità di fabbricazione, facilità d'uso e basso costo di produzione.

In questa tesi è stato studiato un metodo di intrappolamento passivo che permette di immobilizzare gocce senza la fabbricazione di ostacoli meccanici, sfruttando invece la naturale resistenza di una goccia alla compressione [7, 8]. Infatti, una goccia a riposo tende ad assumere una forma il più possibile sferica per ridurre la sua energia superficiale, ma se si introduce una goccia all'interno di un canale più basso del suo diametro, la goccia si comprime assumendo una forma a disco e aumentando la sua energia superficiale, data da $E_\gamma = \gamma A$, con γ la tensione interfacciale tra fase dispersa e continua e A la superficie della goccia. Quindi, in presenza di incisioni presenti sulle superfici del canale, la goccia diminuisce il suo confinamento riducendo la sua superficie e di conseguenza la sua energia superficiale. In questo modo è possibile attrarre una goccia in queste aree e il gradiente di energia superficiale così indotto crea una forza di ancoraggio che si oppone a quella di drag dovuta al flusso della fase continua.

Sfruttando questo meccanismo, sono state create delle buche circolari di diametro d e profondità p sul soffitto del canale per intrappolare le gocce [2, 8] (figura 1.2). Quando una goccia raggiunge una buca vi entra, riducendo così la sua energia superficiale, e il gradiente di energia indotto riesce a immobilizzare la goccia. La cattura riesce anche se il diametro della buca è molto più piccolo del diametro della goccia: piccole buche riescono a intrappolare gocce relativamente molto più grandi.

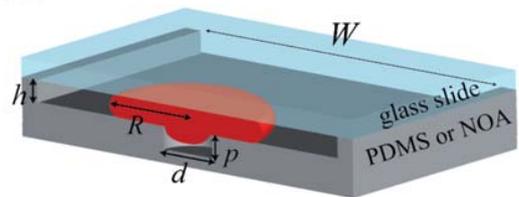


Figura 1.2: Schema di una goccia intrappolata in una buca con le dimensioni caratteristiche del canale. Immagine tratta da [2].

Questo processo di intrappolamento ha un principio analogo ad altri metodi di cattura in cui si sfruttano buche di energia potenziale (ad esempio dovute a campi elettrici nel caso di gocce o più in generale di particelle che hanno proprietà elettriche). Tuttavia, il tratto caratteristico di questo metodo è il fatto che non richiede il dispendio di energia esterna ma sfrutta l'energia superficiale che la goccia stessa trasporta quando si muove confinata nel canale.

1.3 Modello geometrico per le forze di ancoraggio e di drag

Questo meccanismo di intrappolamento si può rappresentare con un modello geometrico che verrà poi caratterizzato e verificato sperimentalmente in alcuni suoi aspetti [2, 8]. La zona di test del chip in cui vengono realizzate le buche prende il nome di cella di Hele-Shaw e consiste in un canale di altezza h molto più piccola della sua larghezza W . In figura 1.2 è riportato uno schema della cella con una goccia al suo interno. Questo canale è completamente riempito di olio e ha pareti idrofobe: in questo modo si evita che le gocce bagnino le pareti e che rimangano residui d'acqua in caso le gocce tocchino le pareti.

Nel canale vengono introdotte gocce d'acqua di volume molto maggiore della sfera più grande che si può inscrivere nel canale ($V = \frac{4\pi}{3}(\frac{h}{2})^3$). Le gocce d'acqua così prodotte per poter scorrere nel canale assumono una forma schiacciata a disco.

Sul soffitto del canale si realizza una buca di diametro d e profondità p . Quando la goccia passa sulla buca si espande riducendo la sua energia superficiale. La goccia può entrare totalmente o parzialmente nella buca: è proprio la forma che la goccia assume nella buca che determina l'intensità della forza di intrappolamento [7]. Infatti, all'equilibrio il salto di pressione Δp attraverso l'interfaccia goccia-olio è costante lungo tutta la superficie della goccia. La relazione tra la differenza di pressione e i raggi di curvatura principali r_1 e r_2 della goccia è

data dall'equazione di Laplace:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.1)$$

In condizioni di equilibrio si ricava che la curvatura media che la goccia assume nella buca dev'essere uguale alla curvatura che ha nel canale [7]. Definendo R il raggio del disco che la goccia forma nel canale quando è intrappolata, la curvatura nella buca può essere approssimata come $r = \frac{8hR}{(8R+\pi h)}$, nel caso $R \gg h$.

In base al rapporto tra il raggio di curvatura r e il diametro d della buca è possibile identificare tre diversi regimi, riportati graficamente in figura 1.3:

- se $2r > d$, il menisco della goccia all'interno della buca è circolare e la deformazione è regolata da r . In questa situazione la profondità della buca non influisce sull'intensità della forza.
- se $2r < d$, la goccia entra completamente nella buca e si schiaccia contro il fondo della buca, assumendone il profilo. In questo caso la deformazione della goccia dipende dalla profondità della buca: maggiore è la profondità della buca, maggiore è la forza di ancoraggio.
- se $2R < d$, si ha il caso estremo in cui la goccia entra completamente nella buca e assume una forma a disco di altezza più alta che nel canale.



Figura 1.3: Profilo della goccia nei tre diversi regimi. Immagine tratta da [7].

Tramite considerazioni solo geometriche è possibile ricavare la forza massima di ancoraggio di una buca come

$$F_\gamma = \frac{|\Delta E_\gamma|}{d} = \frac{|\gamma \Delta A|}{d} \quad (1.2)$$

cioè la forza è stimata come gradiente dell'energia superficiale dove la grandezza caratteristica lungo cui l'energia varia è data dal diametro d della buca.

La forza di ancoraggio F_γ si oppone alla forza di drag F_d che il flusso esercita sulla goccia; la foto di una goccia intrappolata in una buca è riportata in figura 1.4. Detto Q_c il flusso critico per cui $|\vec{F}_\gamma| = |\vec{F}_d|$, si ha che per flussi $Q > Q_c$ la goccia si stacca dalla buca, mentre per $Q < Q_c$ la goccia rimane ancorata.

Per ricavare l'espressione della forza di drag è necessario conoscere il campo di velocità nel canale. Avendo preso come modello del canale una cella di Hele-Shaw [8], il campo di velocità medio all'interno del canale segue la legge di Darcy:

$$\vec{\nabla} p = -\frac{12\mu}{h^2} \vec{U} \quad (1.3)$$

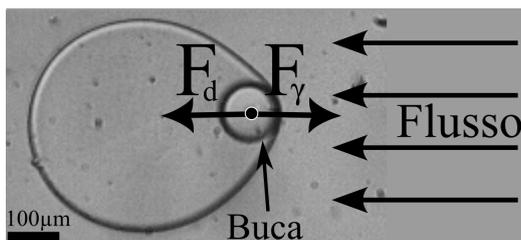


Figura 1.4: Goccia intrappolata in una buca con un flusso d'olio che scorre da destra verso sinistra.

dove il campo di pressione è costante nella direzione verticale. La forza di drag ha due contributi principali: uno dovuto alla pressione, dato da $\vec{F}_p = -\int p_0 \vec{d}s$, che consiste nella pressione p_0 esterna all'interfaccia applicata all'elemento di superficie $\vec{d}s$, e uno dovuto alla viscosità dell'olio, definito come $\vec{F}_\mu = \int \mu \vec{\nabla} \vec{U} \cdot \vec{d}s$. La legge di Darcy (1.3) permette di stimare la pressione come $p \propto \frac{\mu U R}{h^2}$, mentre lo sforzo di taglio viscoso $\mu \vec{\nabla} \vec{U}$ può essere valutato in prima approssimazione come $\frac{\mu U}{h}$.

Dal momento che in questa configurazione sia lo sforzo di pressione che viscoso agiscono sulla superficie laterale della goccia ($\propto hR$), nell'ipotesi di $\frac{R}{h} \gg 1$ si ha $\frac{F_p}{F_\mu} \propto \frac{\mu U R^2}{\mu U R h} \gg 1$, dunque è possibile trascurare il contributo viscoso della forza di drag. Sotto queste assunzioni è stato dimostrato [8] che il termine di pressione è dominante e la pressione esterna p_0 e la forza di drag \vec{F}_d possono essere stimate come

$$p_0 = -24 \frac{\mu U}{h^2} x + \text{cost} \quad (1.4a)$$

$$\vec{F}_d = 24\pi \frac{\mu \vec{U} R^2}{h} \quad (1.4b)$$

Al flusso critico Q_c corrisponde quindi un valore U^* del campo di velocità \vec{U} per cui $|\vec{F}_\gamma| = |\vec{F}_d|$.

1.4 Modello per la deformazione della goccia

Una goccia intrappolata in una buca viene deformata dal flusso circostante in modo analogo ad una goccia pendente 2D [8]. In figura 1.4 è stata riportata la foto di una goccia deformata dal flusso. Dall'equazione di Laplace (1.1) è possibile ricavare una relazione tra la differenza di pressione tra le due interfacce e la curvatura media della goccia lontana dalla buca, data da $C \approx \frac{2}{h} + \frac{\pi}{4R}$. Detto $\delta r(\theta)$ la deviazione da R , come mostrato in figura 1.5, nel limite di $\frac{\delta r(\theta)}{R} \ll 1$ l'equazione di Laplace diventa

$$\gamma \left\{ \frac{2}{h} + \frac{\pi}{4R} \left[1 - \frac{1}{R} \left(\delta r(\theta) + \frac{d^2 \delta r(\theta)}{d\theta^2} \right) \right] \right\} = p_i - p_0 \quad (1.5)$$

dove p_i è la pressione interna della goccia e p_0 la pressione esterna esercitata dal flusso. In condizioni di equilibrio il campo di velocità interno alla goccia può essere approssimato come nullo, cioè si può porre $p_i = 0$: questo implica che le deformazioni della goccia $\delta r(\theta)$ dipendono principalmente dal campo di pressione esterno. Sostituendo in (1.5) l'espressione di p_0 data in (1.4a), si può ricavare una legge per la deformazione della goccia dalla forma sferica in funzione dell'angolo:

$$\frac{\delta r(\theta)}{R} = 0.8 Ca \frac{R^2}{h^2} (1 - \theta \sin \theta) \quad (1.6)$$

dove $Ca = \frac{\mu U}{\gamma}$ è il numero di capillarità, mentre la costante (0.8 ± 0.1) è stata ricavata dall'andamento di $L = \frac{\delta r(0)}{R}$ in funzione di $Ca \frac{R^2}{h^2}$ e dipende solo dal tipo di tensioattivo utilizzato nella fase continua. Questa costante è stata ricavata sperimentalmente in sezione 3.4.

Dal momento che le deformazioni sono dovute alle variazioni del campo di pressione lungo la superficie della goccia, se si osserva che la relazione (1.6) è in buon accordo con le osservazioni sperimentali, si ha un'ulteriore giustificazione della forma della componente di pressione della forza di drag, cioè $F_d \propto \frac{\mu U R^2}{h}$.

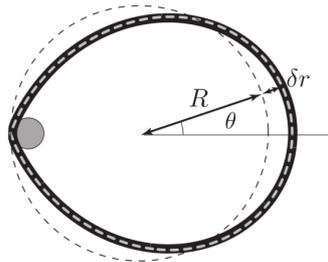


Figura 1.5: Deformazione di una goccia (in nero) rispetto alla forma circolare (tratteggiata) che avrebbe in assenza di flusso esterno. Immagine tratta da [6].

Capitolo 2

Realizzazione del chip microfluidico

2.1 Progettazione del chip

Per progettare il chip è stato utilizzato come modello il dispositivo realizzato in [2] e in [8]. Il chip consiste in canali di polidimetilsilossano (PDMS¹) realizzati tramite tecniche fotolitografiche per creare uno stampo e soft-litografiche per creare il chip come repliche dello stampo. I canali formano due strutture principali: una giunzione di tipo flow-focusing che genera le gocce della fase dispersa e una zona di test, detta piscina, in cui sono presenti buche di diverso diametro in cui osservare le gocce catturate. L'olio viene introdotto nella piscina e nella giunzione flow-focusing con due inlet indipendenti, mentre l'acqua viene immessa solo nella giunzione. Un outlet posizionato nella parte finale della piscina, invece, permette la fuoriuscita di olio e gocce. Uno schema del chip è riportato in figura 2.1.

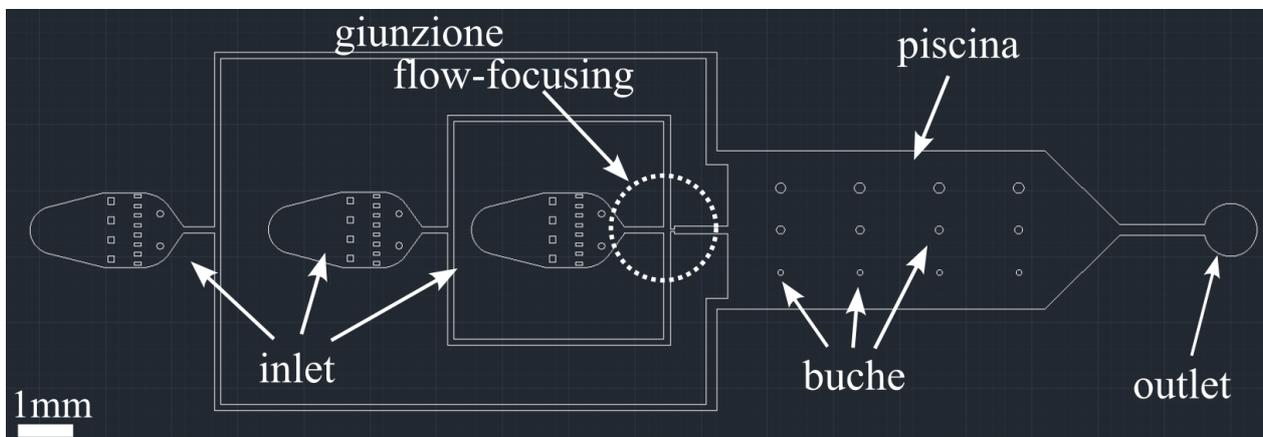


Figura 2.1: Schema del chip realizzato con il software *Autocad 2024*. Gli ostacoli introdotti negli inlet non permettono a corpi esterni di penetrare nei canali che potrebbero otturare.

La giunzione flow-focusing consiste in tre canali convergenti in un piccolo orifizio che poi si apre in un canale più grande. La fase dispersa viene introdotta nel canale centrale, mentre la fase continua scorre nei canali più esterni. Quando le due fasi convergono nell'orifizio, i due flussi della fase continua esercitano sforzi di pressione e viscosi sulla fase dispersa [9]: la fase dispersa si assottiglia creando un filamento che si rompe in gocce. La dimensione di queste gocce dipende dalla geometria della giunzione, dalla viscosità dei due liquidi, dai flussi delle due fasi e dal loro rapporto [4, 10]. L'assenza di un modello teorico capace di prevedere in modo esatto la formazione delle gocce richiede una fase di caratterizzazione e studio della giunzione

¹Si rimanda alla sezione 2.3 per le caratteristiche del PDMS.

per determinare i flussi richiesti per la produzione di gocce di una determinata dimensione a una data frequenza di emissione.

Facendo riferimento a studi sulla giunzione flow-focusing in letteratura [10], per creare gocce con raggi da $\sim 150 \mu\text{m}$ a $\sim 250 \mu\text{m}$, similmente a quanto fatto in [8], è stata progettata una giunzione flow-focusing con dimensioni riportate in tabella 2.1. L'altezza prevista di piscina e canali è di circa $40 \mu\text{m}$.

	Larghezza [μm]
Canale olio superiore	130
Canale olio inferiore	130
Canale acqua	130
Orifizio	50
Canale di uscita	150
Piscina	3000

Tabella 2.1: Dimensioni dei canali della giunzione flow-focusing e della larghezza della piscina del progetto.

Nella piscina sono state realizzate tre file di quattro buche, ciascuna di un dato diametro, per aumentare la probabilità di intrappolare una goccia e avere ulteriori buche nell'eventualità che una venga difettata in fase di produzione. Nello specifico sono state create buche con un diametro di $100 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m}$ e $200 \mu\text{m}$. La profondità prevista della buche è di almeno $50 \mu\text{m}$.

Per realizzare il disegno del chip è stato utilizzato il software *AutoCAD 2024* (versione 24.3). Il disegno consiste in due layer sovrapposti: uno con i canali e uno con le buche. Infatti, con la macchina fotolitografica del laboratorio, la μMLA^2 , è possibile esporre solo un singolo strato di altezza uniforme. Per costruire strutture di altezze diverse è necessario esporre più strati successivamente: una volta realizzate le strutture di canali e piscina si creano le buche sopra la piscina. Lo stampo creato con la fotolitografia è un negativo dei canali: i canali si presentano come rilievi e le buche come piccole colonne.

2.2 Fotolitografia

Lo stampo del chip, o master, è stato realizzato tramite fotolitografia. La fotolitografia consiste nell'illuminare in modo selettivo con radiazione UV una superficie ricoperta con un substrato di materiale fotosensibile, detto photoresist, su cui è appoggiata una maschera [11]. In questo modo si trasferisce il disegno realizzato dalla maschera sul materiale esposto. Il processo fotolitografico si articola in diversi passaggi: deposizione del photoresist su un supporto, soft bake, esposizione, post exposure bake, sviluppo, hard bake. Gli step principali sono schematizzati in figura 2.2. Tutto il processo fotolitografico è stato svolto in camera pulita, cioè un ambiente in cui il numero di particelle disperse in aria, la temperatura, l'umidità, le vibrazioni e lo spettro luminoso introdotto sono controllati [12]. La camera pulita che è stata utilizzata è una softwall di classe ISO 5, cioè in ogni metro cubo d'aria sono disperse meno di 832 particelle di dimensione maggiore di $1 \mu\text{m}$.

Come base su cui realizzare il master è stato utilizzato uno strato di silicio spesso 0.3 mm , detto wafer. Infatti, il silicio è quasi perfettamente liscio. Prima di poter essere impiegato come base, il wafer di silicio richiede un trattamento di pulizia delle superfici per eliminare polvere ed eventuali altre impurità che potrebbero rovinare l'esposizione fotolitografica. La pulizia si

²La μMLA è uno strumento prodotto dalla ditta *Heidelberg Instruments*. Per la documentazione relativa si rimanda al sito ufficiale <https://heidelberg-instruments.com/>

suddivise in tre step:

1. Lavaggio con solventi organici: il wafer viene lavato con isopropanolo, acetone e nuovamente isopropanolo. Ogni lavaggio è seguito da un'asciugatura con azoto, che è più pulito dell'aria compressa.
2. Baking: il campione viene messo su una piastra riscaldata a 300 °C per rimuovere completamente l'umidità. Riscaldamento e raffreddamento sono gradualmente per evitare improvvise escursioni termiche.
3. Passaggio in camera al plasma: il wafer viene posto in una camera al plasma di ossigeno per bruciare le residue impurità organiche e attivare la superficie per favorire l'aderenza del photoresist.

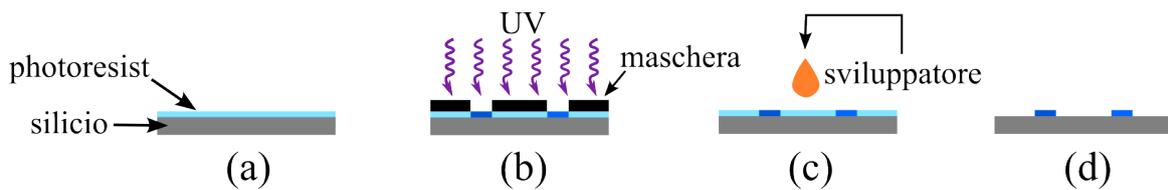


Figura 2.2: I principali step del processo fotolitografico tradizionale (con maschera): (a) deposizione del photoresist, (b) esposizione, (c) sviluppo, (d) campione finale col photoresist reticolato.

Di seguito vengono illustrati più in dettaglio i diversi passaggi del processo fotolitografico. Si sottolinea che per la realizzazione di questo particolare chip sono stati effettuati due layer di fotolitografia per poter realizzare le buche.

Preparazione del primo strato di photoresist. Il primo passaggio consiste nella deposizione di uno strato del photoresist sul wafer di silicio. Il photoresist utilizzato è l'SU-8 2050, un photoresist negativo molto diffuso prodotto da *Microchem Laboratory* che permette di creare strutture spesse da 0.5 μm a 200 μm . Si è scelto di utilizzare l'SU-8 2050 nella serie degli SU-8 in quanto molto viscoso (12900 cSt) e quindi adatto a creare strutture molto spesse.

Un photoresist negativo è un materiale fotosensibile che reticola quando esposto a radiazione di una certa frequenza [11]: illuminando in modo selettivo il campione è possibile indurre reazioni chimiche localizzate che solidificano il photoresist, creando così le strutture desiderate.

Per ottenere uno strato omogeneo e dell'altezza desiderata si effettua la deposizione tramite spin coating, cioè dopo aver versato manualmente uno strato di SU-8 sul wafer si fa ruotare su sé stesso il campione: la forza centrifuga dovuta alla rotazione distribuisce il photoresist fino a creare uno strato omogeneo. La rotazione viene effettuata con un apposito strumento detto spin coater. Lo spessore dello strato è determinato dalla velocità di rotazione: maggiore è la velocità, minore è lo spessore. Per ottenere uno strato di circa 50 μm , il campione è stato fatto ruotare a 1500 giri al minuto per circa un minuto e mezzo. Spessore e velocità di rotazione sono legate tra loro tramite una legge empirica che è stata ricavata dal gruppo LaFSI.

Soft bake. Una volta depositato lo strato di photoresist, il campione è stato posto su una piastra programmata per scaldarlo a 65 °C per 5 minuti, a 95 °C per 10 minuti e infine a 60 °C per circa 10 ore. Questo processo di cottura si dice soft bake e permette di far evaporare il solvente presente all'interno dell'SU-8, rendendolo più solido per l'esposizione e soprattutto rimuovendo le bolle d'aria rimaste intrappolate nel photoresist.

Esposizione. Questo passaggio consiste nell'esporre il photoresist a radiazione UV per farlo reticolare. Per l'esposizione è stata utilizzata la μMLA , che permette di realizzare fotolitografia senza maschera [13]: a differenza della fotolitografia tradizionale che richiede la progettazione, realizzazione e posizionamento di una maschera, la μMLA utilizza un laser per illuminare direttamente il photoresist in modo localizzato. Inoltre, si possono creare strutture multistrato in modo più semplice rispetto all'uso delle maschere, che richiedono lunghe procedure di allineamento, e, se necessario, si possono esporre ulteriori aree manualmente mentre si lavora.

I parametri di lavoro principali della μMLA sono la dose e il fuoco. La dose indica la quantità di energia che il laser deve trasferire al photoresist: l'energia è maggiore se lo strato di photoresist è molto spesso e viceversa. Se la dose è troppo bassa solo lo strato superiore di photoresist riesce ad assorbire energia e a reticolare e, al momento dello sviluppo, questo strato viene lavato via perché la parte inferiore su cui poggia non si fissa al wafer di silicio durante l'esposizione. In base allo spessore di photoresist bisogna mettere a fuoco il fascio laser in un punto circa a metà dello strato: in questo modo si riesce ad avere un'esposizione uniforme in tutto lo strato di photoresist.

I valori dei parametri di lavoro sono stati ricavati in modo empirico e tabulati dal gruppo LaFSI e sono stati utilizzati quelli relativi ad uno strato di circa $50 \mu\text{m}$. La dose impostata è stata di 260 mJ/cm^2 .

Una volta fissato il wafer di silicio al supporto della μMLA , con la telecamera interna della macchina è stato centrato il disegno in modo da evitare, per quanto possibile, le imperfezioni presenti nel photoresist, come ad esempio bolle residue o particelle di polvere rimaste intrappolate nell'SU-8.

Una volta centrato il wafer è stata avviata l'esposizione del primo layer. La μMLA suddivide il disegno del chip in piccole tiles che poi espone una volta creando così il pattern desiderato.

Post exposure bake. Dopo l'esposizione, il campione viene posto nuovamente sulla piastra e scaldato a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ per 5 minuti e a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ per 15 minuti. Questo step è particolarmente importante perché il calore fornito dalla piastra permette il completamento dei processi innescati dalla radiazione nel photoresist irrobustendo ulteriormente le strutture.

Sviluppo. Una volta che le strutture si sono solidificate, si procede alla rimozione del photoresist non esposto. Per farlo si utilizza uno sviluppatore, una soluzione che scioglie il photoresist non reticolato rimuovendolo dal master. Successivamente si asciuga il campione dallo sviluppatore e si lavano le strutture con acetone per rimuovere eventuali piccoli residui che porterebbero a imperfezioni nelle repliche.

Hard bake. Per finire, si pone nuovamente il master su una piastra a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ per 30 minuti. Questo step, oltre a irrobustire ulteriormente le strutture, rende il master più resistente a sbalzi termici e in seguito permette di scaldare più volte il master a temperature minori di $120 \text{ }^\circ\text{C}$ senza il rischio che il calore lo danneggi alterandolo.

Per realizzare il secondo layer con le buche si è proceduto in modo simile: il nuovo strato di photoresist depositato è stato di $\sim 70 \mu\text{m}$ e di conseguenza, essendo più spesso di prima, sono stati aumentati i tempi e le temperature di cottura in fase di soft bake e post bake ($70 \text{ }^\circ\text{C}$ invece che $60 \text{ }^\circ\text{C}$) per riuscire ad eliminare tutte le bolle rimaste intrappolate nell'SU-8. Una volta completato il secondo layer, il master è stato silanizzato per poter essere utilizzato come stampo. Ricoprendo il master con un sottile strato di silano (*1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilane, 97%, Thermo Scientific Chemicals*), si rende la superficie chimicamente inerte, in modo da rendere possibile la rimozione della replica in PDMS negli step successivi.

Si riportano di seguito, in figura 2.3, le foto di alcuni step del processo fotolitografico.

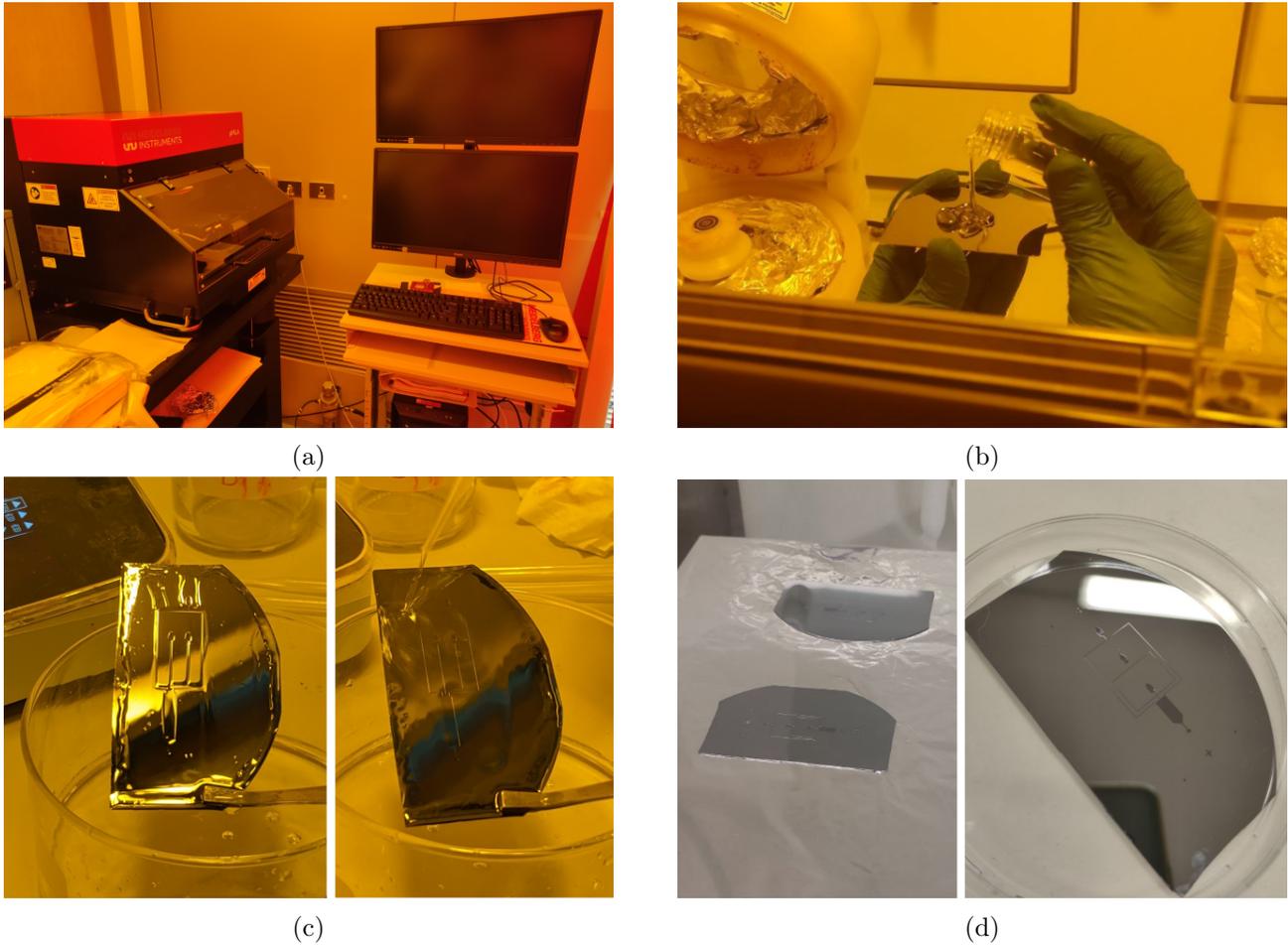


Figura 2.3: Foto di alcuni step del processo fotolitografico: (a) la μ MLA e il relativo setup sperimentale, (b) deposizione dell'SU-8 sulla base di silicio prima dello spin coating, (c) sviluppo del campione dopo l'esposizione, (d) hard bake e master finale.

2.3 Soft-litografia

Con soft-litografia si intende un insieme di tecniche non fotolitografiche che permettono la produzione di strutture complesse tridimensionali di scala micro e nanometrica in modo efficiente ed economico[14]. La caratteristica comune a queste tecniche è l'utilizzo di un elastometro come materiale per creare lo stampo o la replica della struttura desiderata. I grandi vantaggi delle tecniche soft-litografiche sono il basso costo dei materiali, la grande qualità dei dispositivi che si possono ottenere, il fatto di non necessitare di laboratori con apparecchiature o ambienti particolari e la facilità di impiego delle tecniche stesse.

Nella fabbricazione del chip è stata utilizzata la cosiddetta tecnica *REM* (replica molding), schematizzata in figura 2.5. Questa tecnica consiste nella creazione di una replica di uno stampo, il master, attraverso la colata di un elastomero in fase liquida che viene fatto reticolare [14]. La replica così ottenuta si rimuove poi dallo stampo ottenendo un negativo della forma del master. Questa replica può essere ulteriormente utilizzata come stampo, introducendo la possibilità di utilizzare materiali non compatibili con il master originario per creare le microstrutture desiderate. I vantaggi degli elastomeri in questa tecnica sono la loro capacità di riprodurre

dettagli del master a livello di decine di nanometri e la facilità con cui possono essere rimossi dal master senza danneggiarlo.

Il polimero più utilizzato per creare questa tipologia di dispositivi è il polidimetilsilossano (PDMS, *SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer*), un polimero siliconico composto da catene inorganiche silicio-ossigeno e gruppi funzionali metile legati agli atomi di silicio. Il PDMS presenta numerosi vantaggi che lo rendono particolarmente adatto a questo scopo: oltre a riuscire ad aderire completamente a superfici con pattern complessi, il PDMS è chimicamente inerte e quindi una volta fatto polimerizzare non aderisce in modo irreversibile alla superficie del master e di altri polimeri, facilitando così la sua rimozione. Le strutture realizzate in PDMS sono otticamente trasparenti fino a circa 300 nm e sono molto resistenti nel tempo (possono essere usate numerose volte nell'arco di diversi mesi). Tuttavia, bisogna prestare attenzione ad alcuni limiti del PDMS in fase di progettazione delle microstrutture. Il più importante, di cui è stato tenuto conto nella realizzazione di questo chip, è stato il rapporto tra la larghezza delle strutture e la loro altezza. Infatti, realizzando canali molto larghi c'è il rischio che il PDMS non riesca a sostenere il proprio peso [14], creando così strutture di altezza non uniforme.

2.4 Realizzazione della replica in PDMS

Il processo di realizzazione della replica consiste in tre passaggi principali: colata e curing del PDMS, bonding della replica e silanizzazione dei canali.

Colata e curing del PDMS. In questo primo step si usa il master come stampo su cui versare il PDMS e si fa reticolare il PDMS riscaldandolo (curing). Il PDMS è fornito al laboratorio come una base liquida a cui viene mescolato un reticolante contenente un catalizzatore. La soluzione ottenuta viene versata sullo stampo che si pone in forno per fornirgli il calore necessario a favorire e accelerare il processo.

Innanzitutto è stato preparato un quantitativo di PDMS tale che la replica fosse alta approssimativamente 5 mm, un'altezza che permettesse poi di maneggiare facilmente il chip. Questa soluzione è stata messa in una pompa a vuoto per eliminare le bolle d'aria presenti al suo interno. È particolarmente importante degasare il PDMS per evitare la presenza di bolle nella struttura finale. Infatti, le bolle potrebbero rovinare la forma dei canali se in loro prossimità o ostacolare la successiva acquisizione di immagini se tra il canale da osservare e l'obiettivo del microscopio.

Successivamente è stato pulito il master in silicio con dell'etanolo, un solvente non aggressivo che permette la rimozione di polvere e altre impurità dai rilievi dello stampo che potrebbero creare difetti nella replica in PDMS o rimanere intrappolati al suo interno modificando il flusso o otturando i canali. Dopo aver creato uno stampo in alluminio attorno al master è stato versato il PDMS. Le bolle formate nella colata vicino ai canali sono state rimosse con un puntale da pipetta ed è stato quindi posto il tutto in forno a 70 °C per circa 45 minuti. Una volta estratto il campione dal forno e lasciato raffreddare, è stato rimosso delicatamente lo strato di PDMS dallo stampo, sagomata la replica con un cutter per poterla poi alloggiare su un vetrino da microscopio e lavata con etanolo per eliminare eventuali impurità depositate in questa fase di lavorazione.

Per finire sono stati realizzati i fori per l'inserimento dei capillari in corrispondenza degli inlet e dell'outlet tramite un punch per biopsia con diametro di 1 mm, pari a quello esterno del capillare utilizzato.

In figura 2.4 sono riportate le foto della replica in PDMS che viene sagomata e la realizzazione dei fori per i capillari.

Bonding. La replica ottenuta presenta i canali come incisioni sulla sua superficie. Per chiu-

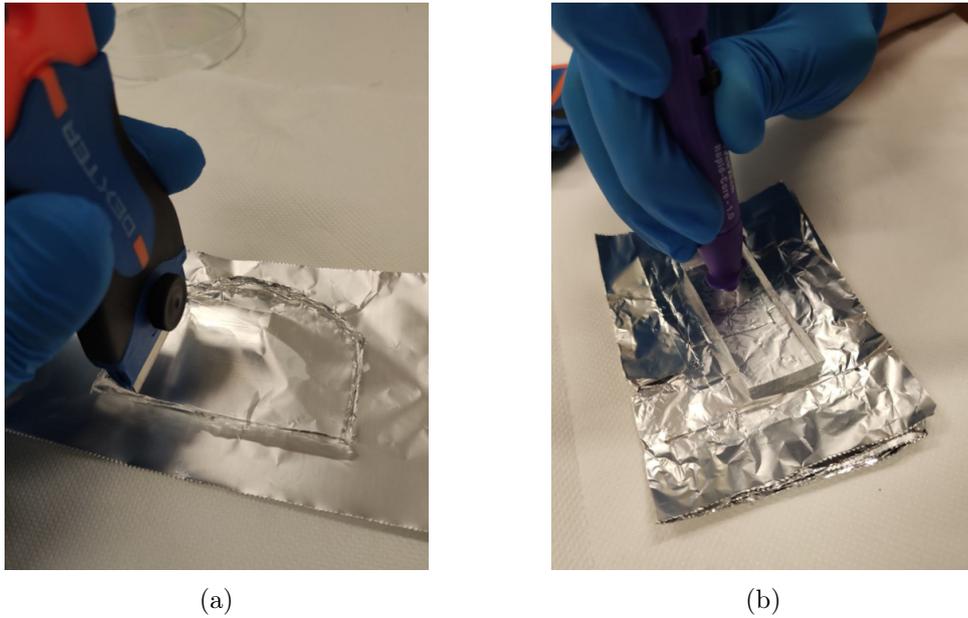


Figura 2.4: In (a) il PDMS viene sagomato e in (b) si realizzano i fori per i capillari con il punch per biopsia.

dere i canali e riuscire poi ad osservare i flussi all'interno del chip si è fissata la replica ad un coprivetrino tramite bonding al plasma di ossigeno. Ponendo il coprivetrino e la replica in una camera al plasma, il plasma di ossigeno brucia i gruppi organici presenti sulle due superfici attivandole, cioè facendole esporre gruppi OH. Unendo le due superfici si sono formati legami covalenti tra le due, con la produzione di una molecola di acqua, rendendole un unico oggetto.

Silanizzazione. Dopo aver inserito dei capillari di teflon di diametro esterno 1 mm e interno 0.5 mm nei fori realizzati con il punch e fissati con della colla bifasica, sono state rese idrofobe le superfici dei canali per riuscire a creare un film d'olio in prossimità delle pareti ed evitare che le gocce rimangano attaccate alle pareti durante l'uso del chip. Sono stati riempiti i canali di una soluzione di olio FC40 (*3M™ Fluorinert™ Electronic Liquid FC-40*) con disciolto il 3% di silano, che è andato a ricoprire le superfici dei canali rendendole idrofobe. È stato lasciato il chip a riposo per circa 30 minuti per poi lavarlo con olio NOVEC 7500 (*3M™ Novec™ 7500 Engineered Fluid*, utilizzato in seguito come fase continua) per circa 15 minuti in modo da rimuovere completamente la soluzione col silano. È importante lavare accuratamente i canali e rimuovere tutti i residui del silano: se rimangono dei residui, questi possono formare dei cluster che otturano i canali durante l'utilizzo del chip. Se non si riescono a espellere variando i flussi all'interno dei canali, si deve scartare il chip e produrne un altro.

A questo stadio il chip è pronto per essere utilizzato. Si riportano in figura 2.6 delle foto del chip finale.

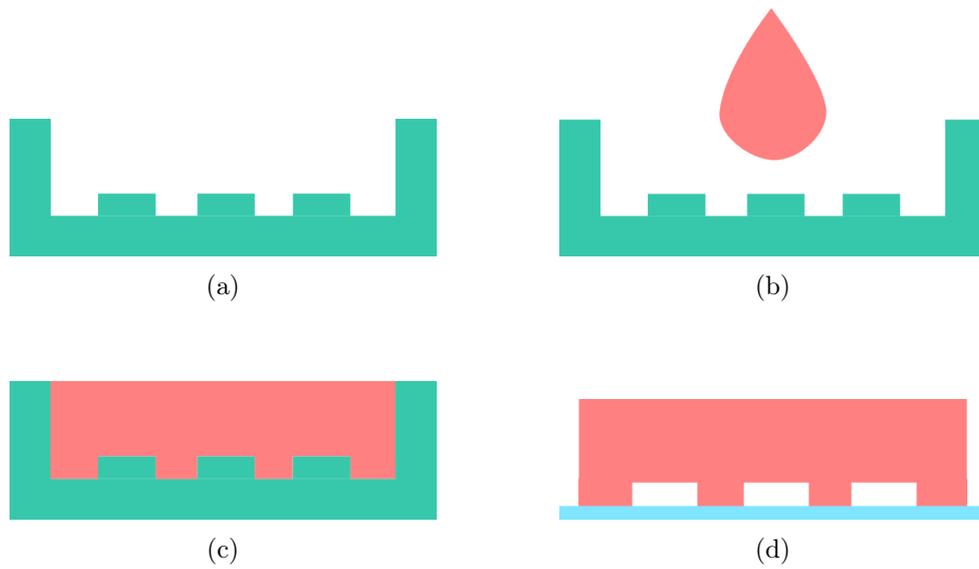
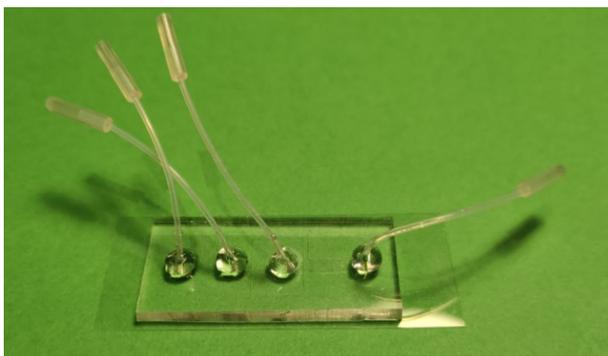


Figura 2.5: Schema della tecnica *REM*: (a) stampo, (b) colata del PDMS, (c) curing del PDMS, (d) replica fissata ad un vetrino.



(a)



(b)

Figura 2.6: In (a) il chip completato visto dall'alto e in (b) visto dal basso. Attraverso il vetrino è possibile intravedere la piscina e i canali.

Capitolo 3

Misure e analisi dati

3.1 Preparazione dell'apparato

Come fase continua nel chip è stata impiegata una soluzione di olio NOVEC 7500 con disciolto il 2% di krytox 157 (*Krytox™ 157 FSH Oil*), un tensioattivo che favorisce la produzione di gocce e che ne limita la coalescenza. Come fase dispersa, invece, è stata utilizzata acqua demineralizzata. Sia l'olio che l'acqua sono stati filtrati con un filtro da 0.2 μm per rimuovere impurità che avrebbero potuto otturare i canali. La viscosità della fase continua è pari a $\mu = 1.61$ cP, mentre la tensione interfacciale tra le due fasi è $\gamma=0.543$ mN/m¹.

Per osservare le gocce è stato utilizzato un microscopio invertito (*Nikon Eclipse Ti*), che permette di visualizzare il chip dal lato trasparente del coprivetrino a cui è fissato il PDMS. Al microscopio è fissata una fotocamera collegata ad un computer: in questo modo è possibile osservare comodamente il chip e salvare immagini e video da analizzare in un secondo momento.

Sono stati utilizzati due obiettivi, un obiettivo 4X per avere una visione d'insieme della piscina, e del chip più in generale, e un obiettivo 10X per osservare meglio singole gocce con una maggiore densità di pixel.

Gli inlet del chip sono stati collegati a delle pompe a siringa tramite capillari. Una pompa a siringa permette di introdurre nel chip un flusso costante di olio o acqua tramite un meccanismo a vite che spinge con forza costante lo stantuffo della siringa. Il chip è stato poi posto sul piatto del microscopio. Per velocizzare il riempimento dei canali e limitare la quantità d'aria immessa, i capillari sono stati riempiti manualmente prima di collegarli al chip. In figura 3.1a è riportata una foto del setup sperimentale.

Al primo utilizzo del chip è stato fatto scorrere solo olio per diversi minuti per rimuovere completamente l'FC-40 usato in fase di silanizzazione. È stato rimosso anche dal capillare dell'acqua portando con attenzione il livello di acqua in prossimità dell'inlet, evitando però di immetterla nel chip.

L'ostacolo principale nel riempimento del chip è stato la rimozione completa dell'aria dalle buche evitando che piccole gocce rimanessero intrappolate nelle buche mescolandosi all'aria residua, creando dei piccoli cluster di bolle molto difficili da rimuovere che non permettono l'ancoraggio delle gocce d'acqua nella buca. Un esempio di queste emulsioni è presente in figura 3.2a. Questo imprevisto si è presentato soprattutto tra diverse sessioni di lavoro: parte dei liquidi è fuoriuscita dal capillare di scarico e la piscina si è parzialmente svuotata lasciando alcune buche piene d'aria e altre con piccole gocce d'acqua intrappolate.

In figura 3.2b si può vedere il processo di riempimento della piscina: in (A) si vedono le bolle d'aria che vengono progressivamente ridotte dal flusso di olio - l'aria è facilmente identificabile con il microscopio perché ha un indice di rifrazione diverso da olio e acqua e presenta un me-

¹La scheda tecnica a cui è stato fatto riferimento per viscosità e tensione interfacciale è consultabile alla pagina http://dafdcad.org/fluid_properties

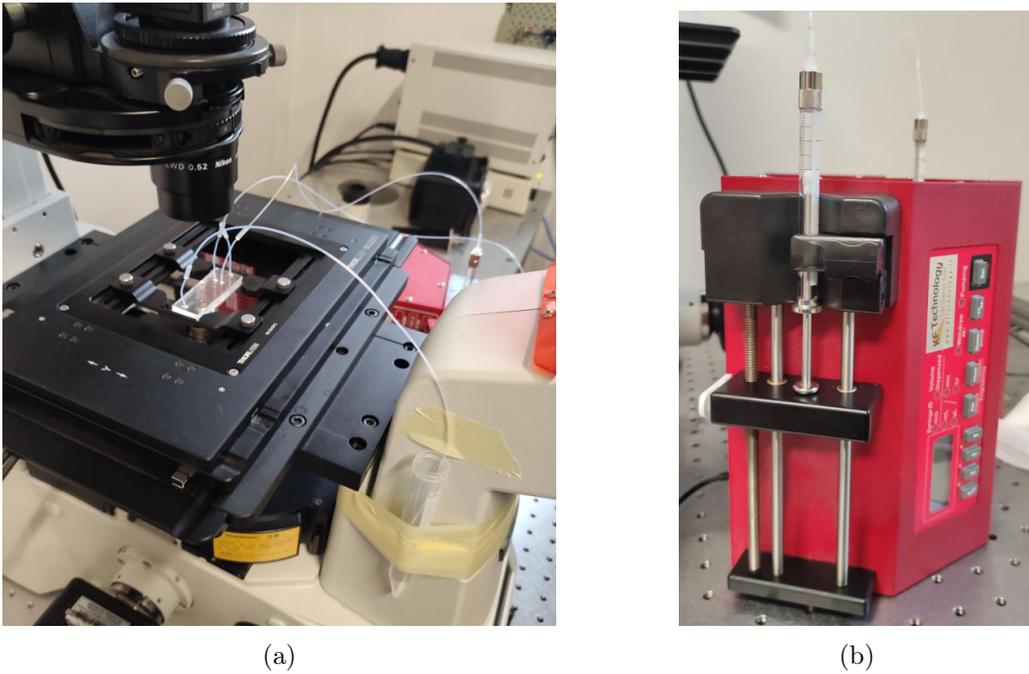


Figura 3.1: In (a) si può vedere il chip posizionato sul piatto del microscopio e collegato alle pompe a siringa tramite capillari; in (b) è riportata una pompa a siringa.

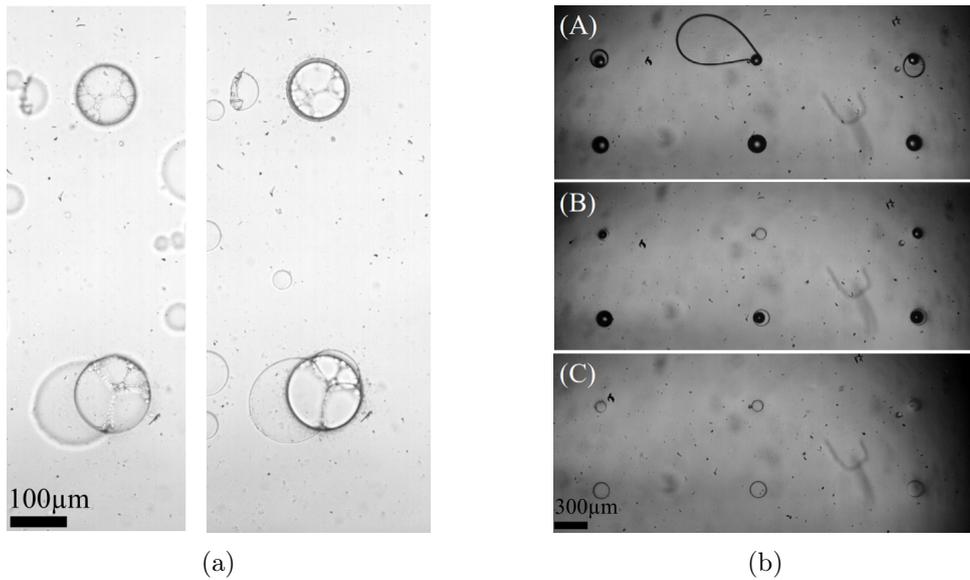


Figura 3.2: In (a) sono presenti due buche con emulsioni di aria e acqua al loro interno, viste con due messe a fuoco differenti. In (b), invece, è riportata in sequenza la rimozione delle bolle d'aria dalla piscina.

nisco molto scuro nelle immagini - e in (C) le buche completamente ricoperte di olio.

Una volta che il chip è stato riempito completamente d'olio, si è cominciato a produrre gocce. Quando diverse buche sono state occupate è stato spento il flusso dell'acqua mantenendo costanti i flussi dell'olio per qualche minuto, in modo da stabilizzare il flusso nella piscina. A questo punto, variando i flussi in entrata dell'olio, sono stati presi diversi set di misure, aspettando sempre che il sistema si stabilizzasse.

3.2 Procedura di analisi immagini

Per misurare le dimensioni delle gocce e le grandezze caratteristiche del chip, sono state analizzate le loro fotografie prese con il microscopio tramite il software *ImageJ* (versione 1.53t), un programma che permette di misurare lunghezze ed aree di forma qualsiasi. Per avere misure più accurate si è ripetuta ogni misura più volte e, per ottenere la stima finale, è stata considerata la media aritmetica. Le misure ottenute con *ImageJ* sono in pixel: per convertire queste misure in micrometri è stato calcolato un fattore di conversione per entrambi gli obiettivi utilizzati tramite un vetrino di calibrazione. Un vetrino di calibrazione è un vetrino da microscopio con stampate immagini di dimensioni note. Il vetrino utilizzato aveva una serie di linee spesse $100\ \mu\text{m}$ intervallate tra loro sempre da $100\ \mu\text{m}$. Misurando la larghezza di queste bande è stato ricavato il fattore di conversione per ciascun obiettivo.

Come prima cosa, sono state misurate le dimensioni del chip per avere una stima delle grandezze effettive del chip finale e confrontarle con quelle del progetto iniziale. Si riportano in tabella 3.1 le larghezze dei canali che caratterizzano la configurazione flow focusing e della piscina e in figura 3.3 una foto della giunzione flow-focusing vista a microscopio.

	Larghezza [μm]
Canale olio superiore	130 ± 4
Canale olio inferiore	129 ± 4
Canale acqua	131 ± 3
Orifizio	50 ± 3
Canale di uscita	154 ± 3
Piscina	2967 ± 9

Tabella 3.1: Dimensioni effettive dei canali della giunzione flow focusing e della larghezza della piscina.

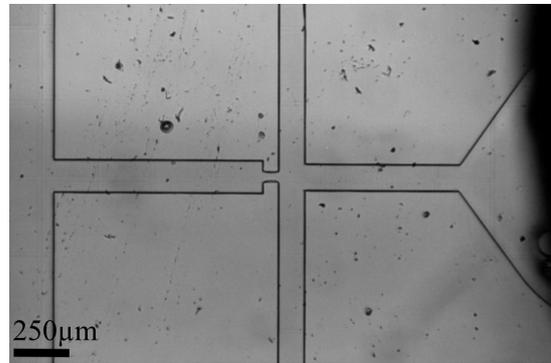


Figura 3.3: Giunzione flow-focusing vista a microscopio.

3.3 Misure al profilometro

Una volta completata la realizzazione del master sono state eseguite diverse misure al profilometro per stimare l'altezza dei canali del chip e della piscina e la dimensione effettiva delle buche. Il profilometro utilizza una punta posta in prossimità della superficie del chip e misura il profilo di una o più parti del chip. Si ricavano immagini del tipo riportato in figura 3.4a. Per ricavare l'altezza effettiva dei profili misurati si può procedere mediante interpolazioni. In questo caso sono stati effettuati dei fit con il vincolo di retta orizzontale per stimare le diverse altezze. Tramite più misure sul bordo è stata stimata un'altezza media della piscina pari ad $h = (40 \pm 2)\ \mu\text{m}$. In modo analogo è stata ottenuta la profondità delle buche, pari a $p = (89 \pm 2)\ \mu\text{m}$.

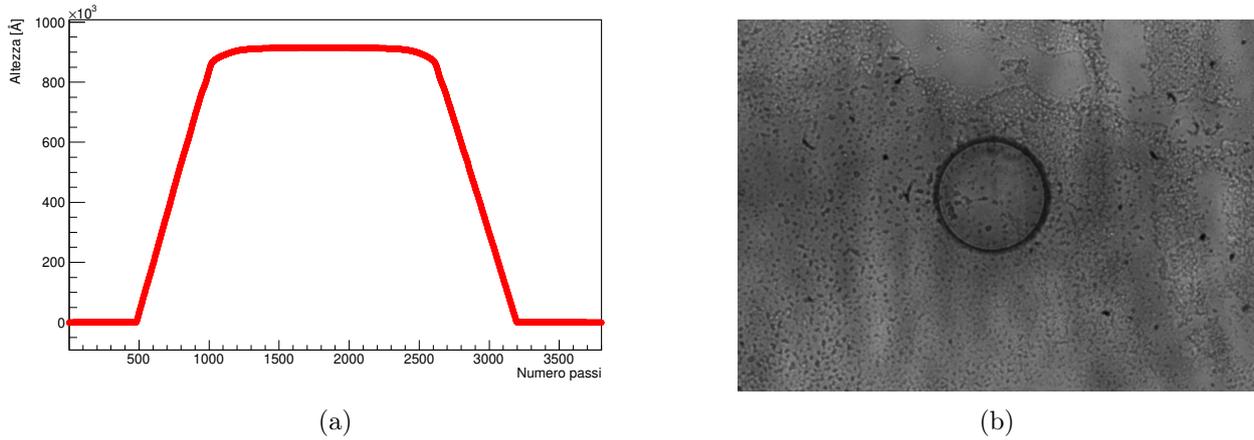


Figura 3.4: In (a) si può vedere il profilo di una delle buche col diametro di 150 μm ottenuta con il profilometro. La buca è cilindrica: le pareti oblique in figura sono dovute alla convoluzione della punta del profilometro. In (b) invece è riportata una buca col diametro di 150 μm vista col microscopio.

3.4 Deformazione delle gocce

Per verificare la legge (1.6) che regola le piccole deformazioni della gocce, sono state fotografate gocce d'acqua di diversa grandezza intrappolate in buche dello stesso diametro a vari flussi. In figura 3.5a è stata riportata una di queste gocce a cui è stato sovrapposto un disco che rappresenta la forma circolare assunta dalla goccia in assenza flusso.

Per calcolare il termine numerico dipendente dal tensioattivo in (1.6) è stata misurata la deformazione $L = \frac{\delta r(0)}{R}$ per diverse gocce a vari numeri di capillarità ed è stata effettuata un'interpolazione lineare delle coppie $(L \frac{h^2}{R^2}, Ca)$. La pendenza della retta trovata, $m = (0.8 \pm 0.1)$, corrisponde al fattore cercato. Il grafico del fit è riportato in figura 3.5b. È stata poi misurata la deformazione $\delta r(\theta)$ ad angoli diversi della goccia di figura 3.5a, ancorata ad una buca col diametro di 150 μm , e sono state confrontate le misure sperimentali con la previsione di (1.6): in figura 3.6 sono state riportate queste misure con sovrapposto l'andamento teorico previsto.

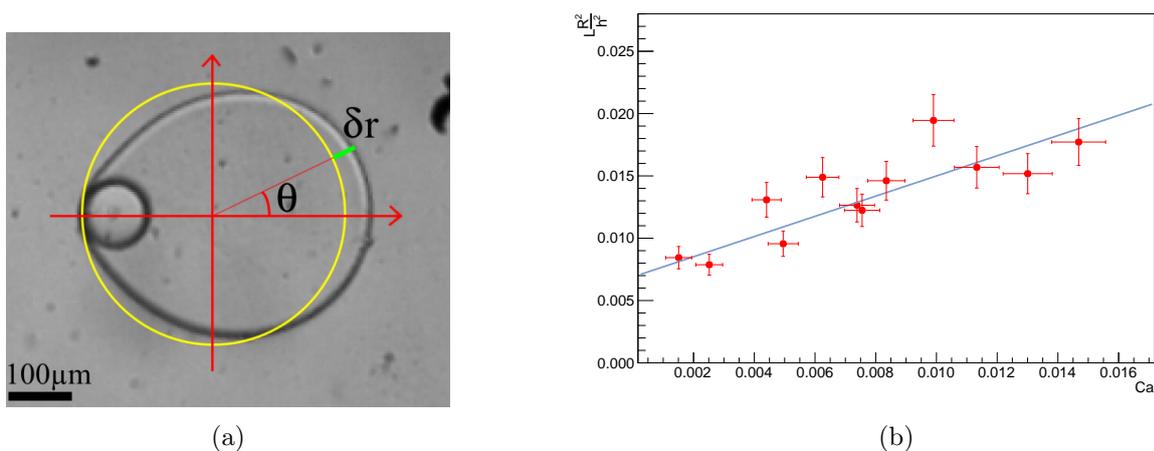


Figura 3.5: In (a) si può vedere una goccia deformata ancorata ad una buca col diametro di 100 μm a cui è stato sovrapposto il disco equivalente di raggio R . In (b) è riportato il grafico del fit lineare della deformazione $L = \frac{\delta r(0)}{R}$ riscalata di $\frac{R^2}{h^2}$ in funzione del numero di capillarità Ca

Facendo sempre riferimento a figura 3.6, si può vedere come ci sia un buon riscontro nell'andamento tra osservazioni sperimentali e previsioni teoriche. Tuttavia, l'ampiezza delle deformazioni misurate è maggiore di quelle attese: si suppone che si possano migliorare le previsioni

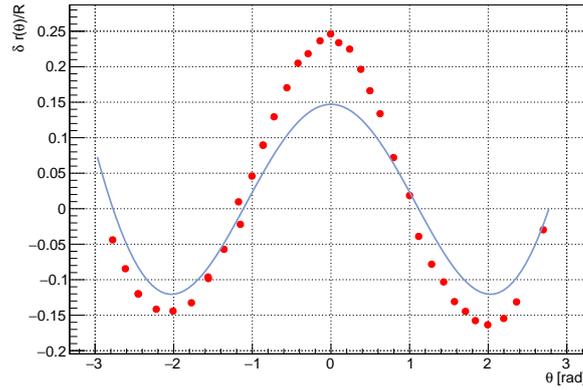


Figura 3.6: Curva teorica ottenuta da (1.6) (in blu) sovrapposta alle misure sperimentali delle deformazioni $\frac{\delta r(\theta)}{R}$.

con una stima più accurata del termine numerico di (1.6) misurando la deformazione ad angolo zero $L = \frac{\delta r(0)}{R}$ su un intervallo più ampio di numeri di capillarità e considerando una maggiore varietà di dimensioni delle gocce.

I risultati ottenuti dall'analisi delle piccole deformazioni suggeriscono quanto ipotizzato nella sezione 1.4, cioè che le deformazioni della goccia sono dovute al campo di pressione lungo la superficie della goccia stessa.

3.5 Forza di ancoraggio

La forza di ancoraggio delle buche è stata stimata misurando il flusso d'olio critico Q_c per cui una goccia intrappolata viene portata via dalla corrente. In condizioni di equilibrio si ha che $F_\gamma^* = F_d(U^*)$, quindi si può ottenere la forza esercitata dalla buca mediante (1.4b) misurando sperimentalmente U^* . Con U^* si indica il valore critico del campo di velocità del flusso d'olio, calcolato come $U^* = \frac{Q_c}{Wh}$.

In tabella 3.2 sono raccolti il raggio, il numero di capillarità critico e la forza di ancoraggio di diverse gocce intrappolate nei tre tipi di buche. Il numero di capillarità critico Ca^* è quello associato alla velocità critica U^* per una goccia.

In letteratura [6, 8] è stato osservato un andamento lineare tra Ca^* e $\frac{h^2}{R^2}$, diverso per ogni rapporto $\frac{h}{d}$. In figura 3.8 è riportato un grafico delle coppie $(Ca^*, \frac{h^2}{R^2})$ per le buche col diametro di 150 μm . Nonostante non si abbia un campione di misure abbastanza grande per verificare accuratamente l'andamento lineare, si può osservare che i dati preliminari raccolti tendono a distribuirsi intorno ad una retta come previsto.

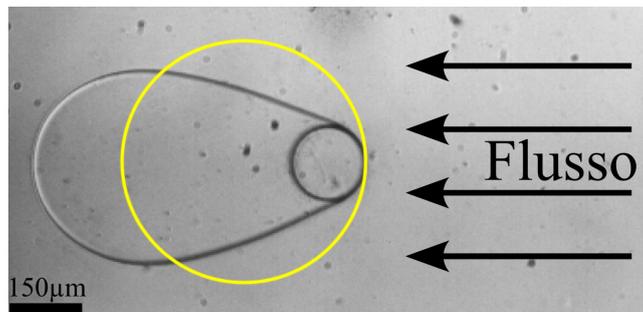


Figura 3.7: Goccia ancorata ad una buca prima del suo distacco. È stato sovrapposto in giallo il disco equivalente di raggio R .

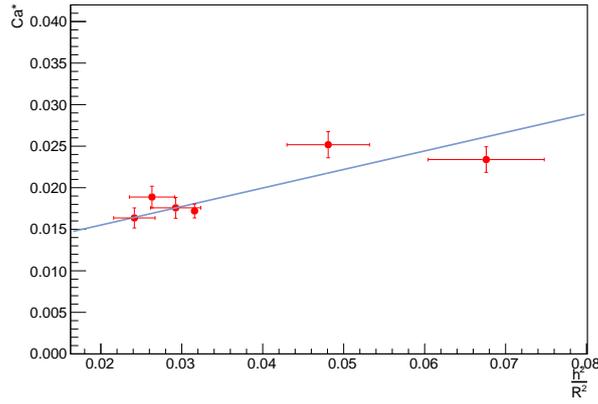


Figura 3.8: Grafico delle coppie $\left(Ca^*, \frac{h^2}{R^2}\right)$ per le buche col diametro di 150 μm .

Nella sezione 1.3 sono stati elencati i tre modi possibili in cui una goccia penetra nella buca. Tutte le gocce prodotte nel chip rientrano nel secondo caso, $2r < d$: le gocce entrano completamente nella buca schiacciandosi contro il fondo e le pareti, prendendone la forma. Assumendo di essere in questo regime, è stata calcolata la forza esercitata dalla buca con la formula (1.2), ottenuta con sole considerazioni geometriche, dove la variazione di superficie della goccia è stata calcolata approssimando la forma a disco della goccia con un cilindro. Facendo riferimento a figura 3.9, è stato innanzitutto ricavato R , il raggio del disco nel canale che la goccia formerebbe in assenza di flusso esterno. Nell'ipotesi che la goccia aderisca completamente alla superficie della buca, è stato calcolato il volume totale della goccia sommando il volume della buca e quello del disco formato nel canale. Sfruttando la conservazione del volume di una goccia, è stato stimato R_0 , il raggio del disco più grande che la goccia assume quando si muove nel canale. In particolare, si ha che $R_0 > R$. Una volta noto R_0 è possibile calcolare l'area della goccia prima che entri nella buca. In questo modo è stata approssimativamente stimata la variazione di superficie della goccia e la forza esercitata dalle buche. La forza delle buche così ottenuta è riportata nell'ultima colonna in tabella 3.2.

Buca	R [μm]	Ca^*	F_γ^* [nN]	F_{geom} [nN]
$\varnothing 100 \mu\text{m}$	150.2 ± 0.4	0.028 ± 0.002	650 ± 40	90 ± 10
	177.0 ± 0.2	0.028 ± 0.002	910 ± 60	80 ± 10
$\varnothing 150 \mu\text{m}$	152.4 ± 0.2	0.023 ± 0.002	560 ± 40	180 ± 20
	180.7 ± 0.1	0.025 ± 0.002	850 ± 50	190 ± 20
	254.9 ± 0.2	0.016 ± 0.001	1100 ± 80	180 ± 20
	231.7 ± 0.2	0.018 ± 0.001	980 ± 70	190 ± 20
	222.9 ± 0.3	0.017 ± 0.001	890 ± 40	190 ± 20
	244.2 ± 0.3	0.019 ± 0.001	1170 ± 80	190 ± 20
$\varnothing 200 \mu\text{m}$	228.6 ± 0.2	0.016 ± 0.001	890 ± 70	290 ± 30

Tabella 3.2: Forza di ancoraggio delle buche esercitata su gocce con diverso raggio e a differenti numeri di capillarità.

Si può notare come le due stime della forza di ancoraggio non siano compatibili tra loro: questa discrepanza è dovuta alle condizioni sperimentali in cui si è lavorato, che si sono discostate da quanto fatto in [8]. Dal momento che le buche realizzate in questo chip hanno dimensioni più grandi di quelle in [8], si ha una grossa deformazione della goccia prima del suo distacco, come

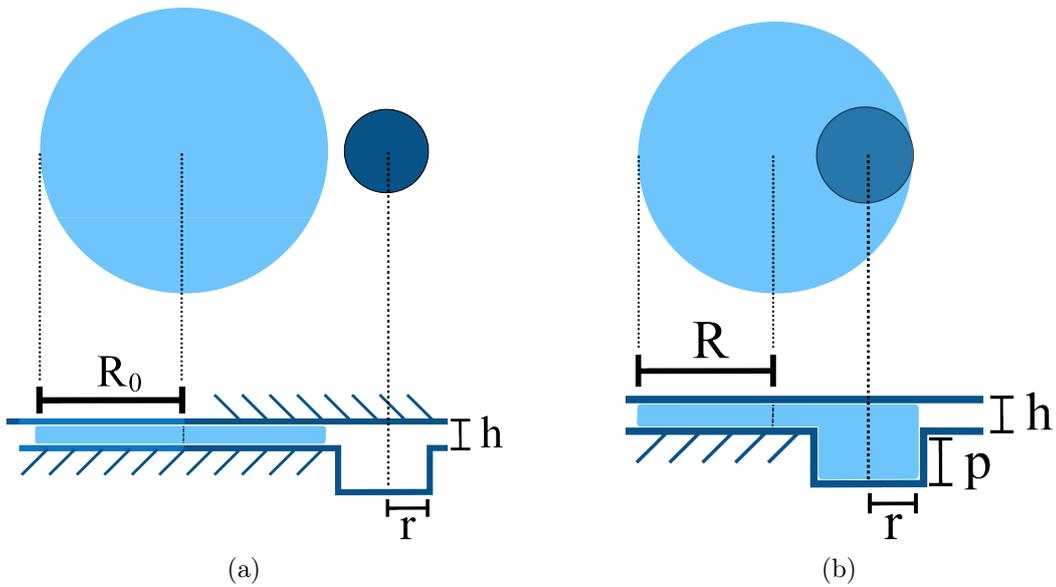


Figura 3.9: Modello utilizzato per calcolare il volume e la superficie di una goccia fuori dalla buca (a) e intrappolata nella buca. È stata rappresentata sopra la vista dall'alto e sotto la sezione del canale. La buca è raffigurata dal disco più scuro.

si può osservare in figura 3.7. Inoltre, questa configurazione si discosta dal modello presentato in capitolo 1, in cui si assumono solo piccole deformazioni. Nella letteratura consultata non sono descritte situazioni analoghe o semplici modelli per poter determinare la forza di distacco a partire dalla forma esatta della goccia. Perciò, in questa analisi preliminare si è deciso di non tenere conto della grande deformazione della goccia ma di assumere come sezione della goccia su cui spinge il flusso il diametro della goccia non perturbata. Di conseguenza, ci si aspetta che la forza delle buche calcolata tramite la forza di drag sia sovrastimata.

Inoltre, anche il calcolo della forza tramite l'approccio geometrico presenta dei limiti, in quanto la goccia ancorata nella buca è stata approssimata come due cilindri sovrapposti, uno nel canale e uno all'interno della buca.

Si osserva che entrambe le stime restituiscono valori nell'intervallo di $\sim 100 - 1000$ nN, come previsto in [8]. Tuttavia, per poter stabilire quale metodo restituisca una miglior stima della forza di ancoraggio è necessario uno studio più approfondito in cui considerare più situazioni sperimentali e con un campione di dati più ampio.

Con una presa dati più ampia sarebbe possibile anche una migliore verifica della linearità tra Ca^* e $\frac{h^2}{R^2}$ (figura 3.8) per diverse geometrie e rapporti $\frac{d}{h}$. La pendenza di questa retta, infatti, è funzione della forza e del diametro della buca [6]: a diametri più grandi corrisponde una pendenza maggiore, in quanto la buca esercita una forza di ancoraggio più intensa. La verifica di questo andamento permetterebbe un'ulteriore classificazione e caratterizzazione delle buche in base alla forza che esercitano.

Conclusioni

Gli obiettivi di questa tesi sono stati la progettazione e costruzione di un chip microfluidico in cui poter osservare l'intrappolamento di gocce tramite buche e una prima caratterizzazione del dispositivo con un'analisi preliminare delle forze di ancoraggio.

Il lavoro svolto ha mostrato la possibilità di realizzare un chip tramite fotolitografia multi-layer che permette di intrappolare gocce d'acqua creando incisioni sul soffitto di un canale. Durante l'acquisizione dati sono emerse diverse criticità da considerare nella progettazione di questo chip, prime fra tutte le dimensioni di diametro e profondità delle buche. Utilizzando chip che hanno come altezza tipica dei canali $h \sim 30 - 40 \mu\text{m}$, è stato osservato che buche con diametri e profondità importanti ($d > 100 \mu\text{m}$, $p \sim 90 \mu\text{m}$) hanno una grande forza attrattiva, e questo rende necessario lo sviluppo di diverse strategie per riempire buche e canali con la fase continua per non avere residui d'aria o d'acqua al loro interno che possano ostacolare le misure sul chip.

La forza di ancoraggio delle buche è stata calcolata seguendo due approcci differenti: tramite la forza di drag, dovuta al flusso della fase continua, e tramite il gradiente di energia dovuto alla diminuzione di confinamento quando la goccia penetra nella buca. In particolare, la scelta iniziale della dimensione delle buche ha portato ad una grossa deformazione della goccia prima del distacco, ma in questa analisi preliminare la forza di drag è stata calcolata assumendo un profilo circolare delle gocce. Questo ha portato ad una sovrastima della forza di drag e i valori della forza di ancoraggio calcolati seguendo questi due metodi non risultano compatibili tra di loro. In studi successivi di questa tipologia di chip è conveniente porsi in condizioni sperimentali differenti riducendo la dimensione e la profondità delle buche, in modo da osservare una minore deformazione della goccia prima del distacco, aspettandosi un riscontro migliore tra le due stime della forza di ancoraggio.

Bibliografia

- [1] G. M. Whitesides. «The Origins and the Future of Microfluidics». In: *Nature* 442 (2006), pp. 368–373.
- [2] P. Abbyad et al. «Rails and anchors: Guiding and trapping droplet microreactors in two dimensions». In: *Lab on a Chip* 11 (2011), pp. 813–821.
- [3] Y. Lan et al. «Microfluidic based single cell or droplet manipulation: Methods and applications». In: *Talanta* 265 (2023), p. 124776.
- [4] H. Gu, M. H. G. Duits e F. Mugele. «Droplets Formation and Merging in Two-Phase Flow Microfluidics». In: *International Journal of Molecular Sciences* 12 (2011), pp. 2572–2597.
- [5] N. Convery e N. Gadegaard. «30 years of microfluidics». In: *Micro and Nano Engineering* 2 (2019), pp. 76–91.
- [6] M. Nagel, P.-T. Brun e F. Gallaire. «A numerical study of droplet trapping in microfluidic devices». In: *Physics of Fluids* 26 (2014), p. 032002.
- [7] M. Kessler et al. «Everything in its right place: Controlling the local composition of hydrogels using microfluidic traps». In: *Lab on a Chip* 20 (2020), pp. 4572–4581.
- [8] R. Dangla, S. Lee e C. N. Baroud. «Trapping microfluidic drops in wells of surface energy». In: *Physical Review Letters* 107 (2011), p. 124501.
- [9] S. L. Anna, N. Bontoux e H. A. Stone. «Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels». In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), pp. 364–366.
- [10] T.-D. Dang et al. «Preparation of monodisperse PEG hydrogel microparticles using a microfluidic flow-focusing device». In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012), pp. 1308–1313.
- [11] S. Y. Park et al. «Patterning Quantum Dots via Photolithography: A Review». In: *Advanced Materials* 35 (2023), p. 2300546.
- [12] D. Ferraro. *Microdroplets: fabrication of microdevices for interfacial phenomena studies*. Ph.D. Thesis. Università degli Studi di Padova, 2013.
- [13] J. Rühle. «And There Was Light: Prospects for the Creation of Micro- and Nanostructures through Maskless Photolithography». In: *ACS Nano* 11 (2017), pp. 8537–8541.
- [14] Y. Xia e G. M. Whitesides. «Soft lithography». In: *Annual Review of Materials Science* 28 (1998), pp. 153–184.