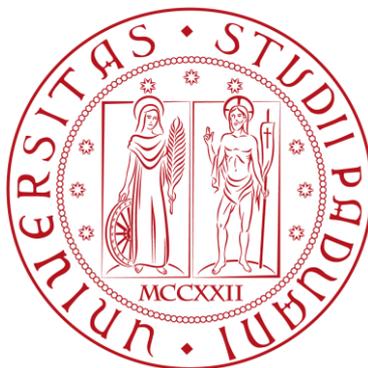


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE



CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA MECCANICA

INGEGNERIZZAZIONE DI MICROSTRUTTURE GERARCHICHE TRIDIMENSIONALI IN MATERIALE POLIMERICO

RELATORE: ING. GIOVANNI LUCCHETTA

CORRELATORI: DOTT. MARCO SORGATO, DOTT. LAURA BRIGO

LAUREANDO: MATTEO BELLIN 1080077

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

ABSTRACT

Crescente interesse è dimostrato dalla comunità scientifica e dal mondo produttivo nei confronti di dispositivi miniaturizzati che presentino strutture di dimensioni micrometriche e sub-micrometriche. Infatti, tali strutture determinano alcune proprietà superficiali di un materiale, non ottenibili con approcci alternativi, come in particolare bagnabilità, proprietà ottiche o fotoniche. Inoltre risultano essere molto interessanti anche in campo biomedico. Il lavoro di tesi si pone come obiettivo lo sviluppo della catena di processo per la realizzazione di componenti in materiale polimerico, aventi superfici funzionali, realizzate tramite strutture gerarchiche su scala micrometrica, per applicazioni biotecnologiche. Tra i vari processi per la produzione di massa, la scelta è ricaduta sul processo di microstampaggio a iniezione in quanto caratterizzato da un elevato grado di automazione e ripetibilità, sfruttando degli stampi ad alta risoluzione, di dimensione $2D \frac{1}{2}$, realizzati tramite fotolitografia a due fotoni abbinata a *replica moulding*. L'aspetto innovativo dell'attività di tesi consiste nell'industrializzare l'intera catena di processo per la realizzazione di superfici funzionali di tipo gerarchico, abbinando scrittura laser diretta, *replica moulding* e stampaggio ad iniezione. Si tratta di una sfida in termini tecnologici, ma la realizzazione di dispositivi con superfici strutturate su scala micro- e nanometrica, in tempi brevi e a basso costo, garantirebbe la fattibilità di studi scientifici e applicazioni in ambito produttivo altrimenti non realizzabili. Ad oggi, microstrutture di tipo gerarchico vengono realizzate mediante tecniche litografiche (fotolitografia, litografia a fascio elettronico, etc.), non adatte alla produzione su larga scala, in quanto caratterizzate da processi lunghi e di costo elevato. Il lavoro di tesi prevede l'utilizzo di tecnologie innovative per la realizzazione degli stampi per micro stampaggio a iniezione, ottimizzazione dei parametri di processo e caratterizzazione geometrica e superficiale dei componenti stampati, contribuendo in maniera significativa ed originale allo stato dell'arte.

INDICE

ABSTRACT.....	1
INDICE	3
ELENCO DELLE FIGURE	6
ELENCO DELLE TABELLE	11
1 Introduzione.....	13
1.1 Obiettivi del lavoro di tesi	15
1.2 Descrizione del manoscritto	16
2 Tecniche di Micro-fabbricazione	18
2.1 Le tecnologie di produzione.....	18
2.1.1 I sistemi miniaturizzati	18
2.1.2 Le tecniche di miniaturizzazione.....	20
2.2 Le tecnologie di stampaggio a iniezione	22
2.2.1 Lo stampaggio a iniezione.....	23
2.2.2 Il Microstampaggio a iniezione	26
2.3 Le tecnologie di creazione dei <i>master</i>	29
2.3.1 USM (UltraSonic Machining)	30
2.3.2 EDM (Electrical Discharge Machining).....	30
2.3.3 LBM (Laser Beam Machining)	31
2.3.4 EBM (Electron Beam Machining)	32
2.3.5 Micro - ECM (ElectroChemical Machining).....	32
2.3.6 Tranciatura fotochimica (Photoetching).....	33
2.3.7 LIGA.....	33
2.3.8 Microforgiatura.....	34
2.3.9 Stereolitografia	35
2.4 NanoScribe	36
2.4.1 Principio di funzionamento.....	36
2.4.2 Componenti principali	38
2.5 I campi di applicazione	44
2.5.1 La super-idrofobicità.....	44
2.5.2 La biomedicina	50
2.6 Stato dell'arte.....	55

3	MATERIALI	59
3.1	Introduzione.....	59
3.2	IP-Dip.....	60
3.3	TMSPM – Zr.....	61
3.3.1	I precursori.....	62
3.3.2	Sintesi.....	64
3.4	Sylgard® 184 Silicone Elastomer	64
3.5	PS Crystal® 1540.....	65
3.5.1	Il comportamento viscoelastico	66
3.5.2	I modelli <i>Cross</i> e <i>WLF</i>	68
4	CARATTERIZZAZIONE METROLOGICA.....	71
4.1	La profilometria.....	72
4.1.1	Profilometria a contatto	72
4.1.2	Profilometria ottica.....	81
4.2	La microscopia elettronica	85
4.2.1	Microscopio elettronico a scansione.....	88
4.3	Le apparecchiature utilizzate	90
5	INDAGINE SPERIMENTALE	93
5.1	Progettazione geometrica.....	93
5.1.1	Test_01	94
5.1.2	Test_02	95
5.1.3	Test_03	96
5.1.4	Test_04	100
5.1.5	Test_04 v.2.....	102
5.2	Le strutture negative.....	104
5.3	La creazione del <i>Master</i>	105
5.4.	Primo <i>Workflow: Replica Moulding e soft imprinting</i>	107
5.4.1.	Produzione della replica siliconica.....	107
5.4.2.	Il soft imprinting	108
5.5.	<i>Secondo Workflow: DLW su acciaio</i>	109
5.6.	Lo stampaggio ad iniezione.....	113
5.6.1.	La pressa	114
5.6.2.	Lo stampo	115

5.6.3.	I parametri di processo	117
5.7.	Le procedure accessorie.....	118
5.7.1.	Lucidatura degli inserti	118
5.7.2.	Funzionalizzazione dei vetrini.....	122
5.7.3.	La silanizzazione dei campioni	123
6	RISULTATI SPERIMENTALI	Errore. Il segnalibro non è definito.
6.1	Criteri di valutazione dei parametri	128
6.2	NanoScribe	129
6.2.1	La <i>Dose Matrix</i> delle strutture positive	132
6.2.2	La <i>Dose Matrix</i> delle strutture negative	138
6.2.3	I parametri secondari.....	141
6.3	La replica siliconica.....	145
6.4	L'inserto in TMSPM – Zr	147
6.5	Lo stampaggio ad iniezione.....	151
6.6	Discussione.....	154
7	CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	157
7.1	Conclusioni	157
7.2	Sviluppi futuri	158
8	APPENDICI.....	159
8.1	Altre strutture gerarchiche	159
8.2	GWL Script.....	165
8.2.1	Dose Matrix.....	165
8.2.2	Array.....	171
8.2.3	Altri codici	173
	RINGRAZIAMENTI.....	175
	BIBLIOGRAFIA.....	176

ELENCO DELLE FIGURE

<i>Figura 1.1 - Scansione al SEM del Taj Mahal, un esempio dimostrativo del dettaglio e della risoluzione raggiungibile dalla tecnologia DLW.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2.1 - Dettaglio della superficie micro-strutturata di un Compact Disk. Immagine acquisita tramite microscopio a forza atomica.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.2 - Schematizzazione di una pressa per stampaggio ad iniezione.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.3 - Tempo necessario per il completamento di ogni fase del processo di stampaggio ad iniezione.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2.4 - Unità di plasticizzazione ed iniezione di una pressa per microstampaggio ad iniezione. ^[11]</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.5 - Fasi di processo del microstampaggio ad iniezione.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.6 - Principio di funzionamento del Direct Laser Writing.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2.7 - NanoScribe Photonic Professional (GT)</i>	<i>38</i>
<i>Figura 2.8 - Confronto tra configurazione ad immersione in olio e configurazione DiLL.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.9 - Unità ottica e principali componenti.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.10 - Interfaccia principale di NanoWrite.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.11 - Interfaccia grafica di DeScribe.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.12 - Goccia d'acqua appoggiata su una foglia di loto.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 2.13 - Rappresentazione dell'angolo di contatto.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 2.14 - Angolo di contatto di avanzamento (a sinistra) ed angolo di contatto di recessione (a destra) in una goccia appoggiata su un piano inclinato di un angolo α.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 2.15 - Immagini al SEM di una foglia di loto. L'ingrandimento aumenta andando verso destra. Sono chiaramente visibili le microstrutture (in centro) ricoperte dalle nanostrutture (a destra).</i>	<i>48</i>
<i>Figura 2.16 Immagine al SEM di un petalo di rosa. Si osservano le papillae sulle quali sono presenti le cuticole nanometriche.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 2.17 - Cellule staminali mesenchimali, rappresentate in falsi colori.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.18 - Effetti dei vari pattern superficiali sull'attività cellulare.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 2.19 - Immagine dei cilindri prodotti nel lavoro dell'Università di Padova.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2.20 - Nano-strutture prodotte nel lavoro di Stormonth-Darling et al. L'altezza e lo spessore delle strutture è pari a 100 nm.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2.21 - Scansione al SEM della rappresentazione della statua della libertà. Questo lavoro vuole mostrare le potenzialità della tecnologia DLW alla base di NanoScribe.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.22 - Deflettori parabolici prodotti con DLW.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.23 - Scansione al SEM delle strutture gerarchiche che simulano la superficie del polpastrello dei gecko.</i>	<i>58</i>

<i>Figura 2.24 - Struttura 3d microporosa per la coltivazione cellulare, prodotta con DLW. la dimensione in basso a sinistra di ogni immagine indica la dimensione dei pori.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3.1 - Struttura del TMSPM.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.2 Struttura del ZrBut.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.3 - Struttura del monomero di polidimetilsilossano.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.4 - Andamento della viscosità in funzione della velocità di deformazione per un materiale viscoelastico.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.5 - Curva di Cross e curva sperimentale per il Crystal 1540 a 240°C.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4.1 - Distorsione del profilo provocata da un profilometro a stilo.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.2 - Principio di funzionamento del AFM.</i>	<i>75</i>
<i>Figura 4.3 - Micrografia di una punta piramidale in nitruro di silicio, prodotta tramite PECVD. L'altezza della piramide è di circa 5 µm.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.4 - Suddivisione in settori del fotodiiodo di un AFM.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4.5 - Principio di funzionamento del fotodiiodo. A sinistra una torsione dell'asta sposta il fascio laser principalmente lungo l'asse orizzontale, mentre a destra si osserva una flessione dell'asta che sposta il fascio laser verso l'alto.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.6 - Differenza della distanza tra punta e campione tra la modalità a contatto e quella non a contatto.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.7 - Principio di funzionamento del STM.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4.8 - Modellazione numerica e scansione al STM di un nanotubo in carbonio.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.9 - Piano d'appoggio del STM easyScan.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 4.10 - Principio di funzionamento di un microscopio ottico confocale. In questo caso il fascio luminoso viene riflesso dalla superficie del campione.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4.11 - Parametri che definiscono l'apertura numerica di un obiettivo.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4.12 - Schema di funzionamento di un microscopio elettronico. In questo caso è rappresentato un TEM.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.13 - Schematizzazione di una lente elettromagnetica.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.14 Principali emissioni di un SEM e relativa profondità dalla superficie del campione.</i>	<i>88</i>
<i>Figura 4.15 - Profilometro ottico confocale Sensofar Plu Neox.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.16 - Microscopio elettronico a scansione Quanta 250.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 5.1 - Elaborazione grafica di Test_01</i>	<i>94</i>
<i>Figura 5.2 - Elaborazione grafica di Test_02</i>	<i>95</i>
<i>Figura 5.3 - Utilizzo dell'icosaedro per la determinazione del centro delle sfere secondarie.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 5.4 - Creazione del piccolo icosaedro stellato e suo utilizzo per il posizionamento del centro delle sfere secondarie.</i>	<i>97</i>

<i>Figura 5.5 - Determinazione dei triangoli ausiliari partendo dal piccolo icosaedro stellato.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 5.6 - Posizionamento delle sfere secondarie nella nuova configurazione.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 5.7 - Problema del sottosquadro. Le frecce indicano dove è presente il problema, mentre in rosso è indicata la porzione di spazio problematica.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5.8 - Elemento utilizzato al posto della sfera secondaria.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 5.9 - Rappresentazione grafica di Test_03.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 5.10 - Rappresentazione grafica della struttura Test_04.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 5.11 - Rappresentazione grafica dell'elemento Test_04 v.2</i>	<i>103</i>
<i>Figura 5.12 - Sezione dell'elemento negativo della struttura Test_04...104</i>	
<i>Figura 5.13 - scansione della matrice con profilometro ottico. L'immagine in alto è stata ottenuta con un ingrandimento 2x, mentre quella in basso con un ingrandimento 20x.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 5.14 - Fotografia dell'inserito ottenuto in condizioni ottimali.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 5.15 - Modello 3D del porta-campioni progettato per sostenere gli inserti in acciaio.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 5.16 - Risultati della FEA sul porta-campioni. In questa immagine viene mostrata la sollecitazione di Von Mises.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 5.17 - Risultato della FEA sul porta-campioni. In questo caso viene mostrato lo spostamento lungo l'asse di applicazione delle forze.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 5.18 - Fotografia del porta-campione ultimato.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5.19 - Esploso della piastra mobile. L'inserito può essere sostituito facilmente rimuovendo la piastra cilindrica.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 5.20 - Dettaglio del sistema variotermico dello stampo. All'interno dei tubi azzurri scorre il liquido di raffreddamento, mentre il cavo grigio alimenta le termoresistenze.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5.21 - Inserito lucidato tramite processo elettrochimico. Si possono notare le tracce della lavorazione di rettifica, e l'attacco dell'elettrolita sulle zone laterali.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 5.22 - Inserito stampo inglobato all'interno della matrice termoindurente.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 5.23 - Supporto in acciaio con finitura superficiale ottenuta tramite lucidatura meccanica.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 5.24 - Formula chimica del Tricloro(octadecyl)silane</i>	<i>124</i>
<i>Figura 6.1 - Vista dall'alto della modellazione 3D della matrice.</i>	<i>132</i>
<i>Figura 6.2 - Dettaglio degli elementi di una matrice. Si può osservare come la scala di colori rappresenti diverse potenze in l'uscita del fascio laser.</i>	<i>133</i>
<i>Figura 6.3 Immagine al SEM della matrice di elementi Test_01.</i>	<i>133</i>
<i>Figura 6.4 - Esempio di struttura prodotta con dosaggio evidentemente insufficiente. Il diametro esterno dovrebbe essere 14 µm.</i>	<i>134</i>
<i>Figura 6.5 - Scansioni delle strutture con la miglior risoluzione ottenute in questo primo tentativo.</i>	<i>135</i>

<i>Figura 6.6 - Grafico delle dimensioni relative di Test_01 in funzione del parametro D.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 6.7 - Esempio di struttura soggetta a sovraddosaggio.</i>	<i>137</i>
<i>Figura 6.8 - Matrice rappresentante i valori ottimali dei parametri di processo, per la struttura Test_04.</i>	<i>138</i>
<i>Figura 6.9 - Immagine complessiva al SEM della Dose Matrix delle strutture negative.</i>	<i>139</i>
<i>Figura 6.10 - Immagine al SEM di un elemento della struttura Test_02. Sono chiaramente visibili tracce di materiale non rimosso correttamente all'interno delle cavità.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 6.11 - Immagine a sinistra: Test_04 prodotto con ScanSpeed 10000. Immagine a destra: Test_04 prodotta con ScanSpeed 18000. Si può osservare come la struttura prodotta con una velocità minore abbia una risoluzione nettamente migliore.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 6.12 - Immagine al SEM di una cavità. Le scanature verticali sono chiaramente visibili da questa angolazione.</i>	<i>141</i>
<i>Figura 6.13 - Rappresentazione schematica delle modalità di scrittura di NanoScribe.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 6.14 - Confronto tra le varie configurazioni. Immagine a) nessun contour, scrittura in andata e ritorno. Immagine b) nessun contour, scrittura solo in andata. Immagine c) una linea di contour, scrittura sia in andata che in ritorno. Immagine d) una linea di contour, scrittura solo in andata.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 6.15 - Scansione dell'interno di una cava nel master prodotto con NanoScribe. Sebbene non fosse possibile mettere a fuoco con precisione, è possibile misurare il diametro della sfera centrale ed osservare la presenza delle sfere nanometriche.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 6.16 - Tomografia di una porzione della superficie della lamina in PDMS, eseguita al profilometro ottico. Si può osservare come le strutture vengano replicate fedelmente.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 6.17 - Profili acquisiti dal profilometro ottico di tre strutture Test_04 replicate su PDMS.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 6.18 - Immagine dell'inserto dopo soft imprinting. Le zone dove è avvenuto il distacco sono lucide.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 6.19 - Scansione al SEM dell'inserto ottenuto con i parametri di processo ottimali.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 6.20 - Analisi profilometrica del campione in TMSPM - Zr. Il piano azzurro è fittizio, mentre la superficie dell'inserto (visibile in rosso solo in alcuni punti) non è corretta.</i>	<i>151</i>
<i>Figura 6.21 - Scansione al SEM di una microstruttura gerarchica del componente polimerico.</i>	<i>152</i>
<i>Figura 6.22 - Scansione al profilometro ottico delle microstrutture del componente polimerico.</i>	<i>153</i>
<i>Figura 8.1 - Elemento base della struttura gerarchica atta alla coltivazione cellulare in vitro.</i>	<i>160</i>

<i>Figura 8.2 - Forma finale della struttura frattale.</i>	<i>161</i>
<i>Figura 8.3 - Elemento geometrico di base modificato.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 8.4 - Riproduzione tridimensionale della struttura completa, comprensiva delle ultime modifiche.</i>	<i>162</i>
<i>Figura 8.5 - Modellazione tridimensionale della matrice. Si possono osservare gli 8 gruppi geometricamente diversi, all'interno dei quali variano i parametri di processo.</i>	<i>164</i>

ELENCO DELLE TABELLE

<i>Tabella 2.1 - Tecnologie di micro-fabbricazione e rispettivi principi di funzionamento.</i>	30
<i>Tabella 2.2 - Caratteristiche tecniche del laser di NanoScribe.</i>	38
<i>Tabella 2.3 - Caratteristiche tecniche dell'ottica di NanoScribe.</i>	39
<i>Tabella 3.1 - Materiali utilizzati e loro funzione.</i>	60
<i>Tabella 3.2 - Composizione del Ip-Dip commerciale. [40].</i>	61
<i>Tabella 3.3 - Caratteristiche del TMSPM.</i>	62
<i>Tabella 3.4 - Caratteristiche del ZrBut.</i>	63
<i>Tabella 3.5 - Principali caratteristiche del PS Crystal 1540.</i>	66
<i>Tabella 4.1 - Parametri caratteristici del profilometro ottico Sensofar Plu Neox.</i>	91
<i>Tabella 4.2 - Parametri caratteristici del microscopio elettronico a scansione Quanta 250.</i>	92
<i>Tabella 5.1 - Parametri geometrici e dimensioni dell'elemento Test_01</i>	95
<i>Tabella 5.2 - Parametri geometrici e dimensioni dell'elemento Test_02</i>	96
<i>Tabella 5.3 - Parametri geometrici e dimensioni dell'elemento Test_03.</i>	100
<i>Tabella 5.4 - Parametri geometrici e dimensioni dell'elemento Test_04.</i>	101
<i>Tabella 5.5 - Dimensioni degli elementi della struttura Test_04 v.2 di primo tentativo.</i>	102
<i>Tabella 5.6 - Dimensioni degli elementi della struttura Test_04 v.2 definitivi.</i>	103
<i>Tabella 5.7 - Valori ottenuti dalle simulazioni agli elementi finiti.</i>	112
<i>Tabella 5.8 - Caratteristiche della pressa per microstampaggio ad iniezione Wittmann-Battenfeld MicroPower 15.</i>	114
<i>Tabella 5.9 - Pressa da microstampaggio ad iniezione Wittmann-Battenfeld MicroPower 15.</i>	115
<i>Tabella 5.10 - Descrizione dei materiali usati per la lucidatura degli inserti in acciaio.</i>	121
<i>Tabella 6.1 - Caratteristiche tecniche dell'ottica di NanoScribe</i>	131
<i>Tabella 6.2 - Dimensioni del voxel con l'obiettivo installato su NanoScribe.</i>	131
<i>Tabella 6.3 - Parametri di processo definitivi per la produzione di Test_04 v.2.</i>	144
<i>Tabella 6.4 - Parametri ottenuti dalla scansione al SEM del master prodotto con NanoScribe.</i>	144
<i>Tabella 6.5 - Parametri ottenuti dalla caratterizzazione metrologica della lamina in PDMS.</i>	147
<i>Tabella 6.6 - Parametri di processo per l'ottenimento di strutture in TMSPM - Zr su inserti in acciaio.</i>	148

<i>Tabella 6.7 - Parametri di processo ottimizzati per lo stampaggio ad iniezione di PS.</i>	<i>152</i>
<i>Tabella 6.8 Risultati della caratterizzazione metrologica dei componenti polimerici.</i>	<i>153</i>
<i>Tabella 6.9 - (Sopra) Misurazione delle varie caratteristiche geometriche ottenute in ogni fase del progetto. (Sotto) Quantificazione dell'errore relativo per ogni misurazione.</i>	<i>155</i>

1 INTRODUZIONE

Le caratteristiche superficiali dei materiali sono sempre state oggetto di grande interesse per la comunità scientifica. Esse infatti stabiliscono come il materiale interagisca con l'ambiente esterno, e, pertanto, ne determinano la funzionalità. Le variabili che influenzano le caratteristiche superficiali di un materiale possono essere racchiuse in due grandi famiglie:

- Caratteristiche chimiche, che dipendono dalla natura e dalla composizione del materiale;
- Caratteristiche fisiche, che sono invece funzione della geometria e della rugosità della superficie.

Molti casi applicativi tuttavia richiedono che un certo componente possieda delle caratteristiche superficiali diverse da quelle effettive. La soluzione più comunemente adottata consiste nel ricoprire i componenti con rivestimenti di diversa natura: cromature, verniciature antiruggine, rivestimenti idrofobici sono solo alcuni esempi. In questi casi si sfrutta la composizione chimica del materiale d'apporto per ottenere la caratteristica desiderata. Tuttavia, l'applicazione di un rivestimento altera le caratteristiche del materiale di base: la durezza di un acciaio, ad esempio, viene sostituita dalla durezza del rivestimento antiruggine.

Negli ultimi anni ha iniziato a farsi strada un nuovo approccio, che prevede di alterare le condizioni fisiche della superficie al fine di ottenere delle caratteristiche ben definite. Questo ha consentito di ottenere materiali

con prestazioni superiori senza alterare alcuna caratteristica chimica, ma semplicemente grazie ad un controllo accurato della superficie.

Sono molti i campi che beneficiano di questo avanzamento tecnologico; *in primis* il settore biomedico, nel quale sono indispensabili sia la biocompatibilità che il controllo della rigidità del substrato. Inoltre, hanno dimostrato interesse anche altri settori industriali, che richiedono superfici con ben precise caratteristiche ottiche, fotoniche, di bagnabilità, o bio-mimetiche.

Uno dei metodi di maggior interesse che consente di ottenere le caratteristiche richieste consiste nell'integrare delle micro- e nano-strutture sulla superficie in questione. Questo approccio garantisce un ottimo controllo delle caratteristiche superficiali, in quanto dipendono dalle dimensioni e dalla geometria delle *features*. Tuttavia, la qualità di queste strutture risulta essere fondamentale per la corretta funzionalizzazione superficiale, e l'ottenimento di grandi superfici micro-strutturate di elevata qualità è a tutt'oggi una sfida tecnologica. La produzione di queste applicazioni richiede inoltre metodi di produzione di massa veloci ed affidabili, che consentano di integrare le strutture funzionali in modo pratico ed economico. Pertanto, l'interesse della comunità scientifica ed industriale si è concentrato sulla tecnologia di microstampaggio ad iniezione di polimeri, in quanto potenzialmente in grado di soddisfare tutte le richieste.

Svariati team di ricerca si sono allora concentrati sulla determinazione ed ottimizzazione di tutti i parametri che influenzano la qualità del microstampaggio ad iniezione. Il motivo principale per cui questa tecnologia presenta delle complicazioni è l'elevata superficie del componente, in relazione con il suo volume. Questo fattore fa sì che il fuso si raffreddi molto velocemente all'interno dello stampo, creando una "pelle" solida che riduce il flusso di materiale, ed impedisce il corretto riempimento delle cavità dello stampo. Questo fenomeno si manifesta particolarmente nelle strutture con più alti *aspect ratio*, oppure nelle strutture di dimensioni più piccole, dove il rapporto tra superficie e volume è maggiore.

Il problema della creazione dello stampo è un altro fondamentale argomento di studio della comunità scientifica ed industriale. L'ottenimento di una superficie micro- o nano-strutturata su un materiale che deve possedere elevate caratteristiche meccaniche come durezza, rigidità e resistenza all'usura presenta ancor oggi molte difficoltà.

Questo lavoro di tesi si posiziona all'interno di questo scenario tecnologico, e intende sfruttare le potenzialità di tecnologie all'avanguardia per ottimizzare il processo di produzione di superfici

dotate di micro- e nano-strutture anche complesse tramite microstampaggio ad iniezione.

1.1 OBIETTIVI DEL LAVORO DI TESI

Questo lavoro di tesi mira alla determinazione di una procedura che consenta di ottenere micro-strutture gerarchiche tridimensionali in materiale polimerico.

La prima parte del lavoro consiste nell'analisi dello stato tecnologico attuale. Questa sezione consiste nello studio di tutte le moderne tecnologie a disposizione per la produzione di *micro-features*, in particolare il micro-stampaggio ad iniezione ed altre tecnologie emergenti. Tuttavia, solo una piccola parte del progetto è incentrata sullo stampaggio polimerico in sé; gran parte del lavoro consiste nello studio del processo atto a produrre l'inserto dello stampo, che deve presentare sulla superficie il negativo delle strutture finali.

Lo studio allora si incentra su altre tecnologie, in particolare la cosiddetta *Direct Laser Writing*. Questa tecnica all'avanguardia permette di ottenere elementi polimerici tridimensionali complessi a piacere, e con risoluzioni tali da consentire la produzione di strutture funzionali per ogni campo di applicazione. Attualmente sono poche le tecnologie che consentono di produrre micro-strutture così complesse e risolte; è proprio questa caratteristica che identifica l'originalità del lavoro, e che apre la strada nuove promettenti possibilità. L'elaborato infatti si concentra sulla produzione di microstrutture gerarchiche, nella quale siano compresenti sia elementi micrometrici che sub-micrometrici, disposti in modo tale da creare delle strutture 2D ½.



FIGURA 1.1 - SCANSIONE AL SEM DEL TAJ MAHAL, UN ESEMPIO DIMOSTRATIVO DEL DETTAGLIO E DELLA RISOLUZIONE RAGGIUNGIBILE DALLA TECNOLOGIA DLW.

Molto lavoro inoltre è stato effettuato nello studio dei materiali. Alcuni di essi, come il materiale polimerico da stampaggio ad iniezione e il materiale atto a replicare le strutture durante il processo di *replica moulding*, sono commerciali, e quindi sono stati scelti da catalogo in base alle loro prestazioni. Il materiale con cui sono state prodotte le microstrutture, e che è stato inserito all'interno dello stampo, è stato invece sintetizzato in laboratorio. Ciò è dovuto al fatto che non esiste in commercio un materiale con le prestazioni richieste a sopportare le sollecitazioni dello stampaggio ad iniezione, e che al contempo sia in grado di replicare strutture di dimensioni così ridotte.

Infine, sono stati effettuati degli studi riguardanti l'utilizzo di nuove tecnologie in maniera non standard. In particolare, è stata utilizzata la tecnica DLW per produrre il negativo delle microstrutture direttamente sull'inserito metallico. Questo approccio rende più snello l'intero processo, ma presenta dei limiti legati principalmente alla resistenza all'usura del materiale impiegato.

1.2 DESCRIZIONE DEL MANOSCRITTO

Il presente lavoro è stato suddiviso nelle seguenti sezioni:

INTRODUZIONE

Viene descritto sommariamente il contesto in cui si pone l'elaborato, si evidenziano gli obiettivi a cui si aspira, e vengono descritte le varie fasi di lavoro.

TECNICHE DI MICRO-FABBRICAZIONE

Questo capitolo descrive pregi e difetti dei sistemi miniaturizzati, focalizzandosi sulle tecnologie che ad oggi sono disponibili per la produzione degli stessi. Particolare attenzione viene posta sul micro-stampaggio ad iniezione e sul *Direct Laser Writing*, in quanto verranno poi utilizzate durante la campagna sperimentale. Grande enfasi viene posta sulla *DLW*, in quanto presenta vari elementi di innovazione ed originalità. Vengono poi descritti alcuni campi di applicazione, come la biomedicina e la super-idrofobicità. Infine, viene presentata una breve revisione sulla letteratura, nella quale si illustrano i risultati che a tutt'oggi si riescono ad ottenere.

MATERIALI

Nel capitolo 3 vengono descritte le motivazioni che hanno portato alla scelta di determinati materiali. Questi ultimi vengono illustrati nelle loro potenzialità e nei loro limiti. In particolare, viene presentato un materiale sintetizzato in laboratorio, e ne vengono mostrati i precursori e le caratteristiche.

CARATTERIZZAZIONE METROLOGICA

Di fondamentale importanza è la caratterizzazione metrologica, in quanto permette di stabilire se un risultato è considerabile come accettabile oppure è da scartare. In questo capitolo vengono illustrati gli strumenti utilizzati per effettuare questa caratterizzazione, dalla profilometria ottica alla microscopia elettronica.

INDAGINE SPERIMENTALE

Il capitolo 5 descrive nel dettaglio tutte le prove sperimentali eseguite, dalla fase di progettazione, all'esecuzione vera e propria, illustrando le varie sfide incontrate.

OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI PROCESSO E RISULTATI

In questo capitolo vengono descritte le procedure adottate per ottimizzare tutti i parametri delle varie procedure. Infine, vengono illustrati i risultati dell'elaborato.

CONCLUSIONI

Il capitolo conclusivo riassume il lavoro di ricerca, evidenziandone i risultati, gli aspetti che richiedono ulteriori analisi e gli sviluppi futuri.

2 TECNICHE DI MICRO- FABBRICAZIONE

In questa sezione vengono analizzate le varie tecnologie di produzione di componenti micro-strutturati, con particolare riferimento a quelle utilizzate in questa campagna sperimentale. Particolare attenzione viene dedicata al microstampaggio ad iniezione e alla tecnologia DLW di NanoScribe. Inoltre, molta attenzione è stata data agli ambiti che competono a questo studio, ossia la super-idrofobicità e lo sviluppo di strutture atte alla crescita e sviluppo di culture cellulari.

2.1 LE TECNOLOGIE DI PRODUZIONE

2.1.1 I SISTEMI MINIATURIZZATI

Negli ultimi anni è stata investita una particolare attenzione allo sviluppo di sistemi miniaturizzati, ossia di tutti quei componenti in cui le dimensioni massime siano nell'ordine dei micrometri. Innumerevoli settori hanno

intravisto nella miniaturizzazione la possibilità di espandere le proprie potenzialità, siano essi nel campo biomedico, nell'ingegneria dei materiali, nelle tecnologie informatiche o nell'elettronica.

Le applicazioni che beneficiano della miniaturizzazione sono considerevoli. Tra esse vi sono: ^[1]

- Microchip per computer;
- Archiviazione dati (sia su supporti magnetici che unità allo stato solido);
- Microsistemi elettro-meccanici (MEMS);
- Sistemi biomedici;
- Sistemi per microscopia ottica;
- Ottiche per applicazioni con utilizzo di raggi X;
- Celle a combustibile;
- Impianti sottocutanei.

Di fatto, la miniaturizzazione di sistemi comporta alcuni vantaggi altrimenti irraggiungibili:

- La riduzione del peso e del volume;
- L'abbattimento della richiesta energetica per unità;
- L'accentuarsi di caratteristiche intrinseche al materiale, che nella scala macrometrica sono solo marginali;
- La possibilità di rispettare tolleranze dimensionali molto ridotte;
- L'aumento delle prestazioni meccaniche, nonché il controllo molto accurato delle stesse.

Tuttavia vi sono anche una serie di problematiche associate alla produzione di sistemi miniaturizzati, che sono principalmente collegati alla tecnologia di produzione e ai costi dei macchinari:

- Macchinari poco precisi producono risultati non accettabili, che possono anche peggiorare le caratteristiche dei componenti; sono allora richiesti strumenti ben calibrati e molto affidabili, pertanto molto costosi.
- Le caratteristiche ambientali assumono una rilevanza molto più significativa. Si ritengono indispensabili, in taluni casi, delle contromisure efficaci, come il controllo di temperatura e di umidità, la riduzione delle polveri in sospensione, l'isolamento dalle vibrazioni e dalle radiazioni elettromagnetiche.

Per questi motivi la ricerca nel campo del micrometro e del nanometro è stata limitata per molto tempo ai settori più all'avanguardia, come il settore biomedicale, oppure ai settori che potessero sostenere elevate spese di ricerca e sviluppo, come il settore *automotive* o il settore informatico.

Ad oggi ciò non di meno alcune tecnologie sono talmente mature da essere entrate nella vita di tutti i giorni: si pensi ad esempio ai Compact Disk, che presentano delle incisioni profonde pochi nanometri, o ai processori per PC, nei quali in pochi centimetri quadrati sono presenti miliardi di transistor aventi dimensioni dell'ordine della decina di nanometri.

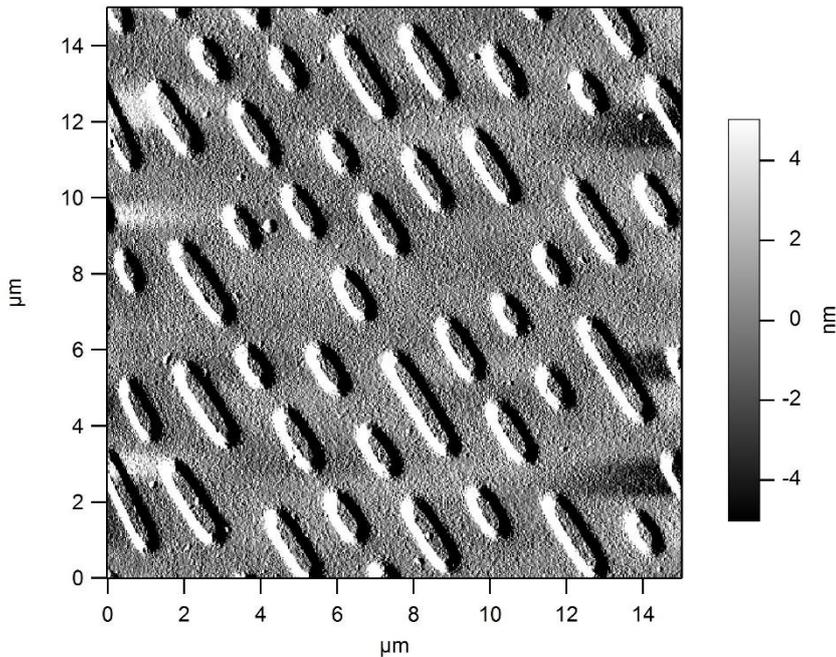


FIGURA 2.1 - DETTAGLIO DELLA SUPERFICIE MICRO-STRUTTURATA DI UN COMPACT DISK. IMMAGINE ACQUISITA TRAMITE MICROSCOPIO A FORZA ATOMICA.

Il continuo sviluppo di tecnologie sempre più accurate ed a buon prezzo sta conducendo anche altri settori ad intraprendere la strada delle micro- e nano-tecnologie, dando così il via allo studio di nuove strategie produttive che permettano l'ottimizzazione di tutti quegli strumenti che ad oggi sono agli albori, ma che possiedono ampie potenzialità che devono ancora essere sfruttate.

2.1.2 LE TECNICHE DI MINIATURIZZAZIONE

Ad oggi è presente un gran numero di tecnologie atte a produrre elementi micro-strutturati. Queste si differenziano in base a:

- Precisione raggiunta;
- Materiali processabili;
- Volume produttivo;
- Complessità geometrica ottenibile;

- Parametri operativi del componente finale.

Ciò nonostante alcuni studi hanno tentato di organizzare tutte le varie tecnologie in base al principio di funzionamento, raggruppandoli in quattro diversi meccanismi ^[2]:

- *Tecnologie sottrattive*: micro-lavorazioni per asportazione di truciolo, vaporizzazione (EDM, EBM, LBM), dissoluzione (chimica od elettrochimica);
- *Tecnologie formative/deformative*: micro-forgiatura, micro-stampaggio a iniezione, sinterizzazione;
- *Tecnologie additive*: DLW, CVD, PVD, elettroformatura, elettrodeposizione, stereolitografia, deposizione polimerica;
- *Unione di più componenti*: micro-saldatura termica, ad ultrasuoni, laser, incollaggio.

Queste diverse tecnologie presentano ciascuna vari punti di forza e alcuni difetti, pertanto vanno selezionate in base alla tipologia di prodotto finale. È inoltre opportuno tener presente l'origine di queste tecnologie: mentre alcune sono state concepite originariamente per la produzione di sistemi miniaturizzati (ad esempio EBL), altre sono adattamenti di tecnologie già esistenti per componenti macroscopici, come lo stampaggio ad iniezione. Pertanto è motivo di interesse lo studio delle diverse problematiche ad essi associate: mentre i primi sono spesso carenti in termini di affidabilità e sono poco collaudati, i secondi presentano problemi legati ai parametri di funzionamento, che possono variare notevolmente quando si considerano dimensioni molto piccole.

Nelle considerazioni preliminari di questo studio, sono stati analizzati i principali fattori da rispettare per garantire la corretta funzionalità dei componenti:

- Grandi volumi produttivi;
- Tolleranze dimensionali ristrette, dell'ordine del micrometro;
- Geometrie 2D $\frac{1}{2}$, ossia strutture bidimensionali nelle quali sono presenti variazioni significative di altezza.

Sebbene vi siano molte tecnologie che permettono il raggiungimento di precisioni molto superiori a quelle richieste, ed alcune di esse siano in grado di replicare oggetti in 2D $\frac{1}{2}$ (anche se è raro da ottenere senza complicazioni), risulta molto più difficile trovare una tecnologia che permetta la produzione di grandi volumi senza innalzare enormemente i costi. È abbastanza naturale allora che l'attenzione si sia focalizzata sul microstampaggio ad iniezione di polimeri.

Questa tecnologia presenta dei vantaggi considerevoli:

- Discende da una tecnologia ampiamente collaudata, che permette una eccellente automazione, un costo per componente ridotto, e le problematiche dovute alla miniaturizzazione sono state ampiamente studiate e possono essere compensate ottimizzando i parametri di processo ^[3] o applicando delle modifiche allo stampo, senza stravolgere il funzionamento della pressa ^[4].
- È disponibile una grande quantità di materiali polimerici, ed è quindi possibile scegliere le caratteristiche migliori, siano esse meccaniche, termiche, reologiche o di biocompatibilità.

Tuttavia è necessario tener presente che lo stampaggio a iniezione è una tecnologia che permette la replicazione di una geometria, e non è possibile plasmare una nuova geometria partendo esclusivamente dal materiale base. È allora fondamentale l'utilizzo di una seconda tecnologia, che permetta la creazione degli stampi necessari alla pressa da microstampaggio. In questo caso non è più richiesto un elevato volume produttivo, in quanto sono sufficienti poche matrici. La tecnologia scelta per questa procedura è la litografia laser diretta, disponibile presso il laboratorio Te.Si. di Rovigo grazie a Nanoscribe, uno strumento che sfrutta un fascio laser e un fenomeno noto come *assorbimento a due fotoni* per produrre microcomponenti in diversi materiali.

In particolare, questa tecnologia consente:

- Il raggiungimento di risoluzioni dell'ordine delle centinaia di nanometri, quindi più che sufficienti per i componenti prodotti in questo lavoro di tesi;
- La produzione di geometrie 2D $\frac{1}{2}$ e 3D complesse: si tratta di una delle poche tecnologie, se non l'unica, che consente di creare solidi *free form* con pochissimi vincoli geometrici. Ciò risulta fondamentale per questo lavoro di tesi.

Pertanto, l'utilizzo combinato di queste due tecnologie è stato valutato come il miglior metodo per la produzione dei microcomponenti strutturati trattati in questo studio.

2.2 LE TECNOLOGIE DI STAMPAGGIO A INIEZIONE

All'interno della famiglia delle tecnologie di stampaggio a iniezione sono racchiuse tutti i processi che prevedono la trasformazione di materie plastiche attraverso la fusione di un materiale di partenza e l'iniezione dello stesso all'interno di uno stampo. Si tratta di una delle tipologie di processo più diffuse; infatti il 32% in peso di tutta la produzione mondiale di componenti polimerici prodotta viene processata attraverso lo

stampaggio ad iniezione ^[5]. Il principio su cui si basa questa consiste nell'iniettare all'interno di uno stampo un determinato quantitativo di plastica fusa.

Questo processo viene ampiamente utilizzato nel panorama industriale a causa di una serie di vantaggi:

- È un processo che permette di elaborare un ampio range di dimensioni (si possono stampare manufatti da meno di 1 mg a più di 10 kg). ^[6]
- Possono essere utilizzati tutti i materiali termoplastici, siano essi puri, blend, caricati con fibre corte e perfino con fibre lunghe. ^[7]
- È possibile ottenere finiture superficiali elevate.
- Le operazioni di rifinitura post-processo sono nulle o minime.
- I volumi produttivi sono elevati, e il costo di produzione per pezzo è molto basso.
- È possibile automatizzare quasi interamente il processo.

2.2.1 LO STAMPAGGIO A INIEZIONE

Lo stampaggio a iniezione convenzionale prevede l'utilizzo di macchinari dedicati, chiamati semplicemente *presse da stampaggio a iniezione*, le quali, sebbene possano essere differenti in termini di dimensione, alimentazione o meccanica, possono essere schematizzate nello stesso modo:

- **Gruppo di plastificazione**, comprensivo di una vite senza fine a profilo e a sezione variabile alloggiata all'interno di un cilindro riscaldato elettricamente;
- **Gruppo di chiusura**, composto da uno stampo a due o tre piastre ed un sistema atto alla movimentazione dello stesso, spesso costituito da un sistema a ginocchiera.

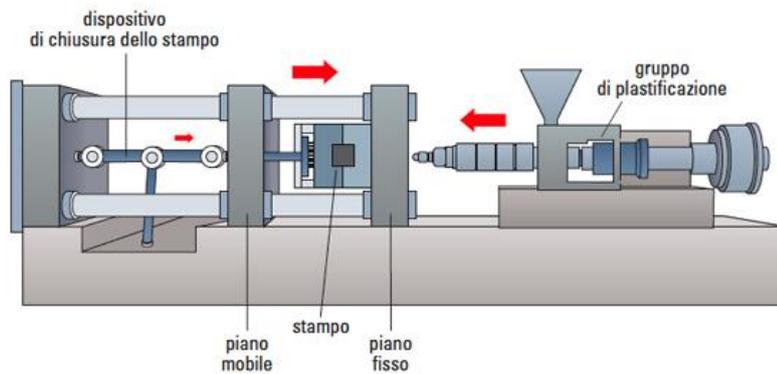


FIGURA 2.2 - SCHEMATIZZAZIONE DI UNA PRESSA PER STAMPAGGIO AD INIEZIONE.

Il ciclo di iniezione, ossia la serie di processi che consentono la produzione di un pezzo finito, sono i seguenti:

1. **Plastificazione:** durante questa fase la vite è posta in rotazione, al fine di produrre il quantitativo necessario di materiale fuso necessario durante la fase di iniezione. Durante questa fase il materiale fuso viene costretto nella zona terminale della vite, in prossimità dell'ugello, e genera una spinta sulla vite.
2. **Iniezione, riempimento ed impaccamento:** quando la quantità di plastica fusa è tale da riempire completamente la cavità dello stampo, la vite smette di ruotare, lo stampo viene chiuso con forza e la vite avanza, iniettando il materiale all'interno dello stampo. Fintanto che il fuso rimane al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, la vite esercita una pressione positiva, in modo da compensare il più possibile il ritiro dovuto al raffreddamento. Non appena il foro da dove viene iniettata la plastica (gate) solidifica, la vite arretra e ricomincia a ruotare, in modo da preparare il materiale per la stampata successiva.
3. **Raffreddamento ed estrazione:** dopo che tutto il materiale all'interno dello stampo è sceso al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, lo stampo si apre e dei piccoli braccetti (estrattori) spingono il prodotto finito al di fuori dello stampo.

I tempi necessari per l'esecuzione di ciascun processo sono illustrati in FIGURA 2.3.

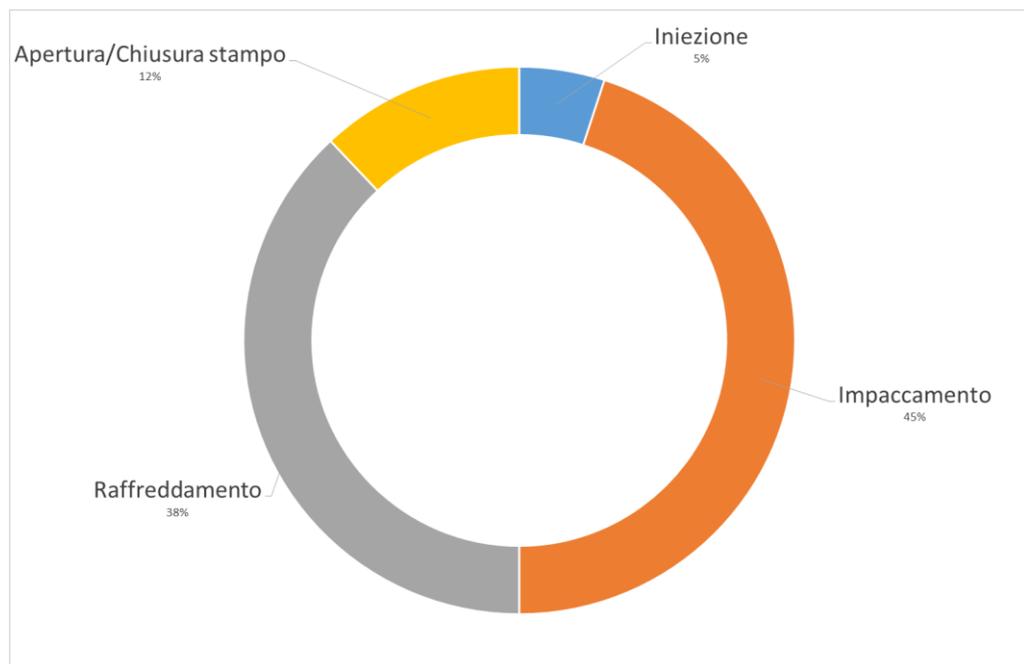


FIGURA 2.3 - TEMPO NECESSARIO PER IL COMPLETAMENTO DI OGNI FASE DEL PROCESSO DI STAMPAGGIO AD INIEZIONE.

Quando il mercato ha mostrato interesse per la miniaturizzazione di componenti polimerici, sono state adattate le presse ad iniezione già esistenti in commercio. In questo modo, tuttavia, sono stati raggiunti i limiti operativi delle tecnologie stesse, quali l'incapacità di raggiungere i parametri operativi adeguati, o l'impossibilità di ottenere strutture con elevato *aspect ratio*. Pertanto è stata necessaria la realizzazione di macchine appositamente pensate per il microstampaggio, che però state sviluppate solo a partire dalla seconda metà degli anni '90. [8]

Infatti, tentativo di adeguamento di questa tecnologia per la lavorazione di componenti miniaturizzati ha portato alla comparsa delle seguenti problematiche:

- Il quantitativo di materiale che viene perso per il riempimento dei canali di riempimento e della carota raggiunge molto spesso il 90% del totale, causando un aumento notevole dei costi. In particolare materiali adatti a scopi medici possono essere molto costosi (ad esempio l'acido polilattico, un materiale con ottime caratteristiche di biocompatibilità e biodegradabilità arriva a costare 3000 €/kg).
- La presenza di canali di riempimento massivi comporta anche un aumento del tempo ciclo, dal momento che tutto il materiale all'interno dello stampo deve scendere al di sotto della temperatura di transizione vetrosa prima di poter essere estratto.
- Problemi notevoli sorgono a causa della dimensione dei pellet. Infatti molto spesso la massa di un singolo pellet risulta essere

molto maggiore rispetto alla massa del prodotto da stampare (la massa di un grano di PMMA è di circa 24 mg, mentre la massa di certi componenti può arrivare anche a meno di 1 mg). Inoltre, poiché l'altezza dei canali della vite deve essere tale da permettere almeno il passaggio di un grano (indicativamente 1 mm), non è possibile produrre viti di diametro inferiore a 14 mm. Questo comporta l'utilizzo di viti di inerzia considerevole, che richiedono una corsa minima notevole per raggiungere la velocità di iniezione richiesta. Tutto ciò causa un aumento della quantità minima iniettabile dalla vite.

- L'utilizzo delle quantità di materiale minime possibili per la pressa comporta un aumento della difficoltà nella stabilizzazione dei parametri di processo, in particolare della temperatura, con l'aumento del rischio di degradazione del polimero o di mancato riempimento della cavità stessa (*short shot*).
- A causa della configurazione della vite, il materiale può refluire all'interno dell'unità di plasticizzazione, comportando una scorretta pressione di impaccamento. ^[9]
- Cavità più piccole all'interno dello stampo comportano un aumento eccessivo del riscaldamento viscoso e un incremento della pressione di iniezione. Questo comporta lo scorrimento del materiale all'interno delle cavità, che quindi non rispetta il cosiddetto flusso *a fontana*. Le conseguenze di queste variazioni reologiche possono influenzare le caratteristiche meccaniche e termiche del prodotto finito. ^[10]

2.2.2 IL MICROSTAMPAGGIO A INIEZIONE

Tutti i problemi elencati nel capitolo precedente hanno costretto i produttori di presse per iniezione a modificare il principio di funzionamento dei macchinari, in modo da rendere fattibile la produzione di componenti micro-strutturati con maggiore semplicità. Le scelte costruttive adottate possono essere schematizzate in due categorie:

1. Le modifiche sono state ottenute da semplici riduzioni dimensionali delle unità di iniezione (e di conseguenza anche dei pellet), che hanno consentito migliori dosaggi per ogni iniezione.
2. Sono state apportate modifiche concettuali alla unità di iniezione. In particolare è stata divisa l'unità di plasticizzazione dall'unità di iniezione.

La seconda scelta risulta essere quella che porta i maggiori vantaggi, in quanto è possibile utilizzare pellet di dimensioni normali, con evidenti

vantaggi in termini economici. La pressa così strutturata presenta una unità di plasticizzazione composta da vite e cilindro riscaldato, di dimensioni standard, che solitamente vengono posti verticalmente o con un angolo di 45° rispetto alla verticale. Il fuso viene poi convogliato all'interno di un secondo cilindro riscaldato, all'interno del quale è presente un pistone. Quest'ultimo è di piccole dimensioni (solitamente attorno ai 5 mm) ed è controllato da un servomotore elettrico; queste due caratteristiche rendono possibile un controllo molto accurato del dosaggio, e una riduzione notevole della quantità di materiale iniettata, che può raggiungere la decina di microgrammi.

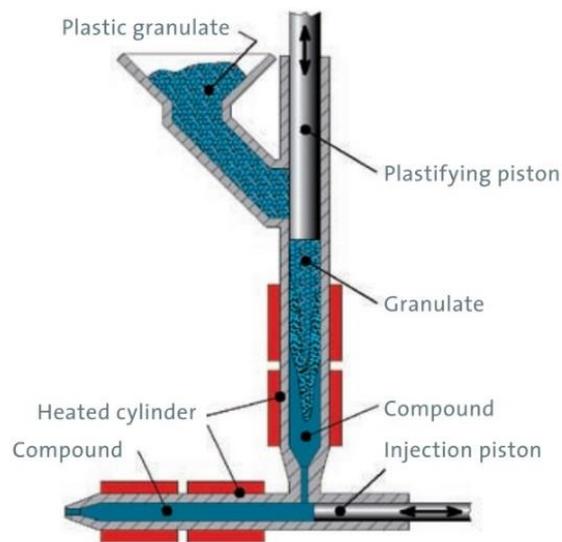


FIGURA 2.4 - UNITÀ DI PLASTICIZZAZIONE ED INIEZIONE DI UNA PRESSA PER MICROSTAMPAGGIO AD INIEZIONE. ^[11]

L'unità di plasticizzazione e l'unità di iniezione sono quindi svolti da componenti diverse, che si ripartiscono i compiti nel modo seguente (FIGURA 2.5) :

1. L'unità di plasticizzazione trasforma il polimero da solido a fuso, accumulandolo nella zona terminale della vite.
2. Prodotta una quantità di materiale necessaria, la vite avanza, spingendola all'interno dell'unità di iniezione. Non appena finisce il processo, una valvola blocca le comunicazioni tra le due unità, prevenendo il reflusso del materiale all'interno dell'unità di plasticizzazione. Questo passaggio ha un effetto positivo nel controllo dei parametri di processo. La vite arretra e comincia a produrre materiale per l'iniezione successiva.

3. Un pistone dedicato trasferisce l'esatta quantità di materiale dal cilindro di iniezione allo stampo.
4. Il pistone, completata la corsa, viene controllato da un sensore di pressione posto nello stampo, e viene spinto in avanti fino ad esercitare un valore di pressione specifico (pressione di impaccamento).
5. Congelato il punto di collegamento tra iniettore e stampo, il pistone arretra.

Da questo momento in avanti, il ciclo è analogo a quello dello stampaggio a iniezione classico. ^[12]

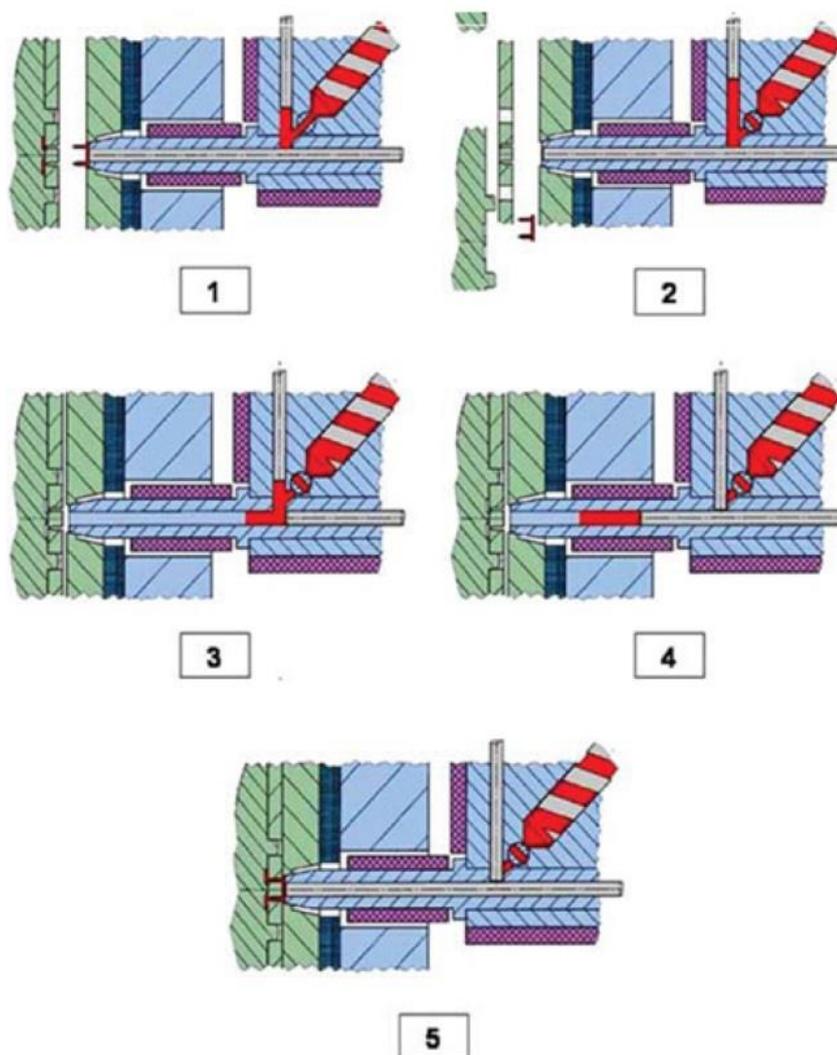


FIGURA 2.5 - FASI DI PROCESSO DEL MICROSTAMPAGGIO AD INIEZIONE.

2.3 LE TECNOLOGIE DI CREAZIONE DEI MASTER

Come già accennato nel PARAGRAFO 2.1, le tecnologie di stampaggio ad iniezione necessitano di uno stampo per poter produrre un componente. Si richiedono allora delle tecnologie ausiliari, che siano in grado di produrre uno o più stampi, con i quali avviare la produzione di massa dei componenti polimerici.

La principale tecnica con cui vengono prodotti stampi per componenti macroscopici è l'asportazione di truciolo: le fresatrici a controllo numerico disponibili ad oggi sul mercato sono in grado di lavorare una grande varietà di materiali, quali alluminio, acciai di vari tipi e durezza, o altri metalli duri, in tempi ragionevoli e con finiture superficiali elevate.

Addentrando all'interno della scala micrometrica, si incappa in una serie di problematiche che, di fatto, rendono inutilizzabile la tecnologia della fresatura a controllo numerico:

- Micro-lavorazioni richiedono l'utilizzo di utensili di dimensioni ridottissime; questo fa sì che, per mantenere velocità di taglio adeguate, siano necessarie rotazioni a velocità elevatissime, fino a 1'000'000 giri/min, difficilmente raggiungibili con gli elettromandrini commerciali.
- La finitura superficiale data dall'asportazione di truciolo non è elevatissima, e può causare problemi nel caso di strutture con *aspect ratio* elevati.
- Le tempistiche di lavorazione si allungano considerevolmente, dal momento che la quantità di materiale asportabile da un utensile molto piccolo è anch'essa piccola.

Pertanto, si sono sviluppate delle nuove tecnologie che hanno permesso di ottenere strutture di dimensioni micrometriche con tolleranze e finiture adeguate, e con tempi di produzione ragionevoli.

Queste possono essere suddivise in base al principio di funzionamento: ^[13]

<i>PRINCIPIO</i>	<i>METODO</i>
Azione meccanica	<i>USM (UltraSonic Machining)</i>
Vaporizzazione	<i>EDM, LBM, EBM</i>
Ablazione	<i>LBM (Short Pulse)</i>
Dissoluzione	<i>ECM, Tranciatura fotochimica</i>
Deformazione plastica	<i>Microforgiatura</i>
Laminazione	<i>Stereolitografia</i>
Ricomposizione	<i>Elettroformatura</i>

2.3.1 USM (ULTRASONIC MACHINING)

Il principio di funzionamento di questa tecnologia si basa su una azione meccanica, ossia le parti di un componente non necessarie vengono rimosse portando il componente a rottura, sia essa fragile o plastica.

Nelle lavorazioni ultrasoniche un utensile, solitamente immerso in un liquido contenente delle particelle abrasive, viene fatto vibrare a frequenza ultrasonica, in modo tale da generare una forza abrasiva sul pezzo che lo porti a rottura di tipo fragile. La dimensione della lavorazione è strettamente collegata alla dimensione dell'utensile, e la finitura dipende dalla dimensione delle particelle abrasive.

I problemi principali legati a questa tecnologia sono l'accuratezza della configurazione e gli effetti dinamici del macchinario. Infatti le vibrazioni ultrasoniche rendono difficile l'afferraggio e il mantenimento in posizione del pezzo. Inoltre, gli effetti dinamici, che ovviamente non possono essere rimossi, rendono poco preciso il macchinario stesso. Tuttavia, recenti sviluppi hanno ridotto considerevolmente le problematiche relative a questa tecnologia, rendendola competitiva nel suo settore.

2.3.2 EDM (ELECTRICAL DISCHARGE MACHINING)

Questa tecnologia si basa sulla capacità di concentrare una elevata quantità di energia in un punto molto ridotto, portando alla fusione o alla vaporizzazione del materiale esclusivamente in quel punto.

In particolare, nella tecnologia EDM l'energia viene fornita attraverso una serie di scariche elettriche pulsate. Per realizzare componenti micro-strutturate è necessario che l'energia applicata sia la minore possibile, e questo fattore è oggetto principale degli studi attuali. Si è osservato che per ridurre al minimo l'energia utilizzata è necessario abbassare la capacità "parassita" del sistema, ossia la sua attitudine ad accumulare carica. Sebbene sia possibile controllarla per l'utensile, non è possibile lo stesso per il pezzo, dal momento che geometrie diverse hanno capacità diverse.

La forza di questa tecnologia è la sua semplicità e versatilità: è possibile produrre utensili di varie forme e dimensioni, ed è sufficiente un generatore elettrico e un meccanismo di attuazione accurato per produrre un semplice dispositivo EDM.

L'utilizzo dell'EDM in immersione in liquidi dielettrici, come olio minerale o acqua demineralizzata migliora certi aspetti della lavorazione: l'utilizzo di olio migliora la finitura superficiale e la precisione, l'acqua demineralizzata invece permette di aumentare la velocità del processo.

La più grande problematica di questa tecnologia è la sua limitazione nella tipologia di materiali lavorabili; questi infatti devono necessariamente essere conduttivi. La lavorazione di ceramici non conduttivi è possibile in certe condizioni, ma il metodo di lavorazione è ancora in fase di sviluppo.

2.3.3 LBM (LASER BEAM MACHINING)

Una tecnica di lavorazione alternativa prevede di fornire energia al materiale attraverso un fascio laser focalizzato su un singolo punto. A seconda della tipologia di laser usato, si ottengono risultati diversi.

- Laser a CO₂ o a stato solido (Nd:YAG): permettono di ottenere fori con *aspect ratio* relativamente bassi (da 1 a 2). Inoltre, lo scioglimento del materiale attraverso l'alta temperatura che raggiunge il punto focalizzato comporta la comparsa di un layer ri-solidificato e di una zona termicamente alterata, che possono compromettere le prestazioni meccaniche del materiale. Tuttavia a causa della grande potenza che possono raggiungere i generatori del fascio, questa tecnologia è di gran lunga la più efficiente tra le tecniche di microlavorazione disponibili.
- Laser a eccimeri: grazie alla loro energia più elevata e al funzionamento ad impulsi, questi laser permettono di ottenere lavorazioni più accurate e prive di layer ri-solidificati o zone termicamente alterate. Con questa tecnologia vengono interposte delle maschere tra il fascio laser e il pezzo da lavorare, ed esse vengono replicate sul componente. In questo modo è possibile generare diverse lavorazioni contemporaneamente, migliorandone l'allineamento e la replicabilità. Poiché l'energia associata al legame tra le molecole del gas all'interno del generatore del fascio laser è paragonabile all'energia di legame delle plastiche, risulta evidente che queste ultime siano i materiali che meglio si prestano a questa lavorazione. L'utilizzo di alte potenze combina un effetto termico oltre all'energia fotonica, rendendo adatti tutti i materiali a questa lavorazione.
- Laser *Full Spectrum*: è una tecnologia che sfrutta un laser pulsato ad altissima frequenza. La durata di un impulso è dell'ordine di 10⁻¹⁶ secondi, e il picco di potenza è dell'ordine di 10¹² W.

Qualunque materiale sottoposto a un impulso di questa potenza evapora all'istante; inoltre, la brevità del processo fa sì che non ci sia il tempo per la formazione di una zona termicamente alterata, né di un layer di materiale sciolto e solidificato. Per questo motivo questa tecnologia risulta eccellente nell'ambito della micro-lavorazione.

2.3.4 EBM (ELECTRON BEAM MACHINING)

La fonte energetica per questa lavorazione è un fascio di elettroni ad alta velocità, che colpiscono direttamente il materiale, aumentandone la temperatura fino a vaporizzazione. Tensioni comprese tra 50-200 kV sono utilizzate per accelerare gli elettroni fino all'80% della velocità della luce. Tra i vantaggi di questa tecnologia vi sono la possibilità di tagliare qualunque materiale, con finiture superficiali elevate e larghezze di taglio ridotte.

Tuttavia, affinché sia possibile controllare con precisione il flusso di elettroni, è necessario che il materiale sia posto all'interno di una camera a vuoto. Inoltre, l'interazione tra elettroni e la superficie del pezzo provoca l'emissione di raggi X, perciò il macchinario deve essere opportunamente schermato ed utilizzato esclusivamente da personale specializzato. ^[14]

2.3.5 MICRO - ECM (ELECTROCHEMICAL MACHINING)

Le lavorazioni elettrochimiche si basano sulla dissoluzione elettrochimica dei metalli, che essenzialmente è il principio inverso rispetto all'elettrodeposizione. In questa tecnologia l'utensile (catodo) è posto in prossimità del pezzo da lavorare (anodo), e un elettrolita viene posto nell'interfaccia grazie a dei fori presenti sull'utensile. Fornendo corrente al sistema, la parte di materiale più prossima all'utensile ionizza ed entra in soluzione nell'elettrolita. La elevata velocità dell'elettrolita fa sì che gli ioni metallici non riescano ad aderire all'utensile, pertanto non vi sono alterazioni di alcun tipo nella geometria dell'utensile stesso. Tra i punti di forza di questa tecnologia vi sono:

- La lunga durata dell'utensile, dal momento che non è a contatto con il pezzo e pertanto non viene usurato; l'unico fattore che tuttavia può portare a usura è la corrosione chimica causata dall'elettrolita.
- La velocità di asportazione del metallo è solamente proporzionale alla velocità di scambio ionico; pertanto il *Material Removal Rate* non dipende da resistenza, durezza o tenacità del pezzo. Si

possono dunque lavorare anche metalli molto duri, e non è necessario che l'utensile possieda una durezza superiore al pezzo, come invece accade per le lavorazioni dove vi è contatto tra utensile e pezzo.

È tuttavia necessario puntualizzare che questo processo può essere utilizzato esclusivamente su materiali conduttori.

2.3.6 TRANCIATURA FOTOCHIMICA (PHOTOETCHING)

Questo processo sfrutta una fonte luminosa per apportare delle modifiche sostanziali a un determinato materiale. Viene generata una maschera, che solitamente consiste in una lamina di materiale trasparente sulla quale viene stampato un pattern con una vernice opaca, e viene posta sopra al materiale. L'esposizione alla fonte luminosa completa il processo. Vi sono molte variabili che devono essere tenute in considerazione:

- Il materiale deve essere fotosensibile alla lunghezza d'onda della sorgente luminosa; per ottenere questo risultato sono necessari degli additivi chimici nel caso delle plastiche, mentre se si lavorano materiali metallici è necessario che siano immersi in sostanze foto-attivabili.
- La maschera deve essere trasparente alla luce nelle zone da lavorare, e perfettamente opaca nelle zone che invece devono rimanere invariate. Inoltre la precisione della maschera determina la precisione della lavorazione. Solitamente le maschere vengono prodotte attraverso un processo di stampa tradizionale.
- Lo smaltimento delle sostanze chimiche usate durante il processo deve essere svolto con perizia, in quanto possono essere rischiose per la salute degli operatori. ^[14]

2.3.7 LIGA

La tecnologia LIGA (acronimo tedesco per *Lithographie, Galvanoformung, Abformung*) è un processo sviluppato nei primi anni '80 per produrre oggetti micro-strutturati. I punti di forza di questa tecnologia sono i seguenti:

- Aspect ratio molto elevati, fino a 100:1
- Pareti verticali prive di angoli di sformo
- Finitura laterale molto elevata, con $R_a = 10 \text{ nm}$

Nel processo, un polimero fotosensibile viene esposto a una fonte luminosa attraverso una maschera, in un processo molto simile alla tranciatura fotochimica. Successivamente il polimero viene usato come supporto per effettuare una elettrodeposizione. Infine viene rimosso il polimero restante, ottenendo così un inserto metallico che può essere utilizzato per i processi di iniezione plastica.

La fonte luminosa inizialmente utilizzata era un flusso di raggi X prodotti da un sincrotrone; grazie all'alta frequenza della radiazione e alla possibilità di ottenere un fascio perfettamente lineare, è possibile ottenere pareti verticali molto precise e accurate. Successivamente sono stati introdotti generatori di luce UV, decisamente più economica ma con risoluzioni minori.

La maschera è composta da:

- Una zona a ridotto assorbimento di raggi X, solitamente composta da grafite, silicio, titanio o diamante;
- Una zona ad elevato assorbimento di raggi X, solitamente oro, nickel, rame, stagno, piombo od altri;
- Un anello metallico, atto a mantenere allineata la maschera e ad asportare il calore. Le elevatissime temperature che raggiungono i componenti esposti alla radiazione impongono l'utilizzo di materiali con elevata trasmissibilità termica, in modo da ridurre i gradienti di temperatura e quindi le deformazioni.

La tecnologia di produzione delle maschere solitamente è la EBL, poiché è in grado di ottenere elevati livelli di dettaglio. L'utilizzo di maschere prodotte per elettrodeposizione è sicuramente più economico, ma riduce anche il livello di dettaglio ottenibile. ^[15]

2.3.8 MICROFORGIATURA

La forgiatura è sicuramente uno dei processi più utilizzati per la deformazione massiva, e numerosi studi sono stati eseguiti per cercare di portare questa tecnologia nel campo delle microlavorazioni. ^[16] I problemi principali legati all'utilizzo di questa tecnologia nel campo nella micro-scala sono:

- La produzione di micro-stampi e micro-punzoni;
- Il corretto posizionamento ed allineamento di stampi e punzoni.

Il primo problema può essere risolto sfruttando le tecnologie di produzione elencate precedentemente. Ad esempio gli stampi possono essere prodotti attraverso le lavorazioni ad ultrasuoni od elettrochimiche,

mentre i punzoni possono essere prodotti attraverso micro-elettroerosione.

Più problematico è invece il secondo punto: la possibilità di usare dei micro-punzoni è strettamente collegata allo sviluppo di tecnologie che ne permettano l'allineamento e la sostituzione con facilità. Una possibile soluzione è l'adozione del concetto di produzione dell'utensile direttamente dal macchinario. L'utilizzo della microforgiatura per produrre direttamente lo stampo e il punzone permette di ottenere corretti allineamenti tra le parti mobili e fisse, con accuratezze dell'ordine del micrometro. Tuttavia non è possibile ottenere sistemi con singolo stampo ma diversi punzoni.

2.3.9 STEREOLOGRAFIA

Tra le tecnologie emergenti spicca in maniera principale la stereolitografia. Questa tecnologia combina metodi di addizione e di asportazione di materiale; in questo modo combina le caratteristiche migliori di entrambe le tecnologie, permettendo la creazione di componenti con elevate risoluzioni e geometrie complesse. Il principio di funzionamento è la fotopolimerizzazione, ossia la capacità di particolari monomeri di legarsi assieme se investiti da un fascio di luce. Calibrare correttamente il fascio di luce, concentrandolo esclusivamente in determinate zone, permette di produrre degli oggetti tridimensionali definiti.

Agli albori di questa tecnologia, nei primi anni '70, veniva utilizzata una luce ultravioletta come fonte del fascio luminoso, e delle maschere opache permettevano di selezionare quali zone dovessero essere polimerizzate. Con l'avvento dei processori digitali, è stato possibile ottimizzare questo procedimento, sfruttando un laser il cui fascio viene controllato numericamente.

Tuttavia il livello di precisione ottenibile da questa tecnologia non è elevato (indicativamente si ottiene una risoluzione dell'ordine delle centinaia di micrometri); ciò dipende dalla precisione del fascio, e dal fatto che il processo di polimerizzazione si propaga leggermente anche al di fuori della zona colpita dal fascio.

Questa tecnologia è alla base dello strumento principale con cui sono stati prodotti i *master* richiesti per questa campagna di studi; l'implementazione di una nuova tecnologia ha permesso il raggiungimento di risoluzioni assolutamente più elevate, rendendola così la tecnologia più adatta per questo tipo di lavoro.

2.4 NANOSCRIBE

Lo strumento con cui sono state eseguite gran parte delle lavorazioni per qualunque tipologia di microstruttura è *NanoScribe Photonic Professional GT*. Esso è un dispositivo per la litografia laser tridimensionale, con il grande vantaggio di non richiedere alcun tipo di maschera per polimerizzare il substrato. ^[17]

2.4.1 PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

Nanoscribe sfrutta una serie di lenti per focalizzare un fascio laser pulsato in un piccolo volume, chiamato *voxel*. A causa della modalità con cui viene focalizzato il fascio, il *voxel* assume la forma di un ellissoide, le cui dimensioni sono approssimativamente 1200 nm di altezza, 600 nm di larghezza e 600 nm di profondità.

La porzione di resist sottoposto al fascio laser subisce un processo definito *polimerizzazione a due fotoni*, il meccanismo chiave sfruttato da Nanoscribe e che permette di ottenere risoluzioni eccellenti, fino a due ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle ottenibili con altre tecniche stereolitografiche. ^[18]

2.4.1.1 LA POLIMERIZZAZIONE A DUE FOTONI

La polimerizzazione a due fotoni è un fenomeno che si basa sulla teoria dell'*assorbimento a due fotoni*, un fenomeno ottico non lineare teorizzato da Maria Goeppert-Mayer nel 1937 e dimostrato negli anni seguenti, quando la tecnologia ha permesso di generare dei fasci laser aventi le caratteristiche necessarie. ^[19]

Il principio viene sfruttato nella stereolitografia a causa di una serie di vantaggi notevoli:

- Viene fornito al materiale una energia sufficientemente elevata da garantire l'avviamento di determinate reazioni chimiche, come ad esempio l'assorbimento simultaneo di due fotoni;
- È un processo statisticamente molto improbabile, ma è possibile aumentare le possibilità che avvenga in un determinato punto. Di conseguenza è possibile controllare con molta precisione dove avverrà la reazione.

Una particolare molecola presente nel materiale, chiamata *iniziatore*, viene bombardata con un fascio laser impulsivo ad alta energia ed altissima frequenza, ed assorbe l'energia equivalente a due fotoni. Gli elettroni di questa molecola si eccitano e saltano dal livello base al livello 2. Dopo un tempo molto breve, dell'ordine di 10^{-12} secondi, gli elettroni scendono di un livello, decadendo in uno stato di tripletta, nel quale sopravvivono per un tempo molto più lungo, dell'ordine di 10^{-3} secondi. Durante questo periodo la molecola genera un radicale libero, ossia rompe un doppio legame o apre un anello epossidico, a seconda del materiale di partenza. Questa reazione si propaga da monomero a monomero, e pertanto dà il via alla polimerizzazione.

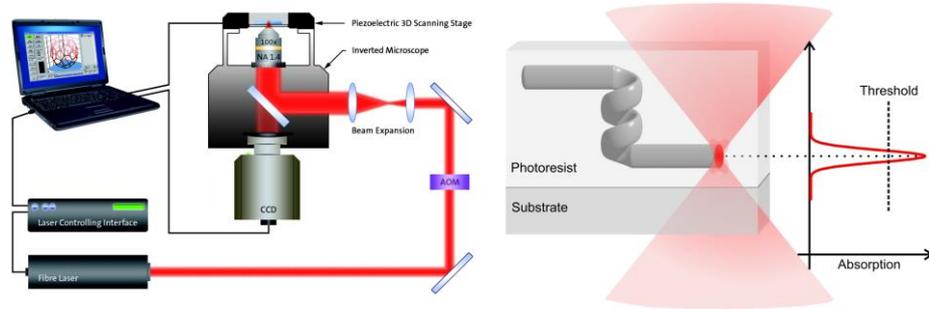


FIGURA 2.6 - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL DIRECT LASER WRITING.

In questo modo è possibile raggiungere livelli di accuratezza molto alti, dal momento che l'assorbimento a due fotoni è un fenomeno statistico che dipende dal quadrato dell'intensità del fascio luminoso, e che pertanto possiede una soglia di attivazione molto elevata e raggiunta solo nel punto in cui il laser è perfettamente focalizzato. ^[20] Grazie a questo fenomeno è possibile raggiungere livelli di dettaglio con una risoluzione maggiore rispetto alla lunghezza d'onda del fascio laser.

È infine necessario che il resist sia opaco alla lunghezza d'onda generata dal fascio laser, ma deve essere trasparente alle altre lunghezze d'onda specialmente a quella che attiva il processo di *assorbimento a singolo fotone*, che attiverebbe la polimerizzazione incontrollata su tutto il resist, compromettendo il risultato. I resist studiati per operare con Nanoscribe assorbono a due fotoni lunghezze d'onda di circa 470 nm, mentre assorbono a singolo fotone lunghezze d'onda di circa 940 nm, corrispondenti all'infrarosso. Pertanto, l'intero sistema è posto all'interno di una teca in policarbonato, che funge da schermo contro queste particolari lunghezze d'onda.

2.4.2 COMPONENTI PRINCIPALI

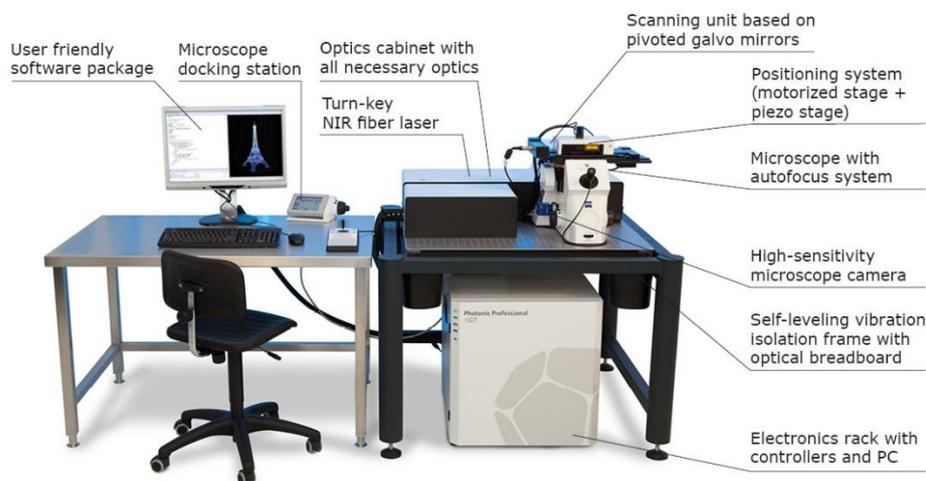


FIGURA 2.7 - NANOSCRIBE PHOTONIC PROFESSIONAL (GT)

Il sistema è composto da un *rack* contenente il processore e il generatore del fascio laser, un secondo *cabinet* contenente le varie ottiche del sistema, un microscopio e un terminale dotato di interfaccia grafica, che permette il controllo da parte dell'utente.

2.4.2.1 LASER

Il fascio laser che viene generato dal sistema deve possedere alcune determinate caratteristiche, poiché deve essere tale da permettere solo ed esclusivamente la polimerizzazione a due fotoni, ed evitare il più possibile la polimerizzazione a singolo fotone.

Le caratteristiche tecniche sono le seguenti: ^[21]

<i>Tipologia</i>	<i>Laser pulsato</i>
<i>Lunghezza d'onda media</i>	780 nm (vicino infrarosso)
<i>Potenza di picco</i>	25 kW
<i>Durata dell'impulso</i>	100 fs
<i>Frequenza</i>	80 MHz

TABELLA 2.2 - CARATTERISTICHE TECNICHE DEL LASER DI NANOSCRIBE.

Vi sono due diverse modalità di controllo della potenza del laser. Queste vengono espresse grazie dei comandi implementati nel software di controllo della macchina:

- *PowerScaling*: è una variabile che viene determinata da un dispositivo chiamato *modulatore opto-acustico* e che consente di valutare quale sia la massima potenza esprimibile dal generatore del fascio. Pertanto, il valore massimo di *PowerScaling* raggiungibile dipende da una serie di fattori quali età del generatore, condizioni ambientali, ore di attività del laser etc. I valori massimi ottenibili dal dispositivo presente in laboratorio sono attorno a 1,33.
- *LaserPower*: è un parametro controllato direttamente dal generatore del fascio, ed esprime la percentuale della potenza massima stabilita dal parametro *PowerScaling*. Varia tra 0 e 100.

NanoScribe è impostata di default in modo tale che con *PowerScaling* pari a 1 e *LaserPower* pari a 100 eroghi una potenza in uscita di 20 mW.

2.4.2.2 OBIETTIVO

Permette sia di focalizzare il fascio laser in un punto preciso, e inoltre permette di avere una visione del processo di scrittura (purché venga attivata una fonte di illuminazione).

L'obiettivo presente nel sistema a nostra disposizione è il seguente:

<i>Ingrandimento</i>	63x
<i>NA</i>	1.4
<i>Working Distance</i>	360 μm
<i>Condizioni di operatività</i>	Immersione in olio/DiLL

TABELLA 2.3 - CARATTERISTICHE TECNICHE DELL'OTTICA DI NANOSCRIBE.

L'obiettivo possiede una serie di vantaggi e di svantaggi. Tra le caratteristiche apprezzabili si annoverano.

- Un elevato NA, tra i più alti raggiungibili, che permette una eccellente focalizzazione del fascio laser.
- La possibilità di lavorare in DiLL, ossia *Dip-in Laser Lithography*, una tecnologia che consiste nell'immergere l'obiettivo direttamente nel resist. Questo permette di ridurre l'aberrazione sferica, e di mantenerla costante durante tutto il processo di scrittura, a vantaggio della risoluzione di scrittura. Inoltre, l'altezza della struttura da stampare è limitata

esclusivamente dalle dimensioni del portacampioni, e pertanto può raggiungere i 2000 μm e oltre.

Tuttavia è necessario utilizzare dei resist adeguati, poiché una eventuale polimerizzazione incontrollata dello stesso comporterebbe un danneggiamento dell'obiettivo, fino a renderlo inutilizzabile.

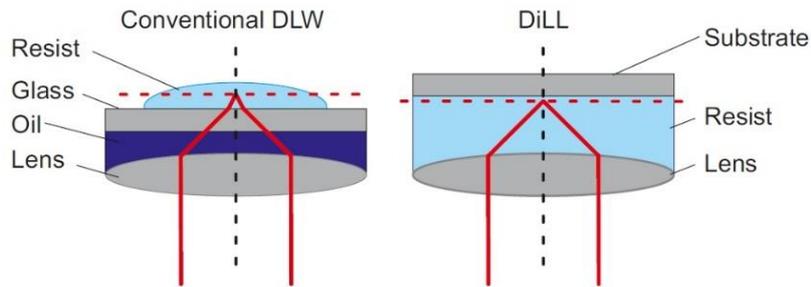


FIGURA 2.8 - CONFRONTO TRA CONFIGURAZIONE AD IMMERSIONE IN OLIO E CONFIGURAZIONE DiLL

Tra gli svantaggi vi sono invece:

- La *working distance* piccola, pari a 360 μm . Questo valore non tiene conto dello spessore del vetrino; in configurazione standard, l'altezza massima di lavoro è limitata a 140 μm .
- L'immersione in olio, oltre a richiedere la pulizia dell'obiettivo dopo ogni spostamento o cambio di portacampione, riduce la qualità della focalizzazione del fascio laser, a causa dell'aberrazione sferica.

La presenza di una videocamera collegata al microscopio, e a dei sistemi di illuminazione sia in trasmissione che in riflessione permette di avere una visione della lavorazione in corso.

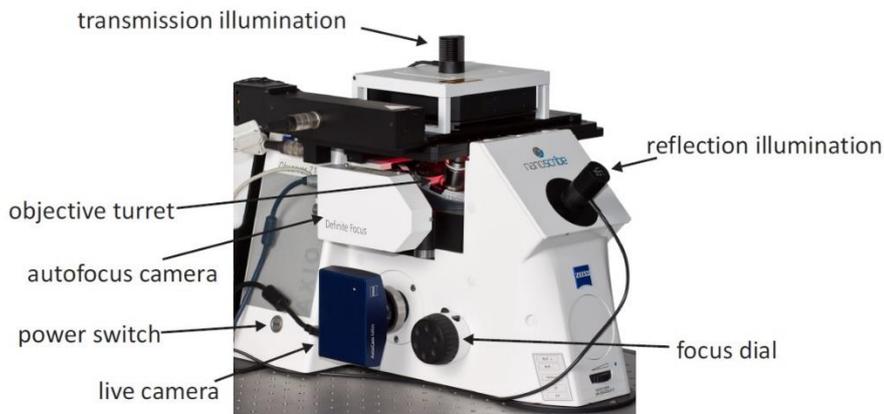


FIGURA 2.9 - UNITÀ OTTICA E PRINCIPALI COMPONENTI.

2.4.2.3 RESIST

Con il termine *resist* si intende la miscela di componenti che rendono possibile la polimerizzazione attraverso DLW. Solitamente, sono composti da due diverse molecole, ossia i monomeri e l'iniziatore.

A seconda di come reagiscono alla luce del laser, i resist si differenziano in due categorie:

- Resist *negativi*: la porzione di volume esposto al fascio e che raggiunge il valore di soglia polimerizza, mentre tutto il resto rimane in fase liquida. Sono i resist più comuni, ed è la tipologia di resist utilizzato in questo studio.
- Resist *positivi*: il fascio laser che colpisce il materiale inibisce la polimerizzazione. Pertanto, affinché il materiale polimerizzi è necessario un trattamento successivo, come una esposizione ai raggi UV, la quale agirà solo sulle zone non attivate dal fascio laser. Vengono utilizzati nei casi in cui le strutture siano principalmente piene, e dove siano presenti delle cavità. In questo caso è sufficiente "scrivere" dove sono presenti delle cavità, risparmiando molto tempo.

Questa tipologia di resist tuttavia possiede lo svantaggio di essere particolarmente sensibile alle condizioni ambientali, e poiché può essere utilizzato solo con un obiettivo ad aria (mettere il resist a diretto contatto con l'obiettivo potrebbe danneggiare gravemente quest'ultimo, poiché la luce ambientale potrebbe iniziare la polimerizzazione del resist), non è possibile creare un ambiente protetto dentro il quale controllare i parametri ambientali con assoluta precisione.

2.4.2.4 IL CONTROLLO SOFTWARE

Vi sono principalmente tre diversi software adibiti al controllo e alla programmazione di NanoScribe:

- *NanoWrite*: è il software principale, che controlla tutti i parametri della macchina e che fornisce le istruzioni in linguaggio macchina al laser e al piano di lavoro. Tra le varie funzioni vi è anche la possibilità di monitorare i parametri di scrittura, di eseguire diagnostiche o di impostare delle correzioni

ad errori sistematici, come inclinazione del piano di lavoro o aberrazione sferica.

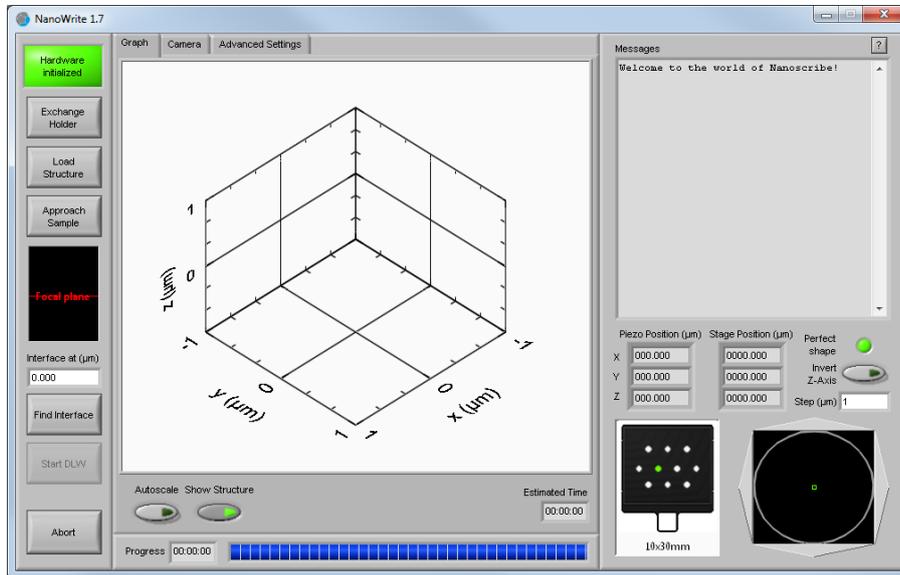


FIGURA 2.10 - INTERFACCIA PRINCIPALE DI NANOWRITE.

- *DeScribe*: si tratta di un software di compilazione, attraverso il quale l'utente traduce le figure geometriche in linguaggio proprietario della macchina, ossia il GWL. Tra le varie funzioni vi sono la possibilità di visualizzare in 3D una simulazione virtuale del lavoro di stampa, compresi parametri di processo e stima del tempo di esecuzione, ed un tool che permette di importare con facilità un disegno CAD 3D in GWL, in modo da poter creare i modelli geometrici con software di terze parti, come Autodesk Inventor o SolidWorks della Dassault Systemes. Inoltre, è presente un sistema di *debug*, che permette di identificare con facilità gli eventuali errori di compilazione dell'operatore.

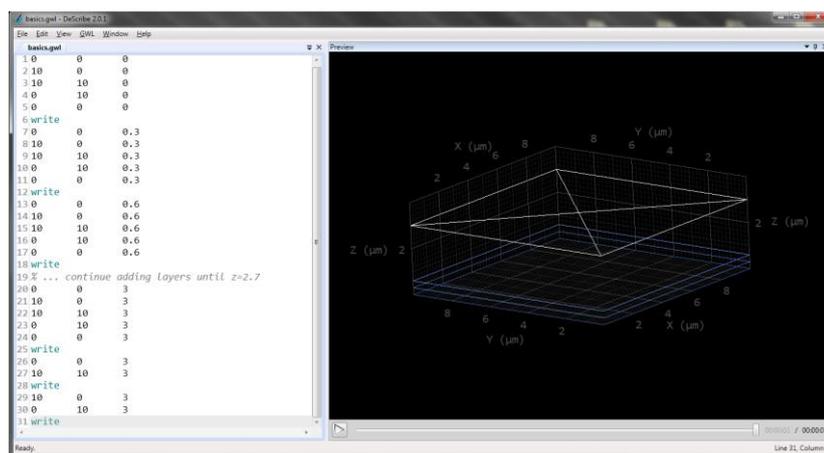


FIGURA 2.11 - INTERFACCIA GRAFICA DI DESCRIBE.

- **AxioVision:** è il sistema di controllo del microscopio Carl Zeiss integrato nella macchina; con esso è possibile visualizzare in tempo reale il lavoro eseguito, acquisire istantanee e video, e correggere i parametri delle immagini acquisite.

2.4.2.5 IL CONTROLLO DEL PIANO DI LAVORO

NanoScribe integra tre diverse metodologie di controllo posizionale:

- **StageScanMode:** il piano di lavoro si muove grazie all'ausilio di due motori elettrici collegati a delle piccole viti a ricircolo di sfere. In questo modo è possibile ottenere ampi movimenti, tali da coprire tutta l'area di lavoro della macchina (circa 100 mm x 100 mm), ma con precisioni relativamente basse. Prove in laboratorio hanno determinato errori nel posizionamento del piano di lavoro pari fino a 6 micrometri; questo valore è notevole, se si considera che la risoluzione massima dello strumento è di circa 200 nanometri.
- **PiezoScanMode:** il piano di lavoro si muove grazie a degli attuatori piezoelettrici: a differenza della movimentazione meccanica, si possono ottenere le massime risoluzioni possibili, ma i movimenti sono limitati ad un'area di 300 µm x 300 µm, e la velocità massima ottenibile è di circa 300 µm/s. Ciò nonostante è il metodo di controllo con cui è possibile ottenere le risoluzioni e finiture migliori.
- **GalvoScanMode:** in questa particolare configurazione il piano di lavoro rimane fermo, mentre una serie di specchi galvanometrici, posizionati a monte dell'obiettivo, deviano il fascio laser. In questo modo si riescono ad ottenere risoluzioni

elevate, anche se non pari a quelle ottenibili con gli attuatori piezoelettrici, e velocità di scrittura senza pari; la velocità massima dello strumento con questa modalità di scrittura è di 50 mm/s, ossia due ordini di grandezza superiore rispetto alla modalità *PiezoscanMode*.

2.5 I CAMPI DI APPLICAZIONE

In questo capitolo vengono analizzati i campi in cui le tecnologie descritte finora possono portare un significativo contributo, con particolare riferimento alle tematiche che competono a questo studio.

Tra tutti i possibili vantaggi elencati nei paragrafi precedenti, sono stati considerati in maniera particolare due aspetti:

- La possibilità di alterare le caratteristiche della superficie di un pezzo, in modo tale da farlo interagire in maniera mirata con altre sostanze; in particolare, il parametro principe che viene considerato è la bagnabilità. Variazioni di questo parametro possono rendere un materiale idrofilo, idrofobico o super-idrofobico.
- La presenza di elementi micro- e nano-strutturati permette di modificare la rigidità e la rugosità della superficie del componente, rendendolo atto all'adesione, alla proliferazione e alla differenziazione di cellule staminali mesenchimali. (MSC).

2.5.1 LA SUPER-IDROFOBICITÀ

Una superficie idrofobica, o comunemente detta idrorepellente, è una superficie lungo la quale le gocce d'acqua non riescono ad aderire, e quindi rotolano verso zone ad energia potenziale minore. Più semplicemente, è una superficie che non viene "bagnata" dall'acqua. Esempi di superfici idrofobe possono essere osservate in natura; la più eclatante, e anche la principale fonte di ispirazione nello studio in questo campo, è la foglia di loto.



FIGURA 2.12 - GOCCIA D'ACQUA APPOGIATA SU UNA FOGLIA DI LOTO.

2.5.1.1 *IL PRINCIPIO FISICO*

Al fine di illustrare il significato di idrofobicità e di super-idrofobicità, è prima necessario introdurre alcuni concetti. Innanzitutto, è necessario tenere in considerazione il principio termodinamico per cui un sistema tende ad assumere la configurazione che gli consenta di immagazzinare la minor energia possibile.

Si consideri adesso una goccia di un qualunque liquido appoggiata su una superficie solida. Le forze messe in gioco da questa configurazione sono le seguenti:

- Forze di adesione: tendono ad aumentare l'interazione tra il liquido e la superficie, appiattendolo e aumentando la superficie della stessa;
- Forze di coesione: tendono a minimizzare l'energia superficiale, e di conseguenza fanno assumere alla goccia la geometria con il minor rapporto superficie/volume, ossia la sfera;
- Forza peso: può influenzare il comportamento della goccia in vari modi, a seconda della sua posizione rispetto alla superficie; solitamente però le masse in gioco sono talmente basse da rendere trascurabile la sua influenza.

La bagnabilità di una superficie dipende dall'equilibrio di queste forze; maggiori sono le forze di coesione rispetto a quelle di adesione, meno bagnabile sarà la superficie.

Per quantificare il grado di bagnabilità si introduce il concetto di angolo di contatto.

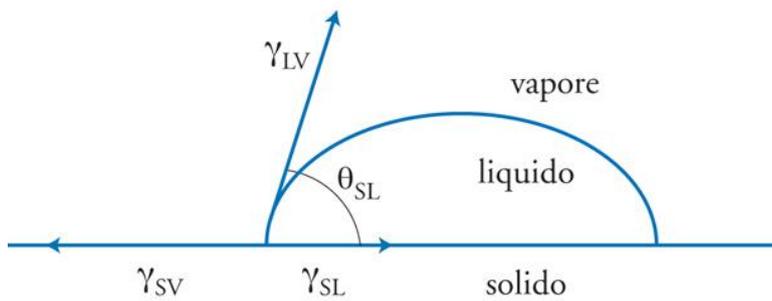


FIGURA 2.13 - RAPPRESENTAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO.

Si consideri un solido ideale, secondo la definizione di Chau (ossia un solido liscio, piatto, omogeneo, inerte, non poroso). Venga infine posta una goccia di un qualunque liquido su questa superficie.

L'angolo di contatto è definito come l'angolo compreso tra le tangenti alle interfacce tra solido-liquido e liquido-vapore.

Questa definizione permette di classificare i materiali in base al valore dell'angolo:

- Se l'angolo di contatto è prossimo a 0° , il materiale è definito *perfettamente bagnabile* o *super-idrofilo* (se il liquido considerato è l'acqua);
- Se l'angolo di contatto è compreso tra 0° e 90° , il materiale è definito *facilmente bagnabile* o *idrofilo*;
- Se l'angolo di contatto è compreso tra 90° e 150° il materiale è definito *difficilmente bagnabile* o *idrofobico*;
- Se l'angolo di contatto supera i 150° il materiale è definito *super-idrofobico*.^[22]

Oltre a questa definizione, valida nel caso di goccia in condizioni statiche, esistono anche dei parametri che determinano il grado di bagnabilità nel caso di goccia in movimento. Questi sono utili per determinare l'adesività della goccia alla superficie. In particolare, si definiscono:

- *Sliding angle* (α): è l'angolo di inclinazione della superficie che provoca un rotolamento della goccia di liquido. È stato definito empiricamente da Wolfram con la seguente equazione:

$$\sin \alpha = k \frac{2r\pi}{mg}$$

Dove r è il raggio della goccia e k è una costante di proporzionalità che dipende dalle caratteristiche della superficie.^[23]

- *Angolo di contatto di isteresi*: definito come la differenza tra l'angolo di contatto di avanzamento ed angolo di contatto di recessione. Infatti, lo spostamento avanti ed indietro di una goccia di liquido comporta l'insorgere di molti equilibri metastabili, dovuti all'eterogeneità della superficie di appoggio, ai quali la goccia è vincolata.

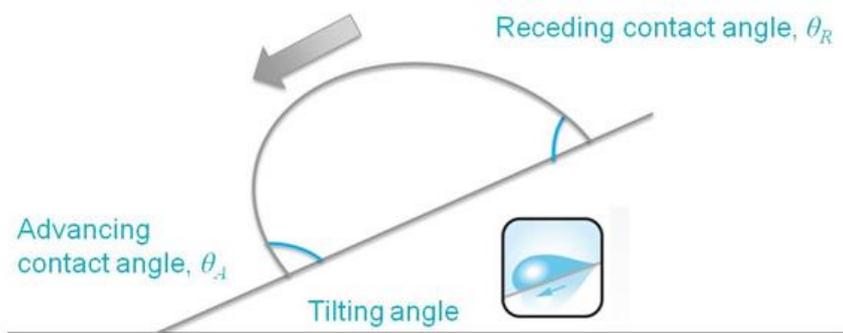


FIGURA 2.14 - ANGOLO DI CONTATTO DI AVANZAMENTO (A SINISTRA) ED ANGOLO DI CONTATTO DI RESSIONE (A DESTRA) IN UNA GOCCIA APPOGGIATA SU UN PIANO INCLINATO DI UN ANGOLO α .

La variazione di questi due parametri altera fortemente il comportamento della goccia, anche se si mantiene costante l'angolo di contatto. Ad esempio, con angolo di contatto superiore a 150° e lo sliding angle è inferiore a 5° , la superficie è non adesiva, ed è sufficiente una lieve inclinazione del piano per far rotolare via la goccia. Invece, se lo sliding angle è superiore a 5° , la goccia tenderà a rimanere adesiva alla superficie.

2.5.1.2 LE STRUTTURE GERARCHICHE

Le motivazioni per cui una superficie sia idrofobica o super-idrofobica sono state indagate con attenzione nel corso dell'ultimo decennio; si è giunti infine alla conclusione che le grandezze che possono influenzare l'angolo di contatto sono l'energia superficiale, che dipende dal materiale, e la rugosità superficiale. In particolare, è stato osservato che gli esempi di superfici super-idrofobiche presenti in natura sono caratterizzati da delle micro- e nano-protrusioni che emergono dalla superficie. In questo modo, il liquido entra in contatto con solo una piccola parte della superficie, e non è quindi in grado di bagnarla.

La presenza di strutture gerarchiche è molto importante, e incrementa notevolmente l'angolo di contatto: infatti le gocce d'acqua entrano in

contatto con protuberanze di dimensioni nanometriche, rendendo minimo il contatto con la superficie. Le strutture micrometriche, invece, fanno sì che si intrappoli dell'aria al di sotto della goccia, e a seconda della distanza tra le strutture vengono variate le forze di adesione, andando a modificare il comportamento dinamico. Alcuni esempi ritrovati in natura sono i seguenti: ^[24]

- **LA FOGLIA DI LOTO:** presenta una struttura gerarchica a due livelli, ed è composta da delle papille epiteliali di dimensione compresa tra i 5 e i 10 μm , ricoperte di cristalli di cera idrofobica spessi approssimativamente 150 nm. Questa struttura favorisce un angolo di contatto superiore a 150° , e un angolo di contatto d'isteresi inferiore a 5° , permettendo alle gocce d'acqua di scorrere via con facilità, trascinando con sé sporcizia e microorganismi.

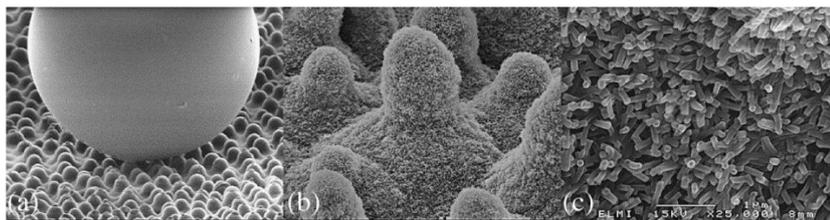


FIGURA 2.15 - IMMAGINI AL SEM DI UNA FOGLIA DI LOTO. L'INGRANDIMENTO AUMENTA ANDANDO VERSO DESTRA. SONO CHIARAMENTE VISIBILI LE MICROSTRUTTURE (IN CENTRO) RICOPERTE DALLE NANOSTRUTTURE (A DESTRA).

- **I PETALI DI ROSA:** sono anch'essi super-idrofobici, ma sono in grado di trattenere piccole gocce d'acqua ed evitare che scorrano via anche se il petalo viene inclinato o addirittura capovolto. Ciò è possibile grazie a delle micro-papillae di diametro approssimativo pari a 16 μm e altezza 7 μm , ricoperte da delle cuticole nanometriche spesse circa 730 nm. A differenza delle foglie di loto, le microstrutture sono più distanti tra loro, e rimane intrappolata più aria, che aumenta la forza di adesione tra la goccia e la superficie del petalo.

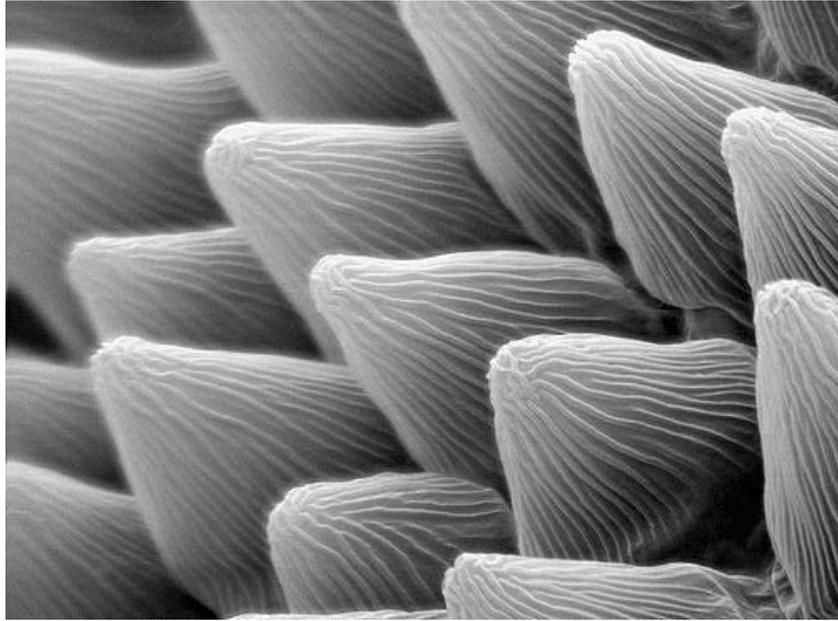


FIGURA 2.16 IMMAGINE AL SEM DI UN PETALO DI ROSA. SI OSSERVANO LE PAPILLAE SULLE QUALI SONO PRESENTI LE CUTICOLE NANOMETRICHE.

Vi sono altri esempi in natura, quali le foglie di taro, simili alla foglia di loto; le foglie di riso e le ali delle farfalle, che presentano una anisotropia per cui le gocce d'acqua scorrono esclusivamente in una direzione, e molti altri. Tutte queste superfici sono accomunate dalla compresenza di un pattern micrometrico e uno nanometrico.

Pertanto, la presenza di una struttura gerarchica è fondamentale per la riuscita di una buona superficie super-idrofobica, la quale è quindi un eccellente candidato per questo lavoro di tesi.

2.5.1.3 LE APPLICAZIONI

Negli ultimi anni un sempre maggior interesse è stato dimostrato nei confronti delle superfici super-idrofobiche. Ciò è stato stimolato da un numero crescente di applicazioni che possono beneficiare di questa caratteristica.

Tra i vari campi, si ricordano:

- Superfici autopulenti;
- Rivestimenti per vetri, utilizzati in campo edile e nel campo *automotive*;
- Tessuti autopulenti e impermeabili;
- Additivi atti a prevenire la dispersione di pesticidi;
- Superfici non adesive per micro-dispositivi;

- Applicazioni nel campo micro-fluidico;
- Dispositivi per la conversione e la conservazione energetica;
- Superfici antivegetative non inquinanti per applicazioni marine.
- Applicazioni biomediche.

In particolare gli ultimi due campi sono i più promettenti ed innovativi; il primo è guidato dalla possibilità di alcuni materiali di modificare drasticamente il loro angolo di contatto in base ad un evento esterno, come l'applicazione di una differenza di potenziale oppure l'esposizione ad una sorgente ultravioletta. Ciò permette di creare dei "motori", sfruttando la formazione e la distruzione di un menisco in base alle variazioni di energia superficiale della goccia.

La seconda applicazione sfrutta la capacità delle superfici super-idrofobiche di intrappolare aria quando immerse all'interno di un liquido. Questa caratteristica può essere sfruttata in vari modi: riduce drasticamente la forza di attrito viscoso, e pertanto può essere sfruttata per diminuire i consumi di combustibile di imbarcazioni e sottomarini. Inoltre, previene l'adesione di creature organiche, che possono corrodere le superfici delle imbarcazioni e ridurre le prestazioni complessive, comportando un aumento del consumo di carburante. Inoltre, verrebbe ridotto l'utilizzo di agenti chimici anti-vegetativi, con un evidente aspetto benefico per l'ambiente. ^[25]

L'ultimo campo è invece il più interessante per quanto riguarda questo progetto di tesi, in quanto parte della campagna sperimentale è stata condotta avendo come obiettivo la crescita e la differenziazione cellulare e l'interazione tra supporto e cellula. I dettagli su questo campo di applicazione sono illustrati nel paragrafo successivo.

2.5.2 LA BIOMEDICINA

Uno dei campi in cui sicuramente vi è il maggior interesse nella ricerca su micro- e nano-materiali è il campo biomedico. Ciò viene spinto dal continuo sviluppo di nuovi materiali polimerici con caratteristiche avanzate, quali la biocompatibilità, la biodegradabilità controllata, nonché la capacità di essere prodotti con superfici micro- e nano-strutturate senza la necessità di trattamenti superficiali successivi. Pertanto, molti studi si sono concentrati sulle interazioni tra cellule e supporto polimerico, al variare del materiale, del pattern e della dimensione delle strutture. ^[26-29]

2.5.2.1 LE CELLULE STAMINALI MESENCHIMALI (MSC)

Particolare interesse è stato manifestato per le cellule staminali. Queste cellule sono definite come primitive, in quanto non svolgono alcuna funzione particolare, ma sono in grado di “specializzarsi”, cioè si trasformano in diversi altri tipi di cellule corporee, attraverso un fenomeno detto differenziamento cellulare.

Esistono varie tipologie di cellule staminali, che si differenziano in base alle loro capacità di differenziazione e all’origine. Tra quelle di maggior interesse vi sono le cellule staminali mesenchimali (MSC), le quali possiedono queste particolari caratteristiche:

- Sono *pluripotenziali*, ossia non sono in grado di specializzarsi in tutte le cellule dell’organismo, ma possono differenziarsi in uno qualsiasi dei tre stati germinali: *endoderma*, *mesoderma*, *ectoderma*. Le MSC sono di derivazione mesodermica, e la loro pluripotenzialità è stata scoperta solo recentemente. Questa caratteristica è controllabile variando la rigidità del supporto extra-cellulare.
- Sono presenti in gran parte dei tessuti corporei, come midollo osseo, nelle fibre muscolari, nell’adipe, nel sangue, nella milza, nel liquido amniotico e nel cordone ombelicale. Inoltre, è piuttosto semplice isolarle dal resto del tessuto, attraverso un processo meccanico.
- Non danno rigetto se impiantate in un ospite. Questa caratteristica è fondamentale, in quanto non richiede che ci sia compatibilità tra donatore e accettore.
- Svolgono svariati compiti, dalla rigenerazione dei tessuti di origine (e talvolta di quelli danneggiati), al controllo infiammatorio, al supporto nel ciclo rigenerativo del sangue.
- Se nelle corrette condizioni, sono in grado di sopravvivere anche al di fuori del loro ambiente, e sono in grado di replicarsi autonomamente in tempi relativamente rapidi (dell’ordine di qualche settimana).

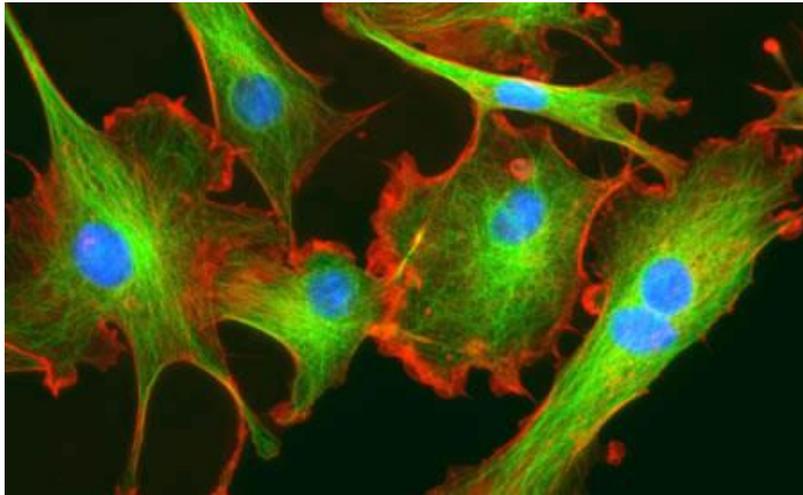


FIGURA 2.17 - CELLULE STAMINALI MESENCHIMALI, RAPPRESENTATE IN FALSI COLORI.

Le potenzialità di questa tipologia di cellula sono immense: dalla ricostruzione di tessuti danneggiati, alla lotta alle malattie degenerative o immunosoppressive, fino al supporto alla rigenerazione ossea in caso di traumi.

2.5.2.2 *LE SUPERFICI STRUTTURATE*

La superficie del supporto gioca un ruolo fondamentale nell'interazione tra cellula e materiale, in quanto determina la deposizione, l'adesione, la dispersione, la crescita, lo spostamento e la posizione delle cellule, delle molecole e dei microorganismi. ^[30]

Vi sono molti parametri che possono influenzare questa interazione. Tra i principali si ricordano:

- Tipologia di materiale presente in superficie;
- Rigidezza del materiale;
- Densità del materiale;
- Comportamento elastico del materiale;
- Presenza di micro- o nano-strutture;
- Disposizione delle micro- e nano-strutture;
- Bagnabilità del materiale.

Negli ultimi anni sono stati condotti molti studi riguardanti il comportamento cellulare al variare di ciascuno di questi parametri.

Questi hanno portato dei risultati considerevoli: ad esempio, è stato scoperto che materiali più rigidi favoriscono l'osteogenesi delle cellule

staminali mesenchimali, mentre supporti più flessibili od elastici inducono la differenziazione in cellule neuronali. Inoltre, si è osservato come la topologia dei supporti stimoli diverse funzioni cellulari: in generale, substrati micro-strutturati possono modificare la morfologia cellulare e la struttura del citoscheletro, mentre substrati nano-strutturati possono influenzare le funzioni cellulari, come la proliferazione, la differenziazione e l'allineamento. La compresenza di entrambe le strutture combina gli effetti di entrambi i substrati. [31]

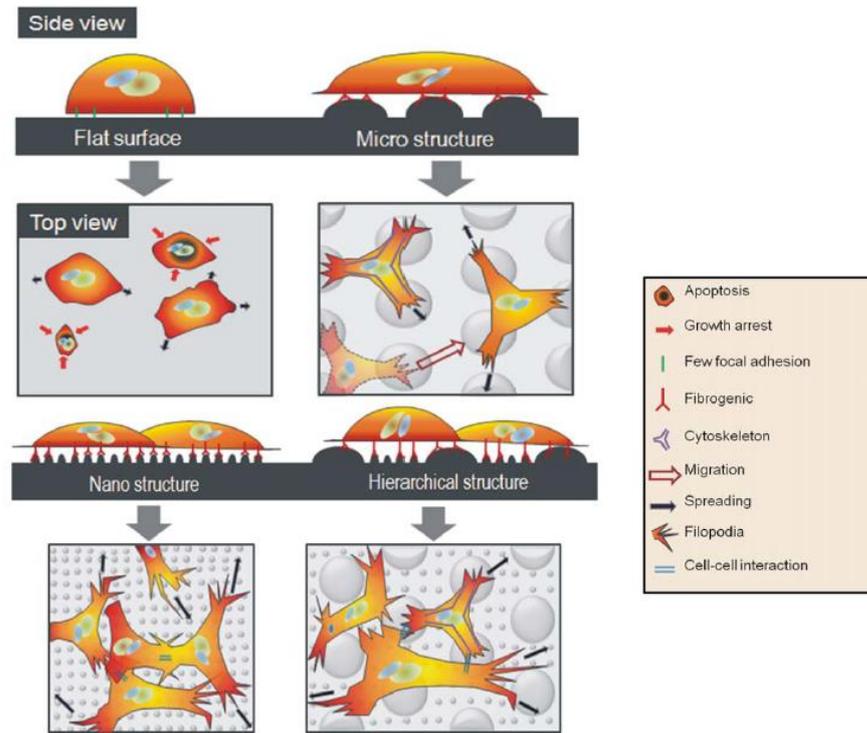


FIGURA 2.18 - EFFETTI DEI VARI PATTERN SUPERFICIALI SULL'ATTIVITÀ CELLULARE.

Tuttavia, la letteratura scientifica ha trascurato gli aspetti legati alla bagnabilità della superficie, e sono stati quasi sempre utilizzati valori di angolo di contatto compresi tra 20° e 110° , ossia in condizioni intermedie. Alcuni studi più all'avanguardia hanno però mostrato un interesse anche per le superfici super-idrofobiche e super-idrofile, portando alcuni risultati considerevoli; ciò ha aumentato notevolmente l'interesse per le strutture gerarchiche anche in campo biomedico, in quanto le più atte a produrre delle superfici super-idrofobiche senza dover ricorrere all'ausilio di trattamenti superficiali.

A livello teorico, è possibile schematizzare l'interazione tra la cellula e la matrice extracellulare in quattro fasi: [32]

- 1) L'assorbimento proteico dal supporto biologico da parte del materiale;
- 2) La percezione del supporto extracellulare da parte della cellula;
- 3) L'adesione cellulare;
- 4) L'inizio delle attività cellulari.

Le ultime tre fasi possono essere racchiuse in un'unica categoria, definita come "L'interazione cellulare".

Risulta quindi importante stabilire con precisione quali siano i meccanismi di questa interazione, in particolare quando la superficie possiede proprietà idrorepellenti.

L'ASSORBIMENTO PROTEICO

Il primo fenomeno che si verifica quando un corpo estraneo viene impiantato *in vivo* in un corpo umano è l'adesione delle proteine presenti nel sangue sulla superficie. È stato osservato che l'adesione è facilitata in superfici non polari, con un'alta tensione superficiale e dotate di carica statica.^[33] Inoltre, la presenza di nano-strutture aumenta il numero di siti atti all'adesione proteica, ed è una conseguenza della maggiore superficie disponibile.

Tuttavia, se si utilizzano superfici in cui sono compresenti sia micro-strutture che nano-strutture, la bagnabilità della superficie stessa si riduce drasticamente, e ciò induce un effetto indipendente dal mero aumento di superficie. Piccole bolle d'aria rimangono intrappolate all'interno della matrice micro-strutturata, impedendo il contatto con le proteine e, di conseguenza, l'adesione. Se tuttavia si effettua un processo di degassaggio, ad esempio sonicando la superficie, allora le bolle d'aria si liberano, e l'adesione risulta migliore rispetto a una superficie liscia o con sole nano-strutture.

L'INTERAZIONE CELLULARE

Le cellule interagiscono con l'ambiente circostante grazie alla loro membrana, che presenta dei canali ionici e dei recettori; il principale mezzo di comunicazione è l'integrina.

Analogamente alle proteine, la presenza di bolle d'aria limita il contatto tra cellula e superficie, permettendo l'adesione soltanto alla punta delle protuberanze. Questo fenomeno favorisce la crescita e lo sviluppo di cellule neuronali, in quanto stimola la creazione di una rete matura, ma risulta svantaggioso per tutti gli altri tipi di cellula.

Tuttavia è stato osservato che trattando la superficie con plasma d'ossigeno, e quindi aumentando la bagnabilità senza modificare la topografia, si favorisce l'adesione cellulare. Uno studio di Song et al.^[34] ha

mostrato come sia la bagnabilità in generale a modificare il comportamento cellulare, non le proprietà chimiche del materiale o la topografia superficiale.

2.6 STATO DELL'ARTE

L'ampio interesse nello studio della micro-fabbricazione ha condotto molti team di ricerca e reparti di R&D di varie aziende ad esplorare sempre di più queste nuove tecnologie, spingendosi al limite delle loro potenzialità. Questo capitolo esplora gli studi di questi ricercatori, e fornisce quindi indicazioni sullo stato dell'arte negli ambiti toccati da questo lavoro di tesi.

In particolare, si possono organizzare i vari studi in base all'argomento:

- Capacità di produrre componenti sempre più miniaturizzati tramite microstampaggio ad iniezione;
- Capacità di creazione di oggetti 3D miniaturizzati, grazie a tecnologie come NanoScribe o similari;
- Sviluppi nelle superfici funzionali, come superfici super-idrofobiche o supporti di sviluppo cellulare.

Nell'ambito del microstampaggio ad iniezione si riscontrano principalmente due limiti, ossia la dimensione assoluta e l'*aspect ratio*. Quest'ultimo è dovuto al fatto che è difficile replicare strutture snelle, a causa delle pressioni, degli attriti e della presenza di aria all'interno dello stampo.

Uno studio dell'Università di Padova ^[35] ha consentito di ottenere delle strutture cilindriche aventi diametro pari a 200 nm ed altezza 400 nm, ottenendo così un *aspect ratio* pari a 2 per strutture sub-micrometriche.

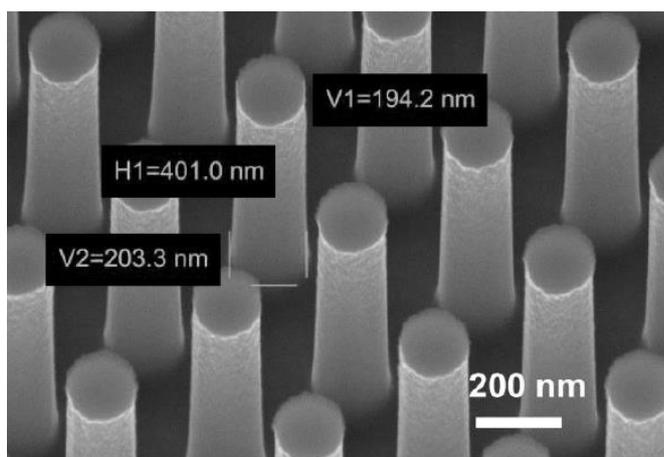


FIGURA 2.19 - IMMAGINE DEI CILINDRI PRODOTTI NEL LAVORO DELL'UNIVERSITÀ DI PADOVA.

Altri studi si sono invece occupati di produrre strutture aventi dimensioni più piccole possibili, atte ad ottenere delle caratteristiche superficiali ben precise. In questi lavori si raggiungono dimensioni minime di circa 100 nm, ma le strutture presentano *aspect ratio* molto bassi. ^[36]

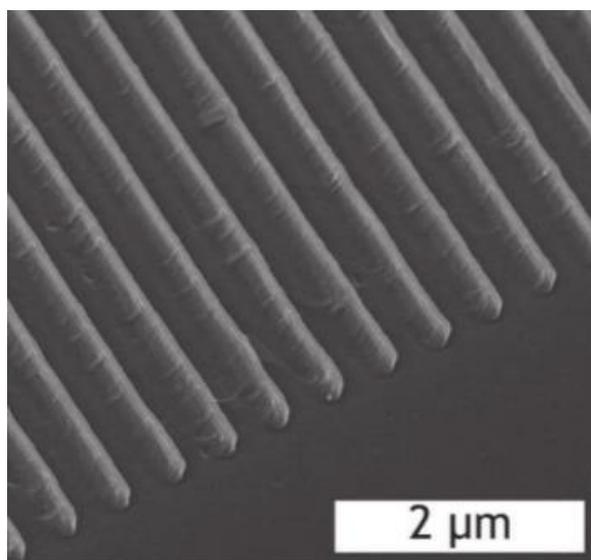


FIGURA 2.20 - NANO-STRUTTURE PRODOTTE NEL LAVORO DI STORMONTH-DARLING ET AL. L'ALTEZZA E LO SPESSORE DELLE STRUTTURE È PARI A 100 NM.

L'utilizzo di NanoScribe o di altre tecnologie DLW permette, rispetto alla tecnologia di stampaggio ad iniezione, di ottenere strutture tridimensionali complesse a piacere, pur mantenendo dimensioni minime dell'ordine del centinaio di nanometri. Infatti in letteratura sono presenti

molti articoli che presentano riproduzioni in scala micrometrica di opere artistiche, come per esempio la statua della libertà o il Taj Mahal.



FIGURA 2.21 - SCANSIONE AL SEM DELLA RAPPRESENTAZIONE DELLA STATUA DELLA LIBERTÀ. QUESTO LAVORO VUOLE MOSTRARE LE POTENZIALITÀ DELLA TECNOLOGIA DLW ALLA BASE DI NANOSCRIBE.

Oltre a questi lavori, la cui unica funzione è l'illustrazione delle potenzialità della tecnologia DLW e di NanoScribe, vi sono alcuni studi significativi che presentano delle funzioni ben precise.

Il lavoro di Atwater et al. ^[37], ad esempio, mostra una interessante applicazione fotonica nella quale, tramite dei microscopici deflettori parabolici, è stato possibile direzionare con precisione un fascio luminoso. Le strutture sono state prodotte con tecnica DLW, l'unica in grado di generare dei solidi simili.

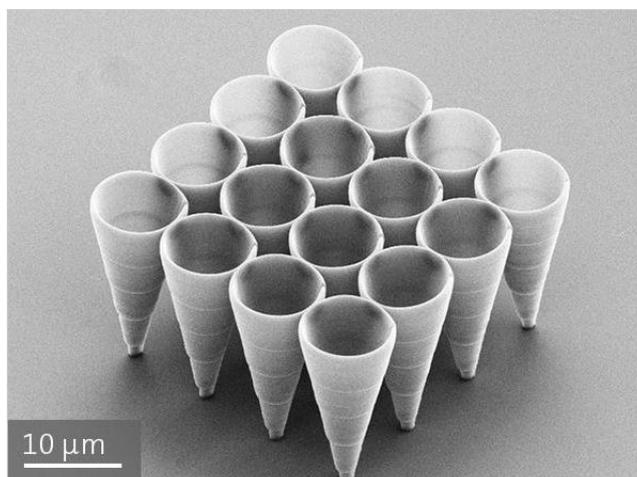


FIGURA 2.22 - DEFLETTORI PARABOLICI PRODOTTI CON DLW.

Un'applicazione bio-mimetica è stata invece sviluppata da Höscher et al. [38], nella quale sono state prodotte delle strutture gerarchiche ad elevato *aspect ratio* per creare una superficie simile al polpastrello dei gecko, con straordinarie proprietà di adesione.

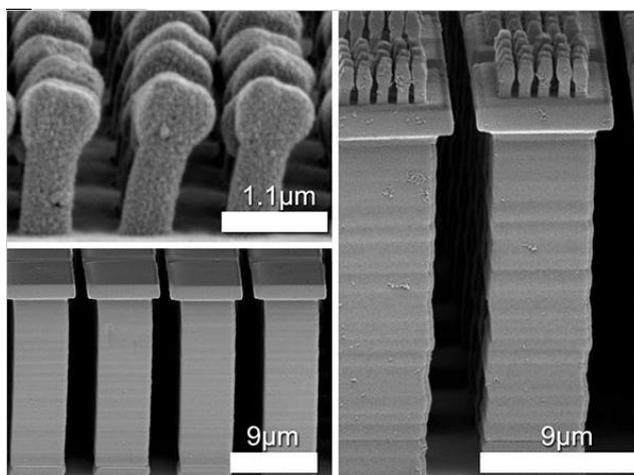


FIGURA 2.23 - SCANSIONE AL SEM DELLE STRUTTURE GERARCHICHE CHE SIMULANO LA SUPERFICIE DEL POLPASTRELLO DEI GECKO.

Anche in campo biomedico ci sono degli studi che sfruttano le potenzialità della tecnologia DLW, riuscendo così ad ottenere delle strutture geometricamente complesse. Un esempio è lo studio di A. M. Greiner et al. [39], che sfrutta una griglia di micropori di dimensione variabile tra 2 μm e 10 μm per favorire la trasmigrazione cellulare, un fenomeno che richiede la deformazione del corpo cellulare e del nucleo.

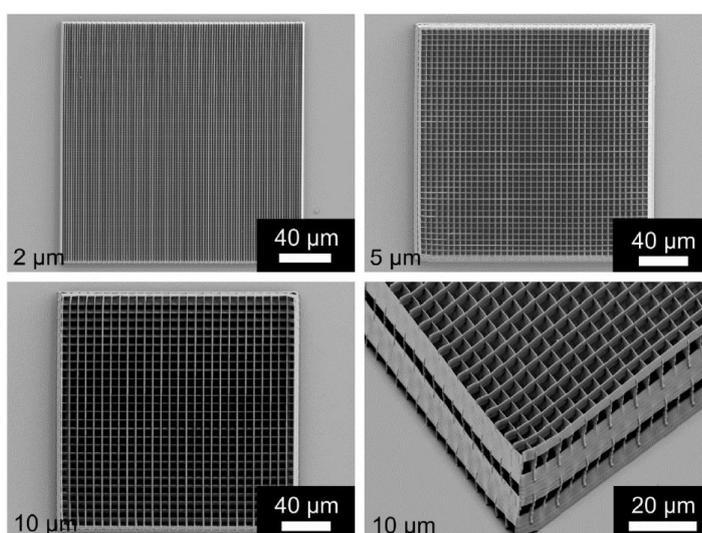


FIGURA 2.24 - STRUTTURA 3D MICROPOROSA PER LA COLTIVAZIONE CELLULARE, PRODOTTA CON DLW. LA DIMENSIONE IN BASSO A SINISTRA DI OGNI IMMAGINE INDICA LA DIMENSIONE DEI PORI.

3 MATERIALI

3.1 INTRODUZIONE

In questo lavoro di tesi una grande importanza viene data allo studio e alla scelta dei materiali. Essi possono essere suddivisi in varie categorie, in base alle loro funzioni e caratteristiche:

- Materiali che polimerizzano tramite fotopolimerizzazione a due fotoni;
- Materiali atti alla produzione del *master*;
- Materiali atti alla replicazione delle strutture;
- Materiali da stampaggio ad iniezione.

Ogni categoria necessita di particolari proprietà fisiche e chimiche, ed è quindi soggetto a una precisa selezione ed attenta analisi.

I materiali sensibili alla fotopolimerizzazione a due fotoni devono possedere tutte le caratteristiche indicate nel capitolo precedente, ossia essere opachi alla lunghezza d'onda del laser e trasparenti alle altre. Inoltre, devono possedere caratteristiche meccaniche almeno sufficienti a sopportare il processo di replicazione.

I materiali atti alla produzione dei *master* vengono utilizzati all'interno della cavità stampo, e sono quindi soggetti a pressioni elevate ripetute per molti cicli. Devono perciò possedere buone prestazioni meccaniche e di

resistenza a fatica. Inoltre, è loro compito riprodurre fedelmente le strutture gerarchiche, che sono di dimensioni micrometriche e nanometriche. Pertanto devono anche possedere una elevata stabilità dimensionale, nonché quelle caratteristiche che ne permettano la modellazione in base alle tecnologie a disposizione.

I materiali atti alla replicazione delle strutture non sono soggetti a sforzi di natura meccanica, ma è fondamentale che siano in grado di diffondere in tutte le cavità e lavorazioni di un *master*. Inoltre. Devono essere particolarmente flessibili, poiché devono essere rimossi dai *master* senza danneggiarli e senza essere danneggiati.

I materiali da stampaggio ad iniezione vengono scelti in base alla loro capacità di fluire all'interno delle microcavità dello stampo; devono allora essere in grado di raggiungere viscosità molto basse. Inoltre, vengono scelti in virtù di altre caratteristiche, come possono essere la trasparenza alla luce visibile o ultravioletta, alla biocompatibilità o alla capacità di fungere da barriera contro l'umidità.

Nella seguente tabella vengono riportati i materiali utilizzati in questo lavoro, e la loro funzione:

<i>MATERIALE</i>	<i>FUNZIONE</i>
<i>Ip-DIP</i>	Fotopolimerizzazione a due fotoni; creazione dei master
<i>TMSPM - Zr</i>	Creazione dei master
<i>Sylgard 184 Silicone Elastomer</i>	Replicazione di superfici microstrutturate
<i>PS Crystal 1540</i>	Stampaggio ad iniezione

TABELLA 3.1 - MATERIALI UTILIZZATI E LORO FUNZIONE.

3.2 IP-DIP

NanoScribe sfrutta il principio della polimerizzazione a due fotoni per solidificare determinati punti di un polimero di partenza. Questo materiale deve allora rispondere ad alcune caratteristiche:

- Deve essere polimerizzabile con il processo a due fotoni, quindi opaco a ben determinate lunghezze d'onda e trasparente ad altre. Il mancato rispetto di questa caratteristica comporta risultati inaccettabili, o perfino il danneggiamento del macchinario.

- Deve rimanere in forma liquida a temperatura ambiente
- Deve possedere una adesione tale da restare sul supporto anche se capovolto

Un materiale con tutte queste caratteristiche non è comune, pertanto la casa produttrice di NanoScribe fornisce alcuni materiali commerciali adeguati. Uno di questi è chiamato *Ip-Dip*.

COMPONENTE	QUANTITÀ
2-(Hydroxymetil)-2-[[[(1-oxoallyl)oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate	60% - 80%
9H-fluorene-9,9diylbis(4,1-phenyleneoxyethane-2,1-diyl)-bisacrylate	< 24%

TABELLA 3.2 - COMPOSIZIONE DEL IP-DIP COMMERCIALE. [40]

Questo materiale viene processato sfruttando la tecnologia Dip-In Laser Lithography, nella quale il materiale stesso funge da mezzo di immersione dell'obiettivo. Quindi, oltre a possedere tutte le caratteristiche necessarie per il funzionamento con NanoScribe, è in grado di focalizzare il fascio laser senza introdurre il fenomeno della aberrazione sferica, che andrebbe a diminuire la risoluzione del processo di fabbricazione. Ciò è possibile in quanto l'indice di rifrazione del Ip – Dip coincide con l'apertura numerica dell'obiettivo di NanoScribe. [41]

Una delle fasi della campagna sperimentale prevede anche l'utilizzo di Ip-Dip come materiale di base per la costruzione del *master*. Pertanto, oltre a possedere le caratteristiche precedentemente elencate, verranno effettuati dei test per la determinazione delle prestazioni meccaniche dello stesso, in termini di tensioni di rottura, resistenza a fatica, e fatica termica.

3.3 TMSPM – ZR

La sintesi di un materiale che sia in grado di combinare elevate caratteristiche meccaniche alla capacità di polimerizzare se irradiato o sottoposto a trattamento termico, è particolarmente complesso e oggetto di studi scientifici. A tal fine negli ultimi anni i sistemi *sol-gel ibridi organico-inorganici* sono stati sviluppati come materiali avanzati per micro- e nano-fabbricazione, in alternativa ai tradizionali resist polimerici. Questa categoria di materiali risulta essere molto versatile, in quanto combina le caratteristiche dei sistemi polimerici, come processabilità e

flessibilità, con le caratteristiche di sistemi vetrosi, come trasparenza, resistenza meccanica e termica, ed a fatica.

Esiste una grande varietà di alcossidi di metallo (modificati organicamente o meno) dai quali è possibile ottenere dei sol – gel ibridi, e pertanto vi sono moltissime potenziali applicazioni in questo campo. Il materiale di partenza, o *precursore*, utilizzato in questo lavoro di tesi è il TMSPM, ossia il metacrilossipropiltrimetossisilano. Questo composto permette l'unione tra le componenti organiche e inorganiche, grazie al legame covalente C – Si che rimane stabile durante la sintesi (non si idrolizza).

Inoltre, la possibilità di introdurre iniziatori o altre sostanze che permettano la reticolazione sotto particolari condizioni fa sì che questo materiale possa essere utilizzato in svariati campi e con svariate tecnologie, come ad esempio la fotolitografia UV, imprinting termico, o addirittura teoricamente il DLW.

3.3.1 I PRECURSORI

3.3.1.1 TMSPM

Il TMSPM è la molecola che permette la realizzazione di un network organico ed inorganico a seguito di reazioni di idrolisi e condensazione. Possiede le seguenti caratteristiche:

NOME COMPLETO	(TRIMETHOXYSILYL)PROPYL METHACRYLATE
Formula bruta	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si
Peso molecolare	248.35 g/mol
Densità	1.045 g/ml

TABELLA 3.3 - CARATTERISTICHE DEL TMSPM.

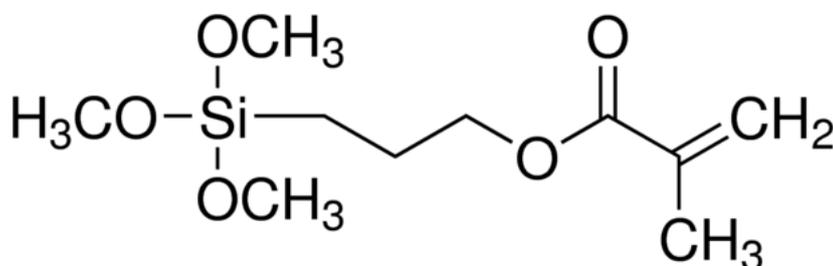


FIGURA 3.1 - STRUTTURA DEL TMSPM.

Si tratta di un alcossido modificato organicamente, contenente un gruppo metacrilico. Il processo di sintesi sfrutta l'idrolisi dei gruppi alcossidici

(metossidici) e la condensazione con gruppi idrossilici per la formazione di legami covalenti, per ottenere silice. Una matrice polimerica si può formare dalla polimerizzazione dei gruppi metacrilici.

3.3.1.2 BUTOSSIDO DI ZIRCONIO

Il secondo precursore utilizzato è il ZrBut, o *butossido di zirconio*. Questa sostanza viene aggiunta alla soluzione in quanto aumenta notevolmente le prestazioni meccaniche del materiale.

NOME COMPLETO	BUTOSSIDO DI ZIRCONIO
Formula bruta	Zr(OC ₄ H ₉) ₄
Peso molecolare	383.68 g/mol
Densità	1.049 g/ml

TABELLA 3.4 - CARATTERISTICHE DEL ZRBUT.

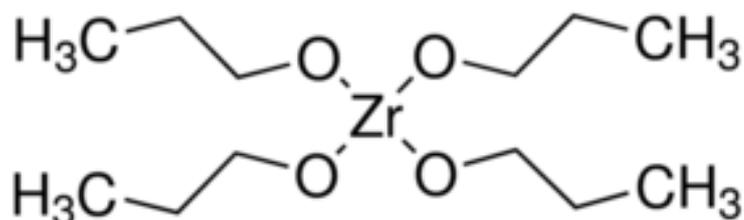


FIGURA 3.2 STRUTTURA DEL ZRBUT.

Il butossido di zirconio idrolizza se in ambiente acquoso, rilasciando quattro molecole di butanolo e diventando ZrOH. Tuttavia questa reazione avviene in modo molto veloce e violento, tanto da far precipitare gli idrossidi di zirconio e rendendo torbida la soluzione. Questo fenomeno deve essere evitato per non compromettere la trasparenza del materiale. Pertanto, si aggiunge in soluzione acido metacrilico. L'acido metacrilico presenta un gruppo carbossilico, che è in grado di interagire con il butossido di zirconio; infatti tende a posizionarsi attorno ad esso, in quanto i doppietti liberi dell'ossigeno, essendo elettronegativi, si avvicinano all'ossido di zirconio, più positivo. In questo modo la reattività della sostanza diminuisce, e non si verifica la precipitazione.

3.3.2 SINTESI

Il TMSPM viene lasciato ad idrolizzare a temperatura ambiente in una soluzione acida. In una provetta a parte sono stati fatti reagire il butossido di zirconio e l'acido metacrilico; la reazione avviene velocemente anche a temperatura ambiente, ed è leggermente esotermica.

Le relative concentrazioni di silice e zirconia nella soluzione finale, sono determinate dalle diverse applicazioni. Per quanto riguarda invece la concentrazione complessiva della soluzione sol-gel, studi hanno dimostrato che concentrazioni troppo elevate di zirconio e silicio provocano un'infrangimento del materiale, tale da superare il limite di rottura anche a seguito delle tensioni dovute alle dilatazioni termiche del supporto. Ciò dipende anche dallo spessore del film applicato. È stato osservato che per le condizioni utilizzate in questo lavoro risulta essere buona una concentrazione di 150 g di ZrO_2 e SiO_2 per litro di soluzione.

3.4 SYLGARD® 184 SILICONE ELASTOMER

I *master* di strutture gerarchiche prodotti con NanoScribe sono collocati di default su un vetrino, e pertanto necessitano di essere "trasportati" sul supporto definitivo, in acciaio, che possa essere inserito all'interno di una matrice per stampaggio ad iniezione. La tecnica utilizzata per effettuare questa trasposizione si chiama *replica moulding*; un materiale consono viene colato sopra di esso, e rimosso una volta solidificato. Questo viene poi utilizzato per plasmare un altro materiale direttamente sull'inserito stampo, ottenendo così una replica fedele del *master*.

È allora fondamentale che il materiale da colare sul *master* possieda alcune caratteristiche:

- Sia flessibile, e in grado di sopportare deformazioni ampie in campo puramente elastico; deve infatti essere in grado di rimuoversi dal *master* senza causare danni.
- Sia in grado di insinuarsi all'interno di tutte le cavità e gli interstizi del *master*, bagnandolo in maniera adeguata, in modo da replicarne fedelmente la geometria;
- Polimerizzi abbastanza celermente, senza bisogno di fattori esterni come calore elevato o luce UV, che potrebbero compromettere il *master*.

È stato allora optato per il *Sylgard® 184 Silicone Elastomer*. La denominazione chimica è PDMS, ossia *polidimetilsilossano*. Questo materiale è il più comune punto di partenza di molti fluidi siliconici e di elastomeri siliconici. La sostituzione dei gruppi metilici legati al silicio con idrogeno, alcoli, fenoli o altri gruppi funzionali organici ne permette l'alterazione delle caratteristiche fisico-chimiche, anche in maniera consistente. ^[42]

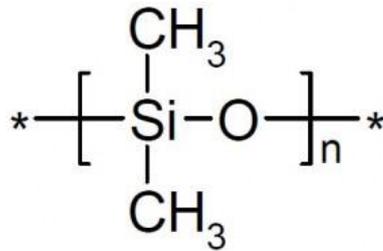


FIGURA 3.3 - STRUTTURA DEL MONOMERO DI POLIDIMETILSILOSSANO.

Il materiale commerciale è un prepolimero, ossia presenta una serie di lunghe catene polimeriche indipendenti, che ne aumentano la viscosità; infatti si presenta come una sostanza densa, quasi collosa. Un catalizzatore, che viene venduto sotto forma di polvere biancastra, attiva la polimerizzazione tra le catene, permettendo così la reticolazione e la solidificazione. Il prodotto dopo polimerizzazione è solido e flessibile, con caratteristiche tipicamente elastomeriche. Maggiori concentrazioni di catalizzatore aumentano il numero di legami tra le catene, comportando un aumento della rigidità del pezzo finito. Per le richieste di questo lavoro di tesi, è stato osservato che la concentrazione di catalizzatore ottima è quella indicata dal produttore, ossia una parte di catalizzatore su dieci di matrice polimerica. ^[43]

3.5 PS CRYSTAL® 1540

La scelta del materiale polimerico da utilizzare per il processo di stampaggio ad iniezione non è stato semplice, in quanto dovevano essere rispettate alcuni requisiti:

- Bassa viscosità anche a temperature non troppo elevate;
- Biocompatibilità;
- Buone caratteristiche meccaniche;
- Semplice processabilità.

Queste condizioni sono necessarie per permettere alla plastica di penetrare anche le cavità più piccole. Inoltre, lavorare a basse temperature permette di usurare meno l'inserto, dal momento che non si conoscono le sue capacità di resistenza all'usura.

Inizialmente è stato scelto una ciclo-olefina copolimerica, ossia il *Topas 5013 L10*, per via delle ottime proprietà meccaniche, ottiche e di biocompatibilità, ma i parametri di processo vengono fortemente alterati dalle condizioni ambientali, come temperatura e soprattutto umidità. Ciò costringeva a cambiare continuamente i parametri di processo, provocando una sollecitazione eccessiva dell'inserto e quindi un'usura prematura.

La scelta è allora ricaduta sul polistirene, che sebbene richieda di operare con temperature leggermente più elevate, è molto meno suscettibile alle variazioni ambientali, ed è molto più facile da lavorare.

In tabella sono riportate alcune caratteristiche di questo materiale:

CARATTERISTICA	PS CRYSTAL 1540
Densità (g/cm ³)	1.04
T _g (°C)	100
Intervallo di fusione (°C)	210 ÷ 240
Costo (€/kg)	~2

TABELLA 3.5 - PRINCIPALI CARATTERISTICHE DEL PS CRYSTAL 1540.

Tra le varie caratteristiche meccaniche di questo materiale, le più importanti durante la fase di stampaggio sono quelle reologiche, ossia lo studio dello scorrimento del materiale quando soggetto a una forza esterna. La teoria alla base di questo comportamento viene brevemente descritta nei paragrafi seguenti.

3.5.1 IL COMPORTAMENTO VISCOELASTICO

I materiali polimerici sono composti da una grande quantità di catene polimeriche, composte anche da migliaia di monomeri, che si avvolgono tra di loro a formare una "matassa". Nei materiali termoplastici, come il polistirene, non avviene reticolazione tra le varie molecole, il che significa che esse rimangono indipendenti, ed interagiscono l'un l'altra attraverso legami deboli e forze d'attrito.

Questa caratteristica induce la compresenza di due diverse risposte alle forze esterne: un comportamento elastico, dovuto alla tendenza delle molecole a tornare nel loro stato d'origine, e un comportamento viscoso,

dato dai movimenti relativi delle catene polimeriche. Pertanto il comportamento complessivo del materiale polimerico è detto “viscoelastico”.

Il parametro che caratterizza questo comportamento è la *viscosità* η , definita come la resistenza alla deformazione di un materiale se soggetto a uno sforzo:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Con τ lo sforzo tangenziale agente sul materiale e $\dot{\gamma}$ la velocità di deformazione dello stesso.

La viscosità, inoltre, è un parametro che dipende dalla temperatura: la maggior mobilità delle molecole ne permette infatti un miglior scorrimento. Un aumento di temperatura, quindi, diminuisce la viscosità.

È stato osservato che il comportamento della viscosità al variare della velocità di deformazione di un polimero termoplastico non è lineare, ma presenta una curva caratteristica, che può essere divisa in tre diversi settori:

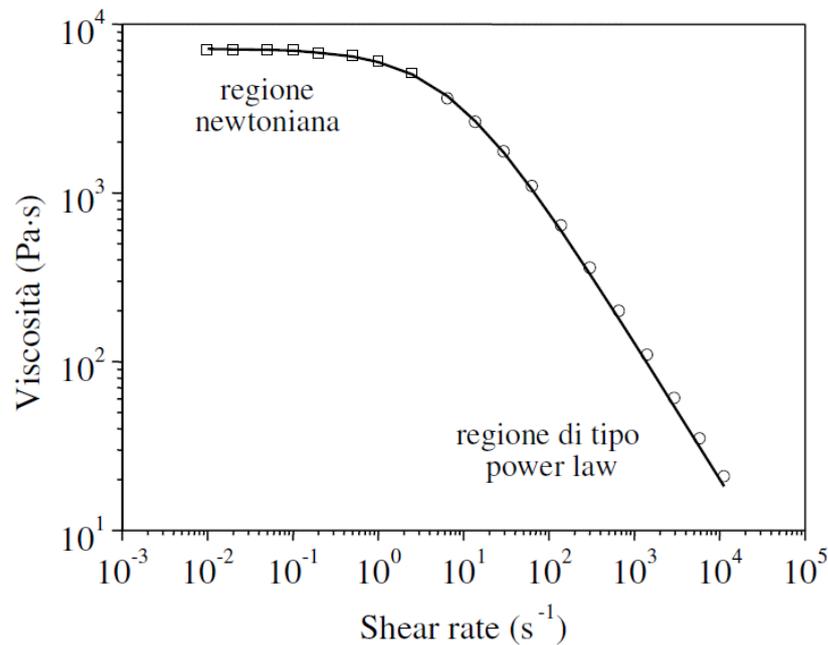


FIGURA 3.4 - ANDAMENTO DELLA VISCOSITÀ IN FUNZIONE DELLA VELOCITÀ DI DEFORMAZIONE PER UN MATERIALE VISCOELASTICO.

- *Regione newtoniana*: è il tratto orizzontale della curva, che corrisponde a velocità di deformazioni basse; si osserva come la viscosità resti costante al variare dello *shear rate*. Il

comportamento allora è detto “newtoniano”, ed è tipico della maggior parte dei liquidi.

- *Regione non newtoniana*: è il tratto della curva corrispondente ad elevate velocità di deformazione. Si osserva come la viscosità diminuisca linearmente in funzione dello *shear rate*, se rappresentati in un grafico bi-logaritmico. Questa zona viene anche detta “di tipo *power law*”, in quanto può essere ben descritta da una legge del tipo:

$$\eta = K\dot{\gamma}^n$$

- *Zona di confine*: in questa zona il comportamento è intermedio tra la legge newtoniana e la *power law*. Nella FIGURA 3.4 corrisponde ai valori di velocità di deformazione compresi tra 10 e 100 s⁻¹.

3.5.2 I MODELLI *CROSS* E *WLF*

I dati sperimentali sulle caratteristiche reologiche dei materiali polimerici vengono solitamente ottenuti attraverso due diverse tecnologie; i reometri rotazionali permettono di determinare la viscosità per basse velocità di deformazione, mentre i reometri capillari determinano i punti per alti *shear rate*. I punti in prossimità del cambio di pendenza sono più critici, in quanto nessuna delle due tecnologie permette di ottenere risultati con bassi margini di errore. Si ricorre allora ad un modello analitico, che permette di unire i due risultati sperimentali in un'unica curva: il modello di Cross-WLF.

Questo modello permette di determinare la viscosità di un materiale polimerico al variare sia della velocità di deformazione che della temperatura. È stato sviluppato dall'unione di altri due modelli già esistenti:

- Il modello di Cross, che permette di determinare la viscosità al variare dello *shear rate*, ma a una temperatura stabilita. Assume la seguente forma:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\eta_0}{\tau^*} \times \dot{\gamma}\right)^{1-n}}$$

Dove η_0 è la viscosità della regione newtoniana, n è la pendenza della retta che descrive il comportamento non newtoniano, mentre τ^* è il valore di tensione che corrisponde ad uno *shear rate* determinato dall'intersezione delle tangenti alla curva nella zona newtoniana e non newtoniana. I coefficienti si calcolano attraverso

un procedimento iterativo di minimizzazione della somma degli scarti quadrati.

- Il modello di WLF (che deve il suo nome a William Landel e Ferry, suoi ideatori) permettono di determinare i coefficienti del modello di Cross secondo delle relazioni che dipendono da temperatura e pressione. In particolare:

$$\eta_0 = D_1 \exp \frac{-A_1(T - T^*)}{A_2 + (T - T^*)}$$

$$T^* = D_2 + D_3 \times p$$

$$A_2 = A_3 + D_3 \times p$$

In cui i parametri $A_1, A_2, A_3, D_1, D_2, D_3$ sono determinati attraverso un processo di *fitting* dei dati, mentre T^* è una temperatura di riferimento.

La caratterizzazione del PS Crystal 1540 è già stata effettuata presso i laboratori dell'università in un lavoro precedente ^[12]; si riportano allora i risultati ottenuti. Per la temperatura di 240°C, la modellizzazione di Cross ha portato a una curva definita da:

PARAMETRO	VALORE
η	0.2774
$\tau^* [Pa]$	25603

La curva sperimentale e il modello di Cross assumono la seguente conformazione:

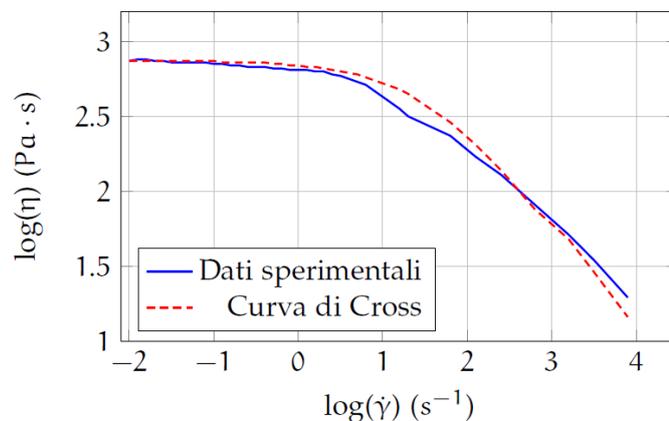


FIGURA 3.5 - CURVA DI CROSS E CURVA SPERIMENTALE PER IL CRYSTAL 1540 A 240°C.

Per quanto riguarda il modello di WLF, le costanti sono state fissate ai seguenti valori:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>
$T^* [^{\circ}C]$	100
$D_1 [Pa s]$	24.0325
$D_2 [K]$	47.11355
$D_3 [K/Pa]$	0
$\eta_0 [Pa s]$	3.6×10^{10}

4 CARATTERIZZAZIONE METROLOGICA

Il controllo di qualità ha sempre assunto una fondamentale importanza nel campo della meccanica. Ciò è dovuto al fatto che anche un solo componente difettato può provocare il non corretto funzionamento di un intero sistema meccanico. Pertanto, gli strumenti di caratterizzazione metrologica assumono la stessa importanza degli strumenti di produzione, se non perfino superiore.

È piuttosto intuitivo il fatto che minori sono le dimensioni delle misure da effettuare, maggiori sono le influenze degli errori, sia sistematici che casuali. Pertanto, per effettuare misurazioni dell'ordine del micrometro e del nanometro, sono necessari strumenti con una risoluzione elevatissima, che rappresentano lo stato dell'arte nel campo degli strumenti metrologici.

Nei paragrafi a seguire verranno illustrate alcune tecnologie di caratterizzazione metrologica quali la profilometria e la microscopia elettronica. Inoltre vengono illustrate le tecnologie utilizzate in questo lavoro di tesi.

4.1 LA PROFILOMETRIA

I profilometri sono degli strumenti che permettono di valutare la topografia di una superficie. Il risultato di una scansione topografica è una funzione matematica, in cui ad ogni punto di un piano è associato un valore, che corrisponde alla coordinata z di quel punto. Si ottiene così un'equazione $z = f(x, y)$, che può essere rappresentata graficamente ed analizzata con l'ausilio di software dedicati.

Esistono due grandi categorie di profilometri, che si differenziano in base all'approccio con il campione: una tipologia sfrutta il contatto tra un sensore e il pezzo, mentre l'altra utilizza un fascio luminoso.

Tra i vari vantaggi che sono portati dalla profilometria vi sono:

- La possibilità di analizzare, con relativa velocità, un'area notevolmente più grande rispetto alla risoluzione dello strumento;
- Permette di acquisire un campione statistico considerevole;
- Permette di visualizzare in maniera molto intuitiva la rugosità e le microlavorazioni del campione.

Tuttavia, la profilometria non permette di valutare correttamente superfici orientate verticalmente rispetto alla direzione della superficie, e non acquisisce correttamente lavorazioni come fori o perni con elevato *aspect ratio*.

4.1.1 PROFILOMETRIA A CONTATTO

La profilometria a contatto sfrutta una sonda meccanica che interagisce direttamente con la superficie da analizzare.

Vi sono molti vantaggi associati a questa tecnologia:

- La maggior parte degli standard sulla finitura superficiale è scritta appositamente per i profilometri a contatto, ed è talvolta richiesta questa specifica tecnologia per la misurazione della rugosità di particolari componenti;
- Non presenta dipendenza dalla superficie, poiché non considera eventuali agenti contaminanti che si depositano sul misurando, né subisce l'influenza del colore o della riflettività del pezzo;
- Si possono raggiungere risoluzioni elevatissime, arrivando a misurare gli effetti atomici;

- Non richiede una modellazione geometrica, ma acquisisce una misura diretta. [44]

4.1.1.1 PROFILOMETRI A STILO

Sono detti anche profilometri meccanici, ed utilizzano una punta in diamante che viene posta a contatto con la superficie da misurare, imponendo una determinata forza (solitamente dell'ordine del millesimo di Newton). Lo stilo viene mosso orizzontalmente, e viene registrata la posizione verticale. In questo modo si ottiene la funzione $z = f(x, y)$ desiderata. Solitamente viene utilizzata la modalità di scansione *raster*, ossia attraverso una serie di traiettorie parallele a distanza costante.

I profilometri a stilo sono stati la prima forma di profilometria a comparire, verso la fine degli anni '40. Vi sono alcune problematiche associate a questa tecnologia, e sebbene alcune di esse siano state risolte nell'arco degli anni, alcune sussistono ancora:

- *Filtro meccanico dello stilo*: la punta dello stilo non è perfettamente appuntita, ma presenta un raggio di curvatura, tanto minore tanto più elevata la qualità dello strumento. Pertanto lo strumento non è in grado di misurare raggi più piccoli della propria punta, fornendo così una misurazione non corretta. Tuttavia, esistono degli algoritmi che permettono di correggere lievemente questo fenomeno. [45]

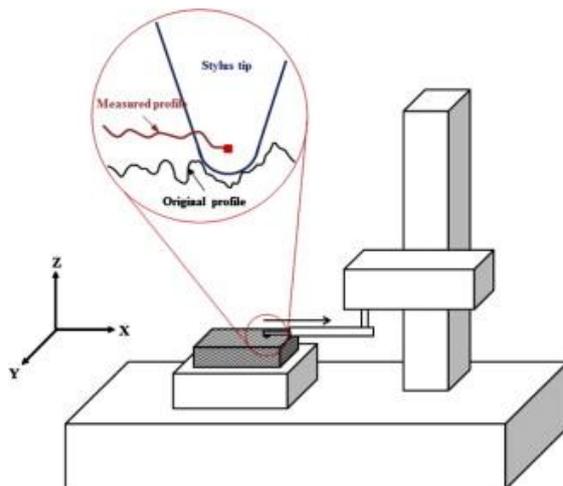


FIGURA 4.1 - DISTORSIONE DEL PROFILO PROVOCATA DA UN PROFILOMETRO A STILO.

- *Effetti dinamici dello stilo*: sebbene non vi siano documentazioni che confermino definitivamente questi fenomeni, è stato osservato che gli effetti inerziali e gli effetti di risonanza dello stilo possono compromettere il risultato della misurazione. Pertanto si utilizzano velocità di scansione ridotte, in modo tale da evitare direttamente la comparsa del fenomeno. Tuttavia, questa scelta conservativa aumenta drasticamente la velocità di scansione, rendendo poco competitiva questa tecnologia.
- *Effetti di deriva*: possono essere provocati dal controllo del posizionamento o dagli effetti inerziali. Questo problema è risolvibile attendendo il raggiungimento di una temperatura di regime per la componentistica elettronica, e con l'introduzione di sistemi di posizionamento ad anello chiuso. ^[46]

Tra i punti di forza di questa tecnologia vi sono invece il basso costo, la semplicità di funzionamento e di manutenzione, e la compatibilità con qualunque materiale in qualsiasi situazione. Pertanto profilometri a stilo vengono ancora ampiamente usati nei settori in cui non sono richieste risoluzioni troppo elevate, come ad esempio nella produzione di monete.

4.1.1.2 MICROSCOPI A FORZA ATOMICA

La microscopia a forza atomica (comunemente nota come AFM) è una tecnologia piuttosto recente, che vede la sua nascita nel 1986, e permette di ottenere immagini 3D del campione con risoluzioni molto elevate.

Il microscopio a forza atomica analizza l'interazione tra una piccolissima punta, solitamente in nitruro di silicio, e la superficie del campione. Le forze di interazione vengono misurate valutando la deflessione di un'asta molto flessibile e dotata di massa ridotta.

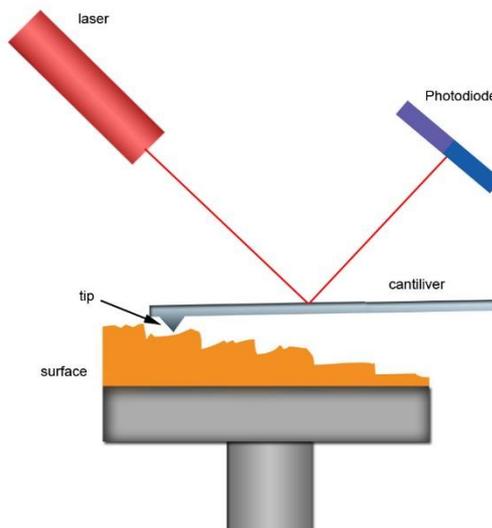


FIGURA 4.2 - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL AFM.

Le caratteristiche che devono essere rispettate affinché l'asta sia ottimale per il corretto funzionamento del AFM sono:

- Una bassa costante elastica secondo la direzione normale;
- Una frequenza di risonanza elevata;
- Il rispetto di rigorose specifiche geometriche;
- Una elevata rigidità laterale;
- Una lunghezza ridotta;
- L'incorporamento di componenti (come uno specchio) per la misura della deflessione;
- La presenza di una punta molto affilata.

I materiali solitamente utilizzati per la produzione delle aste sono il nitrato di silicio (Si_3N_4), la silice e il diamante. L'utilizzo di un materiale piuttosto che un altro è determinato dal costo, dalla frequenza di risonanza, e dalla compatibilità con i campioni da misurare. Le aste in nitrato di silicio sono solitamente le più comuni, in quanto meno costose, robuste, e compatibili con materiale biologico ed organico. Il processo di fabbricazione dell'asta, con la quale viene prodotta anche la punta piramidale, è il PECVD, o *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*. Con questo processo è possibile ottenere delle punte di raggio compreso tra i 20 e i 50 nanometri.

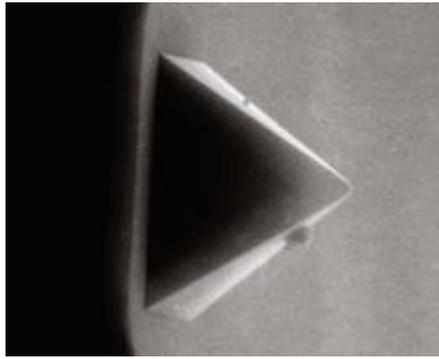


FIGURA 4.3 - MICROGRAFIA DI UNA PUNTA PIRAMIDALE IN NITRURO DI SILICIO, PRODOTTA TRAMITE PECVD. L'ALTEZZA DELLA PIRAMIDE È DI CIRCA 5 μm .

La deflessione dell'asta può essere misurata in vari modi, ma il più comune sfrutta il principio della leva ottica. Un laser viene puntato sul retro dell'asta, che lo riflette; la luce riflessa viene captata da un fotodiodo. In condizioni normali, ossia quando l'asta non è soggetta ad alcuna forza, il fascio laser colpisce il centro del fotodiodo.

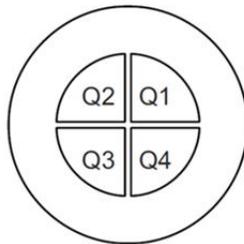


FIGURA 4.4 - SUDDIVISIONE IN SETTORI DEL FOTODIODO DI UN AFM.

Quest'ultimo è suddiviso in quattro settori, e grazie all'analisi della luce che colpisce ciascuno di essi è possibile capire quale sia la tipologia di deformazione che subisce l'asta e quanto sia la sua intensità. Infatti, uno spostamento del fascio lungo l'asse verticale indica una flessione dell'asta, che si traduce in una forza normale alla superficie del campione, mentre uno spostamento lungo l'asse orizzontale indica invece una torsione dell'asta, a seguito di una componente laterale della forza.

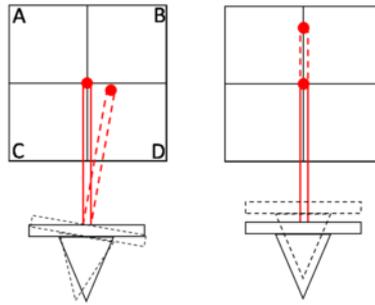


FIGURA 4.5 - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL FOTODIODO. A SINISTRA UNA TORSIONE DELL'ASTA SPOSTA IL FASCIO LASER PRINCIPALMENTE LUNGO L'ASSE ORIZZONTALE, MENTRE A DESTRA SI OSSERVA UNA FLESSIONE DELL'ASTA CHE SPOSTA IL FASCIO LASER VERSO L'ALTO.

Grazie ai dati in *output* forniti dal fotodiode, è possibile implementare un sistema di retroazione. In questo modo non solo è possibile evitare collisioni e compenetrazioni tali da provocare danni al misurando o alla punta, ma è anche possibile introdurre delle nuove modalità di scansione, come ad esempio a forza costante o a distanza costante.

Esistono due modalità principali di funzionamento del microscopio a forza atomica:

- *Modalità a contatto*: in questa modalità, anche detta modalità repulsiva o statica, la punta acuminata posta alla fine dell'asta è posta a contatto con la superficie del campione. Durante la fase iniziale del contatto, gli atomi posti sull'estremità della punta sperimentano una leggera forza repulsiva, provocata dalla compenetrazione tra i loro orbitali e quelli degli atomi sulla superficie del campione. Questa forza si traduce in una deflessione dell'asta, che viene poi misurata da dei sensori ottici, capacitivi o ad effetto tunnel. Gli spostamenti misurabili sono dell'ordine di 0,02 nm, quindi per aste con rigidità pari a 10 N/m, è possibile misurare forze di entità minima pari a 0.2 nN.
- *Modalità priva di contatto*: anche detta modalità dinamica, prevede l'avvicinamento della punta del AFM fino a qualche nanometro dal campione, senza però toccarlo. Successivamente l'asta viene posta in vibrazione, in modulazione o di ampiezza o di frequenza. Questo comportala comparsa di lievi forze di Van der Waals tra la punta e la superficie, che vengono misurate grazie alla variazione della frequenza o della ampiezza imposta.

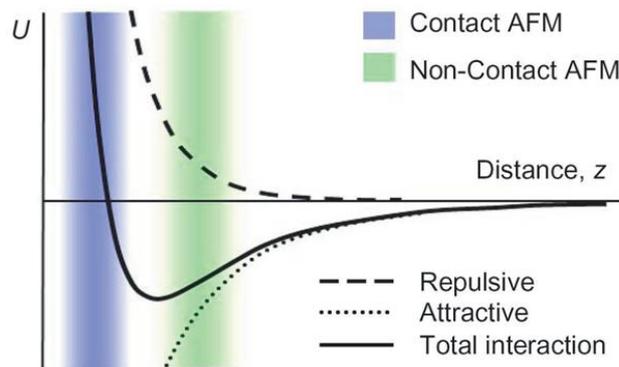


FIGURA 4.6 - DIFFERENZA DELLA DISTANZA TRA PUNTA E CAMPIONE TRA LA MODALITÀ A CONTATTO E QUELLA NON A CONTATTO.

Quest'ultima tecnica possiede il grande vantaggio di non deformare in alcun modo la superficie del provino, ma a discapito della modalità a contatto è molto lenta, di difficile applicazione, e non viene mai adoperata al di fuori dei campi di ricerca.

Con gli AFM è stato possibile raggiungere risoluzioni verticali di 0.1 nm, fino addirittura a 0.01 nm, e una risoluzione laterale di 0.2 nm. Una risoluzione così elevata è raggiungibile anche grazie all'ausilio di sistemi di spostamento del campione molto accurati; ciò solitamente è affidato a degli attuatori piezoelettrici, ossia degli elementi che, se soggetti ad una differenza di potenziale, sono in grado di dilatarsi in una direzione e restringersi in un'altra, andando a modificare il loro volume. Tuttavia, per ottenere degli spostamenti corretti, sono necessari dei *feedback*, che possono essere analogici o digitali; questi ultimi sono da preferire se si cerca di ridurre il rumore il più possibile.

In maniera del tutto teorica, un AFM non richiede alcun tipo di *post-processing* alle immagini ottenute, in quanto acquisisce una misurazione diretta. Tuttavia nella realtà sono presenti delle distorsioni, e pertanto devono essere corrette. Le distorsioni possono essere sia lineari che non lineari:

- *Distorsioni lineari*: possono essere causate da imperfezioni nelle lavorazioni degli attuatori piezoelettrici. Ciò può portare ad una relazione tra la coordinata verticale Z e le coordinate X e Y , per cui una variazione dell'una comporta uno spostamento delle altre e viceversa.
- *Distorsioni non lineari*: possono essere indotte da cicli di isteresi nei materiali piezoelettrici, oppure possono essere causati da un avvicinamento alla frequenza limite negli attuatori lineari. Inoltre, possono essere provocati dal rumore elettronico nel sistema di acquisizione.

4.1.1.3 MICROSCOPI AD EFFETTO TUNNEL

Il principio di funzionamento della microscopia a effetto tunnel fu proposto da Giaever. ^[47] Egli prevede che se una differenza di potenziale fosse stata applicata a due metalli separati da un sottile film isolante, sarebbe fluita una corrente grazie alla abilità degli elettroni di penetrare attraverso la barriera di potenziale. Tuttavia, affinché sia possibile misurare la corrente, i due metalli non devono essere più distanti di 10 nm. In seguito è stato introdotto il vuoto come mezzo isolante, e sono stati inseriti degli attuatori che permettessero di effettuare delle scansioni. In questo modo è nato lo *Scanning Tunnel Microscope* (STM).

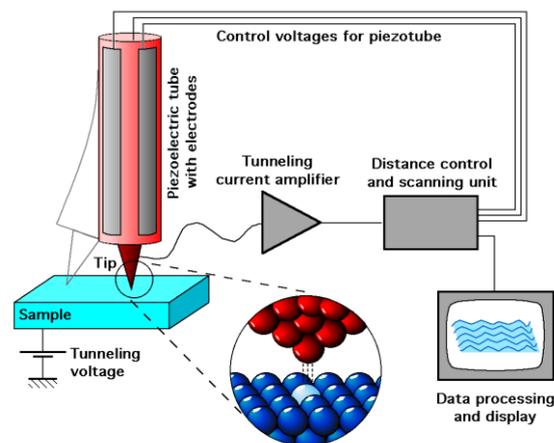


FIGURA 4.7 - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DEL STM.

Negli strumenti di misura moderni, una sottile punta metallica è posta in prossimità della superficie da investigare, a una distanza variabile tra 0.3 e 1 nm. La punta e il campione fungono da elettrodi, e ad essi viene applicata una differenza di potenziale, solitamente compresa tra 10 mV e 1 V. A causa dell'effetto tunnel si genera una corrente tra i due elettrodi, variabile tra 0.2 e 10 nA, che è possibile misurare. Poiché l'intensità di corrente varia con la distanza dei due elettrodi, è possibile mantenere costante la distanza tra la punta e il campione, ottenendo così una scansione della superficie.

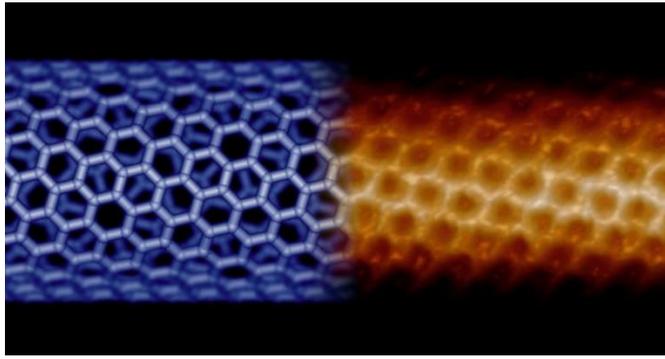


FIGURA 4.8 - MODELLAZIONE NUMERICA E SCANSIONE AL STM DI UN NANOTUBO IN CARBONIO.

Con i microscopi ad effetto tunnel è possibile ottenere una risoluzione verticale inferiore a 0.1 nm, e una risoluzione laterale di 1 nm, sufficienti a definire la posizione dei singoli atomi. ^[48]

La punta metallica è di importanza fondamentale per il corretto funzionamento del microscopio; deve essere sufficientemente piccola da essere sensibile a tutte le variazioni della superficie (in caso contrario si comporta da filtro, come visto nel capitolo riguardante l'AFM). Se si adotta una punta sferica, la risoluzione laterale del STM è data da:

$$\delta(\text{\AA}) \approx 3[R(\text{\AA})]^{1/2}$$

Dove δ è la risoluzione laterale ed R è il raggio della punta, espressi in angstrom. Perciò, per ottenere risoluzioni laterali considerevolmente inferiori a 100 Å richiede un raggio della punta dell'ordine di 10 Å, non particolarmente difficili da ottenere in quanto comparabili con le punte usate in altri strumenti, come i microscopi a emissione di campo.

Tuttavia per questa tecnologia bisogna tenere conto che eventuali vibrazioni della punta possono compromettere il risultato della misurazione. Perciò l'utilizzo di punte così lunghe e sottili non è auspicabile. Vengono allora utilizzate delle aste metalliche da 1 mm di diametro, che vengono appuntite fino ad ottenere un angolo di 90° con un processo meccanico di asportazione di truciolo, solitamente per rettifica. Questo porta all'ottenimento di punte di raggio molto elevato, circa 1.5 μm, ma con alcune micro-punte molto affilate, che si sono formate a causa del processo di lavorazione. La corrente che si genera per effetto tunnel seleziona infine la micro-punta più lunga. Inoltre, portando delicatamente a contatto la punta con il campione e poi ritraendola, fa sì che la corrente eroda leggermente la punta, affinandola ulteriormente. In questo modo si riescono a raggiungere risoluzioni laterali di 10 Å, che permettono di percepire la distanza interatomica. ^[49]

Il problema dello smorzamento delle vibrazioni tuttavia non è risolvibile semplicemente aumentando le dimensioni della punta, ma è necessario prendere ulteriori provvedimenti. Ad esempio, la compagnia svizzera *Nanosurf*, che produce un STM chiamato *easyScan*, utilizza il seguente sistema:

- Il microscopio poggia su un supporto di gomma morbida; questo permette di filtrare le vibrazioni ad alta – altissima frequenza;
- Il supporto di gomma è sostenuto da un blocco di granito del peso di due chilogrammi, che garantisce la rigidità della struttura;
- Il blocco di granito poggia su dei piedini in gomma, che filtrano le basse frequenze.

Questo semplice sistema, unito a una solidità costruttiva elevata, permettono di raggiungere i livelli di risoluzione richiesti senza problemi.
[50]



FIGURA 4.9 - PIANO D'APPOGGIO DEL STM *EASYSCAN*.

4.1.2 PROFILOMETRIA OTTICA

La profilometria ottica sfrutta un fascio di luce per generare un'immagine tridimensionale della superficie del campione, senza andare a contatto con lo stesso. Tra le principali tecnologie si ricordano:

- Il microscopio confocale;
- Il microscopio interferometrico;
- Lo scanner 3D.

Rispetto agli strumenti di profilometria a contatto vi sono alcuni punti di vantaggio:

- Poiché non presenta alcun tipo di contatto con il provino, è anche meno probabile che esso venga alterato o danneggiato dalla misurazione. Tuttavia potrebbe succedere che qualche materiale

sia particolarmente sensibile alla luce emessa dallo strumento, e che risulti essere preferibile una topografia con strumenti a contatto.

- A differenza degli strumenti a contatto, che acquisiscono una linea alla volta, con gli strumenti ottici è possibile scansionare un'area intera, permettendo così scansioni più veloci e di superfici più ampie.
- Non vi sono fenomeni che possono causare usura dello strumento; pertanto la manutenzione è molto più limitata.

4.1.2.1 MICROSCOPIO OTTICO CONFOCALE

La microscopia ottica confocale è una tecnologia relativamente recente (il primo prototipo è stato prodotto nel 1955), che sta acquisendo un sempre maggior interesse nel campo scientifico, grazie alle sue potenzialità in campo biologico, nella caratterizzazione di materiali, superfici e microstrutture. Un microscopio confocale permette di ottenere immagini bidimensionali con una nitidezza maggiore rispetto ad un microscopio ottico tradizionale, e inoltre, attraverso un processo di post-elaborazione dei dati, permette l'ottenimento di immagini tridimensionali.

Il principio di funzionamento è molto simile al microscopio ottico tradizionale; una sorgente luminosa viene focalizzata su un campione, e la luce emessa o riflessa viene focheggiata dall'obiettivo del microscopio e captata da dei sensori. Tuttavia vi sono delle importanti differenze. Innanzitutto, nel microscopio tradizionale la sorgente luminosa illumina interamente il campione, permettendo di generare istantaneamente una immagine sul sensore. Nel microscopio confocale, invece, la sorgente luminosa illumina soltanto un punto del campione; pertanto per avere una immagine completa è necessario effettuare una scansione del provino, sia essa fatta spostando il campione o deflettendo il fascio luminoso.

Inoltre, lungo il cammino ottico tra la sorgente e il campione e tra il campione e il sensore, è presente una piccola apertura, solitamente circolare (detta *pinhole*) e del diametro di pochi micron, che svolge una serie di ruoli fondamentali:

- Consente di generare un pattern di illuminazione ben preciso; nel caso del foro circolare è un cerchio con attorno i caratteristici anelli di diffrazione (anche noti come *Dischi di Airy*);
- Permettono il passaggio esclusivamente della luce emessa o riflessa dal piano focale, mentre tutto il restante viene schermato.

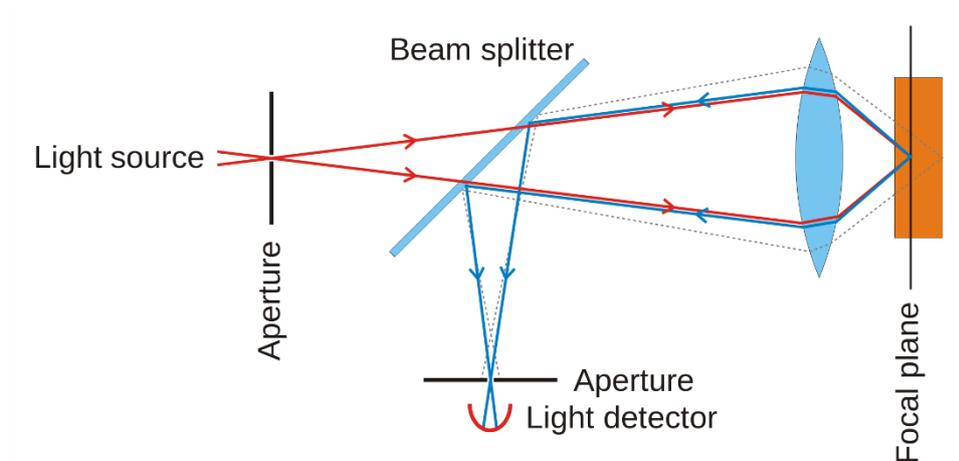


FIGURA 4.10 - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO DI UN MICROSCOPIO OTTICO CONFOCALE. IN QUESTO CASO IL FASCIO LUMINOSO VIENE RIFLESSO DALLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE.

L'immagine prodotta allora rappresenta nitidamente la sezione sotto osservazione, mentre tutto ciò che non è a fuoco non è illuminato. Variando allora la posizione del piano focale è possibile ottenere immagini di altre sezioni del campione. Unendo varie immagini di piani focali differenti è possibile ottenere una ricostruzione tridimensionale della superficie del campione. ^[51]

I componenti principali di un microscopio ottico confocale sono:

- *Generatore di fascio luminoso*: ha il compito di generare un fascio di luce costante, stabile e sufficientemente intenso da essere raccolto dai sensori. A causa delle ridotte dimensioni del *pinhole*, la quantità di luce che giunge al sensore è molto bassa, pertanto maggiore è l'intensità del fascio luminoso, migliore sarà la qualità dell'immagine. Vi sono varie tipologie di luce emessa; la luce bianca permette l'ottenimento di immagini a colori, ma provoca anche la comparsa dell'aberrazione cromatica, un fenomeno che compare poiché le lenti dell'obiettivo focleggiano diverse lunghezze d'onda a distanza diversa. Gli obiettivi in grado di correggere questa aberrazione sono detti acromatici se riescono a far coincidere le distanze focali di due diverse lunghezze d'onda, apocromatici se ne fanno coincidere quattro. Questi obiettivi richiedono calibrazioni molto accurate e sono particolarmente costosi, pertanto in molti casi si preferisce utilizzare una sorgente coerente.

La luce laser coerente risulta essere ideale per questo tipo di

applicazioni, perché estremamente intensa, collimata, e disponibile a relativamente basso costo. Le ottiche atte all'elaborazione di luce coerente sono più semplici e meno costose, e non necessitano di sistemi di correzione dell'aberrazione cromatica.

- *Obiettivi*: nel microscopio ottico tradizionale, gli obiettivi hanno il compito di focalizzare il fascio luminoso, e inoltre sono in grado di introdurre un fattore di ingrandimento. A seconda della tipologia di luce utilizzata, possono essere in grado di correggere fenomeni di distorsione come l'aberrazione cromatica, l'aberrazione cromatica di ingrandimento, l'astigmatismo, il coma, eccetera. Un parametro fondamentale per la caratterizzazione dell'obiettivo è l'apertura numerica, definita come

$$N.A. = n \times \text{sen}\alpha$$

Dove n è l'indice di rifrazione del mezzo in cui è posto l'obiettivo, mentre α è la semilarghezza angolare dell'obiettivo stesso.

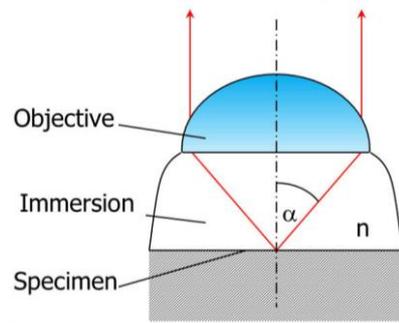


FIGURA 4.11 - PARAMETRI CHE DEFINISCONO L'APERTURA NUMERICA DI UN OBIETTIVO.

Questo parametro permette la determinazione della risoluzione spaziale dell'obiettivo, seguendo quella che è nota come *legge di Rayleigh*: due punti luminosi sono percepiti come distinti se la sovrapposizione dei loro profili d'intensità mostra due massimi separati da una zona in cui l'intensità è ridotta di circa il 26% rispetto ai massimi stessi. Allora la risoluzione di un obiettivo è data da:

$$d_0 = \frac{0.61 \times \lambda}{N.A.}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce utilizzata. Si può osservare come aperture numeriche maggiori permettano il raggiungimento di risoluzioni più spinte.

- *Sensore*: si occupa di acquisire la poca luce che riesce ad essere focheggiata e a passare attraverso il *pinhole*. Deve essere in grado di rilevare correttamente flussi luminosi di intensità variabile anche molto velocemente; infatti una scarsa velocità di acquisizione potrebbe compromettere il risultato della scansione, oppure aumentarne notevolmente la durata. Le tipologie di sensori più utilizzati sono il fotomoltiplicatore a tubo e il fotodiodo a valanga.

4.2 LA MICROSCOPIA ELETTRONICA

Uno degli strumenti che ha potuto amplificare notevolmente le possibilità di caratterizzazione metrologica per micro e nano strutture è il microscopio elettronico. L'idea di base si basa sul fatto che il potere d'ingrandimento di un microscopio è direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda della sorgente luminosa utilizzata per l'osservazione, e questo pone un limite teorico all'ingrandimento massimo raggiungibile con un microscopio ottico. Quando nel 1923 Compton ha scoperto che gli elettroni emettono una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda molto inferiore a quella della luce visibile, si è vista la possibilità di sfruttare questo fenomeno per ottenere microscopi con poteri d'ingrandimento nettamente superiori ai tradizionali microscopi ottici.

Il principio di funzionamento del microscopio elettronico è analogo a quello del microscopio ottico: una sorgente di radiazione passa attraverso una serie di lenti che lo focalizzano sulla superficie del campione, viene riflesso, e la radiazione viene catturata da un oculare, e infine incide su un sensore o su una lastra fotografica, determinando così l'immagine.

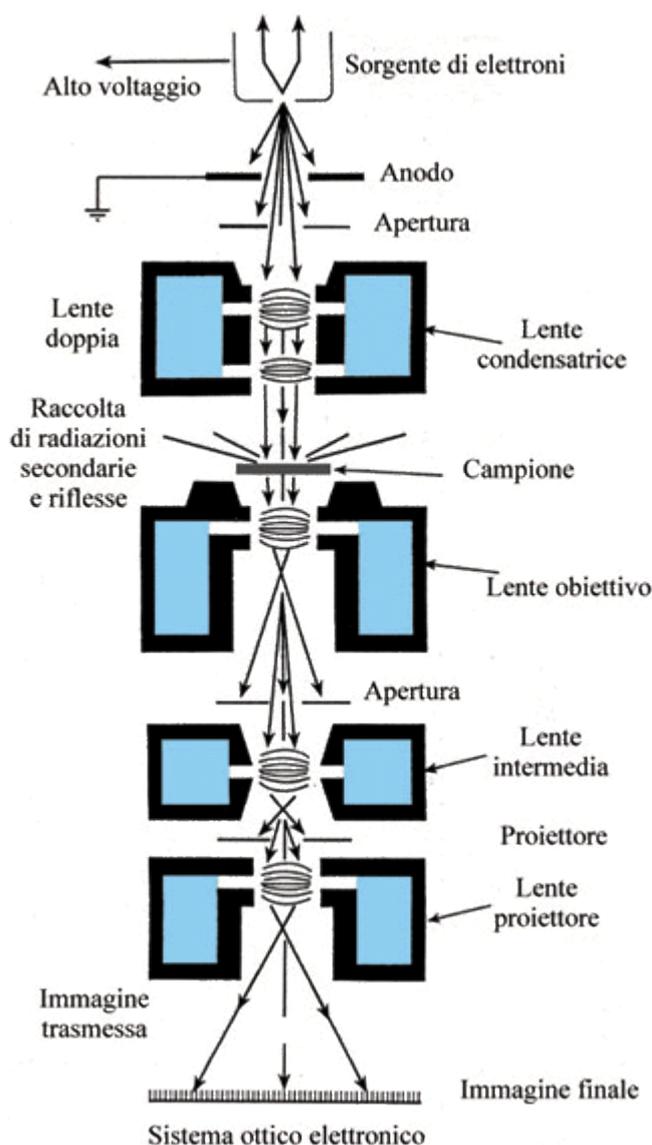


FIGURA 4.12 - SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UN MICROSCOPIO ELETTRONICO. IN QUESTO CASO È RAPPRESENTATO UN TEM.

Vi sono tuttavia delle sostanziali differenze rispetto al microscopio ottico tradizionale:

- Il fascio di elettroni viene generato solitamente da un filamento incandescente di tungsteno o di esaboruro di lantanio, materiali con le più alte capacità di emissione di elettroni ^[52], e viene accelerato grazie ad un potenziale elettrico. Nel microscopio ottico invece è sufficiente una sorgente luminosa.

- Le lenti ottiche non sono in grado di deflettere gli elettroni; questo compito allora viene affidato ad una serie di lenti elettromagnetiche, ossia delle speciali bobine avvolte in un nucleo ferromagnetico, che consentono di generare un campo elettrico tale da alterare il fascio.

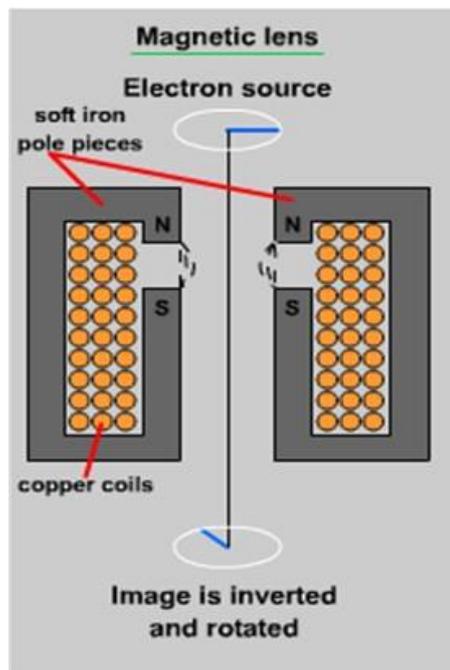


FIGURA 4.13 - SCHEMATIZZAZIONE DI UNALENTE ELETTROMAGNETICA.

- Nel microscopio ottico è possibile osservare un campione in atmosfera, in quanto l'aria non influisce in maniera significativa con la sorgente luminosa. Gli elettroni invece vengono deviati dalle particelle che incontrano nel loro cammino, e pertanto è necessario operare in condizioni di vuoto spinto.

Esistono principalmente due tipologie di microscopi elettronici:

- a. I microscopi elettronici a trasmissione: in questa tipologia di microscopio il campione è posto a metà tra il generatore di elettroni e il sensore, e vengono captati solo gli elettroni che riescono ad attraversarlo. Sono osservabili solo oggetti con spessore compreso tra 50 e 500 nm.
- b. I microscopi elettronici a scansione: sono degli strumenti che in maniera analoga ai profilometri ottici eseguono una

scansione punto per punto della superficie. Gli elettroni e le altre particelle che vengono riflesse dal campione vengono catturate da una serie di sensori.

Le due diverse tipologie presentano alcune differenze in termini di immagini acquisite: il TEM è in grado di raggiungere risoluzioni più elevate rispetto al SEM, ma non consente di ottenere immagini con profondità di campo. Il SEM, invece, produce delle immagini con una ottima profondità di campo, ma non è in grado di penetrare oltre la superficie del campione, e questi ultimi devono necessariamente essere elettricamente conduttivi, o quantomeno resi tali.

4.2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Il microscopio elettronico a scansione fornisce informazioni sulla topografia, sulla composizione chimica e sul comportamento elettrico della superficie del campione, fino a un massimo di 1 μm di profondità. Il fascio di elettroni viene focalizzato molto accuratamente ed è usato per scansionare una porzione della superficie del provino, attraverso una serie di linee parallele. In questo modo si riescono ad ottenere immagini con elevata profondità di campo, in modo che gran parte del campione sia a fuoco qualunque sia la sua rugosità superficiale. Inoltre, è possibile ottenere ingrandimenti fino a 1 000 000 x, con una risoluzione massima di 1 nm.

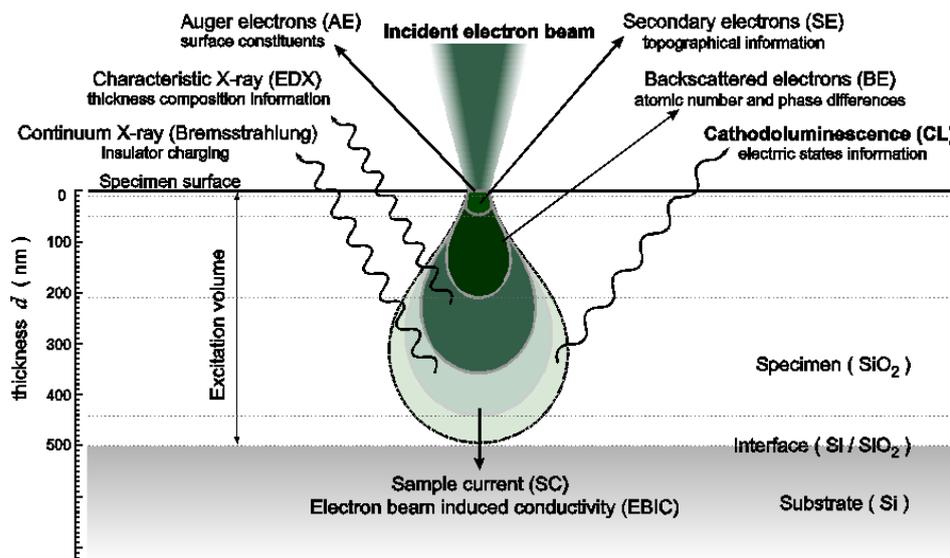


FIGURA 4.14 PRINCIPALI EMISSIONI DI UN SEM E RELATIVA PROFONDITÀ DALLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE.

Gli elettroni che colpiscono la superficie del provino danno origine a una vasta serie di segnali, i quali vengono captati da delle sonde poste all'interno della camera a vuoto, elaborati, e infine visualizzati. I principali sono ^[53]:

- *Elettroni secondari (SE)*: sono quegli elettroni che sfuggono dal campione con un'energia inferiore a 50 eV, e vengono principalmente spinti fuori dal loro orbitale a causa dell'urto con altri elettroni. Questi forniscono le immagini con la più elevata risoluzione spaziale, in quanto possono essere emessi solo dai primi nanometri di superficie; pertanto forniscono principalmente informazioni sulla morfologia del campione.
- *Elettroni retrodiffusi (BSE)*: sono tutti gli elettroni che subiscono una deviazione a causa dell'interazione elastica con i nuclei degli atomi del campione. Non sono numerosi come gli elettroni secondari, ma possiedono un'energia molto più elevata. Inoltre, provenendo da una zona più profonda del campione (fino quasi ad 1 μm), forniscono immagini con una risoluzione minore. Principalmente, forniscono informazioni sulla composizione del campione: elementi con numero atomico maggiore danno contrasto maggiore.
- *Corrente indotta dal fascio elettronico (EBIC)*: ogni elettrone incidente sul campione genera centinaia di lacune. Queste solitamente si riempiono quasi istantaneamente, tuttavia se un campo elettrico separa gli elettroni dalle lacune prima che si possano ricombinare, queste daranno origine a una corrente, che viene captata per ricreare un'immagine. Questa tecnica consente di determinare variazioni nella conduttività elettrica del campione.
- *Catodoluminescenza (CL)*: quando si ricombinano le coppie elettrone – lacuna, viene emessa luce. Questa dipende dal salto energetico che devono compiere gli elettroni, e pertanto dal materiale del campione. Questa luce può essere analizzata da uno spettrometro, e fornisce informazioni utili sui difetti radiativi del campione.
- *Elettroni Auger e raggi X*: sono emessi dagli atomi più superficiali e danno informazioni utili sulle proprietà chimiche

del campione. Siccome l'energia fornita da questi elettroni è molto bassa, solitamente vengono analizzati solo in casi particolari.

A seconda della tipologia di segnale da acquisire, le varie sonde vengono poste in differenti posizioni rispetto al provino. Il sensore di elettroni secondari è posto lateralmente, in quanto questi elettroni non subiscono deviazioni eccessive. Inoltre, viene posto a potenziale maggiore rispetto al campione, in modo tale da attirare a sé gli elettroni. Il sensore di elettroni retrodiffusi, invece, è coassiale rispetto alla sorgente, in quanto i BSE subiscono deviazioni molto consistenti, e molti di essi vengono riflessi.

4.3 LE APPARECCHIATURE UTILIZZATE

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati principalmente due degli strumenti analizzati, ossia un profilometro ottico confocale e un microscopio elettronico a scansione. Inoltre è stato utilizzato in maniera più marginale un microscopio ottico. In particolare:

1. Il profilometro ottico confocale utilizzato è il *Sensofar Plu Neox optical profilometer*, ed è stato utilizzato per caratterizzare i master nelle varie fasi di sviluppo, dalla determinazione dei parametri di processo alla verifica della qualità delle varie repliche intermedie. È stato inoltre utilizzato per verificare la risoluzione dello strumento per DLW, nonché per la determinazione della qualità delle microstrutture ultime, in materiale polimerico.
2. Il microscopio elettronico a scansione usato è il *Quanta 250*, ed è stato utilizzato in supporto al profilometro ottico in tutte quelle condizioni in cui la correttezza geometrica del campione era prioritaria rispetto alle dimensioni assolute. È stato fondamentale nella determinazione dei parametri di processo per la realizzazione del master, in quanto la sua elevata profondità di campo ha permesso di capire in maniera intuitiva se il dosaggio era eccessivo o troppo scarso. Affinché fosse possibile analizzare gran parte di questi campioni, però, è stata richiesta una fase ulteriore, ossia la deposizione di un sottilissimo strato metallico su tutti i campioni non conduttivi.

Le caratteristiche degli strumenti sono le seguenti:



FIGURA 4.15 - PROFILOMETRO OTTICO CONFOCALE *SENSOFAR PLU NEOX*.

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>	
	20 x	100 x
<i>Apertura numerica</i>	0.45	0.90
<i>Pendenza massima</i>	21	51
<i>Campo di vista (μm)</i>	636 x 477	127 x 95
<i>Campionamento spaziale (μm)</i>	0.83	0.17
<i>Risoluzione ottica (μm)</i>	0.31	0.15
<i>Risoluzione verticale (nm)</i>	< 20	< 2

TABELLA 4.1 - PARAMETRI CARATTERISTICI DEL PROFILOMETRO OTTICO *SENSOFAR PLU NEOX*.



FIGURA 4.16 - MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE QUANTA 250.

PARAMETRO	VALORE
Ottiche elettroniche	
Voltaggio di accelerazione (kV)	Da 0.2 a 30
Corrente di filamento (μA)	Fino a 2
Massimo campo visivo orizzontale (mm)	24.3
Ingrandimento	Da 6x a 1000000x
Numero di portacampioni	8
Movimentazione portacampioni	
X, Y (mm)	100
Z (mm)	60
T	Da -5° a $+70^\circ$
R	360°
Ripetibilità (μm)	2
Risoluzione del fascio elettronico	
A 30 kV (SE) (nm)	3
A 30 kV (BSE) (nm)	4
A 3 kV (SE) (nm)	8

TABELLA 4.2 - PARAMETRI CARATTERISTICI DEL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE QUANTA 250.

5 RISULTATI SPERIMENTALI

In questa sezione vengono descritte in maniera dettagliata tutte le procedure che sono state adottate durante la campagna sperimentale, verranno indagate le problematiche riscontrate, le soluzioni adottate e i risultati così ottenuti.

5.1 PROGETTAZIONE GEOMETRICA

La prima sfida affrontata durante questo lavoro di tesi è la determinazione delle geometrie che possano essere efficaci sia in termini di realizzazione di superfici super-idrofobiche che in termini di compatibilità nella proliferazione e nella differenziazione delle cellule staminali.

È allora necessario che le strutture rispondano ad una serie di requisiti:

- Devono possedere almeno due gradi gerarchici;
- Le dimensioni devono variare da qualche micron per le strutture principali a minimo un decimo di micron per le strutture secondarie;
- La geometria deve essere tale da permettere la produzione tramite stampaggio ad iniezione. Pertanto non ci devono essere né angoli di sforno negativi né sottosquadri, e l'*aspect ratio* non deve essere eccessivo, in modo da evitare eventuali strappamenti nella fase di estrazione dallo stampo;

- Vi deve essere la possibilità di scalare, modificare e adattare le strutture con facilità, e quindi vi devono essere pochi parametri che caratterizzino completamente la geometria della struttura.

L'ultimo punto è particolarmente importante: oltre a garantire una elevata versatilità al progetto, apre anche lo studio ad analisi future riguardo l'ottenimento di superfici super-idrofobiche per liquidi diversi dall'acqua (la distanza tra le strutture può essere collegata alle proprietà fisiche del liquido in considerazione), e inoltre la rigidità del substrato su cui vengono depositate le cellule staminali altera in maniera consistente la differenziazione delle stesse. Ad esempio, supporti soffici favoriscono la produzione di cellule neuronali, mentre supporti più rigidi favoriscono l'osteogenesi. ^[54]

È stato optato per la determinazione di quattro diverse geometrie, identificate come *Test_01*, *Test_02*, *Test_03* e *Test_04*.

5.1.1 TEST_01

La prima geometria proposta vuole essere anche una delle più semplici, che garantisca un buon livello di fattibilità a discapito della geometria, semplice e lineare, e forse non ottimale per le applicazioni per cui è stata pensata.

Si è quindi proceduto elaborando un cilindro di relativamente piccole dimensioni, in cima al quale sono stati inseriti altri sette piccoli cilindri aventi stessi *aspect ratio* del cilindro principale ma dimensioni molto minori, disposti secondo una geometria esagonale.

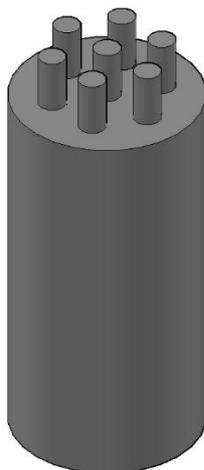


FIGURA 5.1 - ELABORAZIONE GRAFICA DI *TEST_01*

Per questa particolare geometria sono sufficienti tre parametri per caratterizzare la struttura, ossia il diametro del cilindro principale, in diametro dei cilindri secondari, e l'*aspect ratio* dei cilindri. In questo caso:

GEOMETRIA: <i>TEST_01</i>	
<i>Diametro cilindro principale:</i>	7 μm
<i>Diametro cilindri secondari:</i>	1 μm
<i>Aspect Ratio:</i>	2

TABELLA 5.1 - PARAMETRI GEOMETRICI E DIMENSIONI DELL'ELEMENTO *TEST_01*

Alcuni parametri, come ad esempio l'interasse tra i cilindri secondari, potrebbero essere considerati anch'essi come caratterizzanti, ma per semplicità in questa fase preliminare è stato scelto di mantenerli costanti. Eventuali studi futuri potrebbero determinare se anch'essi siano importanti per la funzionalità della superficie.

5.1.2 TEST_02

La seconda geometria vuole essere ancora più schematica della prima, ma in questo caso c'è un nuovo parametro che può essere degno di interesse: il raggio minimo riproducibile.

Questa struttura consiste in un parallelepipedo a base quadrata principale sul quale vengono posti altri nove parallelepipedi secondari, secondo una matrice quadrata. Analogamente al *Test_01*, anche in questo caso l'*aspect ratio* delle strutture secondarie è lo stesso rispetto alla principale.

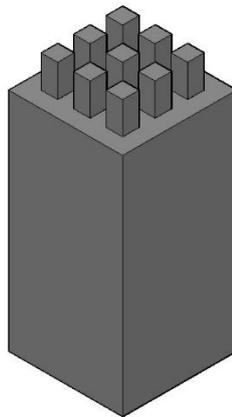


FIGURA 5.2 - ELABORAZIONE GRAFICA DI *TEST_02*

Anche in questo caso ci sono tre parametri che permettono di caratterizzare la struttura. Il raggio minimo raggiungibile è di difficile misurazione, ma l'analisi dei profili o l'osservazione al microscopio a scansione permettono di osservare la "spigolosità" della struttura. Queste osservazioni risultano essere fondamentali per determinare i parametri di processo di NanoScribe.

GEOMETRIA: <i>TEST_02</i>	
<i>Lato parallelepipedo principale:</i>	7 μm
<i>Lato parallelepipedo secondari:</i>	1 μm
<i>Aspect Ratio:</i>	2

TABELLA 5.2 - PARAMETRI GEOMETRICI E DIMENSIONI DELL'ELEMENTO *TEST_02*

5.1.3 TEST_03

Questa geometria è la prima che vuole essere più funzionale, e pertanto raggiunge livelli di complessità superiori ai casi precedenti. La tipologia di geometria è piuttosto semplice: la figura geometrica principale è una semisfera, di dimensioni notevoli rispetto ai casi precedenti, e le strutture secondarie sono delle sfere, posizionate in modo tale che i centri siano tangenti alla superficie principale.

Questa geometria presenta alcune problematiche in più rispetto ai casi precedenti:

- Le sfere secondarie devono essere disposte secondo un pattern che ne massimizzi il numero;
- Tutte le sfere secondarie creano dei sottosquadri. Si ritiene allora necessaria una qualche soluzione.

Il primo punto è stato affrontato come segue: è stato preso come punto di riferimento un poliedro, che per definizione possiede tutti i vertici equidistanti uno dall'altro, e sono stati associati ad essi i centri delle sfere secondarie. Per massimizzare il numero di elementi, è stato utilizzato il poliedro con il maggior numero di vertici, ossia l'icosaedro.

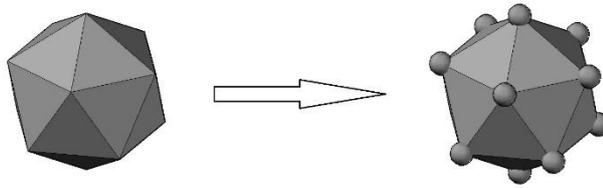


FIGURA 5.3 - UTILIZZO DELL'ICOSAEDRO PER LA DETERMINAZIONE DEL CENTRO DELLE SFERE SECONDARIE.

Tuttavia, anche utilizzando questo espediente si riescono ad inserire al massimo sei sfere in totale, poiché bisogna considerare che viene utilizzato soltanto la metà superiore dell'icosaedro. Allora è stata seguita la seguente procedura: ogni triangolo equilatero di cui è composto l'icosaedro è stato utilizzato come base per una piramide, disegnata in modo tale che il vertice superiore della stessa sia tangente alla sfera che circoscrive l'icosaedro. In questo modo è stato creato un *piccolo icosaedro stellato*, che pur non essendo un poliedro regolare (o platonico), presenta comunque elevata simmetria, ed è ottimo per fungere da "impalcatura" per il posizionamento delle sfere secondarie.



FIGURA 5.4 - CREAZIONE DEL PICCOLO ICOSAEDRO STELLATO E SUO UTILIZZO PER IL POSIZIONAMENTO DEL CENTRO DELLE SFERE SECONDARIE.

Il numero di sfere secondarie in questa configurazione aumenta da 6 a 15. Seppur più che raddoppiato, il numero di sfere inserite non è stato ritenuto sufficiente, ed è stato eseguito un ulteriore passaggio per incrementare maggiormente la superficie occupata dalle *features* secondarie.

Sono stati generati dei triangoli congiungendo tra loro i vertici di due piramidi adiacenti e un estremo del lato in comune:

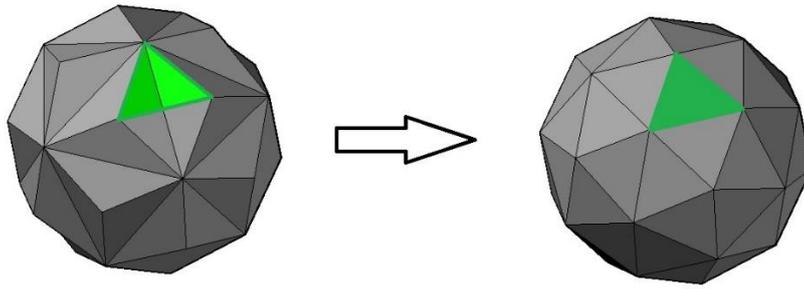


FIGURA 5.5 - DETERMINAZIONE DEI TRIANGOLI AUSILIARI PARTENDO DAL PICCOLO ICOSAEDRO STELLATO.

Questi triangoli, approssimativamente equilateri, sono stati utilizzati come basi per delle nuove piramidi. Anche queste ultime sono state costruite in modo tale da avere un vertice tangente alla sfera principale.



FIGURA 5.6 - POSIZIONAMENTO DELLE SFERE SECONDARIE NELLA NUOVA CONFIGURAZIONE.

In questo modo è possibile posizionare ben 45 sfere in una semisfera, ed esse mantengono una spaziatura indicativamente costante l'una dall'altra. Questo grado di addensamento è stato ritenuto adeguato, e pertanto si è potuto procedere con la fase successiva.

Il secondo problema da affrontare è stato la comparsa di sottosquadri. Infatti, posizionando una serie di sfere sulla superficie di un'altra sfera si ottengono immancabilmente degli angoli superiori a 90° .

Il problema è di facile determinazione anche semplificando lo schema in due dimensioni, e trasformando le sfere in circonferenze.

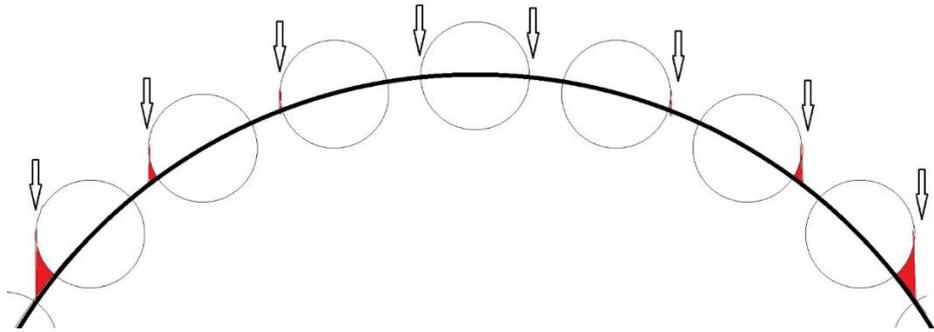


FIGURA 5.7 - PROBLEMA DEL SOTTOSQUADRO. LE FRECCHE INDICANO DOVE È PRESENTE IL PROBLEMA, MENTRE IN ROSSO È INDICATA LA PORZIONE DI SPAZIO PROBLEMATICAMENTE.

Poiché l'unico modo possibile per aprire lo stampo, una volta che il prodotto sarà alla fine del processo di progettazione, è verso l'alto, appare evidente che le zone indicate in rosso, se non modificate, non permettono l'estrazione della sfera, e danneggiano il pezzo finito.

Pertanto è stata adottata la seguente soluzione: al posto di posizionare delle semplici sfere, sono state posizionate delle semisfere poste sopra ad un cilindro, avente raggio di base uguale al raggio della sfera. In questo modo è possibile "immergere" il cilindro all'interno della sfera principale, ed eliminare i sottosquadri in maniera definitiva.

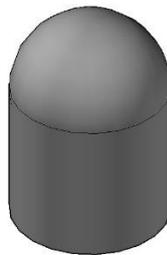


FIGURA 5.8 - ELEMENTO UTILIZZATO AL POSTO DELLA SFERA SECONDARIA.

Il risultato ottenuto dal posizionamento del centro questi elementi sui vertici del poliedro precedentemente determinato, ha permesso di ottenere il risultato definitivo:

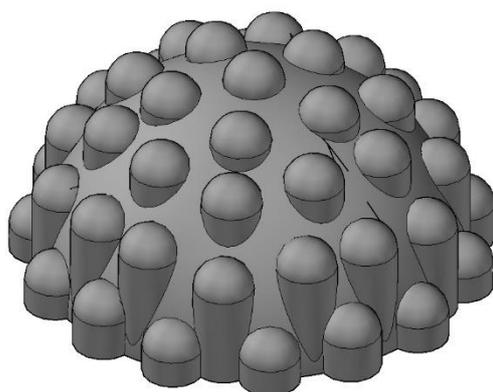


FIGURA 5.9 - RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DI *TEST_03*.

In questo caso i parametri che caratterizzano la struttura sono soltanto due:

GEOMETRIA: *TEST_03*

Diametro sfera principale: 14 μm

Diametro sfera secondaria: 2 μm

TABELLA 5.3 - PARAMETRI GEOMETRICI E DIMENSIONI DELL'ELEMENTO *TEST_03*.

5.1.4 TEST_04

Quest'ultima struttura analizzata vuole essere una variante della precedente, nella quale è stato inserito un nuovo parametro caratterizzante. Essa è stata prodotta appoggiando la semisfera principale della struttura *Test_03* su un cilindro avente raggio di base pari al raggio della sfera, e altezza variabile. Altezze diverse causano rigidzze diverse delle strutture; variando questo parametro si possono ottenere superfici con funzioni diverse.

Nella fase di modellazione della struttura è stato incontrato un problema: affinché non vi siano sottosquadri, è necessario che non vi siano sfere al di fuori della proiezione della base del cilindro. Pertanto, è stata adottata la soluzione più semplice possibile, ossia l'eliminazione delle sfere secondarie eccedenti. In questo modo è stata ottenuta la seguente struttura:

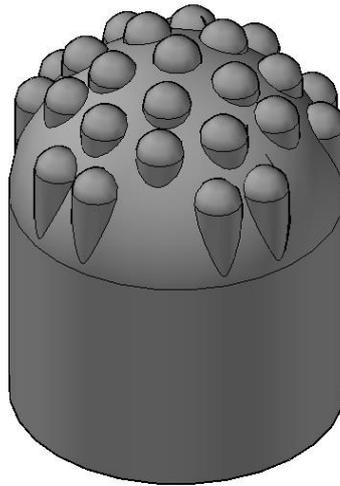


FIGURA 5.10 - RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA STRUTTURA *TEST_04*

Come primo tentativo sono state utilizzate le stesse dimensioni di sfera primaria e secondaria del *Test_03*, ed è stata scelta una altezza del cilindro in modo tale che l'*aspect ratio* non fosse troppo elevato da causare problemi. In particolare:

GEOMETRIA: <i>TEST_04</i>	
<i>Diametro sfera principale:</i>	14 μm
<i>Diametro sfera secondaria:</i>	2 μm
<i>Aspect ratio del cilindro:</i>	1

TABELLA 5.4 - PARAMETRI GEOMETRICI E DIMENSIONI DELL'ELEMENTO *TEST_04*.

Dopo varie analisi, questa struttura è stata ritenuta la più efficace, grazie ai seguenti punti di forza:

- Vi sono tre diversi parametri che possono essere modificati, rendendo molto versatile la struttura e semplificando sviluppi futuri, se si osservano risultati migliori con dimensioni diverse;
- La variazione della rigidezza ottenibile modificando l'altezza è fondamentale negli studi biomedici, dove supporti aventi rigidzze diverse comportano diversi esiti nella differenziazione delle cellule staminali mesenchimali.
- Non sono presenti spigoli vivi, che possono comportare sia la comparsa di effetti ottici non previsti, sia diminuire la biocompatibilità, dove linee curve con ampie tangenti sono preferibili.

Un unico difetto è stato preso in considerazione fino a questo punto: il lavoro di tesi prevede lo studio di superfici con *features* gerarchiche, e due soli gradi di gerarchia sono stati ritenuti come non sufficienti. Pertanto, passo successivo nella progettazione è stato lo sviluppo di un terzo livello gerarchico.

5.1.5 TEST_04 v.2

Al fine di aumentare i livelli gerarchici presenti in questa struttura, sono state effettuate alcune considerazioni:

- La nuova struttura deve essere composta dai seguenti elementi:
 - Cilindro e semisfera principali (livello 1);
 - Sfere aventi il centro sulla superficie della sfera principale, con i relativi accorgimenti per eliminare i problemi dovuti al sottosquadro (livello 2);
 - Sfere aventi le stesse caratteristiche delle precedenti, ma miniaturizzate ulteriormente e anch'esse aventi il centro sulla superficie delle sfere secondarie (livello 3).
- Ogni livello deve essere più piccolo del precedente di un fattore noto e costante.

È stato deciso, come primo tentativo, di mantenere sia i rapporti di riduzione che le misure delle geometrie dell'elemento *Test_04*. La prima analisi dimensionale ha portato i seguenti risultati:

RAPPORTO DI RIDUZIONE:	1 : 7
<i>Diametro della sfera di primo livello:</i>	14 μm
<i>Diametro della sfera di secondo livello:</i>	2 μm
<i>Diametro della sfera di terzo livello:</i>	285 nm

TABELLA 5.5 - DIMENSIONI DEGLI ELEMENTI DELLA STRUTTURA *TEST_04 v.2* DI PRIMO TENTATIVO.

Si può osservare come le sfere di terzo livello siano decisamente piccole, ai limiti della risoluzione massima di NanoScribe. Con queste dimensioni la probabilità che il macchinario di scrittura non produca dei risultati, o che essi siano inaccettabili, è elevato.

Un secondo tentativo è stato effettuato aumentando le dimensioni di partenza, e mantenendo costane il rapporto di riduzione e l'*aspect ratio*. I valori sono i seguenti:

RAPPORTO DI RIDUZIONE:	1 : 7
<i>Diametro della sfera di primo livello:</i>	24.5 μm
<i>Diametro della sfera di secondo livello:</i>	3.5 μm
<i>Diametro della sfera di terzo livello:</i>	500 nm

TABELLA 5.6 - DIMENSIONI DEGLI ELEMENTI DELLA STRUTTURA *TEST_04 v.2* DEFINITIVI.

Si ottengono così elementi di dimensione minima di 500 nanometri, che sono sufficientemente grandi da essere elaborati correttamente da NanoScribe senza sacrificare la risoluzione.

Si ottiene così il seguente modello:

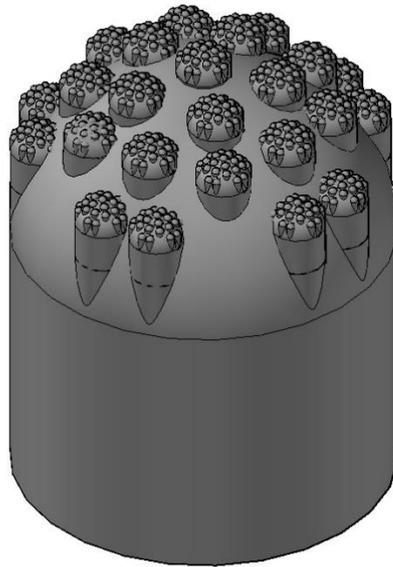


FIGURA 5.11 - RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELL'ELEMENTO *TEST_04 v.2*

La struttura così ottenuta è la principale candidata, ed è l'oggetto di gran parte degli studi che saranno eseguiti in questo lavoro di tesi.

Sono state allora attuate delle procedure per la determinazione dei parametri di processo ottimali, riportate in dettaglio nel PARAGRAFO 6.2.1.

Esse hanno richiesto l'implementazione di un complesso script in linguaggio GWL, riportato in appendice nel PARAGRAFO 8.2.1.

5.2 LE STRUTTURE NEGATIVE

Passo successivo nell'indagine sperimentare fu la costruzione del negativo delle strutture ottenute.

Le motivazioni che hanno portato a questa scelta sono legate alle modalità con cui si intendono produrre i componenti finiti, attraverso lo stampaggio ad iniezione:

- Una prima modalità consiste nella replica di una superficie in materiale siliconico, sul quale verrà poi creato uno strato in materiale più performante, da inserire nella cavità stampo. In questo caso, la struttura di partenza è il negativo delle matrici fin qui prodotte.
- Una seconda modalità consiste nella creazione della matrice direttamente sull'inserito in acciaio da inserire all'interno della cavità stampo. In questo modo NanoScribe dovrà produrre un layer contenente il negativo delle matrici.

Pertanto, si è proceduto con la progettazione dei nuovi elementi. Questo compito si è rivelato di facile esecuzione, ed è stato sufficiente sottrarre da un parallelepipedo le strutture prodotte nei tentativi precedenti.

Si riporta a scopo di esempio una sezione del modello geometrico della struttura *Test_04*:

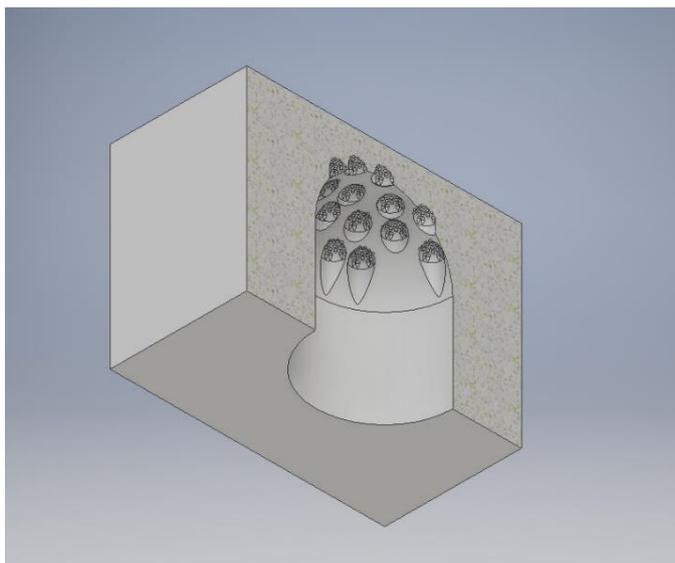


FIGURA 5.12 - SEZIONE DELL'ELEMENTO NEGATIVO DELLA STRUTTURA *TEST_04*.

A questo punto si è proceduto a una nuova analisi dei parametri di processo. Tale scelta è dovuta al fatto che le strutture negative sono molto più massicce di quelle positive, e per essere prodotte è necessario utilizzare potenze maggiori associate al fascio laser. Questo causa un aumento della dose somministrata per unità di volume, e dunque aumenta il rischio di sovraddosaggio, che comporta la formazione di bolle o di polimerizzazioni incontrollate. Si consideri infine che le strutture positive sono state prodotte fornendo la massima dose possibile, al fine di aumentare le tolleranze geometriche; perciò il rischio di sovraddosaggio utilizzando gli stessi parametri precedentemente valutati è più che considerevole.

5.3 LA CREAZIONE DEL *MASTER*

Ottimizzati tutti i parametri necessari alla corretta produzione del campione con NanoScribe, si procede con la creazione di un primo *master* di prova. Innanzitutto è necessario determinare alcune variabili, ovvero:

- Dimensione della matrice;
- Distanza tra le strutture;
- Tipologia di distribuzione.

Entrambi sono fondamentali per la determinazione del tempo di produzione. Si decide che una superficie di 1 mm² sia significativa per determinare la bontà di test futuri, e si opta per una distanza tra le strutture pari al diametro dei cilindri principali. La tipologia di distribuzione delle strutture è ortogonale; si tratta della distribuzione più semplice e che meglio garantisce la uniformità dimensionale e di rigidità all'interno della matrice.

Successivamente, viene creato il file in linguaggio macchina di NanoScribe. In questo modo è possibile ottenere una stima del tempo di lavorazione, che per questo caso si attesta attorno alle tredici ore.

Dopo aver sviluppato il vetrino, appare evidente anche ad occhio nudo la comparsa di un quadrato opaco, dove sono state prodotte le strutture. Al profilometro ottico è possibile osservare la bontà di questa lavorazione.

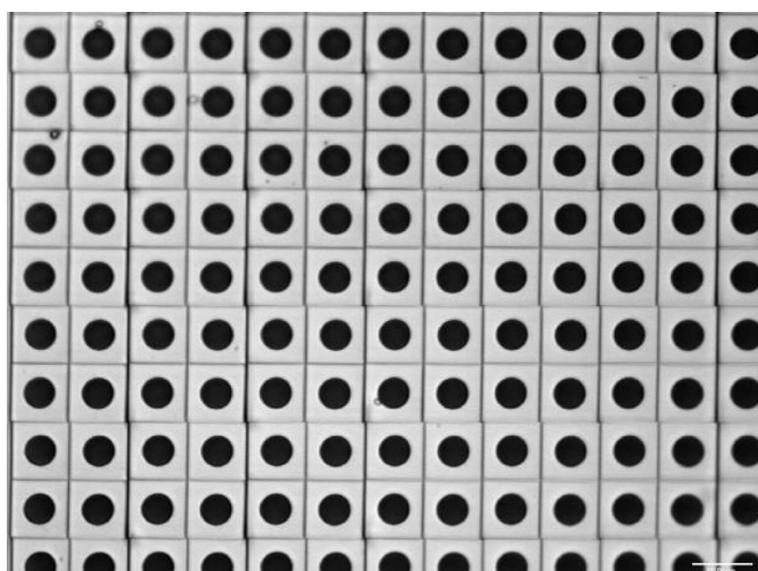
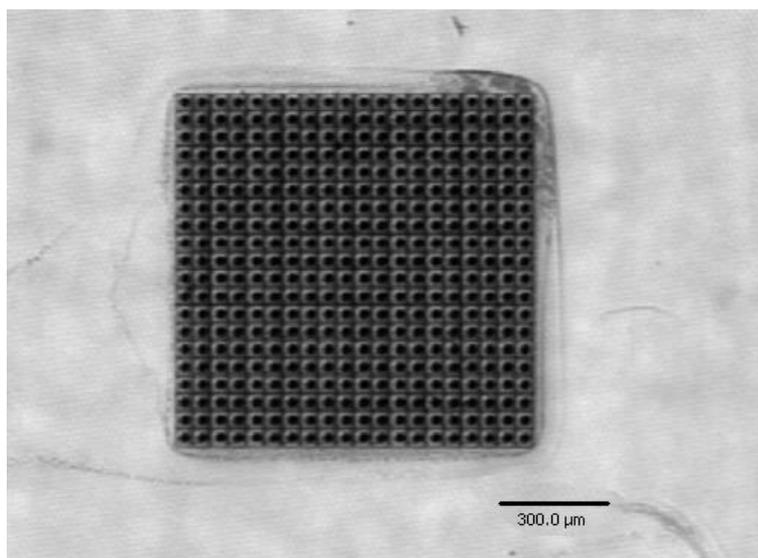


FIGURA 5.13 - SCANSIONE DELLA MATRICE CON PROFILOMETRO OTTICO. L'IMMAGINE IN ALTO È STATA OTTENUTA CON UN INGRANDIMENTO 2X, MENTRE QUELLA IN BASSO CON UN INGRANDIMENTO 20X.

Si osserva come vi siano delle lievi incongruenze tra i blocchi di 4 strutture. Ciò è dovuto alla diversa modalità di spostamento di NanoScribe; tra un blocco e l'altro vengono utilizzati gli attuatori servomotorizzati, che sono poco precisi, mentre all'interno del blocco viene utilizzata la modalità di scrittura *Galvo*, che è molto più accurata. Non vi è modo di migliorare questa imperfezione, trattandosi di un limite tecnico di Nanoscribe.

5.4. PRIMO *WORKFLOW*: *REPLICA MOULDING* E *SOFT IMPRINTING*

L'ottenimento del primo *master* ha permesso di iniziare ad indagare le metodologie con cui si produrranno le strutture definitive tramite stampaggio ad iniezione. Il primo metodo di produzione può essere riassunto in due punti:

- Produzione di una replica siliconica, che sia facile da rimuovere e che non alteri le dimensioni e le geometrie delle strutture;
- Utilizzo della replica siliconica per produrre sull'inserito stampo in acciaio le strutture positive, in un materiale sol-gel ibrido.

Questa procedura richiede alcuni accorgimenti particolari e l'utilizzo di una serie di procedure accessorie, che sono tuttavia indispensabili per il raggiungimento di un risultato finale accettabile.

5.4.1. PRODUZIONE DELLA REPLICA SILICONICA

Il procedimento di creazione della replica siliconica è piuttosto semplice, poiché il materiale di partenza è un elastomero siliconico commerciale. Il procedimento consiste in:

- Preparazione della miscela siliconica bicomponente;
- Versamento del materiale sul campione da replicare;
- Evacuazione di tutta l'aria intrappolata all'interno della miscela.

La miscela siliconica è la "*Sylgard® 184 silicon elastomer*". Il polimero di cui è composta è il polidimetilsilossano, anche detto PDMS.

Innanzitutto sono stati versati all'interno di una piccola vaschetta di alluminio 5 grammi di PDMS e 0.5 grammi di catalizzatore. Dopo aver mescolato accuratamente, il prodotto viene posto all'interno di un essiccatore, dove viene creato il vuoto; questo processo viene eseguito per alcuni minuti, finché non si osserva una drastica diminuzione delle bolle d'aria all'interno del composto.

Successivamente si versa il PDMS in una vaschetta all'interno della quale è stato posizionato il *master*. Durante questa fase è importante controllare che il *master* non inizi a galleggiare, e va tenuto saldamente ancorato al fondo. Infine, si inserisce nuovamente all'interno dell'essiccatore, e lo si mantiene finché non scompaiono tutte le bolle d'aria.

Ottenuta l'evacuazione completa dell'aria residua, il campione può essere posto in forno a circa 60°C. Questa fase accelera il processo di polimerizzazione, che risulta concluso in un paio d'ore.

Alla fine del processo si ottiene una lamina di qualche millimetro di PDMS, che si presenta trasparente, uniforme e flessibile; nella zona in cui sono presenti le strutture si osserva una differente opacità.

5.4.2. IL SOFT IMPRINTING

Il passo successivo alla produzione della replica siliconica è il suo utilizzo come mezzo per il *soft imprinting*. La procedura consiste nel:

- Depositare sul supporto in acciaio, accuratamente pulito, una ben determinata quantità di materiale da polimerizzare. In questo caso si tratta di un ibrido sol – gel organico – inorganico prodotto in laboratorio, il *TMSPM – Zr*.
- Sovrapporre al supporto la replica siliconica, in modo che aderisca bene a tutta la superficie e che crei un film uniforme (solitamente viene eseguita applicando una lieve pressione con il dito, da qui il nome *soft imprinting*).
- Esporre ad una fonte UV il tutto, in modo da attivare il processo di polimerizzazione.
- Rimuovere la maschera.

Durante questo procedimento sono stati riscontrati vari problemi. Innanzitutto è stato difficile determinare quali fossero le dosi corrette, sia in termini di materiale da apportare che di radiazione UV necessaria alla polimerizzazione. Il materiale di partenza è un ibrido organico – inorganico diluito in un etere ciclico, ed è fondamentale mantenere una corretta concentrazione tra la componente organica ed inorganica: una eccessiva componente organica riduce le prestazioni meccaniche, diminuendo quindi il numero di volte in cui l'inserito può essere utilizzato prima che si usuri, mentre una eccessiva componente inorganica rende il materiale vetroso, infragilendolo, e comportandone la rottura a seguito delle sole tensioni interne. La difficoltà nel dosaggio sta soprattutto nel fatto che l'etere ciclico utilizzato come diluente, il tetraidrofurano, è molto volatile, e la sua concentrazione può modificarsi al variare delle condizioni ambientali.

Inoltre, spessori troppo elevati di TMSPM – Zr aumentano la quantità di materiale vetroso per unità di superficie, comportando un ulteriore infragilimento del materiale.

La dose di radiazione UV è anch'essa fondamentale: un dosaggio troppo scarso non permette una completa polimerizzazione del materiale, mentre un dosaggio eccessivo lo infragilisce, e ne inibisce l'adesione alla superficie metallica.

Questo processo ha consentito di ottenere degli inserti per stampo caratterizzati da un substrato in acciaio e un layer omogeneo ed uniforme di TMSPM – Zr, sul quale sono presenti le microstrutture gerarchiche.



FIGURA 5.14 - FOTOGRAFIA DELL'INSERTO OTTENUTO IN CONDIZIONI OTTIMALI.

5.5. *SECONDO WORKFLOW: DLW SU ACCIAIO*

Si è potuto notare come l'approccio analizzato nel CAPITOLO 5.4 presenti una procedura piuttosto lunga, nella quale vi sono molte fonti di incertezza dovute ai due processi di replicazione. Anche la semplice usura o non perfetta pulizia della replica siliconica induce una variazione geometrica considerevole tra una fabbricazione e quella successiva, potenzialmente compromettendo la ripetibilità del processo.

È stato allora ideato un secondo approccio, che prevede di scrivere il negativo delle microstrutture gerarchiche direttamente sull'inserto in acciaio.

Questa procedura, unica nel suo genere, presenta molti aspetti positivi rispetto al metodo utilizzato precedentemente:

- Il processo è molto più breve, in quanto eseguibile grazie all'utilizzo esclusivo di NanoScribe;
- Il processo introdurrebbe pochissimi errori dimensionali e geometrici; questi ultimi sarebbero dettati esclusivamente dalla risoluzione di NanoScribe, di gran lunga superiore a quanto richiesto per la funzionalità delle strutture;
- La ripetibilità è garantita dal fatto che l'intervento umano è minimo, se non nullo.

Tuttavia si presentano anche notevoli sfide tecnologiche da affrontare:

- NanoScribe non è predisposta per l'utilizzo di supporti differenti dai vetrini da microscopio; è allora necessario ideare un supporto *ad hoc* che alloggi gli inserti delle dimensioni desiderate;
- L'unica modalità di funzionamento di NanoScribe compatibile con questo approccio è la *Dip-in Laser Lithography*, in quanto il supporto d'acciaio è opaco alla luce visibile. Ciò implica l'utilizzo del resist commerciale *Ip-Dip*; sebbene già usato in precedenza, le sue prestazioni meccaniche e di resistenza all'usura sono ignote, e potrebbero essere del tutto inadeguate a questo utilizzo;
- Le proprietà di adesione del *Ip-Dip* su substrato metallico non sono note.

La prima sfida è stata affrontata ideando, progettando e realizzando un supporto plastico che fosse compatibile con NanoScribe e che alloggiasse un inserto metallico. In particolare, sono state rispettate severe restrizioni geometriche e di rigidità; ogni flessione anche minima del supporto durante la lavorazione comprometterebbe irrimediabilmente il risultato finale. Inoltre, è stato implementato un sistema di bloccaggio dell'inserto, in modo da poter capovolgere il porta-campioni in sicurezza.

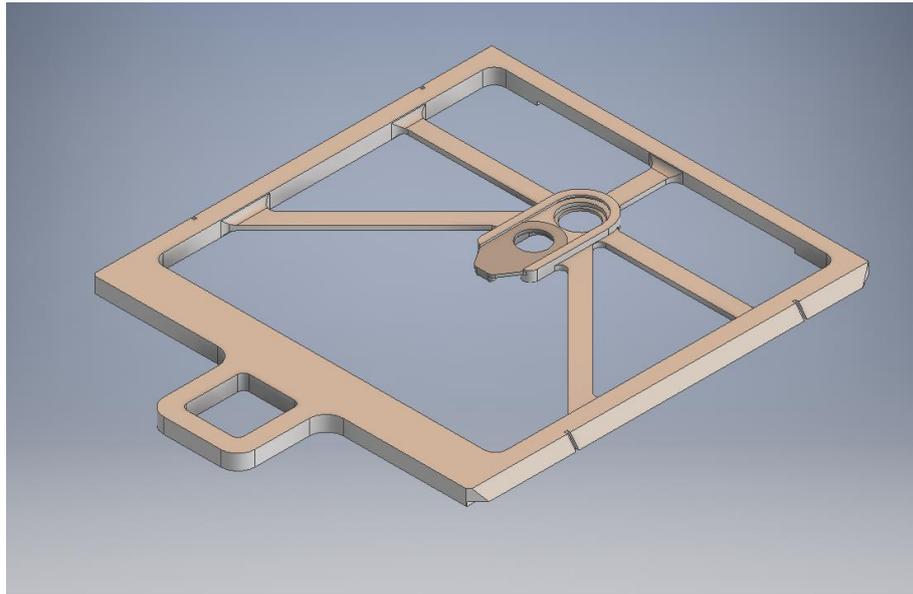


FIGURA 5.15 - MODELLO 3D DEL PORTA-CAMPIONI PROGETTATO PER SOSTENERE GLI INSERTI IN ACCIAIO.

Il supporto è stato realizzato in ABS grazie alla tecnica di stereolitografia 3D, servendosi della stampante 3D *Stratasys Objet30 Prime*.

Per garantire che il supporto fosse sufficientemente rigido, sono state effettuate delle simulazioni agli elementi finiti, simulando il peso di un inserto e valutando l'effetto della gravità. I risultati sono i seguenti:

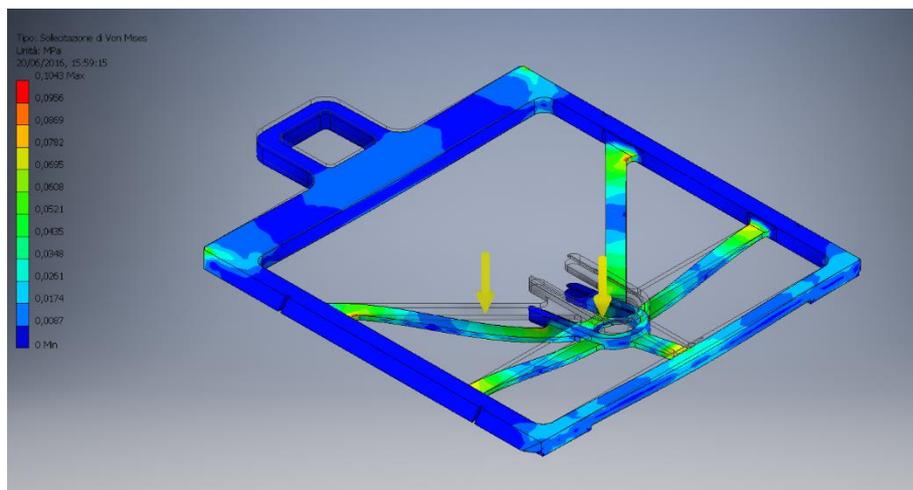


FIGURA 5.16 - RISULTATI DELLA FEA SUL PORTA-CAMPIONI. IN QUESTA IMMAGINE VIENE MOSTRATA LA SOLLECITAZIONE DI VON MISES.

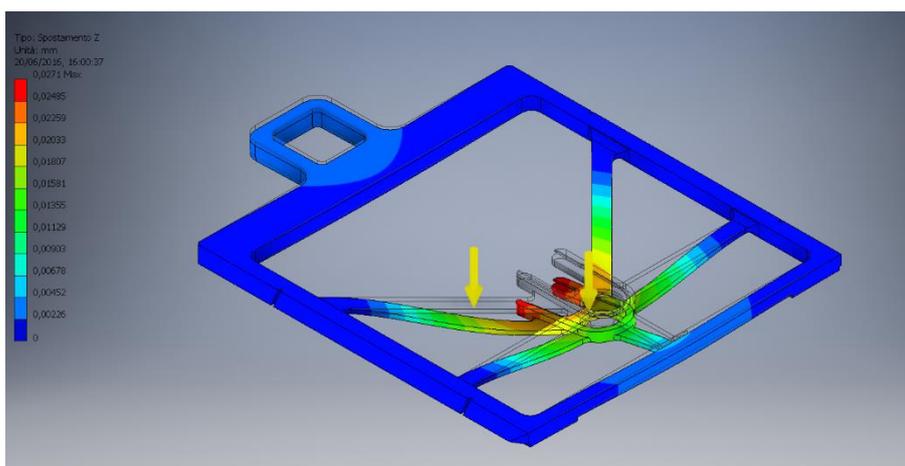


FIGURA 5.17 -RISULTATO DELLA FEA SUL PORTA-CAMPIONI. IN QUESTO CASO VIENE MOSTRATO LO SPOSTAMENTO LUNGO L'ASSE DI APPLICAZIONE DELLE FORZE.

Sono stati considerati come significativi i valori della sollecitazione di Von Mises e di spostamento massimo lungo l'asse di applicazione della forza. La scelta di Von Mises non è l'ideale per un materiale plastico, in quanto non rispecchia fedelmente lo stato tensionale dei polimeri; infatti introduce una sottostima delle prestazioni a compressione. Questa imprecisione è tuttavia accettabile in quanto in vantaggio di sicurezza.

I valori ottenuti dalle simulazioni agli elementi finiti sono:

PARAMETRO	VALORE
Tensione massima di Von Mises	0.10 MPa
Spostamento massimo lungo l'asse verticale	0.027 mm

TABELLA 5.7 - VALORI OTTENUTI DALLE SIMULAZIONI AGLI ELEMENTI FINITI.

La tensione massima risulta essere di gran lunga minore rispetto alla tensione di snervamento del polimero, che si assesta attorno ai 45 MPa; la resistenza statica è quindi garantita da un fattore di sicurezza pari a 450. Inoltre, i 27 μm di spostamento massimo lungo l'asse verticale sono più che accettabili per questo genere di applicazione. Il porta-campione non è soggetto a variazioni di carico, pertanto lo spostamento rimane costante per tutta la durata della lavorazione.

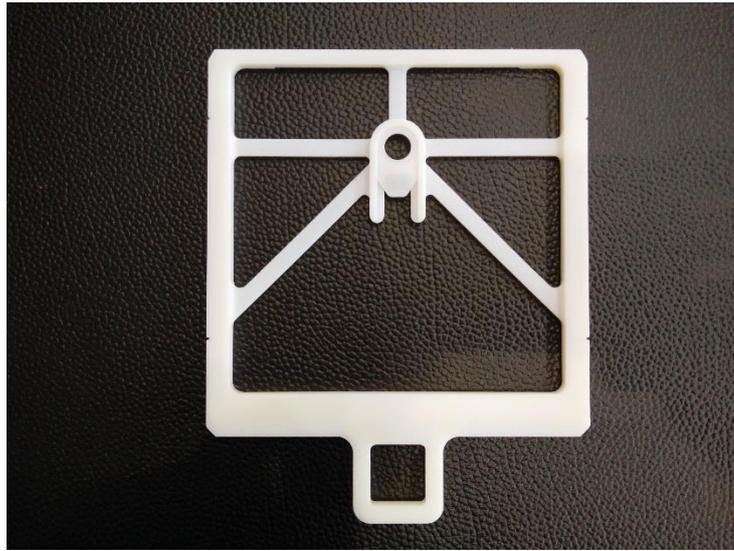


FIGURA 5.18 - FOTOGRAFIA DEL PORTA-CAMPIONE ULTIMATO.

Tuttavia all'interno di questo progetto di tesi non è stato possibile procedere con la realizzazione vera e propria degli inserti, in quanto l'elevato numero di parametri da valutare avrebbe richiesto più tempo di quello a disposizione. Pertanto, il proseguo di questo approccio viene affidato a studi futuri.

5.6. LO STAMPAGGIO AD INIEZIONE

La parte conclusiva della campagna sperimentale prevede di utilizzare la tecnologia di microstampaggio ad iniezione, utilizzando come matrice gli inserti realizzati nella fase precedente. Il procedimento è indipendente dalla modalità di produzione dell'inserto, pertanto gran parte delle condizioni di fabbricazione sono costanti.

La letteratura scientifica presenta molti articoli che descrivono condizioni e parametri che influenzano la qualità delle micro-strutture. L'importanza di questo background culturale è notevole, in quanto ha permesso la realizzazione di attrezzature *ad hoc*, che garantissero una miglior replicazione possibile delle micro-cavità.

5.6.1. LA PRESSA

Per l'esecuzione dell'indagine sperimentale è stata utilizzata la pressa per microstampaggio ad iniezione *Wittmann-Battenfeld MicroPower 15*. Questo dispositivo presenta unità di plasticizzazione e di iniezione separate, e meccanismo di chiusura a ginocchiera. Le caratteristiche complete sono elencate nella tabella seguente:

<i>Caratteristica</i>	<i>Valore</i>
<i>Unità di chiusura:</i>	
<i>Forza di chiusura</i>	150 kN
<i>Corsa d'apertura / Forza d'apertura</i>	100 mm / 15 kN
<i>Corsa estrattore / Forza estrattore</i>	40 mm / 5 kN
<i>Unità di plastificazione e dosaggio:</i>	
<i>Diametro della vite</i>	14 mm
<i>Corsa della vite</i>	26 mm
<i>Rapporto L/D della vite</i>	20
<i>Massima velocità di plasticizzazione</i>	1.7 g/s
<i>Massima velocità della vite</i>	200 giri/min
<i>Massima coppia della vite</i>	90 Nm
<i>Potenza di riscaldamento del cilindro</i>	2.45 kW
<i>Unità di iniezione</i>	
<i>Diametro del pistone</i>	4 mm
<i>Volume del pistone</i>	8 cm ³
<i>Pressione specifica di iniezione</i>	2500 bar
<i>Corsa pistone / Forza pistone</i>	230 mm / 40 kN
<i>Massima velocità di iniezione</i>	750 mm/s
<i>Velocità di iniezione in aria</i>	38 cm ³ /s
<i>Sistema di alimentazione</i>	
<i>Potenza elettrica di alimentazione</i>	9 kVA

TABELLA 5.8 - CARATTERISTICHE DELLA PRESSA PER MICROSTAMPAGGIO AD INIEZIONE *WITTMANN-BATTENFELD MICROPOWER 15*.



TABELLA 5.9 - PRESSA DA MICROSTAMPAGGIO AD INIEZIONE WITTMANN-BATTENFELD MICROPOWER 15.

L'unità di controllo della pressa, gestita dal sistema *Unilog B6*, ha consentito di introdurre e gestire tutti i dispositivi accessori usati per migliorare la qualità della replica, e di monitorare in tempo reale i parametri di processo, consentendo quindi modifiche *on-the-fly*.

5.6.2. LO STAMPO

La struttura di base di uno stampo per microstampaggio ad iniezione non differisce significativamente da quella di uno stampo convenzionale. Vi sono tre piastre principali, ossia una piastra fissa, una piastra mobile e una piastra dedicata agli estrattori. Le prime due, quando a contatto, creano le cavità che verranno riempite dal fuso; una volta solidificato, le due piastre si aprono, e la piastra degli estrattori si occupa di espellere il prodotto finito.

Vi sono tuttavia una serie di migliorie ed accorgimenti rispetto ad uno stampo classico, che hanno consentito di ottimizzare la finitura superficiale o l'esecuzione di alcune operazioni.

- Negli stampi tradizionali la cavità è scavata direttamente sulla piastra mobile, o su entrambe nel caso di componenti più complessi. In questo caso, invece, è stata inserita la possibilità di utilizzare degli inserti removibili: la piastra mobile presenta uno scanco cilindrico di diametro 60 mm e profondo 5 mm, all'interno del quale viene posizionata una piastra di analoghe dimensioni. Questa piastra presenta le lavorazioni che consentono la formazione del *runner*, e un foro nel quale vengono inseriti a pressione gli inserti che presentano le micro-strutture. Questo approccio presenta molti vantaggi, *in primis* la possibilità di cambiare agilmente gli inserti dopo che essi si sono usurati, senza dover effettuare una ricalibrazione della pressa.

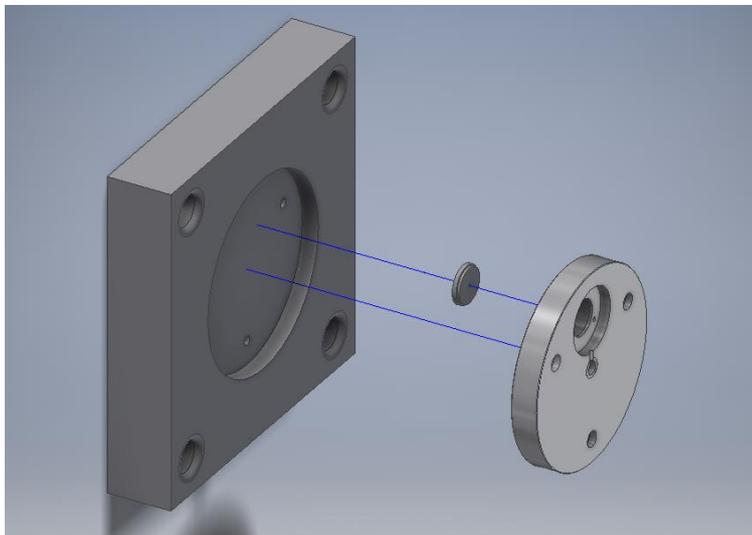


FIGURA 5.19 - ESPLOSO DELLA PIASTRA MOBILE. L'INSERTO PUÒ ESSERE SOSTITUITO FACILMENTE RIMUOVENDO LA PIASTRA CILINDRICA.

- Lo stampo integra un sistema di controllo variotermico, ossia presenta al suo interno una serie di resistenze elettriche ed un circuito di raffreddamento ad acqua. Numerosi studi scientifici [55-58] mostrano come uno tra i parametri che più influenzano la qualità della micro-replicazione sia la temperatura dello stampo, o in particolare il coefficiente di trasferimento termico. Ciò è dovuto all'elevata superficie di contatto tra lo stampo e il fuso; questo induce un raffreddamento eccessivo del polimero, che aderisce alle pareti e riduce la sezione trasversale di passaggio del fuso, impedendo il corretto riempimento delle cavità. Aumentare la temperatura dello stampo, quindi è il metodo più funzionale per diminuire il gradiente termico, con evidenti benefici sulla qualità complessiva. È stato osservato [59] che mantenendo la temperatura

dello stampo in prossimità della temperatura di transizione vetrosa del polimero incrementi notevolmente la capacità di riempimento delle micro-cavità da parte del polimero stesso.



FIGURA 5.20 - DETTAGLIO DEL SISTEMA VARIOTERMICO DELLO STAMPO. ALL'INTERNO DEI TUBI AZZURRI SCORRE IL LIQUIDO DI RAFFREDDAMENTO, MENTRE IL CAVO GRIGIO ALIMENTA LE TERMORESISTENZE.

Il raffreddamento svolge principalmente due funzioni: consente di abbassare la temperatura del fuso al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, e accelera la fase di impaccamento e raffreddamento.

5.6.3. I PARAMETRI DI PROCESSO

La determinazione dei molti parametri di processo dello stampaggio ad iniezione è un'operazione complessa, che richiede in grande numero di tentativi e di approssimazioni successive. Inoltre, ogni tentativo errato genera usura su un inserto le cui prestazioni meccaniche sono tutt'altro che note.

I parametri principali del microstampaggio ad iniezione sono:

- *Temperatura stampo*, i cui effetti sono già stati trattati nel PARAGRAFO 5.6.2;
- *Temperatura della vite*: identifica il calore apportato dalle resistenze inserite all'interno del cilindro, ed incrementa l'efficacia dell'azione meccanica della vite.
- *Velocità di iniezione*: l'aumentare della velocità di iniezione incrementa la velocità di riempimento delle cavità, e aumenta la

temperatura del fuso a causa del riscaldamento viscoso più sostenuto.

- *Pressione di impaccamento*: permette di compensare il ritiro dovuto al raffreddamento del materiale. Inoltre forza il riempimento delle micro-cavità, attuando un meccanismo di deformazione a carico costante (creep).

I parametri di processo del PS Crystal® 1540 sono già stati valutati con precisione in un precedente studio presso l'Università di Padova, con particolare attenzione alle variazioni indotte da ogni parametro al grado di replicabilità di strutture micrometriche e nanometriche. ^[12]

5.7. LE PROCEDURE ACCESSORIE

Questa sezione illustra la serie di procedure che sono state utilizzate per permettere la corretta esecuzione del lavoro principale. Senza di esse gran parte dei processi eseguiti non sarebbe stato possibile, o avrebbe portato a dei risultati inaccettabili.

5.7.1. LUCIDATURA DEGLI INSERTI

La finitura superficiale dell'inserto in acciaio è molto importante, ed è richiesto che sia la migliore possibile. Ciò è dovuto al fatto che:

- Il processo di *replica moulding* risente della rugosità del substrato; se questa è troppo grezza la fedeltà geometrica del componente risulta compromessa.
- Il processo di scrittura diretta su acciaio richiede una lucidatura a specchio, in quanto la procedura di determinazione dell'interfaccia integrata in NanoScribe sfrutta le variazioni di diffrazione tra resist e substrato.

Gli inserti a disposizione per questo lavoro di tesi, sebbene forniti con una finitura superficiale elevata (ottenuta tramite rettifica), non sono sufficientemente lisci per questo genere di applicazione, pertanto richiedono una ulteriore lavorazione.

5.7.1.1. LUCIDATURA ELETTROCHIMICA

Si è allora proceduto con la lucidatura; la prima modalità di lucidatura è stata effettuata tramite processo elettrochimico: un elettrolita viene posto a diretto contatto con la superficie da lucidare, e viene fornita una differenza di potenziale tra il supporto e l'elettrolita. In questo modo si dovrebbe ottenere una eccellente finitura superficiale.

Dopo una serie di test, è stato appurato che questa modalità non è applicabile, poiché:

- L'acciaio degrada in maniera considerevole nei punti in cui l'elettrolita ristagna, come ad esempio attorno ai punti di appoggio; questo comporta la comparsa di piccoli crateri, che rendono inutilizzabile il pezzo;
- Anche diminuendo considerevolmente la potenza, non è possibile evitare la formazione dei crateri. Ciò può essere dovuto a una scarsa qualità dell'acciaio utilizzato, oppure a una corrosività troppo elevata dell'elettrolita.

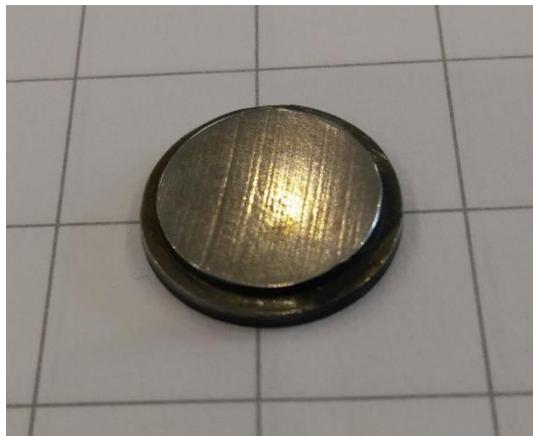


FIGURA 5.21 - INSERTO LUCIDATO TRAMITE PROCESSO ELETTROCHIMICO. SI POSSONO NOTARE LE TRACCE DELLA LAVORAZIONE DI RETTIFICA, E L'ATTACCO DELL'ELETTROLITA SULLE ZONE LATERALI.

Pertanto, è stata optata per la lucidatura meccanica, un processo che richiede maggior abilità e un impiego di tempo maggiore, ma che garantisce un risultato impareggiabile.

5.7.1.2. LUCIDATURA MECCANICA

Il processo si divide in varie fasi:

- Scelta della grana delle carte abrasive e della durezza dei tessuti
- Inglobamento degli inserti
- Lucidatura
- Pulizia

La prima fase è dettata dalla tipologia di finitura che si vuole ottenere e dalla finitura del pezzo di partenza. Nel nostro caso è stata ricercata la miglior finitura possibile, partendo da un elemento già abbastanza rifinito. Sono state scelte allora delle carte abrasive di classe 800 e 1200, e dei tessuti di classe 6, 3 ed 1 μm .

La seconda fase è necessaria in quanto i campioni da lucidare sono di ridotte dimensioni, e pertanto non sarebbe semplice maneggiarli, né tantomeno mantenere la planarità. Vengono allora inseriti in un macchinario, la Metkon® METAPRESS-A. Questo strumento consente di inglobare i supporti all'interno di un cilindro di materiale termoindurente, lasciando esposta la superficie che deve essere sottoposta a lucidatura. In questo modo risulta molto più semplice maneggiare il campione. È anche possibile inserire più campioni all'interno dello stesso cilindro, garantendo così le stesse caratteristiche per ogni campione inglobato.

Il risultato del processo di inglobamento è il seguente:

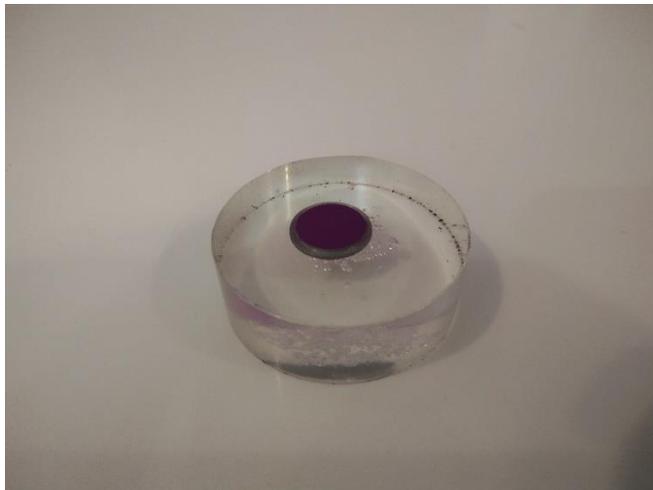


FIGURA 5.22 - INSERTO STAMPO INGLOBATO ALL'INTERNO DELLA MATRICE TERMOINDURENTE.

Infine, è stata utilizzata la lucidatrice Metkon® FORCIPOL® 1V. Lo strumento opera facendo ruotare un piatto a un numero di giri impostato dall'utente. Viene fissato il materiale abrasivo o lucidante sul piatto, e può essere attivato un flusso d'acqua sul piatto, per le carte che lo richiedano.

L'operatore infine pone il pezzo da lucidare sul piatto; la sua abilità ed esperienza giocano un ruolo fondamentale per la riuscita della lucidatura.

È stata seguita la seguente tabella:

<i>AGENTE LUCIDANTE</i>	<i>TEMPO DI MANTENIMENTO</i>
<i>Carta abrasiva classe 800</i>	20 - 25 secondi
<i>Carta abrasiva classe 1200</i>	35 - 40 secondi
<i>Tessuto lucidante classe 6 μm</i>	1 minuto
<i>Tessuto lucidante classe 3 μm</i>	1.5 minuti
<i>Tessuto lucidante classe 1 μm</i>	2 minuti

TABELLA 5.10 - DESCRIZIONE DEI MATERIALI USATI PER LA LUCIDATURA DEGLI INSERTI IN ACCIAIO.

Alla fine del processo, i segni della lavorazione lasciati dal processo di rettifica sono stati completamente cancellati, e la superficie ottenuta risulta perfettamente riflettente.

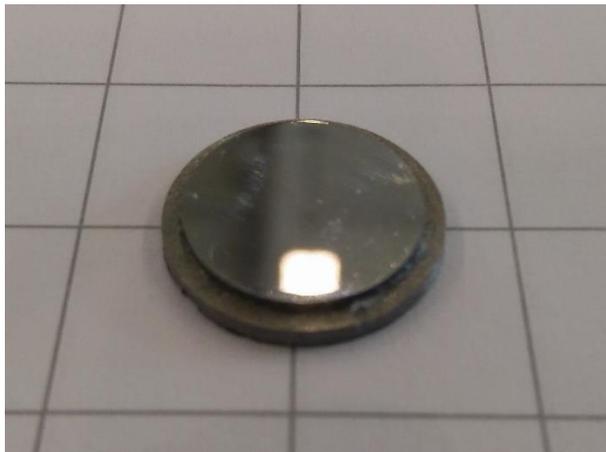


FIGURA 5.23 - SUPPORTO IL ACCIAIO CON FINITURA SUPERFICIALE OTTENUTA TRAMITE LUCIDATURA MECCANICA.

Tuttavia, è possibile osservare una lieve deformazione delle immagini riflesse dalla superficie; ciò è indice di una non perfetta planarità. Tuttavia, la curvatura del campione è talmente ampia da non causare problemi alla procedura di determinazione dell'interfaccia di NanoScribe. Pertanto, il risultato ottenuto è stato considerato accettabile.

5.7.2. FUNZIONALIZZAZIONE DEI VETRINI

Nella fase di scrittura con NanoScribe su supporto in vetro, il processo di funzionalizzazione del supporto risulta essere fondamentale. Ciò infatti permette che il resist, quando non ancora polimerizzato, aderisca in maniera stabile al vetrino, consentendo anche alle strutture di essere ben vincolate al supporto. Con *funzionalizzazione* si intendono tutti i processi atti a trattare superficialmente un oggetto in modo da garantire determinate caratteristiche.

In questo caso, il processo si suddivide in vari fasi:

- **PULIZIA PROFONDA E ACCURATA DEL VETRINO:** affinché il risultato finale sia soddisfacente, è innanzitutto necessario evitare la presenza di un qualunque residuo sulla superficie da trattare. Pertanto si procede lavando il vetrino con acqua e un detergente generico, seguito da un risciacquo con acqua demineralizzata, infine una asciugatura accurata, tamponando con della carta assorbente.

- **TRATTAMENTO CON *OXYGEN PLASMA*:** Questo processo coinvolge i vetrini per circa 20 minuti, ed è fondamentale per la corretta riuscita del processo. Il procedimento consiste nell’inserimento dei vetrini all’interno di una camera contenente ossigeno a bassa pressione. Una sorgente energetica eccita l’ossigeno fino allo stato di plasma. Esso è in grado di rompere gran parte dei legami covalenti organici nonché di interagire con i legami degli atomi di silicio del vetrino. I componenti organici si legano all’ossigeno e vengono espulsi dalla camera, mentre i gruppi SiO_2 della superficie del vetrino perdono un ossigeno, e si dispongono a “pettine” a causa della repulsione elettrostatica che si viene a creare. ^[60] Il processo risulta fondamentale per una serie di motivi:
 - Distrugge qualunque residuo organico sul vetrino, nel caso in cui il precedente lavaggio non fosse stato sufficiente;
 - La disposizione a “pettine” dei gruppi SiO_2 è fondamentale per il funzionamento della *soluzione silanizzante*, che verrà spiegato nel paragrafo seguente.

- **PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE SILANIZZANTE:** eseguita la pulizia, è necessario preparare il composto che fungerà da legante tra vetrino e campione plastico. Questa è detta *soluzione silanizzante*.

La molecola che funge da legante è il TMSPM. Questa molecola possiede 3 gruppi ossidrilici legati tra loro da un atomo di silicio. Gli ossigeni si legano al vetrino, liberando idrogeno; ciò è possibile solamente grazie al trattamento eseguito in precedenza. Il legame che si crea è di tipo covalente, pertanto molto solido.

All'altro capo della molecola è presente un gruppo metacrilato, che entra facilmente in gioco durante i processi di polimerizzazione indotti dal processo di scrittura di NanoScribe.

- **RISCIACQUO CON ETANOLO:** la soluzione silanizzante in eccesso deve essere rimossa, in quanto potrebbe compromettere il corretto legame tra vetrino e polimero.
- **TRATTAMENTO IN FORNO:** la soluzione silanizzante viene legata definitivamente al vetrino ponendo i campioni in forno a 110° C per circa 10 minuti. In questo modo viene rimosso anche ogni eventuale residuo di etanolo, particolarmente volatile ad elevate temperature.

Eseguiti questa serie di istruzioni, i vetrini sono completamente funzionalizzati e atti a fungere da supporti nella stampa con NanoScribe. La soluzione silanizzante risulta essere stabile per svariati giorni, purché la superficie trattata non venga contaminata.

5.7.3. LA SILANIZZAZIONE DEI CAMPIONI

Una ulteriore lavorazione necessaria alla corretta esecuzione del lavoro di tesi consiste nella silanizzazione dei campioni che devono essere soggetti a processi di replicazione. Questo processo permette di depositare un sottile strato di materiale sulla superficie delle strutture dei *master*; poiché il materiale che viene depositato possiede una bassissima energia superficiale, non ne permette l'adesione ad altri oggetti. Questa caratteristica risulta essere fondamentale nel processo di replicazione, in quanto permette alle repliche di separarsi dal *master* senza danneggiarsi e senza strappare le microlavorazioni.

5.7.3.1. IL MATERIALE SILANIZZANTE

Vi sono alcune caratteristiche fondamentali che devono essere presenti nel materiale da selezionare affinché i risultati siano accettabili. In particolare:

- Deve crearsi uno strato di materiale sottile, uniforme e ben ordinato; in letteratura, ciò è chiamato *self-assembled monolayer*.
- L'energia superficiale di questo film sottile deve essere la minor possibile.

La scelta del materiale è allora ricaduta sul *Trichloro (octadecyl) silane*, un materiale già utilizzato in letteratura ^[61] e che risponde bene ad entrambe le caratteristiche elencate precedentemente.

NOME	FORMULA BRUTA	PESO MOLECOLARE	DENSITÀ
<i>Trichloro(octadecyl)silane</i>	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	387.93 [g/mol]	0.984 [g/mL]

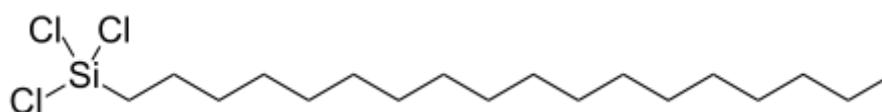


FIGURA 5.24 - FORMULA CHIMICA DEL TRICLORO(OCTADECYL)SILANE

Si può osservare come la molecola sia composta da due zone differenti:

- Una testa polare (a sinistra nell'immagine), che è responsabile della formazione del *self-assembled monolayer* se posta su substrati composti da ossidi;
- Una lunga catena composta da gruppi alchilici, che invece permettono l'ottenimento di una bassa energia superficiale.

5.7.3.2. PROCEDIMENTO

Per ottenere un *self-assembled monolayer* di qualità accettabile è necessario che il materiale di partenza, in forma liquida, si distribuisca uniformemente su tutto il provino. Inoltre, è preferibile che si depositi uno strato uni-molecolare, in modo che non si creino grinze e non venga compromessa la geometria delle strutture.

La soluzione migliore consiste allora nella vaporizzazione del materiale in forma liquida. Ciò si ottiene inserendo il composto all'interno di un essiccatore, ossia una campana in vetro all'interno del quale è possibile creare il vuoto. In questo modo si riduce drasticamente la tensione di vapore del liquido, che vaporizza anche a temperatura ambiente. Il processo viene coadiuvato grazie all'ausilio di una piastra termica.

Si procede allora seguendo questi step:

- Si depositano all'interno dell'essiccatore, in una vaschetta, alcune gocce di silanizzante (circa 40 – 50 μL)
- Si posiziona sopra di esso il campione da silanizzare, rivolto verso il basso, in modo tale che vi sia la maggior superficie esposta possibile, e che sia distante circa 1 cm dal fondo della vaschetta.
- Si attivano la pompa a vuoto e la piastra riscaldante (a circa 140 °C), e si lascia procedere finché non evapora tutto il materiale.

Se il risultato è buono, non si osservano variazioni significative nel campione. Dosi troppo eccessive, invece, rendono il vetrino opaco, e possono creare problemi alle strutture replicate.

6 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO

La campagna sperimentale ha illustrato un processo di ingegnerizzazione per l'ottenimento di strutture gerarchiche micrometriche in materiale polimerico.

Questo procedimento presenta molti *step* successivi, che prevedono l'utilizzo di tecnologie, macchinari e materiali differenti, ognuno di essi caratterizzato da un grande numero di parametri di processo.

In questo capitolo viene trattata la determinazione dei parametri ottimali di ciascuna fase, in modo tale da consentire l'ottenimento di un risultato finale accettabile.

L'approccio canonico a questo tipo di problema consiste nell'adozione dei principi del DOE, che però non risultano essere efficaci per questo lavoro: considerare infatti la variabilità di tutti i parametri di processo all'interno dello stesso schema richiederebbe un numero di prove talmente elevato da non essere praticabile in tempi brevi. Tuttavia, questo procedimento presenta una peculiarità, ossia la linearità: ogni *step*, infatti, può essere eseguito solamente dopo il completamento e l'ottimizzazione del passaggio precedente. Pertanto, la buona riuscita di una fase dipende da:

- Parametri adottati nella fase stessa;
- Parametri adottati nella fase precedente.

Pertanto, l'ottimizzazione dei parametri di processo di ciascuno *step*, se eseguiti dal primo all'ultimo in ordine cronologico, conduce in prima approssimazione ad un ottimo risultato finale.

La discussione dei risultati allora viene affrontata secondo questo schema. In particolare, vengono valutati i parametri che maggiormente influenzano il risultato di ciascuno *step*, e vengono descritti i procedimenti che hanno portato all'ottenimento dei parametri ottimali.

Viene infine eseguita una valutazione sulla geometria conclusiva, in relazione con il modello di partenza.

6.1 CRITERI DI VALUTAZIONE DEI PARAMETRI

La fase di valutazione dei risultati più influenti dipende fortemente dalla tecnologia e dal processo in questione. Si affronta allora questa fase analizzando ogni tecnologia adoperata durante la campagna sperimentale, valutando con attenzione la finestra di processo di ogni parametro; ciò consente infatti di adoperare i metodi di analisi più consoni.

In particolare, sono state adoperate le seguenti strategie:

- Per ciascun parametro è stata inizialmente effettuata una ricerca bibliografica. Ciò ha fornito in qualche caso un punto di partenza, e una conseguente riduzione della finestra di variabilità.
- I parametri che presentano comunque una ampia variabilità sono stati analizzati attraverso un processo di approssimazioni successive. La finestra di variabilità è stata suddivisa in intervalli piuttosto grossolani, ed è stato eseguito un test per ogni intervallo. In questo modo è stato possibile ridurre la finestra alla dimensione di un singolo intervallo. L'operazione è stata ripetuta suddividendo l'intervallo, fino ad ottenere un risultato ottimale. Nel caso di n parametri strettamente correlati tra loro, questi vengono organizzati secondo una matrice n – dimensionale, in cui ogni elemento corrisponde a una combinazione di parametri.
- I parametri a bassa variabilità sono stati valutati direttamente grazie alla sensibilità e all'esperienza dell'operatore. Sebbene questo metodo non sia scientifico, permette di ottenere dei buoni risultati in breve tempo. Indagini più accurate possono essere effettuate comunque, sfruttando lo stesso metodo usato per la determinazione dei parametri ad ampia variabilità.

Infine, sono stati valutati tutti quei fattori che permettono di valutare la bontà di ciascun parametro di processo.

Questi sono essenzialmente di natura geometrica, e si basano sul grado di fedeltà del componente finale rispetto al modello geometrico. In particolare, sono state considerate le seguenti misure:

- Diametro della struttura maggiore;
- Altezza complessiva;
- Diametro delle sfere micrometriche;
- Diametro delle sfere nanometriche.

Nei paragrafi seguenti, vengono illustrate le procedure utilizzate per ottenere i parametri di processo ottimali, e le misure delle strutture ottenute.

6.2 NANOSCRIBE

NanoScribe è uno degli strumenti più utilizzati durante questo lavoro di tesi. Inoltre, viene utilizzata nelle fasi iniziali della campagna sperimentale, e pertanto rappresenta la tecnologia che maggiormente influenza il risultato finale del progetto.

I parametri che possono influenzare le caratteristiche del prodotto finito sono i seguenti:

- *Dosaggio*: è definito come la quantità di energia che viene fornita dal laser al materiale da polimerizzare. Un dosaggio maggiore implica una maggior probabilità che nascano più catene polimeriche, migliorando la risoluzione del pezzo. Tuttavia, dosaggi troppo elevati portano al surriscaldamento del materiale, che potrebbe vaporizzare e formare delle bolle di vapore che comprometterebbero in maniera irreparabile il campione. Il dosaggio è determinato dalla combinazione di due parametri:
 - *ScanSpeed*: indica la velocità con cui il laser si sposta sul campione, ed è espressa in $\mu\text{m/s}$. Maggiori velocità inducono dosaggi minori.
 - *LaserPower*: indica la potenza generata dal laser. È un valore puro che varia tra 0 e 100 in maniera lineare. Valori

maggiori di potenza aumentano il dosaggio.

La relazione tra i due parametri è la seguente:

$$Dose \propto \frac{LaserPower}{\sqrt{ScanSpeed}}$$

Nelle pagine seguenti verrà valutato se sia opportuno definire il dosaggio come parametro caratteristico oppure se sia necessario valutare indipendentemente LaserPower e ScanSpeed.

- *Slicing Distance*: nel momento in cui si importa il modello geometrico tridimensionale in DeScribe, il programma effettua un taglio della struttura in piani paralleli tra loro e ortogonali alla normale al piano di appoggio. Questo procedimento permette di determinare le superfici che saranno scritte dal laser, e che pertanto subiranno la polimerizzazione. La distanza tra i vari piani è un parametro fondamentale: distanze “piccole” garantiscono una elevata coesione tra i piani, ma aumentano notevolmente la durata del processo e la dose per unità di volume. Distanze “elevate”, invece, riducono il tempo di elaborazione ma potrebbero causare una mancata coesione tra i vari piani.
- *Etching Distance*: oltre a dividere la struttura in piani paralleli, DeScribe suddivide ogni piano in una serie di linee parallele, le quali non sono altro che le traiettorie che verranno percorse dal fascio laser. La distanza tra le varie linee è detta *etching distance*. Analogamente alla *slicing distance*, valori troppo ridotti od elevati comportano delle problematiche, che possono essere evitate solo valutando correttamente il parametro.

Vista la presenza di ben quattro parametri da determinare, è stato scelto di agire nel modo seguente:

- Vengono fissati due parametri, ossia *Etching Distance* e *Slicing Distance*, secondo delle scelte opportune dettate dalla conoscenza del macchinario.
- Si testano svariate combinazioni degli altri due parametri, osservando il risultato e determinano quindi una configurazione accettabile.

Per la determinazione dei primi due parametri è risultata fondamentale la conoscenza dell’obiettivo presente all’interno di NanoScribe:

<i>INGRANDIMENTO</i>	<i>63X</i>
<i>NA</i>	<i>1.4</i>
<i>Working Distance</i>	<i>360 μm</i>
<i>Condizioni di operatività</i>	<i>Immersione in olio/DiLL</i>

TABELLA 6.1 - CARATTERISTICHE TECNICHE DELL'OTTICA DI NANOSCRIBE

Questo obiettivo è attualmente quello che permette il raggiungimento delle migliori risoluzioni; il volume elementare che viene polimerizzato (comunemente chiamato “voxel”) si presenta come un ellissoide, le cui dimensioni sono:

<i>OBIETTIVO:</i>	<i>CARL ZEISS®</i>
	<i>OBJECTIVE PLAN-APOCHROMAT 63X/1.40 OIL DIC</i>
<i>Dimensioni asse x:</i>	<i>600 nm</i>
<i>Dimensioni asse y:</i>	<i>600 nm</i>
<i>Dimensioni asse Z:</i>	<i>1200 nm</i>

TABELLA 6.2 - DIMENSIONI DEL VOXEL CON L'OBIETTIVO INSTALLATO SU NANOSCRIBE.

Sono stati scelti allora una *Slicing Distance* e una *Etching Distance* tali da garantire una sovrapposizione delle zone polimerizzate, cosicché anche dosaggi leggermente inferiori al valore corretto possano dare dei risultati accettabili. In particolare:

<i>Slicing Distance:</i>	<i>600 nm</i>
<i>Etching Distance:</i>	<i>300 nm</i>

Successivamente sono stati valutati i parametri *LaserPower* e *ScanSpeed*. Essendo questa la prima volta che NanoScribe è stata utilizzata per produrre delle strutture simili, non erano presenti nello storico dell'Università dei parametri di riferimento.

Si è dunque proceduto come segue:

- 1) È stato generato un programma in linguaggio GWL che producesse, per ogni modello geometrico, una matrice. Gli elementi della matrice contengono una combinazione di *LaserPower* e *ScanSpeed*.
- 2) Il campione è stato sottoposto a *sputter*, ossia è stato depositato su di essi un sottilissimo strato metallico.
- 3) Il campione è stato osservato al microscopio elettronico a scansione, le cui elevate risoluzione e profondità di campo hanno permesso di valutare con precisione la geometria delle strutture e

determinare quali fossero i parametri che meglio replicano il modello geometrico.

- 4) Le strutture considerate migliori sono state analizzate al profilometro ottico, che ha permesso di determinare le variazioni delle dimensioni caratteristiche in funzione della dose.

6.2.1 LA DOSE MATRIX DELLE STRUTTURE POSITIVE

PRIMO TENTATIVO

Le considerazioni e i risultati eseguiti per ciascuna delle fasi elencate precedentemente sono i seguenti:

- 1) La prima operazione eseguita è stata la scelta dei campi di variabilità dei parametri. È stato optato per:
 - *LaserPower* variabile tra 60 e 90, con intervalli pari a 10.
 - *ScanSpeed* variabile tra 8000 e 40000, con intervalli pari a 8000.

DeScribe permette di visualizzare una preview tridimensionale del lavoro che verrà eseguito, nel quale è possibile mettere in evidenza la variazione dei parametri.

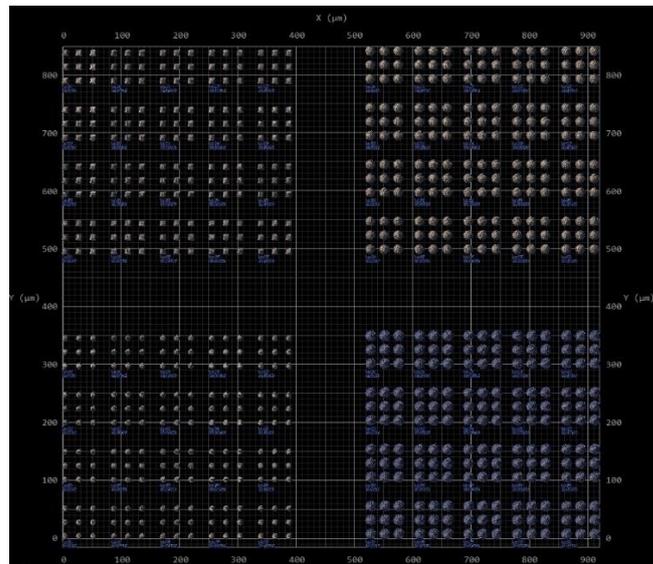


FIGURA 6.1 - VISTA DALL'ALTO DELLA MODELLAZIONE 3D DELLA MATRICE.



FIGURA 6.2 - DETTAGLIO DEGLI ELEMENTI DI UNA MATRICE. SI PUÒ OSSERVARE COME LA SCALA DI COLORI RAPPRESENTI DIVERSE POTENZE IN L'USCITA DEL FASCIO LASER.

- 2) Lo *sputter* è una procedura che permette di depositare un sottilissimo strato metallico uniformemente su tutto il campione. Questa procedura è necessaria affinché si possa osservare il campione al microscopio elettronico, poiché esso non è in grado di ottenere risultati soddisfacenti con provini non conduttivi.
- 3) L'analisi al SEM è sicuramente la procedura che fornisce i risultati più apprezzabili, in quanto permette di avere sia una visione complessiva che una visione dettagliata. In questo modo è facile confrontare strutture costruite con condizioni diverse e di valutare quale sia la migliore.

Si prenda come riferimento la matrice di elementi *Test_01*.

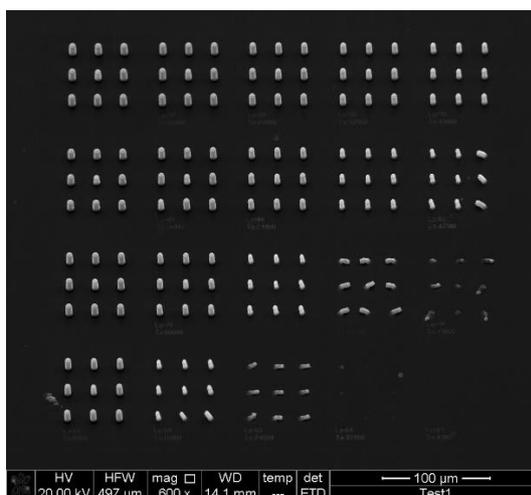


FIGURA 6.3 IMMAGINE AL SEM DELLA MATRICE DI ELEMENTI *TEST_01*.

Si può osservare chiaramente come le strutture nella zona inferiore destra non siano state nemmeno prodotte, mentre le strutture nella zona superiore sinistra appaiono più definite e massicce delle altre. Questo accade perché la dose è maggiore in alto a sinistra, e decresce seguendo la diagonale principale. Strutture più massicce, come ad esempio *Test_04*, sono state prodotte anche con dosaggi inferiori, ma le dimensioni e le tolleranze geometriche sono del tutto inaccettabili.



FIGURA 6.4 - ESEMPIO DI STRUTTURA PRODOTTA CON DOSAGGIO EVIDENTEMENTE INSUFFICIENTE. IL DIAMETRO ESTERNO DOVREBBE ESSERE 14 μM.

È stato osservato che nessuna delle strutture presenta segni di sovra-dosaggio, in quanto non sono presenti bolle o zone in cui la polimerizzazione è avvenuta priva di controllo. Ciò ha portato a dedurre vi fosse ancora margine per aumentare la dose, spingendo oltre la potenza emessa dal laser oppure rallentando la velocità di scrittura.

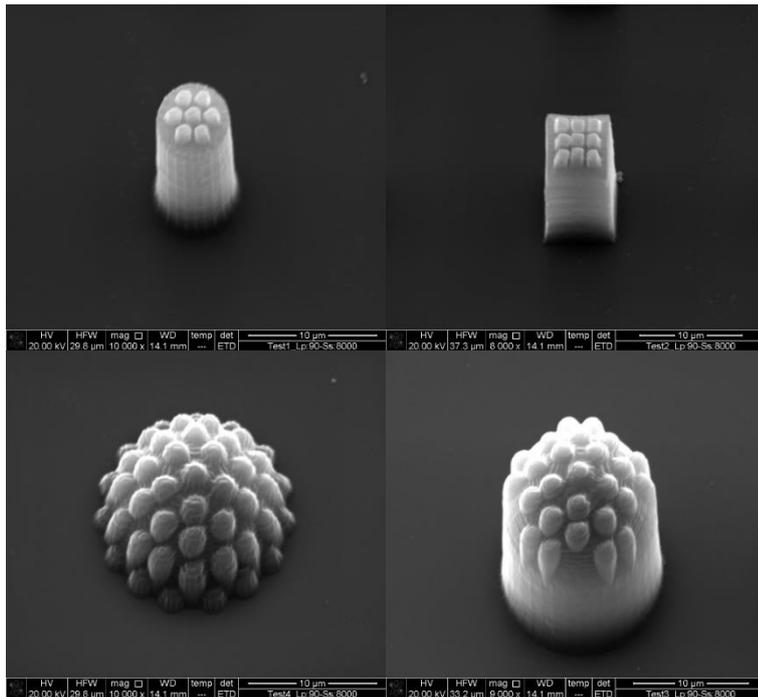


FIGURA 6.5 - SCANSIONI DELLE STRUTTURE CON LA MIGLIOR RISOLUZIONE OTTENUTE IN QUESTO PRIMO TENTATIVO.

- 4) L'analisi al profilometro ottico ha permesso di determinare con una accuratezza superiore a quella ottenibile con il microscopio a scansione le misure caratteristiche delle strutture. Sono state allora rappresentate in un grafico le acquisizioni dimensionali del profilometro in funzione di una grandezza linearmente proporzionale alla dose, calcolata come:

$$D = \frac{\text{LaserPower}}{\sqrt{\text{ScanSpeed}}}$$

Questa analisi ha portato risultati simili per ogni tipologia di struttura, mettendo in evidenza che al di sopra di un certo valore (in questo caso $D = 0,6$) le dimensioni delle strutture rimangono costanti e molto prossime al valore teorico.

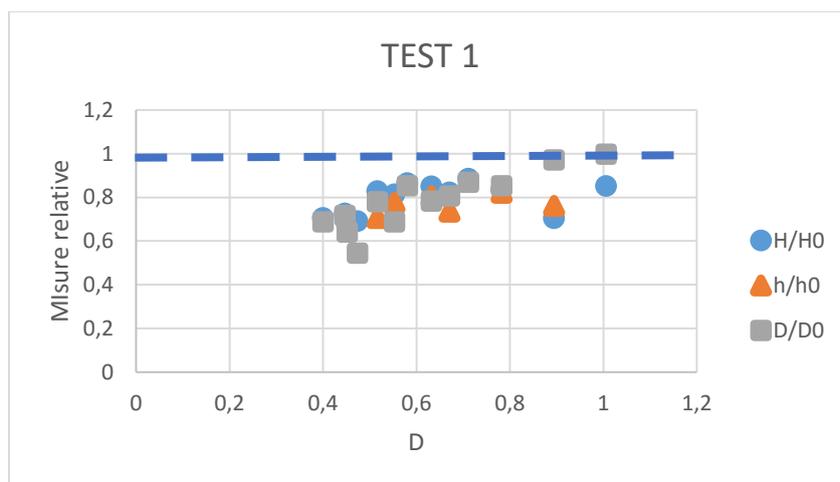


FIGURA 6.6 - GRAFICO DELLE DIMENSIONI RELATIVE DI *TEST_01* IN FUNZIONE DEL PARAMETRO D.

Queste osservazioni hanno allora condotto alla conclusione che fossero necessari nuovi test, analizzando uno spettro di valori più ristretto e vicino ai valori di dosaggio massimo di questa matrice.

SECONDO TENTATIVO

Il test successivo ha previsto l'utilizzo dei seguenti parametri:

- *LaserPower* variabile tra 85 e 100, con intervalli pari a 5;
- *ScanSpeed* variabile tra 6000 e 18000, con intervalli di 4000.

Queste variazioni implicano l'utilizzo di una dose più elevata, mentre tutte le altre condizioni sono state mantenute costanti. I risultati ottenuti sono in linea con le considerazioni valutate nel tentativo precedente.

- Le dimensioni caratteristiche sono variate in maniera poco sensibile, e si sono avvicinate ancor più al valore teorico con l'aumentare della dose.
- In qualche struttura, specialmente in *Test_02*, sono comparsi i primi segni di sovradosaggio, chiaramente visibili dalle scansioni al microscopio elettronico. A causa di ciò non è stato ritenuto prudente eccedere ulteriormente con il dosaggio.

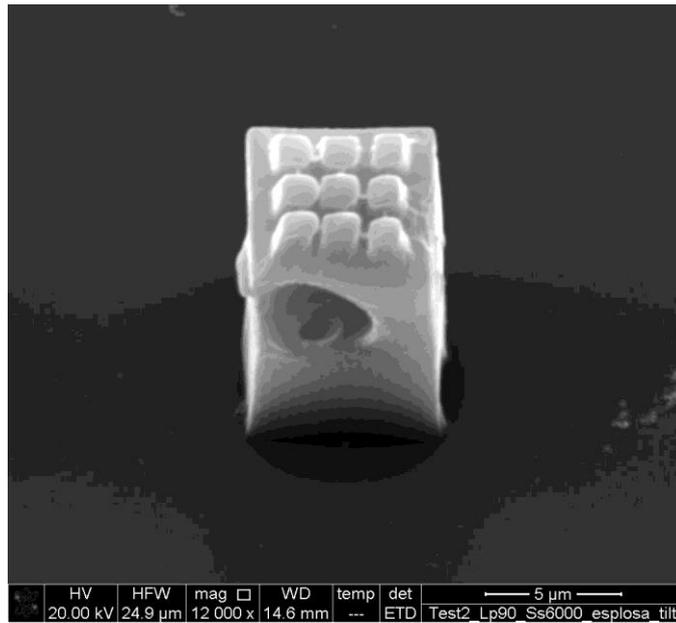


FIGURA 6.7 - ESEMPIO DI STRUTTURA SOGGETTA A SOVRADDOSAGGIO.

Si riportano ora i quattro parametri valutati correttamente per la determinazione delle strutture fin qui analizzate. I dati si riferiscono alla struttura *Test_04*, dal momento che saranno quelli utilizzati anche nei test a seguire.

<i>STRUTTURA</i>	<i>TEST_04</i>
<i>Slicing Distance</i>	600 nm
<i>Etching Distance</i>	300 nm
<i>LaserPower</i>	100
<i>ScanSpeed</i>	6'000 $\mu\text{m/s}$

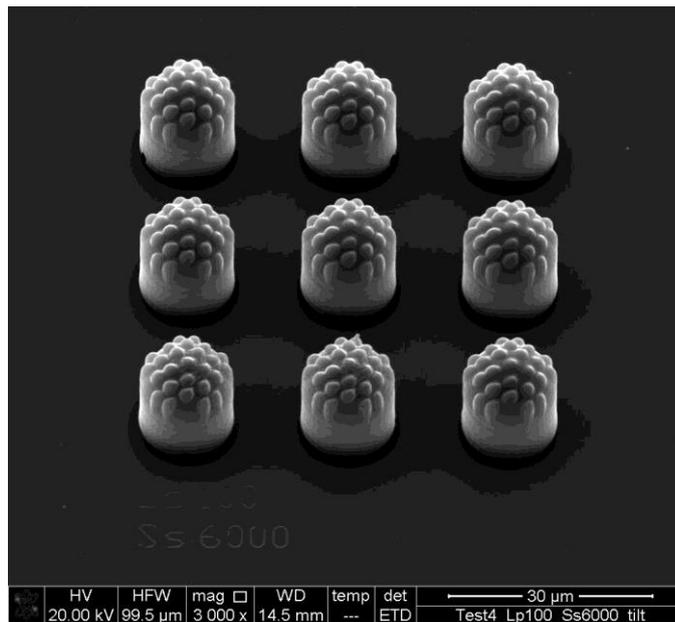


FIGURA 6.8 - MATRICE RAPPRESENTANTE I VALORI OTTIMALI DEI PARAMETRI DI PROCESSO, PER LA STRUTTURA *TEST_04*.

6.2.2 LA *DOSE MATRIX* DELLE STRUTTURE NEGATIVE

Per determinare i parametri di processo ottimali si è preceduto in maniera analoga al caso precedente.

Coerentemente con i test precedenti, sia *slicing distance* che *etching distance* sono stati mantenuti costanti e pari rispettivamente a 600 nm e 300 nm, mentre si è proceduto a creare una matrice nella quale variassero *LaserPower* e *ScanSpeed*.

Forti delle considerazioni precedenti, sono stati scelti valori di prova in un campo abbastanza ristretto e prossimo ai valori ottimali delle strutture negative. Questo ha fatto sì che ci fossero meno strutture da produrre e quindi che l'intero processo fosse più veloce.

I parametri analizzati sono i seguenti:

- *LaserPower* variabile tra 85 e 100, con intervalli di 5;
- *ScanSpeed* variabile tra 10000 e 26000, con intervalli di 8000.

Come si può osservare il massimo dosaggio raggiunto in questa configurazione è leggermente minore rispetto ai parametri ottimali per le strutture positive (*LaserPower* 100 e *ScanSpeed* 10000 invece che

LaserPower 100 e ScanSpeed 6000). Questo perché un aumento della velocità di scrittura influisce in maniera meno che lineare sul dosaggio totale (si ricordi che il dosaggio è proporzionale a $\sqrt{ScanSpeed}$), e per strutture così massicce un aumento della velocità anche lieve comporta una riduzione considerevole del tempo di produzione.

Il risultato ottenuto è il seguente:

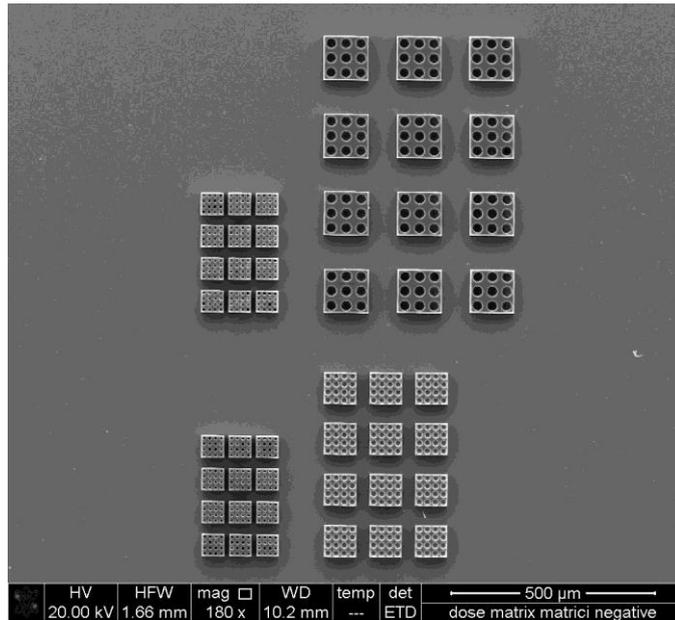


FIGURA 6.9 - IMMAGINE COMPLESSIVA AL SEM DELLA *DOSE MATRIX* DELLE STRUTTURE NEGATIVE.

A prima vista il risultato è ottimo, con tutte le strutture prodotte e con buone tolleranze dimensionali.

Una analisi più accurata ha messo in luce le seguenti considerazioni:

- All'interno delle cavità più piccole sembrano esserci ancora residui di materiale di partenza non rimosso correttamente. Ciò può essere dovuto a un tempo di sviluppo non sufficiente.

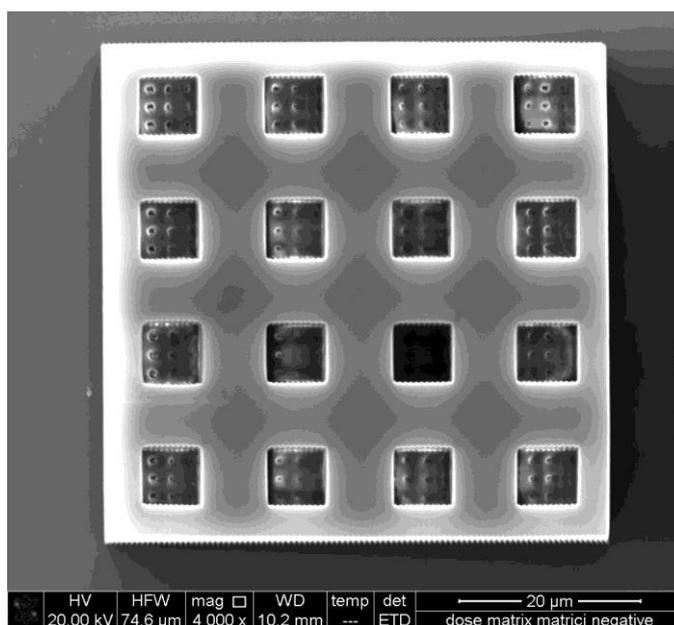


FIGURA 6.10 - IMMAGINE AL SEM DI UN ELEMENTO DELLA STRUTTURA *TEST_02*. SONO CHIARAMENTE VISIBILI TRACCE DI MATERIALE NON RIMOSSO CORRETTAMENTE ALL'INTERNO DELLE CAVITÀ.

- Velocità minori portano a risultati migliori in termini di finitura superficiale delle cavità. Ciò è fondamentale, poiché durante il processo di stampaggio ad iniezione, finiture migliori favoriscono l'estrazione del pezzo dallo stampo, evitando adesioni e strappamenti.

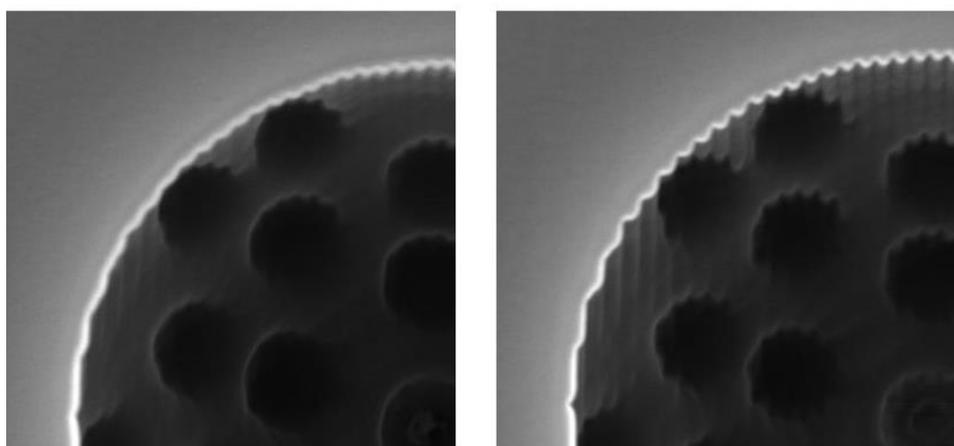


FIGURA 6.11 - IMMAGINE A SINISTRA: *TEST_04* PRODOTTO CON SCANSPEED 10000. IMMAGINE A DESTRA: *TEST_04* PRODOTTA CON SCANSPEED 18000. SI PUÒ OSSERVARE COME LA STRUTTURA PRODOTTA CON UNA VELOCITÀ MINORE ABBAIA UNA RISOLUZIONE NETTAMENTE MIGLIORE.

- Si può osservare come le cavità, anche se scritte con la velocità minima, presentino delle scanalature verticali. Ciò aumenta la loro superficie laterale, e quindi la possibilità che durante il processo di stampaggio ad iniezione le strutture plastiche vi aderiscano. È stato deciso allora di effettuare un'ulteriore prova di stampa, variando dei parametri secondari che potrebbero portare al raggiungimento di una finitura migliore.

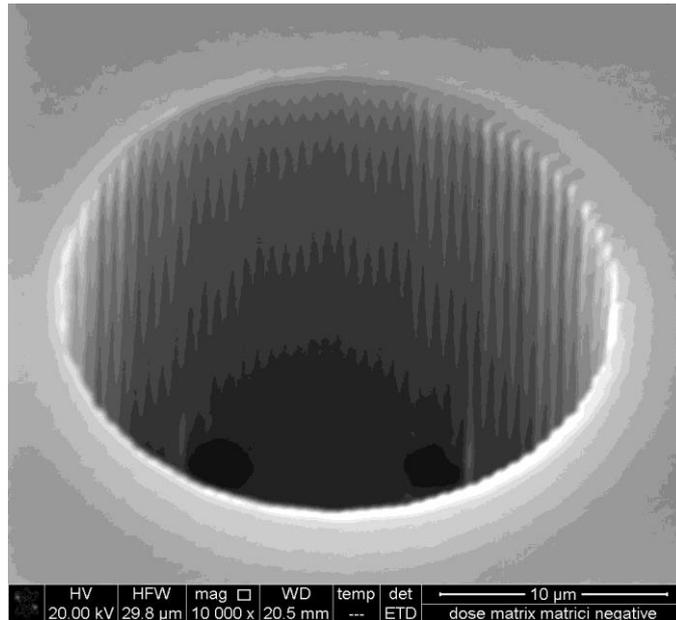


FIGURA 6.12 - IMMAGINE AL SEM DI UNA CAVITÀ. LE SCANALATURE VERTICALI SONO CHIARAMENTE VISIBILI DA QUESTA ANGOLAZIONE.

6.2.3 I PARAMETRI SECONDARI

Questo paragrafo introduce due nuovi parametri di scrittura di NanoScribe, che sono stati mantenuti costanti in tutte le prove precedenti. Essi sono:

- *Contour Count*: DeScribe, durante il processo di importazione del modello geometrico, permette l'inserimento di un certo numero di linee di contorno; questa fase viene eseguita appena prima di iniziare a scrivere un nuovo piano. In questo modo dovrebbe migliorare sensibilmente la finitura laterale delle strutture. Ciò però a discapito di un maggior tempo richiesto sia per la computazione che per la produzione del pezzo.
- *Hatch Lines*: il processo di riempimento di una superficie piana può essere eseguito in due modi. La prima modalità prevede di scrivere

sia in un verso che nel verso opposto, mentre l'altra scrive in un unico verso.

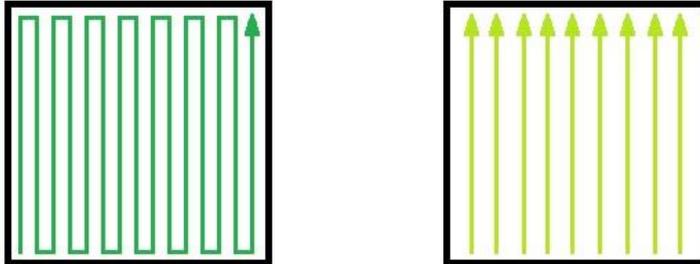


FIGURA 6.13 - RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELLE MODALITÀ DI SCRITTURA DI NANOSCRIBE.

La prima modalità di scrittura è più rapida della seconda, ma ci potrebbero essere dei problemi dovuti a una non corretta sincronia tra la posizione del laser e la sua attivazione. La seconda modalità è più lenta, ma proprio per questo è meno probabile che accadano errori di sincronizzazione.

In questo test sono stati mantenuti costanti tutti e quattro i parametri precedentemente studiati, e sono state analizzate alcune combinazioni variando i parametri appena elencati. In particolare, è stata prodotta una matrice di 4 elementi:

- Il primo elemento utilizza i parametri di default, ossia *Contour Count* pari a 0 e modalità di scrittura sia in andata che in ritorno. Non vi è alcuna modifica rispetto ai test precedenti, ed ha la sola funzione di elemento di riferimento.
- Il secondo elemento mantiene il *Contour Count* pari a 0, ma la modalità di scrittura viene modificata a solo andata. Il tempo di esecuzione aumenta marginalmente.
- Il terzo elemento introduce una linea di contorno, e la modalità di scrittura viene impostata sia in andata che in ritorno. È auspicabile che la linea di contorno margini gli errori dovuti alla sincronizzazione tra posizionamento e attivazione del fascio laser. Il tempo di esecuzione aumenta in maniera più consistente.
- Nell'ultimo elemento della matrice si imposta sia un *Contour Count* pari ad 1, sia la modalità di scrittura in sola andata. In questo

modo si spera di ottenere la massima risoluzione possibile, a discapito tuttavia di un tempo di esecuzione nettamente superiore.

Il prodotto di stampa è stato analizzato al microscopio elettronico a scansione:

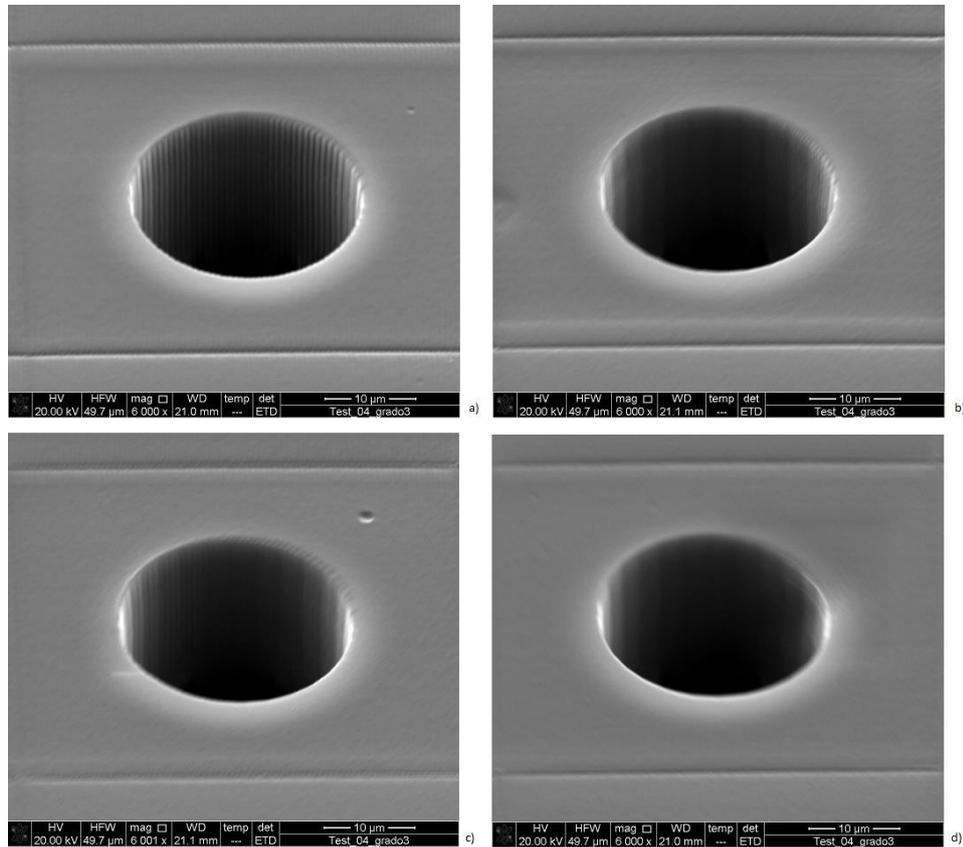


FIGURA 6.14 - CONFRONTO TRA LE VARIE CONFIGURAZIONI. IMMAGINE A) NESSUN CONTOUR, SCRITTURA IN ANDATA E RITORNO. IMMAGINE B) NESSUN CONTOUR, SCRITTURA SOLO IN ANDATA. IMMAGINE C) UNA LINEA DI CONTOUR, SCRITTURA SIA IN ANDATA CHE IN RITORNO. IMMAGINE D) UNA LINEA DI CONTOUR, SCRITTURA SOLO IN ANDATA.

Si osservano sensibili miglioramenti sia con l'introduzione della linea di *contour* sia con la direzione di scrittura in un unico verso. Inoltre, la combinazione di questi due fattori fornisce risultati ancora migliori. Tuttavia è opportuno ricordare come l'inserimento della linea di *contour* aumenti considerevolmente il tempo di lavorazione rispetto alla modifica della modalità di scrittura, pur ottenendo risultati comparabili. Si decide perciò di procedere con questo secondo metodo.

I parametri definitivi sono pertanto:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>
<i>LaserPower:</i>	100
<i>ScanSpeed:</i>	10000 $\mu\text{m/s}$
<i>Slicing Distance:</i>	600 nm
<i>Etching Distance:</i>	300 nm
<i>Contour Count:</i>	0
<i>Hatch Lines:</i>	Solo andata

TABELLA 6.3 - PARAMETRI DI PROCESSO DEFINITIVI PER LA PRODUZIONE DI *TEST_04* V.2.

Questo approfondito processo di determinazione ed ottimizzazione dei parametri ha consentito infine di ottenere un *master* di qualità, candidato ad essere replicato nelle fasi successive del progetto.

Tuttavia, la caratterizzazione metrologica di questo inserto non è semplice; il profilometro ottico non è in grado di effettuare scansioni all'interno di cavità profonde, pertanto è necessario affidarsi alle immagini del SEM. Ciò ha consentito di ottenere le seguenti informazioni:

<i>PARAMETRO</i>	<i>INFORMAZIONE</i>
<i>Diametro struttura maggiore</i>	24.87 μm
<i>Altezza della struttura</i>	Non valutabile
<i>Diametro sfere micrometriche</i>	3.54 μm
<i>Diametro sfere nanometriche</i>	Non valutabile

TABELLA 6.4 - PARAMETRI OTTENUTI DALLA SCANSIONE AL SEM DEL *MASTER* PRODOTTO CON NANOSCRIBE.

Le grandezze misurate presentano errori marginali rispetto al modello geometrico, al di sotto del 2%.

Il diametro delle sfere micrometriche è stato determinato tramite una media dei diametri delle sfere centrali, non soggette a distorsioni. Scansioni ad elevati ingrandimenti hanno consentito di osservare la presenza delle sfere nanometriche, ma non è stato possibile valutarne il diametro.

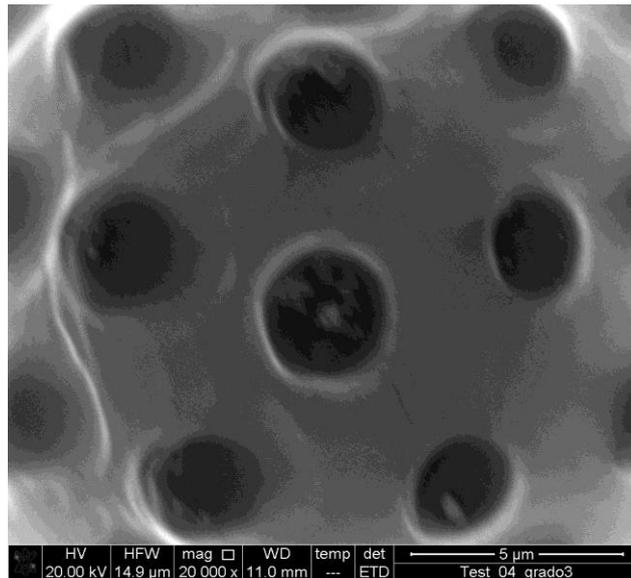


FIGURA 6.15 - SCANSIONE DELL'INTERNO DI UNA CAVA NEL *MASTER* PRODOTTO CON NANOSCRIBE. SEBBENE NON FOSSE POSSIBILE METTERE A FUOCO CON PRECISIONE, È POSSIBILE MISURARE IL DIAMETRO DELLA SFERA CENTRALE ED OSSERVARE LA PRESENZA DELLE SFERE NANOMETRICHE.

6.3 LA REPLICA SILICONICA

Il processo di produzione della replica siliconica non presenta variabili a discrezione dell'utente; concentrazione, temperatura e tempo di polimerizzazione sono forniti dal produttore. Ciò nonostante, anche in questa fase si possono introdurre degli errori dimensionali, causati ad esempio dal ritiro e dalla dilatazione termica. Per questo anche il risultato di questa fase è stato analizzato con gli strumenti metrologici a disposizione.

Le scansioni, inoltre, hanno permesso di effettuare una valutazione dimensionale dei parametri del *master* impossibili da determinare direttamente.

La caratterizzazione ha mostrato un elevato grado di replicabilità:

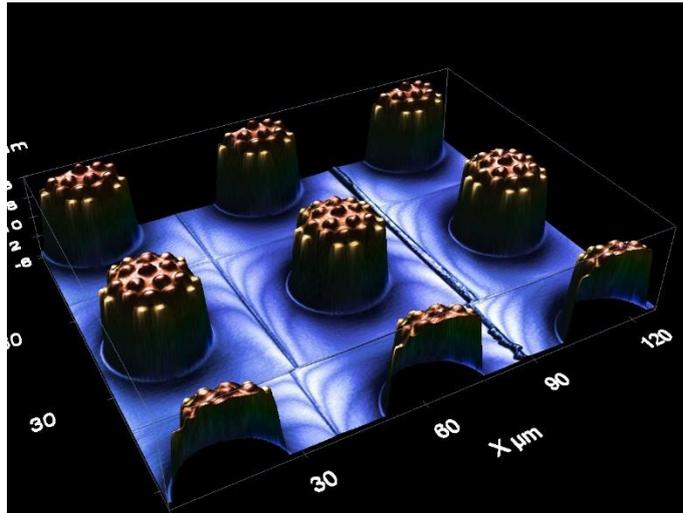


FIGURA 6.16 - TOMOGRAFIA DI UNA PORZIONE DELLA SUPERFICIE DELLA LAMINA IN PDMS, ESEGUITA AL PROFILOMETRO OTTICO. SI PUÒ OSSERVARE COME LE STRUTTURE VENGANO REPLICATE FEDELMENTE.

Sono evidenti tutti gli elementi della struttura, comprese delle lievi increspature sulle sfere secondarie, ossia le sfere di terzo grado. L'osservazione della superficie su cui poggiano le strutture permette di riconoscere le linee processate da NanoScribe. Pertanto la tecnologia di replicazione con PDMS permette di cogliere anche gli elementi più piccoli ottenibili dalla polimerizzazione a due fotoni, ed è quindi un mezzo valido per l'ottenimento di pattern di microstrutture.

L'analisi tomografica al profilometro ottico ha permesso anche la valutazione dei profili delle strutture, permettendone un'accurata analisi dimensionale.

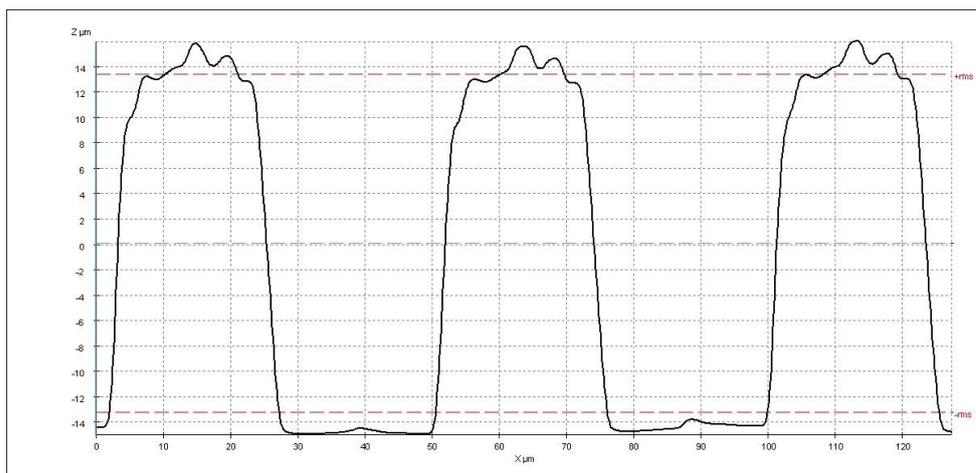


FIGURA 6.17 - PROFILI ACQUISITI DAL PROFILOMETRO OTTICO DI TRE STRUTTURE *TEST_04* REPLICATE SU PDMS.

I parametri ottenuti in questa fase sono i seguenti:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>
<i>Diametro struttura maggiore</i>	25.23 μm
<i>Altezza della struttura</i>	30.27 μm
<i>Diametro sfere micrometriche</i>	3.38 μm
<i>Diametro sfere nanometriche</i>	Non misurabile

TABELLA 6.5 - PARAMETRI OTTENUTI DALLA CARATTERIZZAZIONE METROLOGICA DELLA LAMINA IN PDMS.

Questa analisi fornisce anche importanti informazioni dimensionali sul *master* prodotto con NanoScribe: infatti è possibile ottenere delle prime informazioni sull'altezza complessiva della micro-struttura, stimando così come l'errore complessivo dato dai due processi non superi il 4%.

6.4 L'INSERTO IN TMSPM – ZR

La realizzazione dell'inserto, composto da un substrato in acciaio e un *layer* di TMSPM – Zr, ha presentato notevoli difficoltà di realizzazione. Ciò è principalmente dovuto alla natura del materiale sol-gel stesso, che è stato concepito e sintetizzato in laboratorio; non presenta quindi documentazioni dettagliate, e le condizioni di processo possono variare anche considerevolmente da un lotto all'altro.

L'approccio adottato nella determinazione dei parametri ottimali si è basato su una valutazione da parte dell'operatore.

La prima fase ha previsto la determinazione delle variabili che possono influenzare il risultato finale. Sono state identificate le seguenti:

- Volume di materiale;
- Potenza della radiazione UV;
- Tempo di esposizione alla radiazione UV;
- Distanza dalla radiazione UV.

Gli ultimi tre parametri concorrono nel dosaggio di radiazione fornita al polimero; è correlata secondo la legge:

$$Dose \propto \frac{Potenza \times \sqrt{Tempo}}{(Distanza)^2}$$

Dopo numerosi tentativi, è stato possibile trovare i valori di processo ottimi:

PARAMETRO	VALORE
Volume di materiale:	1,5 μ l
Potenza della radiazione UV:	50 %
Tempo di esposizione alla radiazione UV:	30 s
Distanza dalla radiazione UV:	5 cm

TABELLA 6.6 - PARAMETRI DI PROCESSO PER L'OTTENIMENTO DI STRUTTURE IN TMSPM - Zr SU INSERTI IN ACCIAIO.

In questo modo vengono forniti al materiale circa 2.8 J/cm² di energia.

I test sono stati effettuati utilizzando come substrato un vetrino da microscopio, in quanto perfettamente piani, lisci e poco costosi. Tuttavia non è garantito che i parametri determinati siano ottimali anche per il substrato in acciaio. Ciò nonostante, forniscono un buon punto di partenza per successive ottimizzazioni.

Infatti, primi prodotti di questo procedimento non sono risultati accettabili. Sono infatti evidenti cricche e segni di distacco del TMSPM – Zr dal supporto. L'osservazione al profilometro ottico ha mostrato come il pattern di strutture sia gravemente compromesso.

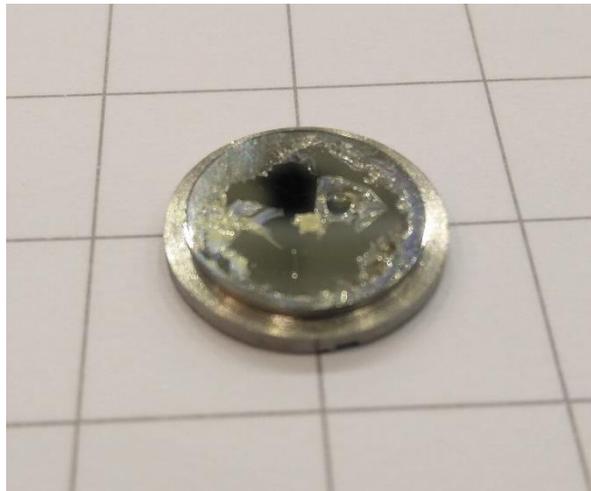


FIGURA 6.18 - IMMAGINE DELL'INSERTO DOPO *SOFT IMPRINTING*. LE ZONE DOVE È AVVENUTO IL DISTACCO SONO LUCIDE.

Le motivazioni che hanno portato ad un risultato così scadente possono essere molteplici, a partire da una pulizia dell'inserto non adeguata, a una

corruzione della soluzione di TMSPM – Zr, in seguito all'evaporazione del tetraidrofurano, a una scarsa pressione applicata dall'operatore.

Si decide allora di apportare le seguenti modifiche:

- Viene aumentata drasticamente la quantità di materiale posto sull'inserto, da 1.5 µl a 40 µl. Successivamente viene attuato un processo di *spinning*, durante il quale l'inserto viene posto in rotazione per un breve tempo in modo da eliminare il materiale in eccesso e renderlo omogeneo. I parametri di spin scelti dopo vari tentativi sono:

PARAMETRO	VALORE
velocità	1600 rpm
tempo	0.5 secondi

- Il campione viene posto all'interno di una campana sottovuoto per alcuni minuti: in questo modo si facilita il riempimento delle cavità delle strutture, si garantisce una pressione uniforme su tutto il provino, e si accelera fortemente il processo di evaporazione del solvente.
- Si pone l'inserto in ambiente riscaldato a 80°C per una decina di minuti. Questo processo facilita la polimerizzazione del TMSPM – Zr, e contribuisce a rimuovere il solvente dalla soluzione.
- La dose di radiazione UV è stata ridotta da 2.8 J/cm² a 1.84 J/cm²; in questo modo si riduce la possibilità che il materiale cricchi durante l'esposizione. Al contempo però aumenta la possibilità che non tutto il materiale polimerizzi, anche se questo fenomeno viene parzialmente scongiurato dal trattamento termico precedente.

Questa serie di modifiche ha permesso l'ottenimento di campioni non criccati, con al più qualche imperfezione e aventi geometrie che ben rispecchiano il modello di partenza.

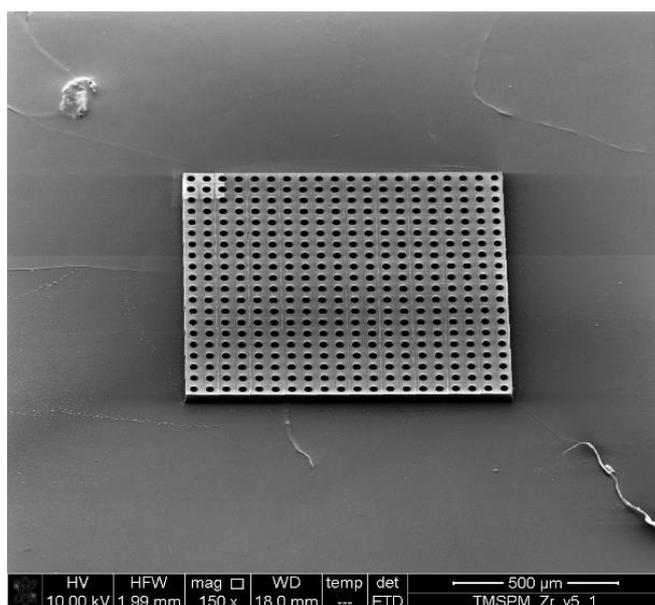


FIGURA 6.19 - SCANSIONE AL SEM DELL'INSERTO OTTENUTO CON I PARAMETRI DI PROCESSO OTTIMALI.

La caratterizzazione metrologica dell'inserto presenta le stesse problematiche incontrate nell'analisi del *master* prodotto con NanoScribe, in quanto sono presenti molte cavità che difficilmente sono analizzabili dagli strumenti a nostra disposizione.

Si presentano inoltre le seguenti difficoltà:

- Per non compromettere la qualità dell'inserto, non è stata effettuata la procedura di *sputtering*. Pertanto non è stato possibile osservare il campione al SEM ad elevati ingrandimenti, in quanto il layer di TMSPM – Zr non è un buon conduttore.
- La natura vetrosa del TMSPM – Zr altera le scansioni del profilometro ottico, causando la comparsa di dati anomali. Questi si manifestano come dei piani orizzontali fittizi.

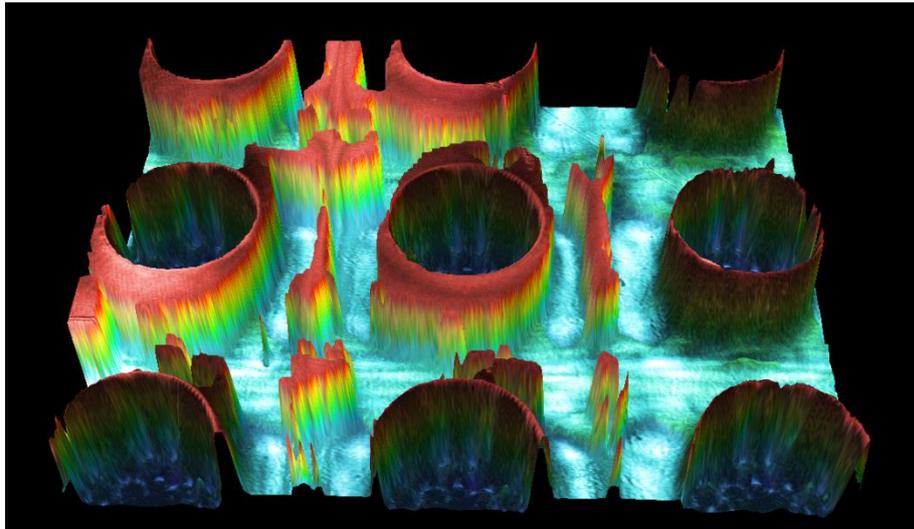


FIGURA 6.20 - ANALISI PROFILOMETRICA DEL CAMPIONE IN TMSPM - Zr. IL PIANO AZZURRO È FITTIZIO, MENTRE LA SUPERFICIE DELL'INSERTO (VISIBILE IN ROSSO SOLO IN ALCUNI PUNTI) NON È CORRETTA.

Tuttavia, è stato possibile determinare il valore del diametro della struttura maggiore, valutato pari a 25.8 μm .

La dimensione ottenuta è leggermente maggiore rispetto al modello geometrico, e corrisponde ad un incremento lineare del 5.3%. Ciò può essere dovuto al ritiro del TMSPM – Zr durante la fase di polimerizzazione.

6.5 LO STAMPAGGIO AD INIEZIONE

La determinazione dei parametri di processo ottimali della pressa per micro-stampaggio ad iniezione è stata effettuata grazie a due fattori:

- Il *know-how* del laboratorio; i parametri di processo di questo materiale sono già stati ottimizzati in un altro lavoro, con particolare riferimento alla replicabilità di micro- e nano-strutture;
- L'abilità e l'esperienza dell'operatore.

Non sono stati allora effettuati degli studi dettagliati, come ad esempio nella determinazione dei parametri di NanoScribe, ma si è partiti dai parametri già noti e sono state fatte delle lievi modifiche, dovute a differenze nella dimensione dello stampo e ad altri fattori ambientali come temperatura, umidità dell'aria e umidità dei pellet.

I parametri di processo utilizzati dopo questa fase di ottimizzazione sono:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>
<i>Temperatura stampo</i>	80 °C
<i>Temperatura vite</i>	180 ÷ 240 °C
<i>Forza di serraggio</i>	120 kN
<i>Velocità di iniezione</i>	25 mm/s
<i>Pressione di impaccamento</i>	450 bar
<i>Tempo di impaccamento</i>	4 s
<i>Temperatura di raffreddamento</i>	50 °C
<i>Tempo di raffreddamento</i>	12 s

TABELLA 6.7 - PARAMETRI DI PROCESSO OTTIMIZZATI PER LO STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI PS.

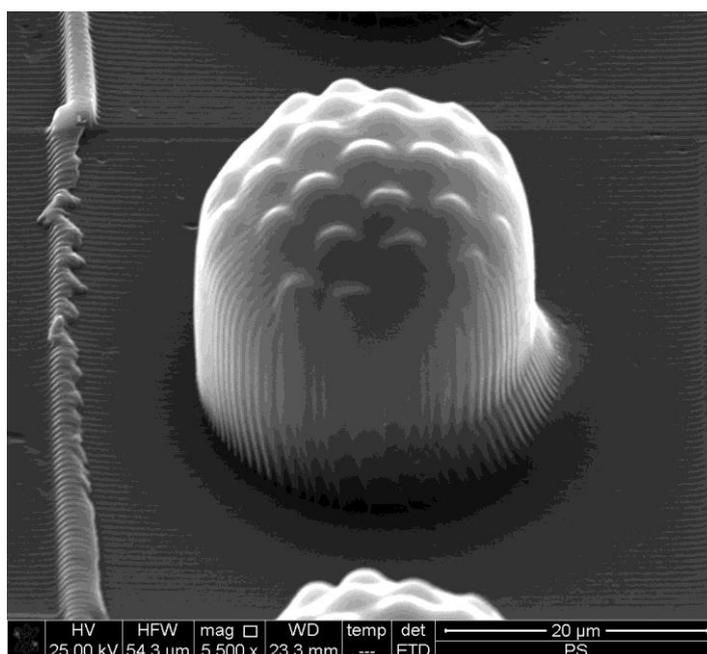


FIGURA 6.21 - SCANSIONE AL SEM DI UNA MICROSTRUTTURA GERARCHICA DEL COMPONENTE POLIMERICO.

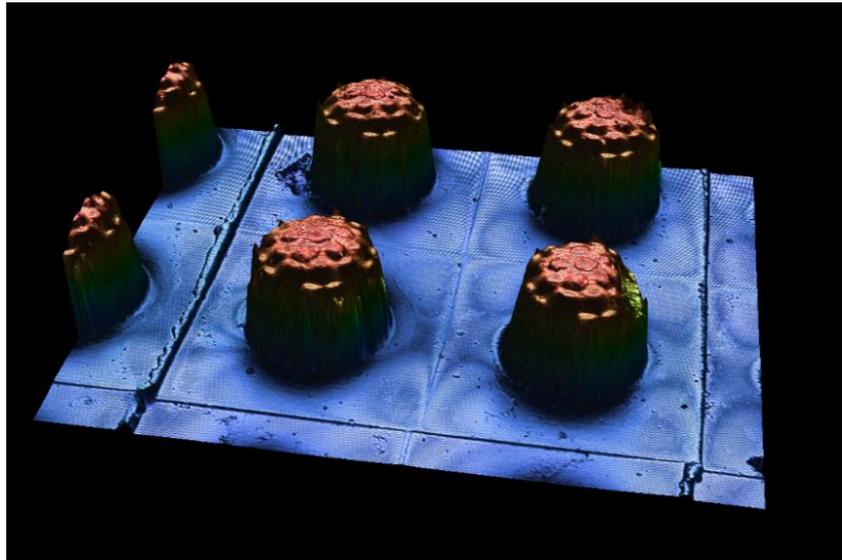


FIGURA 6.22 - SCANSIONE AL PROFILOMETRO OTTICO DELLE MICROSTRUTTURE DEL COMPONENTE POLIMERICO.

La caratterizzazione metrologica del componente polimerico ha consentito di ottenere le seguenti misurazioni:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORE</i>
<i>Diametro struttura maggiore</i>	27.18 μm
<i>Altezza della struttura</i>	26.52 μm
<i>Diametro sfere micrometriche</i>	3.65 μm
<i>Diametro sfere nanometriche</i>	Non misurabile

TABELLA 6.8 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE METROLOGICA DEI COMPONENTI POLIMERICI.

Si possono effettuare le seguenti osservazioni:

- La forma complessiva rispecchia il modello geometrico;
- Non si osservano le sfere di diametro minore;
- L'altezza complessiva delle strutture è inferiore del 17% rispetto al valore atteso.

Ciò può essere indice di un non completo riempimento delle cavità, e pertanto mostra come vi siano dei margini per un miglioramento dei parametri di processo dello stampaggio ad iniezione.

6.6 DISCUSSIONE

In questo lavoro di analisi e di ottimizzazione dei parametri di processo sono stati ottenuti molti dati riguardanti la geometria e le dimensioni delle *features* che, passo dopo passo, hanno portato all'ottenimento di componenti polimerici micro-strutturati. Al fine di valutare con coerenza i punti di forza e le problematiche di questa procedura, viene effettuata una analisi comparativa.

<u>MISURE ASSOLUTE</u>	<i>Modello Geometrico</i>	<i>NanoScribe</i>	<i>Replica PDMS</i>	<i>Inserito TMSPM - Zr</i>	<i>Componente PS</i>
<i>Diametro struttura maggiore</i>	24.5 μm	24.9 μm	25.2 μm	25.8 μm	27.2 μm
<i>Altezza complessiva</i>	32.0 μm	Non misurabile	30.3 μm	Non misurabile	26.5 μm
<i>Diametro sfere micrometriche</i>	3.5 μm	3.5 μm	3.4 μm	Non misurabile	3.7 μm
<i>Diametro sfere nanometriche</i>	0.5 μm	Non misurabile	Non misurabile	Non misurabile	Non misurabile
<u>ERRORE RISPETTO AL MODELLO GEOMETRICO</u>	<i>Modello Geometrico</i>	<i>NanoScribe</i>	<i>Replica PDMS</i>	<i>Inserito TMSPM - Zr</i>	<i>Componente PS</i>
<i>Diametro struttura maggiore</i>	24.5 μm	1.1%	3.0%	5.3%	10.9%
<i>Altezza complessiva</i>	32.0 μm	Non misurabile	5.4%	Non misurabile	17.1%
<i>Diametro sfere micrometriche</i>	3.5 μm	1.1%	3.4%	Non misurabile	4.3%
<i>Diametro sfere nanometriche</i>	0.5 μm	Non misurabile	Non misurabile	Non misurabile	Non misurabile

TABELLA 6.9 - (SOPRA) MISURAZIONE DELLE VARIE CARATTERISTICHE GEOMETRICHE OTTENUTE IN OGNI FASE DEL PROGETTO. (SOTTO) QUANTIFICAZIONE DELL'ERRORE RELATIVO PER OGNI MISURAZIONE.

Alla luce di questi dati, è possibile arrivare alle seguenti conclusioni:

- Si appura come NanoScribe, sfruttando resist commerciali (Ip-Dip), sia un dispositivo dotato di elevata precisione e risoluzione, che consente di replicare un modello geometrico con margini di errore molto bassi, attorno all'1%, come risulta dalle caratterizzazioni ottiche e dal SEM.
- Si conferma che la procedura di *replica moulding*, sfruttando l'elastomero PDMS, è in grado di replicare superfici micro-strutturate con elevato grado di fedeltà e attraverso un processo semplice, rapido, che non richiede apparecchiature costose e condizioni critiche di processo. Si osserva una variazione al più del 5% tra la dimensione nominale della struttura e il dato di caratterizzazione ottica.
- L'inserto che presenta film micro-strutturato di TMSPM – Zr solo in alcuni casi è resistito al processo di stampaggio ad iniezione. Per migliorare il risultato sono stati considerate le seguenti variazioni:
 - Modifica della geometria delle strutture;
 - Variazione della composizione del materiale;
 - Ottimizzazione della realizzazione degli inserti per migliorarne le proprietà di resistenza meccanica, termica, e all'usura.
- Il processo di stampaggio ad iniezione è stato ottimizzato, e si è ottenuto un riempimento della cavità micro-strutturata pari all'83% del valore nominali iniziale. Considerando la variazione delle dimensioni dovuta agli *step* precedenti di processo il risultato è particolarmente promettente, anche se i parametri di processo dello stampaggio possono essere ulteriormente affinati.
- L'aspetto più critico di tutta la catena di processo è stato replicare le strutture più piccole, relative al terzo livello gerarchico, di dimensione inferiore al micrometro. Probabilmente, in alcuni casi in fase di *replica moulding*, in altri durante il processo di *soft imprinting*, tali strutture non sono state trasferite, in quanto chiaramente presenti nel *master* prodotto con NanoScribe. Studi approfonditi sulla effettiva possibilità di replicare strutture di dimensione così piccola su analoghe geometrie sono richiesti.

7 CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

7.1 CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo l'ingegnerizzazione e sviluppo di un metodo per produrre microstrutture gerarchiche in materiale polimerico, con lo scopo di ottenere a basso costo superfici funzionali per applicazioni in ambito biotecnologico. In particolare, sono state utilizzate diverse tecnologie, *in primis* la tecnologia DLW di NanoScribe, che ha consentito un approccio innovativo a questo problema.

L'attività di ricerca ha richiesto lo studio ed approfondimento di approcci sperimentali relativi ad ambiti tecnologici sinergici: progettazione solida tridimensionale, stampa 3D stereolitografica, l'ingegnerizzazione di materiali e della loro processabilità, caratterizzazione metrologica, simulazioni agli elementi finiti, e sviluppo ed ottimizzazione di processi fabbricativi che prevedano l'integrazione di diverse tecniche.

Lo studio ha permesso di ottenere delle strutture gerarchiche 2D $\frac{1}{2}$ aventi dimensioni caratteristiche di poche decine di micrometri, che presentano *features* micrometriche (sub-micrometriche nel caso di *master*), fabbricate in PS. Tali strutture sono state ottenute tramite micro-

stampaggio ad iniezione, e la realizzazione del *master* è possibile grazie alla scrittura laser diretta di NanoScribe. L'unicità di questo studio consiste nell'abbinare le diverse tecniche di fabbricazione per la realizzazione di tali superfici micro-strutturate.

7.2 SVILUPPI FUTURI

Alla luce di questo progetto di ricerca, i possibili sviluppi futuri possono essere i seguenti:

- La continuazione dell'approccio che prevede di utilizzare NanoScribe per scrivere direttamente sull'inserito in acciaio;
- La determinazione più accurata dei parametri di processo ottimali del processo di stampaggio ad iniezione, ed eventuali variazioni di materiale con altri più performanti;
- Lo studio della variazione del grado di riempimento in funzione della geometria delle strutture;
- Lo sviluppo di nuovi materiali sol-gel adatti alla realizzazione di *master* strutturati per lo stampaggio ad iniezione, che presentino la resistenza meccanica e termica necessaria al processo.
- Lo studio della funzionalità dei prodotti in uno o più campi di applicazione, come la coltura cellulare su superfici strutturate o la creazione di superfici superidrofobiche.

8 APPENDICI

8.1 ALTRE STRUTTURE GERARCHICHE

Nel corso di questo progetto di tesi sono state effettuate delle analisi per delle ulteriori strutture gerarchiche, sviluppate *ad hoc* per conto terzi.

Le strutture erano adibite al supporto cellulare *in vitro*, e dovevano soddisfare determinati requisiti:

- La presenza di cavità che potessero accogliere cellule di varie dimensioni;
- La presenza di un condotto che permettesse la diffusione delle sostanze nutritive;
- La capacità di distribuire le sostanze nutritive in una vasta superficie;
- Una lieve elevazione dal fondo del vetrino;
- La biocompatibilità dei materiali utilizzati.

È stata effettuata, come fase iniziale, uno studio riguardante la geometria della struttura. In particolare, sono state effettuate le seguenti considerazioni:

- L'elemento geometrico di base che meglio soddisfa le condizioni imposte è il cilindro cavo. Infatti, esso presenta un condotto al suo interno e permette il passaggio di sostanze nutritive, ed

inoltre può essere modificato con facilità per permettere l'assolvimento di altre funzioni.

- La geometria, oltre ad essere gerarchica, deve essere il più possibile frattale. Ciò infatti permette alla struttura di espandersi in una superficie vasta, e al contempo le consente di variare le dimensioni in maniera graduale, in modo da accogliere cellule di svariate dimensioni.

Dopo una serie di tentativi, si è giunti ad un elemento geometrico di base ad "Y", con un angolo compreso tra la biforcazione principale di 60°.

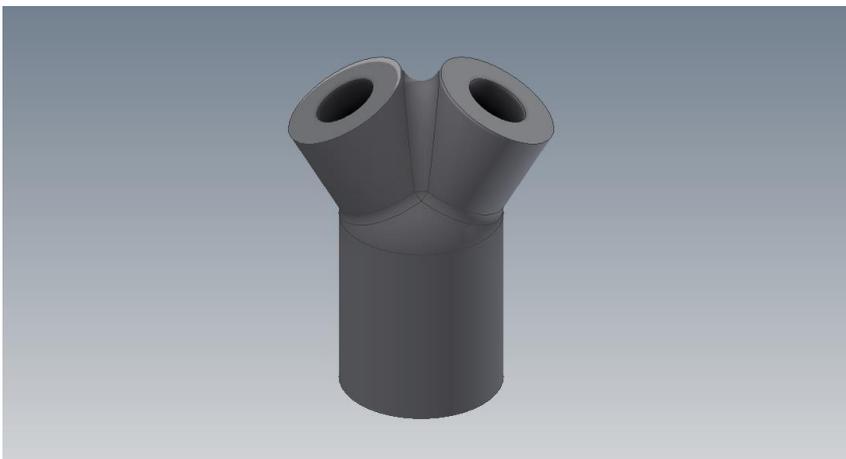


FIGURA 8.1 - ELEMENTO BASE DELLA STRUTTURA GERARCHICA ATTA ALLA COLTIVAZIONE CELLULARE *IN VITRO*.

La struttura complessiva è composta da un grande numero di questi elementi, via via più piccoli, tutti interconnessi tra di loro, a creare una figura che ricorda un albero. I diametri dei vari condotti sono stati determinati seguendo la legge di Murray, che impone dei valori di diametro che garantiscano il minor lavoro di deflusso possibile, in funzione del numero di biforcazioni presenti.

L'insieme di queste geometrie di base è illustrata nella figura seguente:

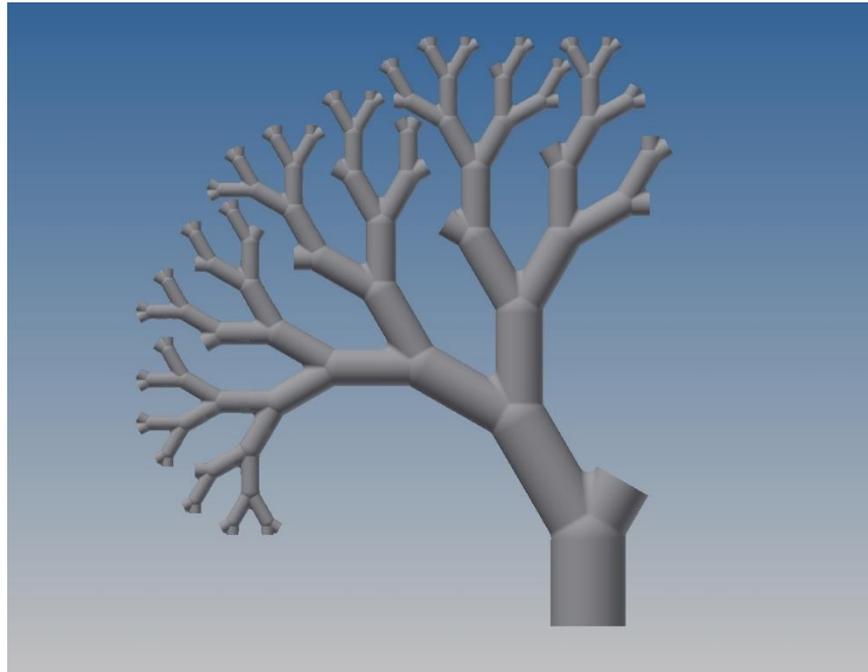


FIGURA 8.2 - FORMA FINALE DELLA STRUTTURA FRATTALE.

È possibile osservare come le terminazioni delle varie condotte siano distribuite in un'area piuttosto vasta, e che si prestino bene per la distribuzione di sostanze nutritive sulla superficie di un vetrino.

Alcuni requisiti però non sono ancora soddisfatti: la struttura così com'è non possiede alcuna cavità che possa accogliere le cellule, e non risulta sollevata da terra. Si è provveduto allora a modificare l'elemento base, apportando le seguenti modifiche:

- La superficie laterale del cilindro è stata coperta con una trama di fori circolari, di diametro variabile. In questo modo si dovrebbero creare le condizioni per una miglior distribuzione delle sostanze nutritive, e inoltre queste piccole "nicchie" dovrebbero essere in grado di accogliere le cellule con facilità, qualunque sia la direzione di provenienza.
- I cilindri sono stati poggiati su una serie di coni, in modo da sollevare la struttura dal piano d'appoggio. Questi coni sono via via più alti al diminuire del diametro dei cilindri, in modo da rendere la struttura perfettamente orizzontale.

L'elemento geometrico di base risulta quindi modificato, ed appare come in figura:

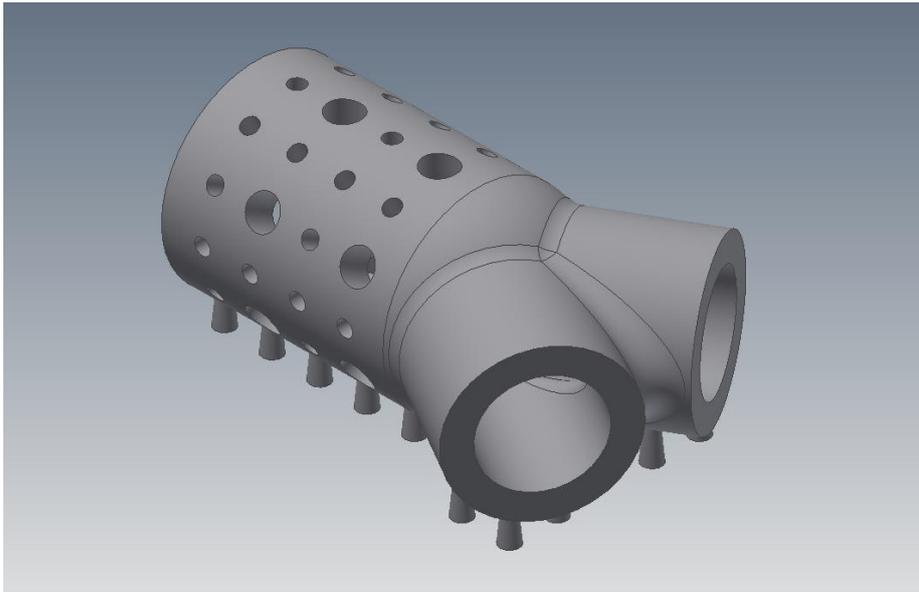


FIGURA 8.3 - ELEMENTO GEOMETRICO DI BASE MODIFICATO.

In questo modo risultano soddisfatte gran parte delle condizioni richieste. È stata quindi eseguita una modellazione tridimensionale della struttura completa. Il risultato è il seguente:

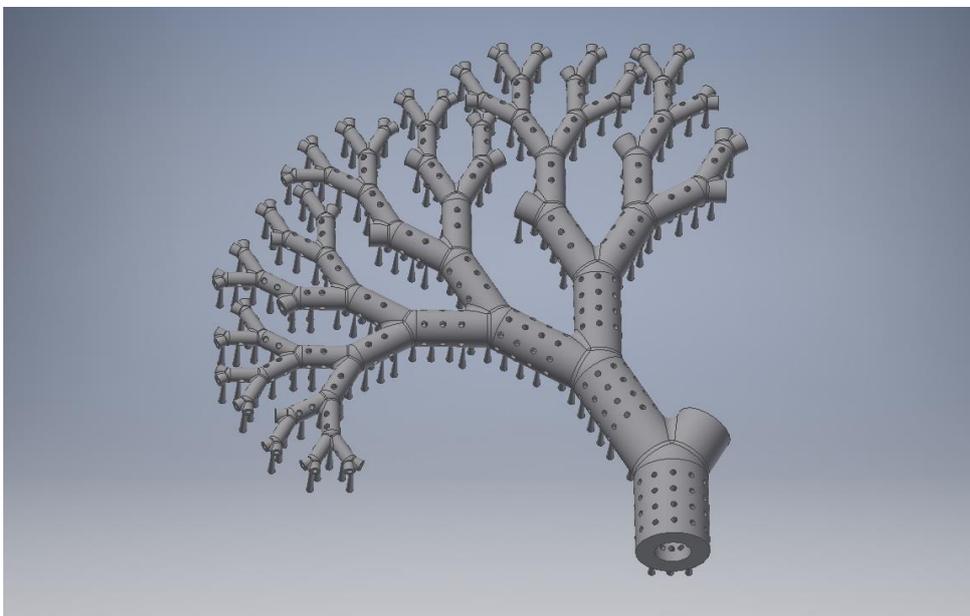


FIGURA 8.4 - RIPRODUZIONE TRIDIMENSIONALE DELLA STRUTTURA COMPLETA, COMPRESIVA DELLE ULTIME MODIFICHE.

Stabilita la geometria, si è passati all'analisi dimensionale del pezzo. Questa operazione è necessaria in quanto determinata da due parametri contrastanti:

- Parametro funzionale: la struttura deve possedere canali e fori ampi, in modo da aumentare la portata di sostanze nutritive disponibili alle cellule. Pertanto è richiesta la diminuzione dello spessore delle pareti.
- Parametro costruttivo: la struttura deve essere in grado di sostenere il proprio peso, la propria geometria, la pressione indotta dal flusso di materiali, e anche le estremità devono essere sufficientemente spesse da essere costruite con le tecnologie a disposizione. Perciò è auspicabile un aumento degli spessori.

Dal momento che le procedure di simulazione numerica non sono accurate per dimensioni così ridotte, in quanto non si conoscono con precisione le caratteristiche meccaniche dei materiali né gli sforzi e le tensioni a cui saranno esposte, si decide di eseguire delle prove sperimentali. In particolare, si decide di produrre soltanto la prima biforcazione della struttura, variando dimensioni e parametri di scrittura.

Si eseguono 8 diverse matrici, con le seguenti dimensioni:

	<i>Diametro esterno [μm]</i>	<i>Diametro interno [μm]</i>	<i>Spessore di parete [μm]</i>
<i>Campione 1</i>	60	40	10
<i>Campione 2</i>	60	30	15
<i>Campione 3</i>	60	20	20
<i>Campione 4</i>	90	60	15
<i>Campione 5</i>	90	45	22.5
<i>Campione 6</i>	90	30	30
<i>Campione 7</i>	120	80	20
<i>Campione 8</i>	120	60	30

Inoltre, per ciascuna geometria vengono fatti variare i parametri di processo; vista l'esperienza acquisita con NanoScribe durante il lavoro di tesi, vengono effettuati pochi test mirati. In particolare:

<i>PARAMETRO</i>	<i>VALORI</i>	
<i>LaserPower</i>	80	90
<i>ScanSpeed</i>	10000	18000

La modellazione tridimensionale della matrice di prova è la seguente:

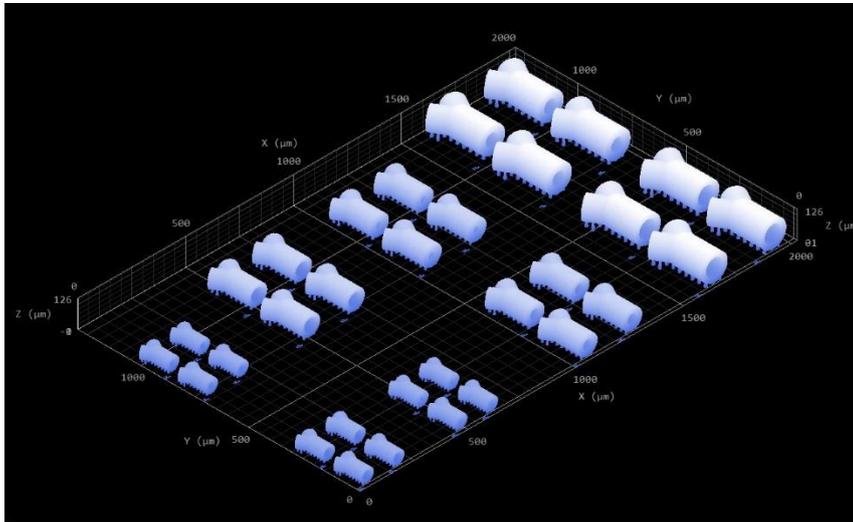


FIGURA 8.5 - MODELLAZIONE TRIDIMENSIONALE DELLA MATRICE. SI POSSONO OSSERVARE GLI 8 GRUPPI GEOMETRICAMENTE DIVERSI, ALL'INTERNO DEI QUALI VARIANO I PARAMETRI DI PROCESSO.

Il proseguo di questo progetto, che comprende la determinazione di un materiale idoneo, la produzione di alcuni campioni, la loro verifica strutturale ed infine lo studio del comportamento cellulare in presenza di questa matrice strutturata, sarà oggetto di studi futuri.

8.2 GWL SCRIPT

In questa sezione vengono riportati i codici sviluppati per NanoScribe in GWL. Tutti i codici sono stati sviluppati specificamente per questo lavoro di tesi, ma la loro versatilità fa sì che possano essere utilizzati anche in altri progetti.

8.2.1 DOSE MATRIX

Questo script permette di:

- Generare una *dose matrix* di otto diverse strutture simultaneamente;
- Produce, per ogni *dose matrix*, tutte le combinazioni di *LaserPower* e *ScanSpeed* tra gli intervalli scelti dall'utente;
- Creare una matrice per ogni combinazione, in modo da avere un campione vasto a piacere;
- Identificare con una stringa testuale ogni combinazione.

Il codice è il seguente:

```
% System initialization
TiltCorrectionOff
ResetInterface
ParameterMonitor
InvertZAxis 1 % FUNZIONA SOLO CON IP-DIP

% Writing configuration - GALVO

GalvoScanMode
ContinuousMode
ConnectPointsOn
GalvoSettlingTime 2
PiezoSettlingTime 100

% Scan field offsets
var $XOffset = 0
var $YOffset = 0
XOffset $XOffset
YOffset $YOffset
ZOffset 0

% Scan field position
%StageGotoX 0
%StageGotoY 0

% Writing parameters
PowerScaling 1.0
LaserPower 0
TextFontSize 4 % Default 5
var $laserpower = 0
var $laserpowerMin = 60
var $laserpowerMax = 90
var $laserpowerStep = 10

var $scanspeed = 0
```

```

var $scanspeedMin = 8000
var $scanspeedMax = 40000
var $scanspeedStep = 8000

var $stageX = 0
var $stageY = 0

% --- DOSE MATRIX PARAMETERS ---

% Dose Matrix 1

var $sizeMatrix1 = 3
var $pillarDiameter1 = 16
var $spacing1 = 8

var $XDoseMatrix1 = (12 + ($sizeMatrix1 * ($pillarDiameter1 + $spacing1))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix1 = (26 + ($sizeMatrix1 * ($pillarDiameter1 + $spacing1))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 2

var $sizeMatrix2 = 3
var $pillarDiameter2 = 16
var $spacing2 = 8

var $XDoseMatrix2 = (12 + ($sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix2 = (26 + ($sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 3

var $sizeMatrix3 = 3
var $pillarDiameter3 = 16
var $spacing3 = 8

var $XDoseMatrix3 = (12 + ($sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix3 = (26 + ($sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 4

var $sizeMatrix4 = 3
var $pillarDiameter4 = 16
var $spacing4 = 8

var $XDoseMatrix4 = (12 + ($sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix4 = (26 + ($sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 5

var $sizeMatrix5 = 3
var $pillarDiameter5 = 16
var $spacing5 = 8

var $XDoseMatrix5 = (12 + ($sizeMatrix5 * ($pillarDiameter5 + $spacing5))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix5 = (26 + ($sizeMatrix5 * ($pillarDiameter5 + $spacing5))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 6

var $sizeMatrix6 = 3
var $pillarDiameter6 = 16
var $spacing6 = 8

var $XDoseMatrix6 = (12 + ($sizeMatrix6 * ($pillarDiameter6 + $spacing6))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix6 = (26 + ($sizeMatrix6 * ($pillarDiameter6 + $spacing6))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 7

var $sizeMatrix7 = 3
var $pillarDiameter7 = 16
var $spacing7 = 8

```

```

var $XDoseMatrix7 = (12 + ($sizeMatrix7 * ($pillarDiameter7 + $spacing7))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix7 = (26 + ($sizeMatrix7 * ($pillarDiameter7 + $spacing7))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

% Dose Matrix 8

var $sizeMatrix8 = 3
var $pillarDiameter8 = 16
var $spacing8 = 8

var $XDoseMatrix8 = (12 + ($sizeMatrix8 * ($pillarDiameter8 + $spacing8))) * (1 +
($scanspeedMax - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
var $YDoseMatrix8 = (26 + ($sizeMatrix8 * ($pillarDiameter8 + $spacing8))) * (1 +
($laserpowerMax - $laserpowerMin) / $laserpowerStep)

var $YDoseSpacing = 100
+ max(max($YDoseMatrix1, $YDoseMatrix3), max($YDoseMatrix5, $YDoseMatrix7))
var $XDoseSpacing12 = 100 + max($XDoseMatrix1, $XDoseMatrix2)
var $XDoseSpacing34 = 100 + $XDoseSpacing12 + max($XDoseMatrix3, $XDoseMatrix4)
var $XDoseSpacing56 = 100 + $XDoseSpacing34 + max($XDoseMatrix5, $XDoseMatrix6)
% -----

% Workflow Dose Matrix 1

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix1 * ($pillarDiameter1 + $spacing1))) * (($laserpower-
$laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix1 * ($pillarDiameter1 + $spacing1)) *
(($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoX $stageX
    StageGotoY $stageY

    TextPositionY - 10
    TextLaserPower 90
    TextScanSpeed 8000
    WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
    TextPositionY - 17
    WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

    var $sizeMatrixY1 = $sizeMatrix1
    local $i = 1
    local $j = 1
    for $i = 1 to $sizeMatrix1
      for $j = 1 to $sizeMatrixY1
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter1 + $spacing1)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter1 + $spacing1)
        Scanspeed $scanspeed
        include Test01_data.gwl
      end
    end
  end
end

% Workflow Dose Matrix 2

set $YOffset = $YDoseSpacing

StageGotoX $XOffset
StageGotoY $YOffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2))) *
(($laserpower - $laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2)) *
(($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoY $StageY + $Yoffset

```

```

StageGotoX $StageX + $Xoffset

TextPositionY - 10
TextLaserPower 90
TextScanSpeed 8000
WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
TextPositionY - 17
WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

var $sizeMatrixY2 = $sizeMatrix2
local $i = 1
local $j = 1
for $i = 1 to $sizeMatrix2
  for $j = 1 to $sizeMatrixY2
    XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter2 + $spacing2)
    YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter2 + $spacing2)
    ScanSpeed $scanspeed
    include Test02_data.gwl
  end
end
end
end

% Workflow Dose Matrix 3

set $YOffset = 0
set $XOffset = $XDoseSpacing12

StageGotoX $Xoffset
StageGotoY $Yoffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3))) * (($laserpower-
  $laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3)) *
    (($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoY $StageY + $Yoffset
    StageGotoX $StageX + $Xoffset

    TextPositionY - 10
    TextLaserPower 90
    TextScanSpeed 8000
    WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
    TextPositionY - 17
    WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

    var $sizeMatrixY3 = $sizeMatrix3
    local $i = 1
    local $j = 1
    for $i = 1 to $sizeMatrix3
      for $j = 1 to $sizeMatrixY3
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter3 + $spacing3)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter3 + $spacing3)
        ScanSpeed $scanspeed
        include Test03_data.gwl
      end
    end
  end
end
end

% Workflow Dose Matrix 4

set $XOffset = $XDoseSpacing12
set $YOffset = $YDoseSpacing

StageGotoX $Xoffset
StageGotoY $Yoffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4))) * (($laserpower-
  $laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4)) *

```

```

(($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
LaserPower $laserpower

FindInterfaceAt 0.5

StageGotoX $stageX + $Xoffset
StageGotoY $stageY + $Yoffset

TextPositionY -10
TextLaserPower 90
TextScanSpeed 8000
WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
TextPositionY -17
WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

var $sizeMatrixY4 = $sizeMatrix4
local $i = 1
local $j = 1
for $i = 1 to $sizeMatrix4
    for $j = 1 to $sizeMatrixY4
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter4 + $spacing4)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter4 + $spacing4)
        ScanSpeed $scanspeed
        include Test04_data.gwl
    end
end
end
end

% Workflow Dose Matrix 5

set $XOffset = $XDoseSpacing34
set $YOffset = 0

StageGotoX $Xoffset
StageGotoY $Yoffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
    set $stageY = (26 + ($sizeMatrix5 * ($pillarDiameter5 + $spacing5))) * (($laserpower -
    $laserpowerMin)/$laserpowerStep)

    for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
        set $stageX = (12 + $sizeMatrix5 * ($pillarDiameter5 + $spacing5)) *
        (($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
        LaserPower $laserpower

        FindInterfaceAt 0.5

        StageGotoX $stageX + $Xoffset
        StageGotoY $stageY + $Yoffset

        TextPositionY - 10
        TextLaserPower 90
        TextScanSpeed 8000
        WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
        TextPositionY - 17
        WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

        var $sizeMatrixY5 = $sizeMatrix5
        local $i = 1
        local $j = 1
        for $i = 1 to $sizeMatrix5
            for $j = 1 to $sizeMatrixY5
                XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter5 + $spacing5)
                YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter5 + $spacing5)
                Scanspeed $scanspeed
                include Test05_data.gwl
            end
        end
    end
end
end

% Workflow Dose Matrix 6

set $XOffset = $XDoseSpacing34
set $YOffset = $YDoseSpacing

StageGotoX $Xoffset
StageGotoY $Yoffset

```

```

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2))) * (($laserpower-
$laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix2 * ($pillarDiameter2 + $spacing2)) *
(($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoY $StageY + $Yoffset
    StageGotoX $StageX + $Xoffset

    TextPositionY - 10
    TextLaserPower 90
    TextScanSpeed 8000
    WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
    TextPositionY - 17
    WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

    var $sizeMatrixY2 = $sizeMatrix2
    local $i = 1
    local $j = 1
    for $i = 1 to $sizeMatrix2
      for $j = 1 to $sizeMatrixY2
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter2 + $spacing2)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter2 + $spacing2)
        ScanSpeed $scanspeed
        include Test06_data.gwl
      end
    end
  end
end

end

% Workflow Dose Matrix 7

set $XOffset = $XDoseSpacing56
set $YOffset = 0

StageGotoX $XOffset
StageGotoY $YOffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3))) * (($laserpower-
$laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix3 * ($pillarDiameter3 + $spacing3)) *
(($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoY $StageY + $Yoffset
    StageGotoX $StageX + $Xoffset

    TextPositionY - 10
    TextLaserPower 90
    TextScanSpeed 8000
    WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
    TextPositionY - 17
    WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

    var $sizeMatrixY3 = $sizeMatrix3
    local $i = 1
    local $j = 1
    for $i = 1 to $sizeMatrix3
      for $j = 1 to $sizeMatrixY3
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter3 + $spacing3)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter3 + $spacing3)
        ScanSpeed $scanspeed
        include Test07_data.gwl
      end
    end
  end
end

end

end

% Workflow Dose Matrix 8

```

```

set $XOffset = $XDoseSpacing56
set $YOffset = $YDoseSpacing

StageGotoX $XOffset
StageGotoY $YOffset

for $laserpower = $laserpowerMin to $laserpowerMax step $laserpowerStep
  set $stageY = (26 + ($sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4))) * (($laserpower -
  $laserpowerMin)/$laserpowerStep)

  for $scanspeed = $scanspeedMin to $scanspeedMax step $scanspeedStep
    set $stageX = (12 + $sizeMatrix4 * ($pillarDiameter4 + $spacing4)) *
    (($scanspeed - $scanspeedMin) / $scanspeedStep)
    LaserPower $laserpower

    FindInterfaceAt 0.5

    StageGotoX $stageX + $Xoffset
    StageGotoY $stageY + $Yoffset

    TextPositionY -10
    TextLaserPower 90
    TextScanSpeed 8000
    WriteText "Lp:%d" # ($Laserpower)
    TextPositionY -17
    WriteText "Ss:%d" #($scanspeed)

    var $sizeMatrixY4 = $sizeMatrix4
    local $i = 1
    local $j = 1
    for $i = 1 to $sizeMatrix4
      for $j = 1 to $sizeMatrixY4
        XOffset ($i - 1) * ($pillarDiameter4 + $spacing4)
        YOffset ($j - 1) * ($pillarDiameter4 + $spacing4)
        ScanSpeed $scanspeed
        include Test08_data.gwl
      end
    end
  end
end
end
end

```

8.2.2 ARRAY

Questo codice permette di creare una matrice di strutture. Presenta alcuni accorgimenti essenziali:

- Non è necessario che la matrice sia quadrata, ma può anche essere rettangolare.
- Il programma scriverà il maggior numero di strutture usando la modalità di scansione *Galvo*; effettuerà spostamenti con l'attuatore meccanico solo per spostamenti altrimenti impossibili. Questo permette di ottenere risoluzioni migliori.
- È possibile posizionare le strutture a una distanza qualunque, e disporle sia secondo un array ortogonale che secondo un array esagonale.
- Il programma carica nella cache solo una struttura alla volta, e non tutta la matrice. Pertanto è possibile produrre matrici di grandi dimensioni utilizzando modeste risorse di calcolo.

Lo script è il seguente:

```
% File generated by DeScribe 2.3.4

% System initialization
TiltCorrectionOff
ResetInterface
ParameterMonitor
InvertZAxis 1 % METTERE 1 SOLO CON IP-DIP

% Writing configuration - GALVO

GalvoScanMode
ContinuousMode
ConnectPointsOn
GalvoSettlingTime 2
PiezoSettlingTime 100

% Scan field position
%StageGotoX 0
%StageGotoY 0

% Writing parameters
PowerScaling 1.0
LaserPower 100
ScanSpeed 10000

% Array parameters
var $spacing = 49 %36.75 %INTERASSE
var $diameter = 49
var $length = 1000
var $width = 1000

% -----
% --- GEOMETRIA DELL'ARRAY ---
% -----
% 0 : Array QUADRATO
% 1 : Array ESAGONALE

var $case = 0

% -----
% -----

% Body
if $case == 0 % MATRICE RETTANGOLARE
    var $i = mod(140, $spacing)
    if $i >= $diameter
        var $elements = floor(140/$spacing)
    else
        var $elements = floor(140/$spacing) - 1
    end
    var $stagecountX = 0
    var $stagecountY = 0
    for $stagecountX = 0 to (floor($width / ((1 + $elements) * $spacing)))
        for $stagecountY = 0 to (floor($length / ((1 + $elements) * $spacing)))
            StageGotoX ($elements + 1) * $spacing * $stagecountX
            StageGotoY ($elements + 1) * $spacing * $stagecountY
            var $countX = 0
            var $countY = 0
            for $countX = 0 to $elements
                for $countY = 0 to $elements
                    GalvoXOffset ($countX * $spacing)
                    GalvoYOffset ($countY * $spacing)
                    if ($stagecountX * ($elements + 1) * $spacing) + ($spacing * (1
+ $countX)) < $width And ($stagecountY * ($elements + 1) * $spacing) + ($spacing * (1
+ $countY)) < $length
                        include Test_04_grado3_v2_N_v3_data.gwl
                    else
                        break
                    end
                end
            end
        end
    end
end
end
end
end

if $case == 1 % MATRICE ESAGONALE
    var $spacingY = $spacing * cos(0.526598775598)
```



```
% Writing configuration
GalvoScanMode
ContinuousMode
PiezoSettlingTime 100
GalvoSettlingTime 2

% Scan field offsets
XOffset 0
YOffset 0
ZOffset 0

% Scan field position
StageGotoX 0
StageGotoY 0

% Writing parameters
PowerScaling 1.0
LaserPower 50
ScanSpeed 10000

FindInterfaceAt 0.5

% Include slicer output
include Cilindro_supporti_data.gwl
```

Inoltre, è stato necessario implementare delle altre *Dose Matrix*, che sono state utilizzate per effettuare delle modifiche mirate a certe parti del master, come ad esempio la valutazione sulla finitura superficiale delle strutture. In questi casi sono state apportate delle modifiche allo script iniziale; la sua modularità ha permesso di eliminare le parti non utilizzate, facilitando di molto il lavoro.

RINGRAZIAMENTI

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Giovanni Lucchetta, relatore della tesi, per essere stato sempre disponibile, per i consigli sempre pronti, e per aver creduto in me.

Ringrazio di cuore la Dott. Laura Brigo, per la professionalità, la fiducia, e per avermi seguito lungo tutto il percorso con grande pazienza e disponibilità. Senza il tuo aiuto non sarei mai arrivato fin qui. Davvero grazie.

Un grande grazie al Dott. Marco Sorgato, per i tanti suggerimenti, per la presenza costante, e per avermi teso la mano nei momenti di difficoltà senza che nemmeno dovessi chiederlo.

Vorrei poi ringraziare i gruppi di ricerca del laboratorio Te.Si. di Rovigo e del laboratorio Hy.Mat. di Padova; grazie a Davide, Federico, Riccardo e Gioia per la disponibilità e per il tempo passato assieme.

Un grazie a mamma Francesca, per avermi dato la possibilità di andare avanti con gli studi nonostante tutte le difficoltà. Grazie a papà Mauro, per la passione che mi ha trasmesso durante l'infanzia, senza la quale non sarei qui.

Grazie a Marco, per avermi sempre dato una mano e per essermi stato accanto.

Desidero ringraziare gli amici di sempre: Riccardo, Federico e Martina, Gabriele e Linda, Irene, Betta, Silvia, Sara, Carolina e Marco, Floriana e Marco. Grazie per le avventure, le uscite, le bicicletate, le serate assieme, e tutti i momenti sia indimenticabili che dimenticati. Potrà sembrare poco, ma tante volte mi hanno dato la forza per andare avanti e non mollare.

Ringrazio di cuore famiglia Berto e famiglia Scquizzato, per avermi accolto come un figlio senza aver chiesto niente in cambio.

Grazie infine a Laura, Giacomo, Emanuele, Carlo e Marco, miei compagni di corso, per aver allietato le ore di lezione e i chilometri di autostrada trascorsi assieme.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. De Chiffre, H. Kunzmann, G. N. Peggs, D. A. Lucca. Sufraces in Precision Engineering, Microengineering and Nanotechnology. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 52(2), p. 561-577, 2003. [doi:10.1016/S0007-8506\(07\)60204-2](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60204-2)
- [2] L. Alting, F. Kimura, H. N. Hansen, and G. Bissacco. Micro engineering. 52(2):635-657. ISSN 0007-8506. Doi: 10.1016/S0007-8506(07)60208-X.
- [3] J. Zhao, R. H. Mayes, Ge Chen, Hong Xe, and poh Sing Chan. Effects of Process Parameters on the Micro Molding Process. *Polymer Engineering and Science*, 43(8):1542-1554, September 2003.
- [4] Shuntaro Hattori, Keisuke Nagato *, Tetsuya Hamaguchi, Masayuki Nakao. Rapid injection molding of high-aspect-ratio nanostructures. *Microelectronic Engineering*, 87(2010):1546-1549, 2009. ISSN 0167-9317/\$ [doi:10.1016/j.mee.2009.11.028](https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.11.028)
- [5] L.-S. Turng, Special and emerging injection molding processes, *J. of Injection Molding Technology* 5(3) (2001) 160–179.
- [6] Hansjürgen Saechtling. Manuale delle materie plastiche, 9ª ed., Tecniche Nuove, 2006, ISBN 88-481-1671-X.
- [7] D. Teixeira, b, M. Giovanelaa, L.B. Gonellac, J.S. Crespoa. Influence of injection molding on the flexural strength and surface quality of long glass fiber-reinforced polyamide 6.6 composite [doi:10.1016/j.matdes.2015.07.097](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.097)
- [8] V. Piotter, W. Bauer, T. Benzler, A. Emde, Injection molding of components for microsystems, *Microsystem Technologies* 7(3) (2001) 99–102.
- [9] Guido Tosello and Hans Nørgaard Hansen. Chapter 6 – micro-injection-molding. In Yi Qin, editor, *Micro-Manufacturing Engineering and Technology*, pages 90-113. William Andrew Publishing. ISBN 978-0-8155-1545-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B97808155154560000065>

- [10] T. V. Zhiltsova, M. S. A. Oliveira, J. A. Ferreira. Integral approach for production of thermoplastics microparts by injection moulding. *J Mater Sci* (2013) 48:81-94 doi 10.1007/s10853-012-6669-7
- [11] http://www.desma-tec.de/en/machines/micro_injection/pdf/FormicaPlast_1K_E.pdf
- [12] A. Scomparin, Ottimizzazione del processo di stampaggio ad iniezione di superfici nano strutturate in PLLA per la coltura in vitro di cellule staminali.
- [13] T. Masuzawa. State of the Art of Micromachining *CIRP Annals – Manufacturing Technology* (2000) 49(2):473-488. doi:10.1016/S0007-8506(07)63451-9
- [14] S. Kalpakjian, S. Schmid. *Tecnologia Meccanica* (5a edizione), Pearson Prentice Hall. pp. 574-585.
- [15] Becker, E. W.; Ehrfeld, W.; Münchmeyer, D.; Betz, H.; Heuberger, A.; Pongratz, S.; Glashauser, W.; Michel, H. J.; Siemens, R. (1982). Production of Separation-Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics. *Naturwissenschaften* 69(11): 520–523. doi:10.1007/BF00463495.
- [16] K. Wakabayashi, A. Onishi, T. Masuzaw. Micro Piercing on Stainless Steel, *Bull. of JSPE*, 24(4): 277-278, 1990
- [17] <http://www.nanoscribe.de/en/products/photonic-professional-gt/>
- [18] <http://www.nanoscribe.de/en/applications/micro-rapid-prototyping/>
- [19] Goepfert-Mayer M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annals of Physics* (1931) 9
- [20] B.H. Cumpston et al. Two-photon polymerizations for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, vol. 398, 51 – 54, March 1999.
- [21] Nanoscribe Photonic Professional (GT) User Manual, revision 496, 30 July 2015

- [22] Dorighet Filippo. Implementazione di un metodo per la determinazione di angoli di contatto mediante risalita capillare in letti impaccati.
- [23] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*. 16(13)2000, pp. 5754-5760 doi:10.1021/la991660o.
- [24] Y.Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*. 169 (2011) pp. 80-105 doi:10.1015/j.cis.2011.08.005
- [25] M. Nosonovsky, B. Bhusnan. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14(2009)270-280 doi:10.1016/j.cocis.2009.05.004
- [26] N. Gadegaard, E. Martines, M.O.Riehle, K. Seunarine, C.D.W. Wilkinson. Applications of nano-patterning to tissue engineering. *Microelectronic Engineering*. 83 (2006) pp.1577-1581 doi:10.1016/j.mee.2006.01.147
- [27] D.E. Discher, P. Janmey, Y. Wang. Tissue Cell Feel and Respond to the Stiffness of Their Substrate. *Science*. 130 (2005) pp.1139-1143 doi:10.1126/science.1116995.
- [28] R. McMurray, M. J. Dalby, N. Gadegaard. Nanopatterned Surfaces for Biomedical Applications. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*. Intech, 2011 pp. 376-396. ISBN 978-307-513-6.
- [29] L. MacQueen, Y. Sun, C. A. Simmons. Mesenchymal stem cell mechanobiology and emerging experimental platforms. *J R Soc Interface* 10: 20130179. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2013.0179>.
- [30] E. V. Skorb, D. V. Andreeva. Surface nanoarchitecture for bio-applications: self-regulating intelligent interfaces. *Adv. Funct. Mater.* 23(36), pp.4483-4506. 2013.

- [31] H. Jeon, C. G. Simon Jr, G. Kim. A mini review: Cell response to microscale, nanoscale, and hierarchical patterning of surface structure. *J Biomed Mater Res Part B*. 2014 (102) pp.1580-1594 doi:10.1002/jbm.b.33158
- [32] A. C. Lima, J. F. Mano. Micro/nano-structured superhydrophobic surfaces in the biomedical field: part 1: basic concepts and biomimetic approaches. *Nanomedicine*. 10(1) pp. 103-119. doi:10.2217/NNM.14.174
- [33] M. Rabe, D. Verdes, S. Seeger. Understanding protein adsorption phenomena at solid surface. *Advances in Colloid and Interface Science*. 162 (2011) pp. 87-106 doi:10.1016/j.cis.2010.12.007
- [34] B. N. Lourenço, G. Marchioli, W. Song, et al. Wettability influences cell behaviour on superhydrophobic surfaces with different topographies. *Biointerphases* 7(1-4), 46 (2102).
- [35] M. Sorgato, D. Masato, G. Lucchetta. Injection molding of nano-structured polylactic acid surfaces for bone regeneration studies.
- [36] J. M. Stormonth-Darling, A. Saeed, P. M. Reynolds, N. Gadegaard. Injection Molding Micro- and Nanostructures in Thermoplastic Elastomers. doi:10.1002/mame.201600011
- [37] J. H. Atwater, P. Spinelli, E. Kosten, J. Parsons, C. Van Lare. Microphotonic parabolic light directors fabricated by two-photon lithography. *App. Physics Letters*, 991 151113 (2011) doi:10.1063/1.3648115
- [38] M. Röhrig, M. Thiel, M. Worgull, H. Hölscher. Hierarchical Structures: 3D Direct Laser Writing of Nano- and Microstructured Hierarchical Gecko-Mimicking Surfaces. *Small* 19, 2918 (2012)
- [39] A. M. Greiner, M. Jäckel, A. C. Scheiwe, D. R. Stamow, T. J. Autenrieth, J. Lahann, C. M. Franz, M. Bastmeyer. Multifunctional polymer scaffolds with adjustable pore size and chemoattractant gradients for studying cell matrix invasion. *Biomaterials* 35(2014), p. 611-619. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.09.095
- [40] <http://nanofab.asrc.cuny.edu/wp-content/uploads/sites/7/2015/11/IP-Dip-Photoresist-msds.pdf>

- [41] http://www.nanoscribe.de/files/1814/0662/4393/IP-Resist_IP-Dip_web.pdf
- [42] Seong Hyun Yoo, Claude Cohen, Chung-Yuen Hui. Mechanic and swelling properties of PDMS interpenetrating polymer networks. *Polymer* 47(17)2006, 6226-6235. doi:10.1016/j.polymer.2006.06.035
- [43] <http://www.dowcorning.com/DataFiles/090276fe80190b08.pdf>
- [44] Jean M. Bennett and Lars Mattsson. Introduction to surface roughness and scattering. *Optical Society of America*, 1989. ISBN 9781557521088.
- [45] Dong-Hyeok Lee. 3-Dimensional profile distortion measured by stylus type surface profilometer. *Measurement*, 46(1)2013, 803-814. doi:10.1016/j.measurement.2012.09.022.
- [46] Ken J Stout, Liam Blunt. Three Dimensional Surface Topography. *Elsevier*, 2000, pag. 34. ISBN 1857180267.
- [47] I. Giaever. Energy gap in superconductor measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.* 5 (1960) pag. 147-148.
- [48] Bharat Bhushan. Springer Handbook of Nanotechnology. *Springer*. 2004. pp. 327 – 333. ISBN 3540012184
- [49] G. Binnig, H.Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49(1)1982 pp. 57-61. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57
- [50] *The Scanning Tunneling Microscope*, a survey. http://www.nanoscience.com/files/9013/7961/8081/STM_TeachersManual.pdf
- [51] R.M. Montekali, G. Baldacchini, F. Bonigli, M. A. Vincenti. Il microscopio confocale a scansione laser: uno strumento versatile per la caratterizzazione di microdispositivi e nanostrutture. 2006. ENEA. <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/40/091/40091794.pdf>

- [52] C. T. Chantler, C. Q. Tran, D. J. Cookson. Precise measurement of the lattice spacing of LaB₆ standard powder by the x-ray extended range technique using synchrotron radiation. *Physical Review A*. 69(4)2004 doi:10.1103/PhysRevA.69.042101
- [53] K.D. Vernon-Parry. Scanning Electron Microscopy: an introduction. *Analysis*. 13(4)2000 pp. 40 – 44
- [54] Adam J. Engler, Shamik Sen, H. Lee Sweeney, and Dennis E. Discher. Matrix Elasticity Directs Stem Cell Lineage Specification. (2006) *Cell* 126, 677-689. doi:10.1016/j.cell.2006.06.044
- [55] D. Yao. Development of Rapid Heating and Cooling Systems for Injection Molding Applications. *Polymer Engineering and Science*. 42(12)2002, p. 2471-2482.
- [56] W. Giulong, Z. Guoqun, L. Huiping, G. Yanjin. Analysis of thermal cycling efficiency and optimal design of heating/cooling systems for rapid heat cycle injection molding processes. *Materials and Design*. 31(2010), p.3426-3441. doi:10.1016/j.matdes.2010.01.042
- [57] G. Xu, L. Yu, L. J. Lee, K. W. Koelling. Experimental and Numerical Studies of Injection Molding with Microfeatures. *Polymer Engineering and Science*. 2005, p. 866-876. doi:10.1002/pen.20341
- [58] B. Sha, S. Dimov, C. Griffith, M.S. Packianather. Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality. *Journal of Material Processing Technology*. 183(2007) p. 284-296. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.10.019
- [59] A.-C. Liou, R.-H. Chen. Injection molding of polymer micro- and sub-micron structures with high-aspect ratios. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 28(11)2006, p.1097-1103. doi:10.1007/s00170-004-2455-2
- [60] vgeny V. Shun'ko & Veniamin V. Belkin. "Treatment Surfaces with Atomic Oxygen Excited in Dielectric Barrier Discharge Plasma of O₂ Admixed to N₂". *AIP Advances* 2: 022157–24. [Bibcode:2012AIPA...2b2157S](https://doi.org/10.1063/1.4732120). doi:10.1063/1.4732120

- [61] F. Arianpour, M. Farzaneh, R. Jafari. Effect of alkyl chain length on the hydro/ice-phobic properties of self-assembled monolayers (SAMs) coatings on aluminum alloy 6061 surfaces. http://windren.se/IWAIS_p/IWAIS2015/IWAIS2015_pa/53_17_03_Paper_Arianpour_Effect_of_alkyl_chain_length_on_the_hydro_ice-phobic_properties_of_self-assembled_monolayers_SAMs_coatings_on_aluminum_alloy_6061_surfaces.pdf