

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria dei Sistemi

Corso di Laurea in
Ingegneria Fisica



Microlavorazioni di materiali polimerici con laser a
femtosecondi per applicazioni microfluidiche.

Relatore: Prof. Roberta RAMPONI
Correlatore: Dott. Roberto OSELLAME
Correlatore: Dott. Carmela DE MARCO

Tesi di Laurea Specialistica di:
Stefano RAMPINI
matr. 739489

Anno Accademico 2010-2011

Indice

Riassunto	9
1 Lab-On-Chip	11
1.1 Vantaggi	12
1.2 Applicazioni	13
1.3 Materiali	14
1.3.1 Silicio	15
1.3.2 Vetro	16
1.3.3 Polimeri	16
1.4 Fabbricazione di Dispositivi	20
1.4.1 Litografia	20
1.4.2 Injection Molding	22
1.4.3 Hot Embossing	24
1.4.4 Micromilling	24
2 Micromachining con laser a femtosecondi	27
2.1 <i>Setup</i> Sperimentale	28
2.1.1 Problematiche della focalizzazione	30
2.1.2 Il Fascio Gaussiano	30
2.2 Interazione Radiazione-Materia	32
2.3 Assorbimento e Ionizzazione	33
2.3.1 Ablazione	36
2.3.2 Lavorazioni nel <i>Bulk</i>	38
2.4 Applicazioni	39

3	Metodi di caratterizzazione superficiale	43
3.1	Misurazione dell'angolo di contatto	43
3.1.1	Fattori che condizionano le misure	45
3.2	Microscopia elettronica a scansione	46
3.3	Profilometria	47
4	Ablazione laser di strutture superficiali	49
4.1	Fabbricazione delle strutture	50
4.2	Discussione dei risultati	51
4.2.1	Rugosità superficiale e profondità	51
4.2.2	Bagnabilità	54
4.3	<i>Replica Molding</i>	62
4.3.1	Caratterizzazione delle aree idrofobiche replicate	64
5	Trattamento delle superfici ablate	69
5.1	Fabbricazione dei microcanali	70
5.2	Trattamento chimico	70
5.3	Analisi dei campioni trattati chimicamente	71
	Conclusioni	77
A	Teoria dell'angolo di contatto	79
A.1	Angolo di contatto all'equilibrio	80
A.2	Isteresi dell'angolo di contatto	82
A.2.1	Isteresi termodinamica	83
B	Teoria delle microvalvole	87

Elenco delle figure

1.1	Struttura del PMMA	19
1.2	Tecniche Fotolitografiche	21
1.3	Injection Molding	23
1.4	Hot Embossing	24
2.1	Specchi	29
3.1	Angolo di contatto	44
4.1	Area lavorata con <i>micromilling</i>	52
4.2	Area ablata	52
4.3	Rugosità zona ablata	53
4.4	Scansione assiale campione ablato	54
4.5	Profondità vs Fluenza	54
4.6	Angoli di contatto e <i>debris</i>	55
4.7	Angolo di contatto vs Fluenza	57
4.8	Immagini SEM di aree ablate	58
4.9	Angoli di contatto recedente ed avanzante e relative isteresi	58
4.10	<i>Unzipping</i>	60
4.11	Spettri infrarossi di PMMA	61
4.12	Replica molding	63
4.13	Immagini al microscopio	64
4.14	Angoli di contatto	65
4.15	Immagini SEM	67
5.1	a) Campione non trattato. b) Campione trattato	71

5.2	Interfaccia tra zona trattata e zona non trattata	71
5.3	Profilometria campione trattato	72
5.4	Scansione assiale campione trattato	73
5.5	Rugosità canale non trattato	73
5.6	Rugosità canale trattato	74
5.7	Profilo assiale del canale	74
5.8	Angoli di contatto prima e dopo il trattamento	75
5.9	Riempimento zona liscia	76
5.10	Non riempimento della zona idrofobica	76
B.1	Canale con regioni a diversa bagnabilità	88

Elenco delle tabelle

4.1	Confronto tra le rugosità	51
-----	-------------------------------------	----

Riassunto

La microfluidica è un recentissimo campo di ricerca interdisciplinare che si interessa alla manipolazione e al trasporto di piccolissime quantità (nano/picolitri) di liquido. Un obiettivo della microfluidica è la realizzazione di Lab-On-Chip, ovvero la miniaturizzazione di tutte le funzionalità di un laboratorio di analisi su un singolo chip. I LoC sono stati prodotti in silicio e vetro ma negli ultimi anni i polimeri stanno prendendo piede come i substrati ideali per tali dispositivi a causa della facilità di lavorazione e dei bassi costi.

Una delle tecnologie più promettenti per la produzione di dispositivi microfluidici in plastica è la microlavorazione laser, una tecnica che offre vantaggi importanti rispetto ai classici meccanismi di fabbricazione. In particolare, l'ablazione con impulsi laser a femtosecondi è una tecnologia ad alta precisione e risoluzione spaziale che permette di ottenere un efficiente trasferimento di energia senza danneggiare in modo significativo il materiale circostante. Un vantaggio caratteristico di questa tecnica è la sua capacità di modificare le proprietà di bagnabilità dei substrati polimerici.

In questo lavoro di tesi ci si è concentrati in un primo tempo sullo sviluppo di strutture in materiali polimerici mediante ablazione e sullo studio delle possibili modifiche fisico-chimiche indotte nella superficie polimerica da questa tecnica di microfabbricazione [1]. E' stata analizzata la variazione della bagnabilità di diversi materiali, in particolare il poli (metil metacrilato), PMMA. Il laser rende idrofobiche le superfici polimeriche, è quindi stato utilizzato un trattamento chimico che permettesse di restaurare le proprietà idrofiliche dei substrati. Nella seconda parte del lavoro sono stati sfruttati i risultati ottenuti per fabbricare dei microcanali in cui il trattamento chimico

unito all'ablazione ha permesso di ottenere un'alternanza di zone idrofobiche e idrofiliche, in una geometria che potrebbe essere utilizzata per l'implementazione di microvalvole passive.

Capitolo 1

Lab–On–Chip

La microfluidica è la scienza che si occupa del comportamento dei fluidi su scala micro/nanometrica e dell'ingegnerizzazione, studio e produzione di dispositivi per il loro trasporto e trattamento. Essa riguarda la manipolazione e l'analisi di esigui volumi di fluido (dell'ordine dei nano/picolitri), ed è emersa come una potente tecnologia con innumerevoli e rilevanti applicazioni all'interno di diversi ambiti di ricerca. Le tecniche microfluidiche sono infatti impiegate in chimica, biologia [4] [5] ed optoelettronica. Per poter lavorare con volumi di fluido così ridotti è necessario implementare le funzionalità dei laboratori di analisi in dispositivi dalle dimensioni micro/nanometriche: tali dispositivi sono detti Lab–On–Chip.

L'idea dei Lab–On–Chip è quindi ridurre laboratori chimici e biologici ad un sistema su microscala; i dispositivi devono essere integrati funzionalmente su una piattaforma microfluidica usando appropriate tecniche di micro/nanofabbricazione, ottenendo così strumenti con diverse finalità: campionamento, controllo, monitoraggio, trasporto, miscelamento ed analisi di fluidi [8] [15].

I sistemi Lab–On–Chip possono essere implementati su silicio, vetro [9] e materiali polimerici [10], e le dimensioni tipiche dei canali microfluidici sono nell'ordine delle decine o centinaia di micrometri. Attraverso questi microcanali i campioni liquidi possono essere trasportati dai serbatoi ai reagenti usando metodi di pompaggio di diversa natura. Il movimento dei fluidi e le reazioni

possono essere monitorate usando diverse tipologie di sensori, utilizzati per il rilevamento di prodotti biochimici. Le reazioni chimiche e biologiche sulla micro/nanoscala sono di solito rapide dato che si utilizzano piccole quantità di campioni e reagenti, il che permette un'analisi veloce e a basso costo [11]. La microscopica quantità di fluido è la chiave in questo genere di esperimenti.

In questo capitolo vengono presentati i vantaggi e le principali applicazioni dei Lab-On-Chip. Vengono successivamente trattati i materiali e le tecniche di fabbricazione più utilizzate per la produzione di microdispositivi, con particolare attenzione all'ambito dei polimeri che costituiscono l'oggetto delle lavorazioni eseguite in laboratorio.

1.1 Vantaggi

I Lab-On-Chip presentano molti vantaggi rispetto ai tradizionali laboratori chimici e biologici. In questo paragrafo vengono evidenziati gli aspetti che più incentivano lo sviluppo di questa tecnologia.

Caratteristica peculiare è un consumo ridotto di campioni e reagenti: i dispositivi microfluidici, avendo canali di dimensioni inferiori, necessitano di una quantità di sostanze considerevolmente minore rispetto agli strumenti tradizionali. La possibilità di utilizzare piccole dosi di fluidi negli esperimenti è di grande importanza in molte applicazioni biologiche, in cui i reagenti possono essere molto costosi e i campioni a disposizione sono spesso limitati. I dispositivi microfluidici consentono di trasportare i fluidi con poche componenti meccaniche, quindi la complessità delle strutture può essere significativamente ridotta così come il consumo di potenza, e di conseguenza il costo, mantenuto basso anche dal fatto che è possibile una produzione su larga scala attraverso tecniche di replicazione standardizzate [13].

E' possibile integrare tutti i passi di un'analisi (caricamento del campione, lavaggio, reazioni, rilevamento [12], etc.) in un singolo chip. Questa integrazione limita l'errore indotto dall'operatore, la possibile contaminazione dell'ambiente di lavoro, e il tempo di analisi, diminuito anche dalla possibil-

ità di portare avanti più processi in parallelo su un singolo chip e dal fatto che riscaldamento, miscelamento e misurazioni possono venire effettuate più accuratamente e rapidamente in volumi più piccoli, permettendo così un'analisi in tempo reale [14].

Si tratta dispositivi usa e getta e in futuro si prevede che le analisi *time-consuming*, che ora si fanno in ospedale, si faranno su un chip microfluidico e si avranno dati in *real-time*.

1.2 Applicazioni

Le applicazioni principali dei Labo-On-Vhip si trovano nelle scienze biologiche e biotecnologiche: diagnostica medica, colture cellulari, sequenziamento genetica, proteomica e studi per nuovi medicinali.

I dispositivi microfluidici offrono nuove possibilità, irrealizzabili con gli strumenti convenzionali. Sono una soluzione ideale per analizzatori genetici rapidi ed economici che permettono di consumare minime quantità di campioni, di avere brevi tempi di utilizzo e produttività elevata grazie alla parallelizzazione dei processi.

La proteomica, ovvero l'identificazione e la caratterizzazione delle proteine, è diventata una delle aree di interesse biologico più studiate. I Lab-On-Chip possiedono le caratteristiche necessarie per un'implementazione di successo di dispositivi in grado di fornire analisi rapide ed efficienti del proteoma umano [16].

Mediante sistemi microfluidici è stata ampiamente studiata la miniaturizzazione di colture cellulari [17]. La microfluidica ha dimostrato di poter offrire ambienti *in vitro* migliori rispetto alle tecniche tradizionali, e la parallelizzazione ha permesso alte prestazioni su un singolo chip.

La tecnologia Lab-On-Chip è utilizzata anche per lo studio e lo sviluppo di nuovi medicinali [18] e per il loro rilascio nei pazienti.

Al di fuori del campo medico e biologico i Lab-On-Chip trovano applicazioni in optoelettronica, optoelettromeccanica e optofluidica [6]. E' possibile, ad esempio, integrare in un singolo chip un interferometro di Mach-Zender [7]

che rende possibili diversi esperimenti ed analisi sui liquidi presenti in microcanali. I Lab-On-Chip possono dunque essere utilizzati in molti ambiti di ricerca e il loro continuo sviluppo e perfezionamento consentiranno di ottenere prestazioni sempre migliori.

1.3 Materiali

Diversi materiali sono utilizzati per la fabbricazione di dispositivi microfluidici. Il silicio era il materiale più usato come substrato per i primi dispositivi data la grande disponibilità di tecniche di lavorazione mutate dalla microelettronica, e il *micromachining* su di esso è stato ottimizzato nel corso degli anni [19]. I vantaggi nell'utilizzo del silicio risiedono nelle sue buone proprietà meccaniche, nell'eccellente resistenza chimica e nella possibilità di integrare circuiti di controllo sul semiconduttore.

Con il progredire della ricerca sono stati presi in considerazione anche altri materiali come vetro [20], quarzo, ceramiche, metalli e polimeri [21], a seconda dell'applicazione richiesta.

Sebbene silicio e vetro siano stati i materiali originariamente utilizzati per la microfluidica, essi presentano diversi svantaggi. I dispositivi basati sul silicio hanno elevata conducibilità elettrica e termica del substrato ed inoltre sono generalmente necessari processi addizionali per il loro impiego in sistemi microfluidici. Il vetro garantisce eccellenti proprietà isolanti, ma è molto difficile da lavorare per formare complesse strutture tridimensionali. Inoltre le dimensioni dei microcanali sono grandi se comparate con i circuiti microelettronici. Di conseguenza un numero significativamente inferiore di dispositivi può essere posizionato su un *wafer* di silicio. Considerando anche i costi del materiale e di processo, i dispositivi basati sulla tecnologia del silicio sono troppo costosi per uno sviluppo su larga scala.

Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata principalmente su dispositivi fatti con materiali polimerici che sono plasmabili in forme complesse ed hanno proprietà isolanti comparabili a quelle del vetro. Presentano inoltre diverse proprietà interessanti come basso costo, inerzia chimica, bassa conduttività

termica ed elettrica e compatibilità con materiali biologici, il che li rende ideali per applicazioni microfluidiche. Per questo motivo dalla metà degli anni '90 le tecniche di microfabbricazione si sono concentrate sulle lavorazioni di materiali plastici, prediligendo la funzionalità alla miniaturizzazione e la semplicità alla complessità.

1.3.1 Silicio

Molti dispositivi microfluidici sono stati realizzati in silicio fra cui microcanali [23], miscelatori, camere di reazione, microvalvole [22] e micropompe, con una precisione dell'ordine dei *micrometri*.

Il *micromachining* di silicio può essere classificato in due categorie: *micromachining* di superficie e *micromachining* di *bulk*, più utilizzato e di maggior successo commerciale. Il *micromachining* di *bulk* prevede la rimozione selettiva di materiale nel substrato ed è una tecnica che ha trovato applicazioni nella fabbricazione di vari dispositivi come ad esempio sensori di pressione [24]. Il *micromachining* di superficie è invece utilizzato per creare microstrutture nella parte superiore del substrato e non nel substrato stesso, utilizzando processi fotolitografici. Questa tecnologia prevede la deposizione di un sottile film polimerico (*resist*) su uno strato che poi viene asportato mediante *etching* (utilizzo di acidi o sostanze analoghe per eliminare le parti indesiderate) [25].

Generalmente vengono utilizzate le tecniche di *wet (chemical) etching* o *dry (plasma) etching* per fabbricare microcanali in substrati di silicio. Il profilo di *etching* in questi processi può essere isotropo o anisotropo. Gli agenti isotropi agiscono uniformemente in tutte le direzioni, mentre quelli anisotropi hanno delle direzioni preferenziali. Per questo motivo, l'*etching* isotropo dà luogo a *cross section* circolari mentre quello anisotropo genera pareti verticali. Le lavorazioni vengono di solito effettuate utilizzando idrossido di potassio o tetra-metil idrossido di ammonio, ricoprendo il materiale con una maschera di diossido di silicio.

Un'altra tecnica abituale, per generare canali microfluidici o profonde strut-

ture, è l'*etching* mediante ioni [26]. Gli ioni energizzati portano energia sufficiente a generare reazioni chimiche e fisiche nell'area esposta del substrato, consentendo di modificare il materiale per ottenere le caratteristiche finali.

1.3.2 Vetro

Substrati in vetro sono stati ampiamente impiegati nella fabbricazione di sistemi microfluidici e Lab-On-Chip per via della loro trasparenza, caratteristica di fondamentale importanza per le applicazioni che usano metodi di rilevamento ottici [27].

La microstrutturazione del vetro si fa principalmente mediante *micromachining* di *bulk* con *wet etching* isotropo. Gli agenti più comunemente utilizzati per l'*etching* sono l'acido idrofluoridrico e una miscela di acidi tra cui quello nitrico. Come maschera si usa oro insieme ad uno strato di cromo. Dal momento che il vetro non ha una struttura cristallina si possono ottenere solo profili isotropici come ad esempio canali emisferici.

I primi esempi di microcanali in vetro erano utilizzati con moltiplicatori di elettroni in applicazioni per raggi-X mentre oggi è principalmente impiegato nelle scienze biologiche per via delle sue ottime proprietà: è chimicamente inerte, un eccellente isolante ed otticamente trasparente. Uno degli esempi di maggior successo è l'utilizzo del vetro come substrato di chip per elettroforesi capillare [28].

1.3.3 Polimeri

I polimeri sono macromolecole con elevata massa molecolare ed una struttura che consiste di unità monomeriche ripetute. Possono essere classificati in base alla loro struttura in polimeri lineari o reticolati (totalmente o parzialmente). Un'ampia varietà di polimeri è stata creata a partire da monomeri con differenti proprietà chimiche e fisiche [29].

A seconda della loro risposta ad un trattamento termico sono stati classificati come termoplastici, termoindurenti e polimeri elastomeri. I termoplastici sono per lo più lineari e vengono fusi mediante applicazione di calore e poi

risolidificati durante il raffreddamento. Non hanno reticolazione per cui il loro comportamento termico è reversibile. Ad una temperatura sopra quella di transizione vetrosa questi materiali si rammolliscono e possono essere fusi in specifiche forme. I polimeri termoindurenti sono fortemente reticolati e non si ammorbidiscono in modo significativo con l'aumentare della temperatura. Gli elastomeri sono polimeri parzialmente reticolati che possono essere allungati e rilasciati, e recuperano la loro forma originale.

Fra i vari substrati possibili per applicazioni Lab-On-Chip, i materiali polimerici sono recentemente diventati fra i più utilizzati per via del loro basso costo, della possibilità di avere una composizione chimica ottimizzabile e della loro facilità di lavorazione. Substrati plastici come poli(metilmetacrilato) (PMMA), polistirene (PS), polietilene o policarbonato (PC) offrono un'ampia gamma di parametri chimici e fisici adatti per la microfluidica. Inoltre possono essere prodotti in massa utilizzando tecniche quali *hot embossing* ed *injection molding*, il che permette una commercializzazione di successo. Per la microfabbricazione di polimeri e plastiche è necessario uno stampo che permetta la replicazione. Di solito tali stampi sono prodotti mediante fotolitografia o *etching* di silicio (per *hot embossing*) [30].

Nei paragrafi seguenti vengono presentati con maggior dettaglio i polimeri utilizzati nelle lavorazioni effettuate in laboratorio.

1.3.3.1 Poli (dimetilsilossano) (PDMS)

Il PDMS è uno dei polimeri più utilizzati in microfluidica e ha scalzato vetro e silicio in molte applicazioni [31]. Appartiene alla classe dei polimeri elastomeri, contiene un'ossatura di SiO ed ha un'unità di ripetizione $(CH_3)_2SiO$. Il PDMS presenta una debole interazione intermolecolare e bassa tensione superficiale, la quale impedisce alle molecole di molti polimeri di legarsi o reagire con la superficie [33].

La fabbricazione del PDMS è un processo relativamente semplice di litografia soft, in cui vengono miscelati una base ed un agente indurente in rapporto di 10 a 1. La miscela ottenuta viene posta in un essiccatore per eliminare le

bolle d'aria intrappolate al suo interno, dopodichè viene stesa su un substrato (ad esempio vetro, o un *wafer* di silicio) per ottenere la struttura desiderata. Infine il materiale viene posto in forno, per un tempo dipendente dalla temperatura, per completare il processo di indurimento dopo del quale il PDMS può facilmente essere staccato dal substrato. Lo stampo può essere riutilizzato un gran numero di volte per replicare i dispositivi, il che rende questo metodo apprezzato per il suo basso costo, la flessibilità e la rapidità.

Pompe e microvalvole possono essere incorporate nei dispositivi microfluidici in PDMS e per questo scopo si utilizza la tecnica di "litografia *soft* multistrato" [32]. In questo processo, diversi strati consistenti di reti di microcanali e membrane di PDMS vengono prodotti separatamente, allineati, assemblati e legati fra loro. Lo strato inferiore ha eccesso di un componente (la base), mentre lo strato superiore ha un eccesso di un secondo componente (l'agente indurente). Quando questi due strati sono posti in contatto tra loro reagiscono e si formano legami covalenti creando così una sigillatura ermetica. Strati addizionali possono essere aggiunti semplicemente ripetendo il processo.

Il PDMS ha natura idrofobica a causa dei gruppi CH_3 sulla superficie e presenta un angolo di contatto con valori tra i 90° e i 120° . Il materiale utilizzato nelle applicazioni presentate in questa tesi ha un angolo di contatto di circa 116° .

1.3.3.2 Poli(metilmetacrilato) (PMMA)

Il poli(metil metacrilato) è una sostanza termoplastica ottenuta per polimerizzazione di metacrilato di metile. Il polimero è formato da una catena ($COOCH_3$), un estere fortemente polare e flessibile [33].

E' trasparente, duro, rigido, relativamente fragile ma estremamente resistente all'abrasione, stabile se esposto ai raggi UV, ma facilmente infiammabile. Gode di buone proprietà meccaniche e resistenza chimica a oli, alcoli, acidi e alcali diluiti. E' un polimero idrofilico con un angolo di contatto di circa

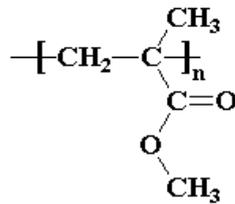


Figura 1.1: Struttura del PMMA

70°.

E' lavorabile mediante un gran numero di tecniche differenti e la sua temperatura di transizione vetrosa, di circa 110°C, lo rende modellabile a temperature non eccessivamente elevate.

E' un polimero trasparente (trasmissione al 92% nel visibile, con un indice di rifrazione $n=1,49$). Il materiale viene principalmente impiegato per la produzione di lastre trasparenti, vetri infrangibili (plexiglass), insegne pubblicitarie, articoli decorativi e tecnici, apparecchi elettrici ed elettronici e articoli sanitari (specialmente in odontoiatria).

1.3.3.3 Polistirene (PS)

Il PS è un polimero preparato dalla polimerizzazione del monomero stirene [33]. Si tratta di un processo spontaneo di polimerizzazione per addizione che viene spesso iniziata da prodotti (*iniziatori*) capaci di produrre radicali. La lunghezza delle catene polimeriche, che è controllabile mediante i parametri di reazione, determina la viscosità del polimero.

E' un materiale molto rigido e duro che, nella sua forma naturale, ha elevata trasparenza e brillantezza data la sua natura amorfa. Nonostante la sua rigidità si infiamma facilmente ed ha bassa resistenza agli agenti atmosferici (una prolungata esposizione a luce solare o fluorescente può causare un ingiallimento dle materiale). Il PS tuttavia ha elevata resistenza a microrganismi e a radiazione ad alta energia. Non viene alterato da acqua, alcoli (a basso peso molecolare), alcali, acidi non ossidanti e soluzioni di sali inorganici. Non è invece resistente alle alte temperature (ha una temperatura di transizione

vetrosa di circa 95°C) e ad un'ampia varietà di solventi organici.

Può essere facilmente lavorato mediante *injection molding* prestando attenzione a non indurre eccessivi stress nel materiale che potrebbero portare ad una rottura.

1.4 Fabbricazione di Dispositivi

Nel corso degli anni è stata sviluppata un'ampia gamma di tecniche per la fabbricazione di dispositivi microfluidici. La tecnologia per le microlavorazioni trova origine nell'industria dei semiconduttori, in cui vengono prodotti circuiti integrati. Queste tecniche sono principalmente litografiche e sviluppate per materiali inorganici quali vetro e silicio. Dal momento che i circuiti integrati hanno i loro elementi cruciali su scala micrometrica, le tecnologie di fabbricazione sono state sviluppate avendo come obiettivo la risoluzione su tale scala.

Con il sempre maggiore utilizzo di materiali polimerici anche i processi di lavorazione si sono evoluti per far fronte alle nuove necessità. La fabbricazione di dispositivi in plastica è effettuata mediante diverse tecniche di replicazione e stampaggio che nel corso degli anni si sono standardizzate raggiungendo elevati livelli di precisione. Mediante queste tecnologie è possibile produrre in serie una gran quantità di dispositivi, il che abbassa considerevolmente i costi e le tempistiche di realizzazione.

In questo paragrafo vengono presentate le tecnologie principali per la fabbricazione di microdispositivi. Nel capitolo successivo verrà approfondito il *micromachining* con laser a femtosecondi che è stato utilizzato in laboratorio per eseguire lavorazioni sui materiali polimerici.

1.4.1 Litografia

La litografia è fra le tecnologie più importanti per fabbricare strutture su microscala. A seconda del tipo di energia del fascio le tecniche litografiche

possono essere suddivise in fotolitografia, litografica elettronica, litografia a raggi X e litografia con ioni. La fotolitografia e la litografia a raggi X sono quelle più rilevanti per la fabbricazione di dispositivi microfluidici [34].

1.4.1.1 Fotolitografia

Generalmente la fotolitografia è suddivisa in *contact printing*, *proximity printing* e *projection printing*. Nelle prime due tecniche, la maschera è tenuta molto vicino al substrato (fig. 1.2).

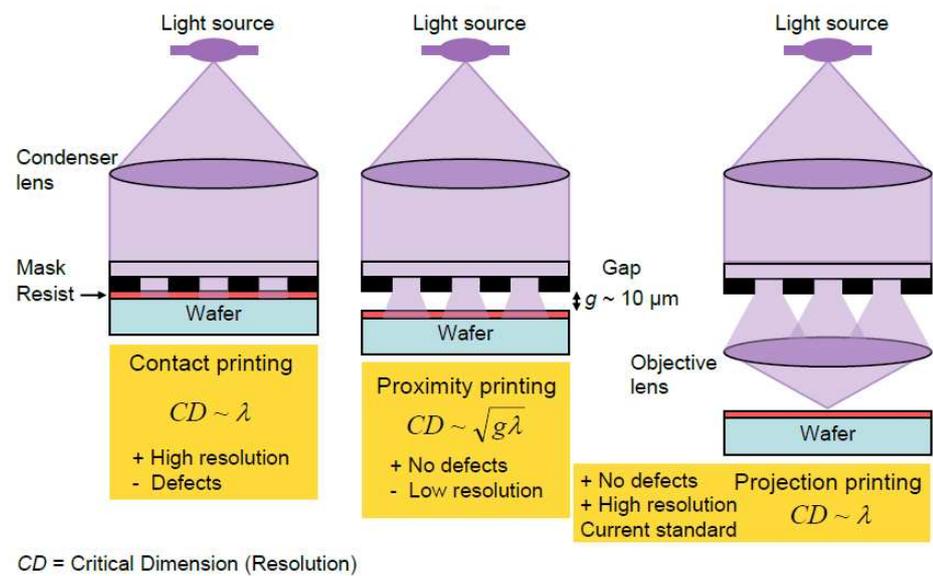


Figura 1.2: Tecniche Fotolitografiche

L'esposizione trasferisce il disegno 2D delle caratteristiche volute mediante una fotomaschera posizionata tra il substrato, ricoperto da un materiale fotosensibile (*fotoresist*), e la sorgente luminosa. Il materiale successivamente

può venire rimosso dal substrato utilizzando tecniche di *etching*.

La fotolitografia consiste di tre passi: il processo di posizionamento, il processo di esposizione ed il processo di sviluppo. Nel primo vi è il posizionamento della maschera e del substrato che viene coperto con un *resist*. Successivamente lo strato di *resist* viene esposto a radiazione trasferendo così il disegno al substrato e modificando le proprietà dell'area esposta. Infine vi è la dissoluzione del *resist* per ottenere il dispositivo vero e proprio.

1.4.1.2 Stereolitografia

Microdispositivi polimerici tridimensionali sono fabbricati utilizzando la stereolitografia. L'oggetto che deve essere formato viene decomposto in una serie di strati 2D e riprodotto mediante un laser focalizzato che induce polimerizzazione di una resina in precise coordinate e in tempo reale. La risoluzione dipende dalla lunghezza d'onda del laser, dall'apparato di scansione e dalla diffusione nel liquido fotosensibile. La profondità di penetrazione della luce laser nel liquido, determina lo spessore. Dopo l'esposizione di uno strato, nuovo liquido viene sparso sopra e il processo viene ripetuto.

Il vantaggio di questa tecnica risiede nella sua estrema semplicità, se paragonata ad altri metodi, dal momento che non richiede l'uso di una maschera; la struttura può essere definita mediante un programma CAD che permette rapidi aggiustamenti del progetto. Inoltre la capacità produttiva può essere aumentata utilizzando fibre ottiche che dividono la luce laser permettendo così di lavorare più parti contemporaneamente. Tuttavia questo sistema è particolarmente avanzato e probabilmente troppo costoso per la fabbricazione di semplici strumenti microfluidici.

1.4.2 Injection Molding

L'*injection molding* è stata una delle prime tecniche impiegate per la fabbricazione di strutture polimeriche per dispositivi microfluidici. È una tecnologia ben affermata e i processi si sono rapidamente adattati per lo stampaggio su microscala [35].

È una tecnica di fabbricazione per materie plastiche termoindurenti e termoplastiche con viscosità non troppo elevata. Il materiale in forma granulare è inserito, sotto alta pressione, in una cavità riscaldata ad una temperatura maggiore di quella di transizione vetrosa, viene poi miscelato e spinto in uno stampo dove avviene il raffreddamento e l'indurimento prendendo la forma dello stampo (figura 1.3). Gli stampi sono di solito prodotti in acciaio o alluminio e vengono impiegate macchine di precisione per fabbricare le caratteristiche del pezzo desiderato. Se da un lato non è un processo pratico per semplice prototipazione, dall'altro è utilizzabile per la produzione in massa di un'ampia varietà di pezzi.

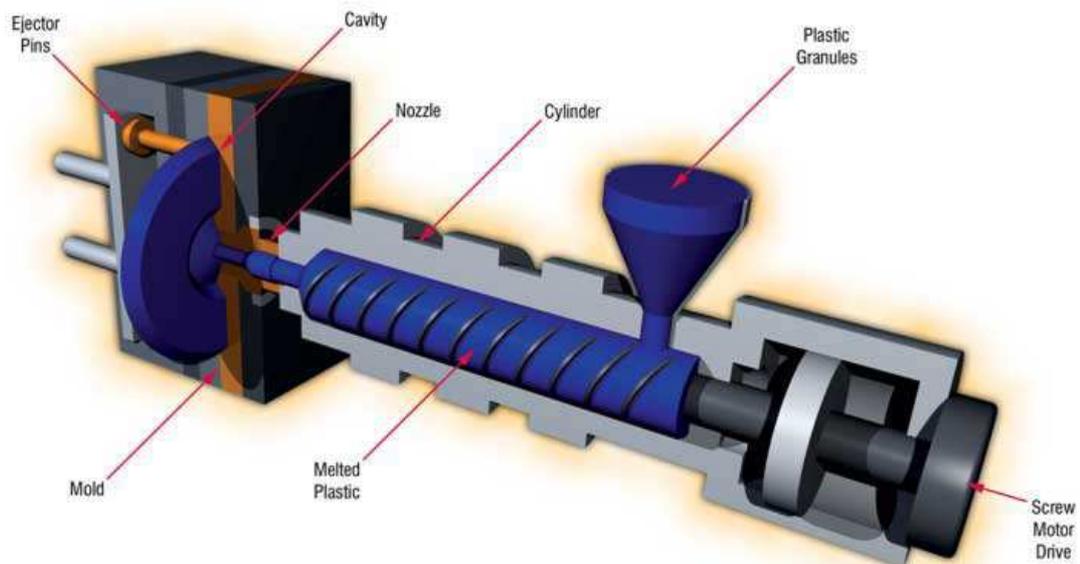


Figura 1.3: Injection Molding

I vantaggi dell'*injection molding* risiedono quindi negli elevati tassi di produzione, nella possibilità di impiegare una vasta gamma di materiali, nelle minime perdite di scarto e nella poca necessità di finiture dopo lo stampaggio. Queste caratteristiche la rendono una tecnica particolarmente adatta per la produzione industriale.

1.4.3 Hot Embossing

L'*hot embossing* è un processo in cui le caratteristiche microstrutturali di un inserto di stampaggio caldo (*master*) sono trasferite ad un substrato termoplastico [36]. In questa tecnica, un film o substrato termoplastico è inserito nella cavità di *embossing* con inserti su entrambi i lati. Lo stampo viene riscaldato ad una temperatura appena superiore a quella di transizione vetrosa del materiale, successivamente viene pressato contro il film termoplastico con forza elevata (fig. 1.4). Il materiale termoplastico vicino alla superficie, per via della forza meccanica e della temperatura, si ridistribuisce in modo da formare una replica in negativo delle caratteristiche dello stampo. Dopo un tempo che dipende dal tipo di substrato (tipicamente 5-20min), il *setup* viene raffreddato e l'inserto viene separato dalla plastica.

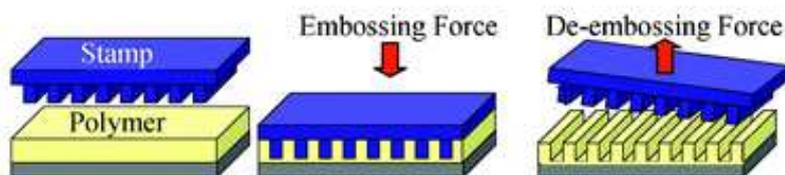


Figura 1.4: Hot Embossing

A differenza dell'*injection molding*, nell'*hot embossing* il materiale termoplastico fluisce solo per brevi distanze, il che comporta stress ridotti.

1.4.4 Micromilling

Il *micromilling* è una tecnologia meccanica basata sulla fresatura convenzionale. In questo processo un piccolo strumento di taglio rimuove meccanicamente materiale dal substrato in lavorazione (solamente materiali duri, facili da tagliare, ad esempio i termoplastici). La fresatura può lasciare, vi-

cino a scanalature e cavità, tensioni e stress che vengono rilassati mediante *annealing* (un trattamento termico in cui un materiale viene alterato, provocando cambiamenti nelle sue proprietà quali resistenza e durezza).

Si tratta di una tecnica molto flessibile e rapida per la fabbricazione di microstrutture, tuttavia presenta dei limiti se applicata a lotti di grandi dimensioni e quando è necessaria un'elevata qualità del prodotto. Anche il costo del singolo chip è alto se rapportato alla lentezza del processo e all'elevata usura degli strumenti.

Capitolo 2

Micromachining con laser a femtosecondi

Il *micromachining* con laser a femtosecondi è una tecnica che permette di scrivere strutture di dimensioni micrometriche. Impulsi laser sono utilizzati per modificare la superficie o il *bulk* di un solido.

Le lavorazioni sono possibili sia in materiali assorbenti che trasparenti in cui si osserva una modificazione del *bulk*, principalmente come variazione dell'indice di rifrazione (utilizzate per la fabbricazione di guide d'onda in dispositivi fotonici [37]). Il *micromachining* in materiali trasparenti trova applicazioni anche nella fabbricazione di canali microfluidici [38].

Questa tecnica generalmente prevede sistemi laser che utilizzano un cristallo di zaffiro drogato con titanio come materiale attivo, e permettono di ottenere impulsi in uscita di durata tra i 50fs e i 100fs con energie di decine di nJ. Oscillatori laser a più alta energia sono disponibili, ma necessitano di amplificazione per il fascio in uscita e presentano quindi *rate* di ripetizione ridotti, il che influisce sull'interazione del laser con la materia.

I parametri del laser e le caratteristiche del materiale (ad esempio il *bandgap*) hanno una grande influenza sull'interazione e quindi sui risultati del processo di microlavorazione. Grandezze come l'energia e la durata degli impulsi, il tasso di ripetizione, la lunghezza d'onda sono proprietà del laser che giocano un ruolo importante nell'assorbimento di radiazione in materiali solidi.

In questo capitolo sono descritte le basi dell'interazione fra radiazione laser e materia, soffermandosi principalmente sull'ablazione che è il fenomeno sfruttato nelle lavorazioni eseguite in laboratorio [39]. Nel paragrafo conclusivo sono elencati i principali campi di applicazione del *micromachining* con laser ultrabrevi.

2.1 *Setup* Sperimentale

Per effettuare *micromachining* si utilizza una sorgente laser focalizzata sul campione per mezzo di un obiettivo da microscopio o di una lente convergente. Per *micromachining* con un oscillatore occorre un'elevata apertura numerica dell'obiettivo in modo da assicurare energia sufficiente a microstrutturare il materiale. Per applicazioni che richiedono dettagli di dimensioni maggiori si usano spesso lenti con elevata lunghezza focale. L'ottica di focalizzazione è fissa mentre il campione è montato su un traslatore che si può muovere lungo i tre assi.

La sorgente laser utilizzata per gli esperimenti è un sistema amplificante rigenerativo Quantronix Integra-C FS-F Ti:Sapphire che presenta una lunghezza d'onda di 800nm, con un repetition rate di 1Khz e una durata degli impulsi di 150fs. Il laser titanio-zaffiro (*Ti* : Al_2O_3) è la tipologia più utilizzata di laser a stato solido e utilizza ossido di alluminio drogato con titanio come materiale attivo [40]. Sua peculiare caratteristica è una banda più ampia rispetto ad ogni altro laser ($\Delta\lambda = 400nm$, corrispondente a $\Delta\nu_0 \simeq 100THz$) ed è quindi possibile un suo impiego per una vasta gamma di applicazioni. Con questo laser è possibile ottenere impulsi con durata di decine di femtosecondi direttamente nella cavità risonante, senza trattamento esterno dell'impulso.

All'uscita della cavità laser è stato posizionato un sistema di specchi per direzionare opportunamente il fascio. L'ultima serie di specchi è disposta in modo da deviare la luce e farla incidere sul campione dall'alto (fig. 2.1). Il fascio viene focalizzato sul campione per mezzo di una lente, con lunghezza focale $f = 10cm$, posta ad un'altezza fissata rispetto al campione. Lungo

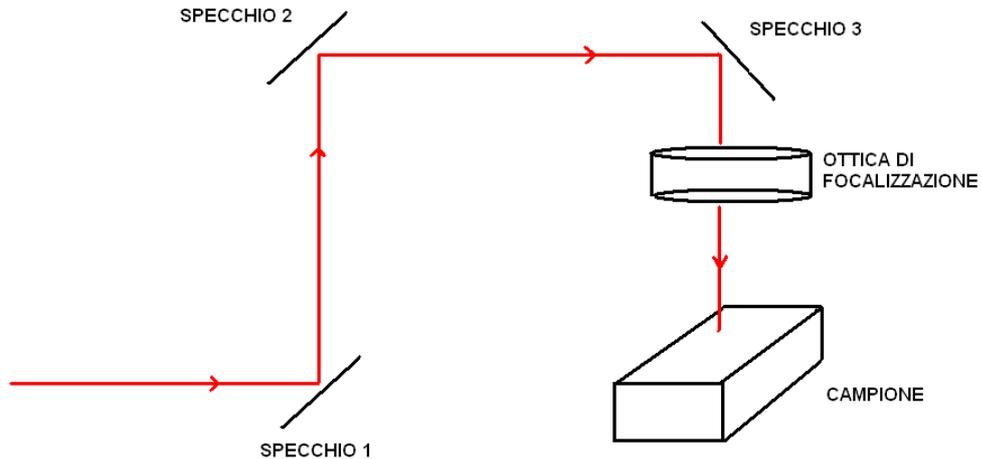


Figura 2.1: Specchi

il cammino ottico sono presenti delle iridi, necessarie per l'allineamento del sistema, operazione eseguita prima di ogni processo di scrittura.

L'intensità degli impulsi è un fattore determinante nell'interazione tra il laser ed il materiale in lavorazione in quanto il danneggiamento avviene solamente se è superata un'intensità di soglia [43] e, dal momento che è definita come potenza per unità di area, negli esperimenti di *micromachining* l'ottica di focalizzazione svolge il compito di ridurre la dimensione dello *spot* ad un valore utile per superare la soglia di danneggiamento. Vi è una coppia formata da un lamina a quarto d'onda ed un polarizzatore che permette di controllare la potenza del fascio prima che arrivi sul campione, i valori utilizzati negli esperimenti sono in un *range* da 1mW a 50mW.

Il campione è montato su un *vacuum holder* che ne garantisce la stabilità durante la lavorazione, ed è posizionato su un traslatore micrometrico (Physik Instrumente M-511.DD) per il moto lungo gli assi x ed y. Un altro traslatore (Physik Instrumente M451.DG) permette di alzare ed abbassare il campione in modo da cercare la posizione ottimale del fuoco e di posizionare il fascio alla

profondità desiderata all'interno del materiale. Il software *PiMicroMove 2.0* consente un controllo digitale dello spostamento nel piano orizzontale ed offre la possibilità di creare programmi per scrivere strutture anche complesse.

2.1.1 Problematiche della focalizzazione

Quando si utilizzano più elementi per la focalizzazione vi è il rischio di introdurre dispersione nel fascio, un processo per cui frequenze diverse viaggiano a velocità diverse e quindi si separano aumentando la durata dell'impulso. E' quindi necessario prevedere nel *setup* sperimentale degli strumenti per la compensazione della dispersione.

Durante la focalizzazione di un fascio laser ultrabreve in un materiale trasparente vanno tenuti in considerazione due fattori: il *self-focusing* [48] e le aberrazioni. Il primo è un processo per cui la variazione spaziale d'intensità lungo il fascio laser porta ad una variazione spaziale dell'indice di rifrazione ($n = n_0 + n_2 I$) che agisce come una lente e porta il fascio a focalizzare se stesso. Questo fenomeno genera un aumento dell'intensità e può causare ingenti danni collaterali.

Le aberrazioni sono distorsioni del fascio laser nel punto di fuoco o nella zona circostante e derivano dal processo di focalizzazione. Aberrazioni sferiche e cromatiche sono due tipologie da tenere sotto controllo nel processo di *micromachining* in quanto possono degradare il fuoco ed innalzare l'energia di soglia. Per microlavorazioni di superficie il fuoco dovrebbe essere privo di aberrazioni per ottenere dettagli con la dimensione desiderata [50].

2.1.2 Il Fascio Gaussiano

Il fascio Gaussiano è un modello matematico che descrive le caratteristiche di un fascio ottico tenendo in considerazione la sua natura ondulatoria, preponderante su scala micrometrica [44].

In condizioni ideali la luce di un laser prende la forma di un fascio Gaussiano, la cui potenza è concentrata principalmente entro un piccolo cilindro attorno all'asse. La distribuzione di intensità in ogni piano trasversale è una

funzione gaussiana simmetrica centrata sull'asse ed il suo valore massimo, come il minimo valore del raggio, si trova in una sezione detta *beam waist*. La distribuzione gaussiana di intensità ottica I è descritta dall'equazione:

$$I(\rho, z) = I_0 \left(\frac{W_0}{W(z)} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\rho^2}{W^2(z)}\right) \quad (2.1)$$

In direzione radiale, la funzione ha il suo picco a $\rho = 0$ e decresce monotona con il crescere del raggio.

La fluena del laser, Φ è una grandezza direttamente misurabile che ha le dimensioni di energia per unità di area. Dato un certo *setup* sperimentale (che determina la lunghezza d'onda ed il *rate* di ripetizione), la fluena è funzione solamente della potenza del fascio e può essere regolata per mezzo di diaframmi. E' una caratteristica molto importante nei processi di *micro-machining* dato che quantifica l'energia media per impulso, un parametro fondamentale nell'interazione radiazione-materia.

E' possibile assumere che il fascio si propaghi in linea retta lungo l'asse z con l'origine nel *beam waist*. Il *raggio* del fascio è definito come la distanza radiale a cui l'intensità decade di un fattore $\frac{1}{e^2}$. Approssimativamente l'86% della potenza è contenuta entro un cerchio di raggio $W(z)$, con $W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$ dove W_0 è il minimo valore nel piano $z = 0$. Il diametro $2W_0$ è detto *spot size* mentre z_0 è la distanza di Rayleigh con la caratteristica $W(z_0) = \sqrt{2}W_0$ ed è il valore a cui l'intensità è metà del proprio picco.

Poichè il fascio ha la sua minima dimensione nel piano $z = 0$, è in tale piano che è possibile ottenere il miglior fuoco. Allontanandosi da $z = 0$ lungo entrambe le direzioni si perde gradualmente la focalizzazione. Si definisce *profondità di fuoco* la distanza assiale entro cui il raggio non supera di $\sqrt{2}$ volte il suo valore minimo, e tale profondità è pari al doppio della distanza di Rayleigh. La *profondità di fuoco* è direttamente proporzionale all'area del *beam waist* ed inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda λ , per cui quando il fascio è focalizzato in un piccolo *spot* la *profondità di fuoco* è ridotta ed il piano focale dev'essere posizionato accuratamente all'interno del campione.

Una lente, o una sequenza di lenti, può essere utilizzata per rimodellare un fascio Gaussiano senza comprometterne la natura. Una lente con distanza focale f posizionata nel *beam waist* focalizza il fascio ad una distanza

$$z' = \frac{f}{1 + \left(\frac{f}{z_0}\right)^2} \quad (2.2)$$

con un *waist* di raggio W'_0 . Dal momento che le proprietà gaussiane permangono, il raggio, la distribuzione d'intensità e la profondità di fuoco possono essere derivate da W'_0 per il fascio trasmesso.

Una tecnica usuale e semplice per focalizzare un fascio gaussiano è collimarlo precedentemente, ovvero estendere il *beam waist* in modo da ottenere $z_0 \gg f$, e renderlo così equivalente a raggi paralleli che si focalizzano secondo le leggi dell'ottica classica.

Dall'equazione della distribuzione d'intensità è possibile notare che la regione focale, ove è presente la massima intensità, è di forma ellissoidale. Questa peculiarità influisce sulle strutture prodotte dal *micromachining* con laser a femtosecondi, è tuttavia possibile modificare il fascio in modo da ottenere una forma circolare [51].

2.2 Interazione Radiazione–Materia

Un atomo può emettere (creare) o assorbire (annichilire) un fotone transendo nei suoi livelli energetici inferiori o superiori e conservando l'energia nel processo. Si considerino i livelli energetici E_1 ed E_2 di un atomo esposto ad un certo spettro di radiazione elettromagnetica. Vi è particolare interesse all'interazione tra l'atomo e i fotoni con una frequenza $\nu = \nu_0$ che soddisfano $h\nu_0 = E_2 - E_1$ dove h è la costante di Planck, dal momento che fotoni con questa energia eguagliano la differenza in energia tra i due livelli. Vi sono tre possibili forme di interazione:

Emissione Spontanea: se l'atomo si trova inizialmente nel livello superiore può decadere spontaneamente al livello inferiore e liberare la propria energia sotto forma di un fotone.

Assorbimento: se la radiazione che colpisce l'atomo contiene un fotone con energia $h\nu_0$, tale fotone può indurre un processo in cui l'atomo è portato al livello superiore.

Emissione Stimolata: se l'atomo si trova nel livello energetico superiore ed arriva un fotone $h\nu_0$, l'atomo può essere stimolato ad emettere un altro fotone. Tale processo di amplificazione di fotoni è l'inverso dell'assorbimento ed è il principio base del laser.

L'interazione di laser a femtosecondi con i materiali è differente rispetto ai fenomeni causati da impulsi più lunghi o onde continue. Innanzitutto la deposizione di energia avviene in un tempo breve rispetto ad ogni processo di rilassamento. Gli impulsi hanno durata molto inferiore al tempo di raffreddamento degli elettroni ($\tau_l \ll \tau_e$) che quindi assorbono l'energia laser lasciando gli ioni freddi e la termalizzazione avviene solo dopo la fine dell'impulso; il calore diffuso fuori dall'area focale è così minimizzato, incrementando la precisione della tecnica. In secondo luogo l'intensità di un impulso ultrabreve, anche con energia modesta, è alta abbastanza da dar luogo a processi non lineari di assorbimento anche in materiali che normalmente non assorbono radiazione con quella lunghezza d'onda.

Il *processing* con laser a femtosecondi è deterministico in quanto non sono necessari elettroni derivanti da difetti per dar via al processo di assorbimento; un numero sufficiente di elettroni di *seed* è generato attraverso la ionizzazione non lineare nelle prime decine di femtosecondi. La natura non lineare aiuta a confinare nella regione focale ogni modificazione del campione. Infine il processo di assorbimento è indipendente dal materiale, permettendo la creazione di dispositivi ottici in substrati differenti.

2.3 Assorbimento e Ionizzazione

L'assorbimento di luce in un materiale trasparente dev'essere non lineare in quanto non sono permesse transizioni elettroniche all'energia dei fotoni incidenti, e quindi la forza del campo elettrico nell'impulso laser deve essere circa

uguale al campo elettrico che lega gli elettroni di valenza nell'atomo [46]. Per raggiungere campi elettrici così elevati sono necessarie alta intensità e stretta focalizzazione. Durante l'irraggiamento, l'impulso laser trasferisce energia agli elettroni mediante ionizzazione non lineare, per cui l'intensità richiesta dipende non linearmente dal *gap* tra le bande energetiche del campione. La probabilità che della luce venga assorbita da un materiale che ha un *energy gap* equivalente a N fotoni è I^N , dove I è l'intensità del campo elettrico. Il *bandgap*, e quindi la probabilità di assorbimento, varia da materiale a materiale, tuttavia sperimentalmente si osserva che l'intensità di soglia I_{th} , richiesta per modificare strutturalmente il campione, varia molto debolmente con l'energia del *bandgap*. E' grazie a questa dipendenza debole che il *micromachining* con laser a femtosecondi può essere effettuato su un'ampia gamma di materiali.

Vi sono due meccanismi principali di eccitazione che entrano in gioco in questo genere di assorbimento: la fotoionizzazione e l'eccitazione a valanga. Nella fotoionizzazione gli elettroni sono eccitati direttamente dalla banda di valenza a quella di conduzione. A seconda della frequenza e dell'intensità del fascio laser è possibile distinguere due diverse modalità di questo fenomeno: la ionizzazione multifotonica e la ionizzazione per effetto tunnel.

Ionizzazione per Effetto Tunnel: il campo elettrico del laser sopprime il potenziale che vincola un elettrone di valenza al suo atomo permettendogli di diventare un elettrone libero. Questo tipo di ionizzazione non lineare domina per laser ad alta energia e bassa frequenza [49][53].

Ionizzazione Multifotonica: l'assorbimento a multi fotoni [45], o fotoionizzazione non lineare, avviene quando un elettrone assorbe contemporaneamente multipli fotoni. La somma delle loro energie deve superare l'energia di *gap*, ovvero $nh\nu \geq E_g$ dove ν è la frequenza del laser ed n è il numero minimo di fotoni richiesti. La probabilità di assorbimento dipende quindi dalla densità dei fotoni, che è proporzionale all'intensità del laser, I , e scala dunque come I^n .

La ionizzazione a valanga è il fenomeno per cui vi è assorbimento di portatori liberi da parte di un elettrone che si trova in banda di conduzione a seguito di ionizzazione per impatto. Tale elettrone assorbe fotoni finché la sua energia supera il minimo della banda di conduzione di una quantità pari all'*energy gap*. A questo punto ionizza per impatto un altro elettrone lasciando così due elettroni al minimo della banda di conduzione. Il processo si ripete fintanto che è presente la radiazione laser ed il numero di elettroni in banda di conduzione cresce esponenzialmente. Questo fenomeno, per poter iniziare, necessita di alcuni elettroni di *seed* nella banda di conduzione. Per laser ultrabrevi la fotoionizzazione che si manifesta durante il fronte di salita dell'impulso genera gli elettroni necessari per la ionizzazione a valanga.

Tre parametri sperimentali determinano l'intensità del fascio laser: la durata dell'impulso τ , l'energia dell'impulso E , e l'apertura numerica NA dell'ottica focalizzante. Il τ minimo e l' E massima sono di solito fissati dal *setup* utilizzato e quindi solo NA è un parametro libero di variare.

Quando l'energia è mantenuta vicino a quella di soglia, l'assorbimento causa una variazione di indice di rifrazione localizzata nel volume focale [52]. La grandezza del cambio di indice dipende dal materiale e sono state osservate variazioni sia positive che negative. Portando l'energia oltre la soglia cresce la dimensione dell'area colpita.

L'apertura numerica determina l'ampiezza del volume focale e quindi la dimensione delle caratteristiche e la geometria della struttura finale. Il range di NA è limitato: sono necessarie aperture numeriche maggiori di 0.002 per ottenere l' I_{th} richiesta con valori di energia dell'ordine dei millijoule, disponibili con i laser in commercio. Nella pratica tuttavia il minimo valore di NA è considerevolmente maggiore di questa soglia in quanto per aperture numeriche piccole due processi non lineari entrano in conflitto con la deposizione di energia: il *self focusing*, di cui si è parlato in precedenza, e la generazione di luce bianca [47]. Il *self focusing* si manifesta per intensità molto elevate dell'impulso e causa il collasso dello stesso in un filamento con un diametro minore di quello previsto dalla focalizzazione esterna. La generazione di luce

bianca provoca un allargamento dello spettro dell'impulso laser durante la propagazione e quindi un innalzamento dell'intensità necessaria per superare la soglia. I processi non lineari riducono la riproducibilità ed il controllo sul processo di *micromachining*.

Per elevati *rate* di ripetizione vi possono essere effetti cumulativi poichè il materiale non si rilassa completamente nell'intervallo tra due impulsi. Se il *rate* diventa maggiore dell'inverso del tempo caratteristico per la diffusione termica dell'energia, si manifesta un accumulo di calore nel volume focale dato dall'assorbimento di impulsi successivi. Il laser funziona da sorgente di calore localizzata all'interno del campione ed in questo caso la morfologia del cambio strutturale sarà dominata dalle dinamiche di riscaldamento, fusione e raffreddamento del materiale intorno alla zona del fuoco. Un volume molto maggiore di quello focale può essere riscaldato e quindi strutturalmente modificato. Dopo che il treno di impulsi viene spento il materiale si raffredda rapidamente congelando la densità ed altre proprietà strutturali dello stato ad alta temperatura.

2.3.1 Ablazione

L'interazione dell'energia laser con il campione porta a rimozione di materiale in un processo che dipende dalle caratteristiche del campione, dalla lunghezza d'onda (scelta in modo da massimizzare l'assorbimento) e dalla durata dell'impulso. L'ablazione con laser ultrabrevi è un processo di emissione di particelle che continua anche dopo la fine dell'impulso. Inizialmente un sottile strato superficiale, dell'ordine della profondità di penetrazione della radiazione, è ablatato per emissione di elettroni, sublimazione e transizione allo stato di plasma. Il materiale espulso può sottrarre molta dell'energia laser depositata, specialmente se si lavora molto vicino alla soglia di ablazione, minimizzando quindi la quantità di energia termica che diffonde poi nel campione. Questo è vero solo per impulsi con durata di femtosecondi e garantisce una drastica riduzione dei danni al materiale che circonda la zona ablata. L'uso di laser ultrabrevi rende inoltre possibile l'ablazione anche di materiali normalmente

trasparenti alla lunghezza d'onda del laser grazie ai fenomeni non lineari descritti in precedenza.

Assumiamo che l'energia del reticolo $C_i T_i$ debba superare una soglia per ottenere ablazione. E' sufficiente stimare questo valore di soglia con il calore di evaporazione $\rho\Omega$, dove ρ è la densità e Ω è il calore specifico di evaporazione per unità di massa. La condizione per l'ablazione è quindi:

$$C_i T_i \geq \rho\Omega \quad (2.3)$$

e può essere riscritta come:

$$F_a \geq \frac{\rho\Omega}{\alpha} e^{\alpha z} \quad (2.4)$$

in cui $F_a = I_a \tau_L$ è la fluena assorbita e α è la profondità ottica di penetrazione.

L'ablazione è limitata dalla profondità di assorbimento ma se la fluena del laser aumenta è la lunghezza di diffusione a limitare il processo. Questo cambiamento è dovuto al fatto che con fluene elevate si generano elettroni altamente energetici che diffondono molto rapidamente.

Il meccanismo di ablazione laser è tuttavia particolarmente complesso per i polimeri, e non può essere descritto da un singolo modello fotochimico o matematico. Ad esempio, nel caso del poli(metil metacrilato) (PMMA), sono stati osservati fino a tre diversi meccanismi chimici di ablazione in funzione dei parametri del laser.

Nei materiali trasparenti gli elettroni liberi sono generati dalla ionizzazione non lineare, senza il bisogno di elettroni dati da difetti del campione. La soglia di ablazione risulta perciò molto ben definita quando si utilizzano impulsi ai femtosecondi e la soglia di fluena è molto più bassa rispetto ad impulsi più lunghi per via delle perdite termiche ridotte. E' quindi possibile operare in un regime di bassa fluena ottenendo così una lavorazione ad alta precisione e con danni trascurabili per l'area circostante alla zona ablata, aumentando la risoluzione della lavorazione.

L'assorbimento di radiazione laser a fluene molto elevate porterebbe alla

creazione di un plasma denso e ad alta temperatura. In questo regime il materiale è asportato in fase liquida, gassosa e di plasma, ed il calore penetra in profondità. L'espansione del plasma e il processo di vaporizzazione creano una forte pressione che espelle materiale fuso causando la formazione di *debris* sulla superficie del campione. Il materiale liquido espulso si risolidifica ai bordi del foro e si formano sbavature, inoltre l'elevata pressione causa forti deformazioni meccaniche e fratture nel materiale circostante. L'impiego di impulsi ultrabrevi in questo regime di lavorazione non dà vantaggi dal punto di vista della precisione, ma offre la possibilità di ottenere elevati *rate* di ablazione.

Nell'esperienza di laboratorio è stata eseguita ablazione principalmente su materiali polimerici quali polistirene (PS) e poli(metilmetacrilato) (PMMA). Nei capitoli successivi verranno presentati i risultati di tali lavorazioni.

2.3.2 Lavorazioni nel *Bulk*

E' possibile ottenere cambi strutturali all'interno del materiale senza modificare la superficie, consentendo così la fabbricazione di strutture 3D traslando il fuoco del laser [54]. Si raggiunge tale scopo depositando energia attraverso assorbimento non lineare con impulsi ultrabrevi e strettamente focalizzati. Tre differenti tipologie di fenomeni sono state osservate nel *bulk* di materiali trasparenti a seguito dell'interazione con laser a femtosecondi:

- variazione isotropica dell'indice di rifrazione;
- variazione birifrangente dell'indice di rifrazione;
- formazione di zone svuotate.

Variando i parametri del laser e l'apertura numerica dell'ottica di focalizzazione si ottengono le diverse strutture.

2.4 Applicazioni

Nei materiali che assorbono la radiazione l'utilizzo di impulsi laser lunghi è spesso limitato per via dei danni meccanici o termici che possono essere causati. Questi problemi si presentano soprattutto in materiali fragili, come i semiconduttori, o con alta conducibilità termica, come i metalli. I danni collaterali possono essere molto maggiori rispetto alle strutture desiderate ed il processo è meno efficiente a causa delle elevate perdite termiche. L'utilizzo di impulsi laser ultrabrevi elimina questi problemi ed aumenta l'efficienza di processo, consentendo di ottenere dettagli con dimensioni nanometriche. Le caratteristiche di alta precisione, riproducibilità degli esperimenti e danneggiamento ridotto dei campioni permettono lo sfruttamento dei laser a femtosecondi in svariati campi applicativi:

Applicazioni Fotoniche: il *micromachining* a femtosecondi è stato utilizzato per fabbricare dispositivi fotonici su una grande varietà di substrati trasparenti, fra cui vetro, cristalli e polimeri [55]. L'impiego di polimeri trasparenti presenta diversi vantaggi: in primo luogo l'intensità di soglia è inferiore di circa un ordine di grandezza rispetto a quella necessaria per lavorazioni su vetro; i polimeri sono inoltre facilmente drogabili, permettendo così di ottenere composizioni chimiche con differenti proprietà fisiche; infine sono molto più economici rispetto agli altri possibili materiali.

Strutture Superficiali: la microstrutturazione di superfici è d'interesse per numerose applicazioni [56]. Per ottenere strutture profonde occorre una fluensa elevata, tuttavia è meglio non eccedere troppo la soglia di ablazione in modo da creare strutture senza difetti e sbavature. La profondità di ablazione può essere controllata variando la velocità di scansione del laser, ovvero la sovrapposizione tra impulsi sul campione. E' possibile ripetere più volte il processo di scansione in modo da ottenere strutture con diverse profondità.

Dispositivi a Guida d'Onda: i laser a femtosecondi hanno la capacità di indurre cambi di indice di rifrazione nel *bulk* di materiali trasparenti nelle zone in cui l'intensità è abbastanza elevata per indurre modificazioni. Per la fabbricazione di guide d'onda ottiche la variazione di indice di rifrazione deve essere positiva nella regione irraggiata ed il fatto che l'indice aumenti o diminuisca dipende dai parametri del materiale e da quelli del laser. Un vantaggio dell'utilizzo di impulsi ai femtosecondi risiede nella possibilità di scrivere strutture tridimensionali all'interno di materiali trasparenti mentre le tecniche standard sono limitate ad una geometria planare o a processi strato per strato. Inoltre i laser ultrabrevi con elevato *rate* di ripetizione inducono processi di accumulo di calore adatti per una rapida scrittura di guide d'onda con basse perdite [57].

Questo processo di *micromachining* ha la flessibilità di creare strutture che si estendono in profondità nel campione (variando la posizione del fuoco) o che giacciono in un singolo piano (traslando il campione). Sono generalmente utilizzate due diverse geometrie nella scrittura di guide d'onda: trasversale e longitudinale. Nella geometria trasversale il campione è traslato perpendicolarmente rispetto al fascio laser mentre in quella longitudinale vi è traslazione parallela mantenendo costante la profondità del fuoco.

Canali Microfluidici: canali con diametro micrometrico possono essere scritti sulla superficie o nel *bulk* dei materiali mediante impulsi laser a femtosecondi, permettendo così la fabbricazione diretta di dispositivi microfluidici [58]. Per produrre canali in profondità si usa normalmente acido idrofluoridico: l'impulso laser scrive all'interno del campione la geometria desiderata, successivamente il materiale viene immerso nell'acido e le zone irraggiate vengono attaccate ed eliminate più velocemente portando così alla formazione di canali sepolti. Con questa tecnologia è possibile produrre geometrie che, per via della loro forma o posizione, non possono essere fabbricate con le tecniche tradizionali

quali stampaggio e litografia *soft*. In un capitolo successivo verrà approfondito l'utilizzo di impulsi laser ultrabrevi per la scrittura di canali superficiali.

Fotopolimerizzazione: questo campo di ricerca utilizza laser a femtosecondi per creare strutture tridimensionali mediante fotopolimerizzazione [59]. L'energia di due fotoni si somma per raggiungere quella necessaria per una transizione elettronica. Gli impulsi sono focalizzati utilizzando un obiettivo da microscopio su un componente viscoso (*resist*) formato da uno o più monomeri e un fotoiniziatore. L'assorbimento a due fotoni porta alla polimerizzazione del monomero mediante una reazione tra laser e fotoiniziatore. Il campione viene traslato rispetto al fascio per formare strutture in due o tre dimensioni. Una volta che il *resist* è polimerizzato, il materiale rimanente può essere rimosso lasciando intatta la microstruttura.

Capitolo 3

Metodi di caratterizzazione superficiale

In questo capitolo vengono elencati i principali metodi di misura e caratterizzazione utilizzati per l'analisi dei campioni prodotti. Si tratta principalmente di tecniche adatte per lo studio della superficie dei materiali e delle sue caratteristiche fisiche e chimiche. Sono inoltre indicati i parametri specifici delle misure effettuate in questo lavoro di tesi.

3.1 Misurazione dell'angolo di contatto

I due metodi diretti per la misura di angoli di contatto (la cui teoria è riportata nell'appendice A) comunemente usati coinvolgono la misura del profilo di una goccia di liquido o di una bolla d'aria a riposo sulla superficie solida. Questi metodi sono chiamati rispettivamente metodo *sessile drop* e metodo della bolla catturata [60]. Gli angoli di contatto delle bolle o delle gocce di liquido (depositate sulla superficie mediante una microsiringa) sono generalmente misurati in modo diretto mediante una videocamera e calcolati mediante interpolazioni.

La strumentazione usata in questo lavoro di tesi per le misure di angolo di contatto consiste principalmente in un porta campione mobile, posto sotto

una dispositivo erogatore di gocce, ovvero una microsiringa controllata da un computer. Una videocamera CCD allineata con la goccia e con una sorgente luminosa registra immagini video e fotografie del sistema formato dal campione solido e dalla goccia. Le immagini sono acquisite e processate da un computer con un software appropriato. In particolare, le misure sono state effettuate utilizzando un *DataPhysics OCA 20*, il cui software (*DataPhysics SCA 20*) permette di interpolare il contorno della goccia calcolando la differenza tra la luminosità di pixel adiacenti e applicando la funzione di Young-Laplace. Lo strumento è stato impostato in modalità *sessile drop* e sono stati misurati in questo modo angoli di contatto statici. Come liquido di test è stata usata acqua e per ottenere una goccia misurabile è stato necessario un volume di liquido di almeno $1 \mu\text{l}$, con velocità di erogazione di $0.1 \mu\text{l/s}$. L'angolo di contatto statico è stato calcolato applicando l'equazione di Young-Laplace:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (3.1)$$

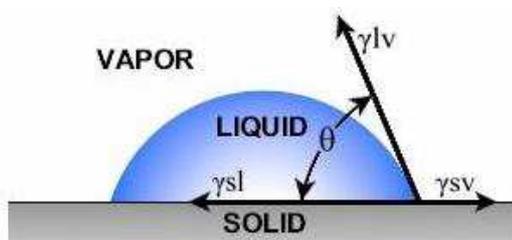


Figura 3.1: Angolo di contatto

Sono state analizzate le superfici dei campioni polimerici prima e dopo l'ablazione laser.

L'angolo di contatto di una goccia di liquido può anche essere calcolato dalle dimensioni della goccia stessa. Per gocce molto piccole (di volume inferiore ai 10^4 mL), l'effetto di distorsione della gravità è minimo e la goccia può essere vista come lo specchio di una sfera. L'angolo di contatto può essere calcolato dall'altezza h e dal diametro della base l

$$\theta = 2 \tan^{-1} \sqrt{\frac{2h}{l}}, \quad (3.2)$$

per $\theta < 90^\circ$, e

$$\theta = 90^\circ + \cos^{-1} \frac{4hl}{4h^2 + l^2}, \quad (3.3)$$

per $\theta > 90^\circ$. Per angoli piccoli l'altezza della goccia è difficile da misurare e in questo caso l'angolo di contatto può essere calcolato dal volume della goccia V e dal suo diametro, mediante la formula

$$\frac{l^3}{V} = \frac{24 \sin^2 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)}. \quad (3.4)$$

Per gocce più grandi l'effetto della gravità non è trascurabile e le gocce non sono sferiche. La determinazione degli angoli di contatto, in questo caso, è più complicata e coinvolge la misura di parametri che caratterizzano l'intero profilo.

Gli angoli di contatto di ritiro e di avanzamento possono essere misurati aumentando o riducendo il volume della goccia. Per le misurazioni effettuate in questo lavoro di tesi è stata usata la siringa in modalità *sessile drop*, dispensando e rimuovendo $3 \mu\text{l}$ di liquido con un *rate* di $3 \mu\text{l/s}$ per 5 cicli separati di 1s. Per assicurare la riproducibilità delle misure dell'angolo di contatto dinamico bisogna evitare con cura vibrazioni e distorsioni della goccia durante le variazioni del volume.

3.1.1 Fattori che condizionano le misure

Le misure dell'angolo di contatto possono essere influenzate da una serie di fattori, tra i quali la preparazione della superficie, la contaminazione, l'ambiente, la temperatura e le dimensioni della goccia.

Si considerano inizialmente gli effetti dovuti all'ambiente e alle proprietà della superficie. Le variazioni che si osservano misurando l'angolo di contatto dell'acqua su campioni preparati con varie tecniche in ambienti diversi possono essere attribuite all'eterogeneità della superficie determinata dalla rugosità o da contaminazioni. L'azione dell'ambiente è generalmente determinata dall'assorbimento di vapore sulla superficie polimerica, effetto che ne riduce la tensione superficiale.

Gli angoli di contatto possono aumentare o diminuire al variare della temperatura. Il coefficiente di temperatura può essere ottenuto derivando l'equazione di Young:

$$\frac{d \cos \theta}{dT} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{d\gamma_{sv}}{dT} - \frac{d\gamma_{sl}}{dT} - \cos \theta \frac{d\gamma_{lv}}{dT} \right). \quad (3.5)$$

In generale il valore di $d\theta/dT$ è ridotto (ad esempio 0.06degree/°C per l'acqua su grafite). Gli angoli di contatto non cambiano in modo drammatico con la temperatura tranne se vicino al punto di ebollizione, dove il liquido di test mostra una rapida diminuzione della tensione superficiale e l'angolo di contatto tende rapidamente a zero.

3.2 Microscopia elettronica a scansione

Quando un fascio elettronico incide su una superficie solida si verificano diversi fenomeni: la riemissione di parte della radiazione incidente, l'emissione di elettroni secondari o l'emissione di luce [61]. Tutti i segnali così prodotti possono fornire informazioni utili sulla natura del campione, sulla sua morfologia, composizione, natura cristallina e struttura elettronica. La microscopia a scansione elettronica, nel seguito indicata con l'acronimo SEM (*Scanning Electron Microscopy*), è una tecnica che sfrutta la proprietà dei fasci elettronici di produrre immagini microscopiche con alta qualità ed elevata risoluzione. Per le sue caratteristiche la SEM è una tecnica largamente usata per la caratterizzazione microstrutturale. Il funzionamento si basa sull'incidenza di un fascio elettronico sul campione da analizzare e sulla registrazione del risultato dell'interazione mediante un rivelatore appropriato. Gli elementi di un comune apparato SEM sono:

Il cannone elettronico: emette elettroni per effetto termoionico da filamenti di tungsteno percorsi da corrente, oppure per emissione di campo (basata sull'effetto tunnel).

Lenti elettromagnetiche: focalizzano il fascio elettronico sul campione (la dimensione utile del fascio va dai $2nm$ ai $20nm$) e ne correggono le aberrazioni, senza fermare gli elettroni secondari.

Sistema di scansione: permette di ottenere un'immagine di tutta la superficie del campione.

Sistemi di rivelazione: convertono la radiazione prodotta dall'interazione del fascio con il campione in un segnale elettronico.

E' necessario che tutto il sistema si trovi in vuoto per evitare la dispersione degli elettroni (dovuta all'interazione con le molecole o gli atomi del mezzo attraversato) e la contaminazione della sorgente.

Il SEM utilizzato in questa tesi è un EVO 50[®] Extended Pressure Instrument (ZEISS). Questo microscopio lavora in un vuoto continuo e la sorgente di elettroni è un nanocristallo di LaB_6 . Gli elettroni sono accelerati da una differenza di potenziale di $20kV$ ed il fascio primario ha un'intensità di $250pA$.

3.3 Profilometria

La profilometria è una tecnica che permette di quantificare la rugosità superficiale di un campione producendone un profilo bidimensionale[62]. I metodi di misurazione possono essere suddivisi in profilometria a contatto e senza contatto.

La profilometria a contatto si basa sul moto di uno stilo sull'area da caratterizzare. I movimenti verticali vengono registrati in modo digitale. Il vantaggio della profilometria a contatto è che il metodo è poco costoso, diretto e riproducibile. Lo svantaggio è che la tecnica è limitata a caratteristiche di dimensioni maggiori rispetto al diametro della punta dello stilo. Un secondo problema è che, a causa del contatto fisico tra stilo e campione, è possibile che si verifichi una distorsione del profilo della superficie.

La profilometria senza contatto, o profilometria ottica, utilizza un fascio luminoso, o un laser, focalizzato sulla superficie. Il fascio viene riflesso ed infine

convertito in segnale elettronico. In questo modo, è possibile ottenere profili bidimensionali e tridimensionali (composti dalla sovrapposizione di un certo numero di profili bidimensionali). Per ottenere informazioni su un'area rappresentativa della superficie è necessario effettuare un numero elevato di scansioni, cosa spesso impossibile o troppo laboriosa. La risoluzione dei metodi senza contatto può essere dell'ordine dei nanometri.

La rugosità superficiale è stata misurata secondo le DIN 4768. Lo strumento utilizzato è un profilometro laser UBM Microfocus con una risoluzione verticale massima di $6nm$ ed un *range* di $\pm 500 \mu m$. In direzione orizzontale il profilometro misura 1400punti/mm ottenendo così una separazione (risoluzione) Δx_{pr} di circa $0.7 \mu m$. Sono stati ottenuti i seguenti parametri topografici:

- R_a , la media aritmetica del valore assoluto di tutti i punti del profilo

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |z_i| \quad (3.6)$$

dove z_i è la distanza verticale dalla linea centrale al punto i -esimo, ed N è il numero di punti nel profilo analizzato;

- R_q valore quadratico medio della rugosità, che è il valore quadratico medio dei valori misurati del profilo di rugosità;
- R_t massima altezza picco-valle dell'intera traccia misurata.

Capitolo 4

Ablazione laser di strutture superficiali

Nell'ambito della microfluidica la bagnabilità dei substrati (la proprietà che governa il comportamento del flusso nella rete di microcanali) è una caratteristica importante per la realizzazione di diversi dispositivi.

Le tecniche standard per la produzione di dispositivi sono adatte per una fabbricazione di massa ma non sono in grado di modificare le proprietà di bagnabilità dei materiali. L'ablazione laser, oltre ad essere una tecnica rapida per la produzione di prototipi, ha mostrato la possibilità di modificare in modo spazialmente selettivo le caratteristiche di bagnabilità dei microcanali [67] [69].

Gli esperimenti in laboratorio, eseguiti con un laser Ti:Sapphire, sono stati finalizzati all'ablazione superficiale di polimeri (PMMA, con alcune lavorazioni eseguite anche su PS). L'analisi delle strutture fabbricate ha permesso di capire come i parametri di lavorazione (potenza, velocità di scansione, spaziatura fra gli impulsi) incidano nel modificare le proprietà superficiali dei campioni.

In questo capitolo viene presentata la caratterizzazione delle proprietà superficiali di PMMA ablatato con laser a femtosecondi [1]. Si mostra che il PMMA inizialmente idrofilico ($CA \simeq 70^\circ$) diventa idrofobico dopo l'ablazione ($CA \simeq 120^\circ$) [70]. Mediante misure di angolo di contatto, insieme a micro-

scopia e profilometria ottiche, si mostra che la topografia superficiale e la rugosità hanno un ruolo importante nel determinare la bagnabilità, mentre analisi spettroscopiche non evidenziano contributi significativi della chimica della superficie modificata.

Nella parte finale del capitolo vengono descritti esperimenti di *replica molding* effettuati sui campioni ablati. Questa tecnica di replicazione permette di trasferire le caratteristiche di bagnabilità mediante l'utilizzo di stampi in PDMS o PFPE. Sono state create copie dei quadrati ablati sia dai campioni di PMMA che dai campioni di PS e sono state eseguite analisi mediante microscopia a scansione elettronica, microscopia ottica e misure di angolo di contatto.

4.1 Fabbricazione delle strutture

I materiali utilizzati in laboratorio sono stati forniti da Microfluidic ChipShop GmbH. I campioni sono lastre prodotte mediante stampaggio a iniezione con dimensioni $75.5 \text{ mm} \times 25.5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$.

Per studiare la bagnabilità e la rugosità superficiale nei polimeri è necessario avere un'area sufficientemente grande per accomodare la goccia di liquido ed eseguire facilmente misure di profilometria. Sono stati quindi fabbricati dei quadrati di dimensione $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ eseguendo scansioni multiple e parallele alla medesima profondità, con un numero di impulsi sovrapposti entro il diametro dello *spot* durante la scansione pari a $N = 2w_0R/v$.

Nei primi esperimenti è stato osservato che la tecnica *multiscan* induceva la formazione di gocce anisotrope con un allargamento preferenziale lungo la direzione di scansione. Per ridurre la dipendenza della rugosità superficiale dalla direzione di scansione, i quadrati sono stati quindi fabbricati in due passi utilizzando un *pattern* a griglia: inizialmente veniva fabbricato un quadrato mediante scansioni lungo l'asse y , in seguito un secondo quadrato veniva scritto direttamente sopra il primo con le stesse condizioni di focalizzazione e processo ma eseguendo la scansione lungo l'asse x . Questo metodo a griglia genera quadrati ablati con una rugosità più casuale rendendo pos-

sibili misue di angolo di contatto accurate ed isotrope.

Nel corso degli esperimenti sono stati fatti variare diversi parametri. Sono stati utilizzati valori di velocità di 1mm/s, 2mm/s, 10mm/s (troppo elevata per il *range* di potenze impiegate). E' stata fatta variare anche la spaziatura fra impulsi successivi: sono state eseguite scansioni separate lateralmente di $4\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$. Gli impulsi sono stati focalizzati a diverse profondità e sono state utilizzate diverse potenze in un intervallo da 1mW a 50mW .

I risultati migliori sono stati ottenuti su quadrati scritti con un potenza $P = 3.5\text{mw}$, ad una velocità $v = 1\text{mm/s}$ e con una separazione tra gli impulsi di $4\mu\text{m}$ e a questi parametri si riferiscono le analisi riportate di seguito.

4.2 Discussione dei risultati

4.2.1 Rugosità superficiale e profondità

Per una quantificazione della rugosità superficiale è stata utilizzata la profilometria. Al crescere della fluenza si osserva chiaramente un aumento della rugosità che comunque sembra sempre essere casuale, senza una direzionalità significativa che potrebbe influenzare la misura dell'angolo di contatto.

Fluenza (J/cm^2)	Rugosità media, R_a (nm)	Vqm, R_q (nm)	Profondità (μm)
0	11	17	0
1.1	224	303	80
2.1	365	464	150
5.5	508	645	440
52.0	626	785	1340
<i>micromilling</i>	649	1307	201

Tabella 4.1: Confronto tra le rugosità

La tabella 4.1 riporta i valori delle misure da profilometro e la profondità di ablazione in funzione della fluensa media del laser, che è utile confrontare con profondità e rugosità media di un campione ottenuto mediante *micromilling*[66]. Bisogna sottolineare che, confrontando la rugosità di un canale ottenuto mediante ablazione con laser a femtosecondi con una profondità confrontabile ($150\ \mu\text{m}$) con un canale ottenuto mediante *micromilling* ($201\ \mu\text{m}$), è evidente che con la tecnologia laser si ottiene una rugosità notevolmente inferiore.

La figura 4.1 è l'immagine al microscopia di un'area di PMMA lavorata con *micromilling*, è possibile notare la morfologia indotta dalla geometria dello strumento di lavorazione che dà luogo alla maggiore rugosità rispetto al laser a femtosecondi (fig. 4.2).

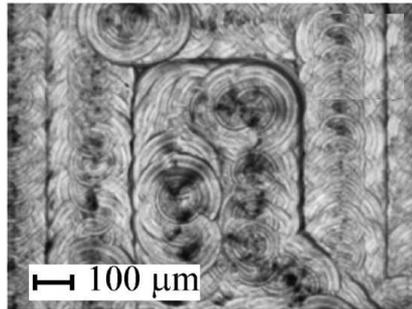


Figura 4.1: Area lavorata con *micromilling*

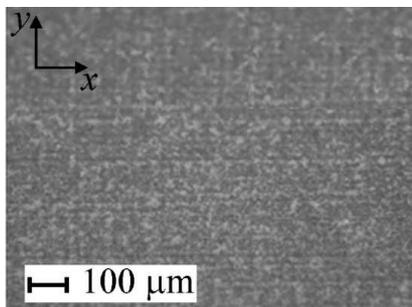


Figura 4.2: Area ablata

Lo studio della rugosità è stato effettuato con profilometria ottica che ha evidenziato valori medi dell'ordine delle centinaia di nanometri ($R_a \simeq 220\text{nm}$). L'immagine 4.3 mostra il profilo di rugosità di uno dei quadrati ablati.

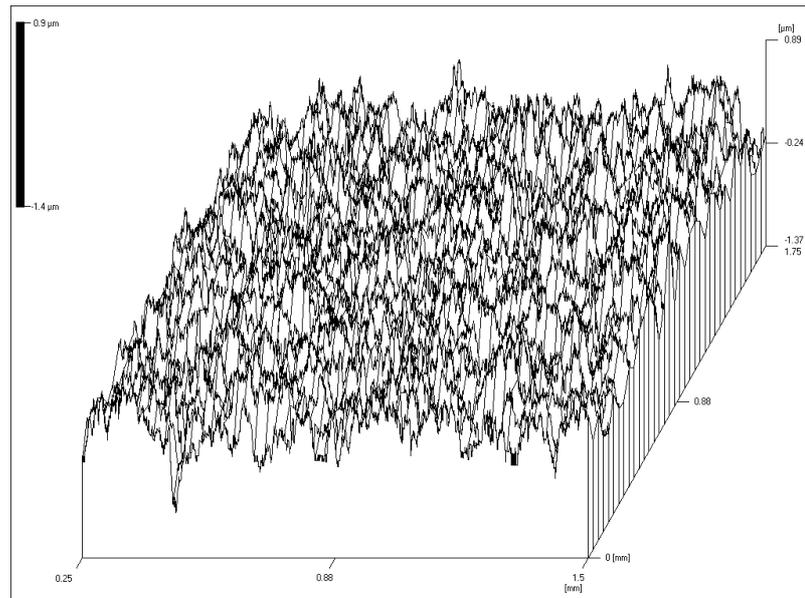


Figura 4.3: Rugosità zona ablatata

Una scansione lungo l'intero quadrato ha permesso di valutare la profondità delle strutture create. Come è possibile notare dall'immagine 4.4 per quadrati ablati con una potenza di 3.5mW, una velocità di 1mm/s ed uno *spacing* tra le scansioni di $4\mu\text{m}$, si ottiene una profondità di circa $50\mu\text{m}$.

Dai dati riportati e dalla figura 4.5 si evince che la profondità delle strutture fabbricate dipende dalla fluensa del fascio laser e quindi può essere facilmente controllata. La dipendenza è ben approssimabile mediante un andamento logaritmico del tipo $y = A \log(Bx)$ dove A e B sono parametri di interpolazione.

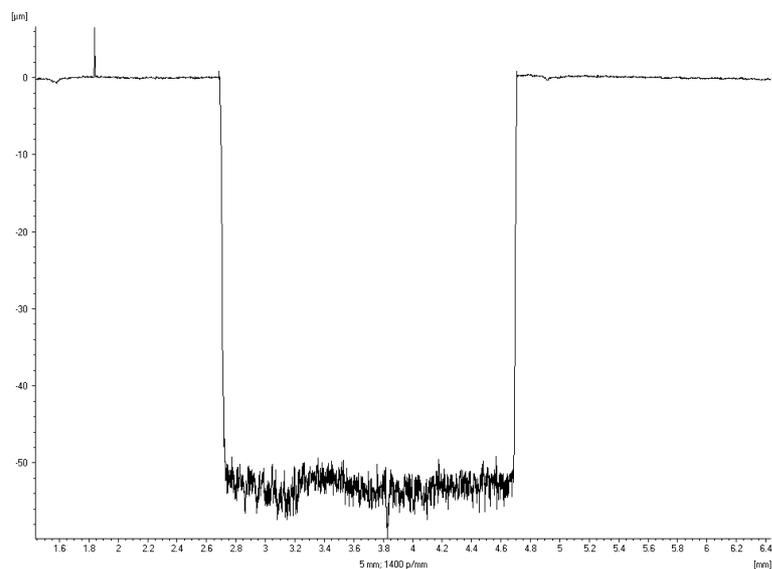


Figura 4.4: Scansione assiale campione ablatato

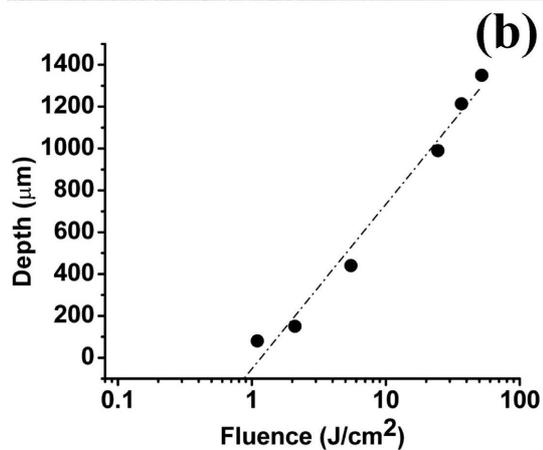


Figura 4.5: Profondità vs Fluenza

4.2.2 Bagnabilità

Per investigare gli effetti dell'irradiazione con laser a femtosecondi sulla bagnabilità sono stati misurati gli angoli di contatto statici dei campioni prima e dopo l'ablazione. Il valore dell'angolo di contatto sul PMMA puro ottenuto da tali misure è $74.1^\circ \pm 1.3^\circ$, lo stesso riportato in letteratura.

In seguito al processo di lavorazione si trovano sulla superficie dei *debris* che influiscono pesantemente sulle misure dell'angolo di contatto portando ad un apparente effetto di idrofilizzazione del substrato (angolo di contatto circa 20°) come si può notare nell'immagine 4.6. Per eliminare i *debris* i campioni sono stati sottoposti a lavaggio in un bagno ultrasonico per circa $15min$ e successivamente asciugati in forno a circa $40^\circ C$ per $30min$. L'effettivo comportamento idrofobico dell'area trattata con il laser è evidente dopo aver lavato ed asciugato il campione.

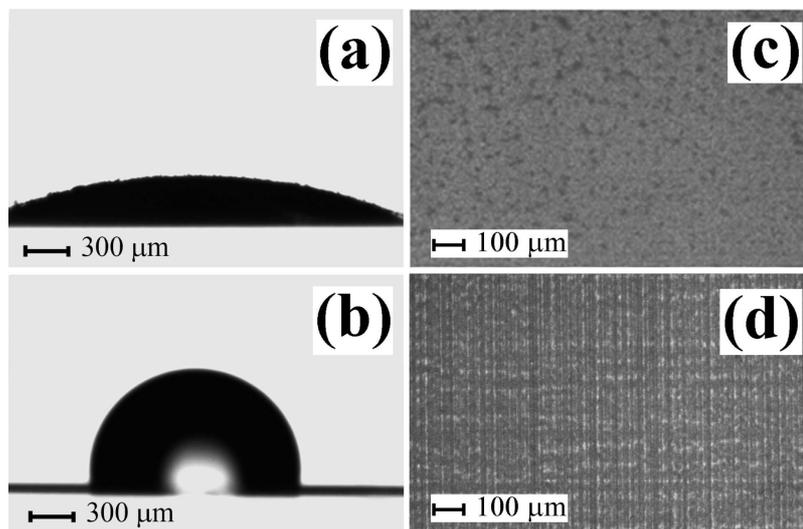


Figura 4.6: a) Diminuzione dell'angolo di contatto causata dai *debris*, b) Angolo di contatto dopo il lavaggio, c) Superficie pre-lavaggio, d) Superficie dopo il lavaggio

Le variazioni nella bagnabilità superficiale possono essere dovute a cambiamenti della rugosità e/o a modificazioni delle proprietà chimiche della superficie. Sono state elaborate due teorie per spiegare l'effetto della rugosità superficiale sulla bagnabilità. La prima è descritta dall'equazione di Wenzel[71]

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y , \quad (4.1)$$

dove θ_W è l'angolo di contatto effettivo su una superficie rugosa reale, o angolo di Wenzel, r è il rapporto tra l'area reale della superficie del solido e quella nominale, e θ_Y è l'angolo di contatto di equilibrio di Young osservato su una superficie idealmente liscia. Poichè r è sempre maggiore di 1, questo modello prevede un'aumento dell'idrofilicità ($\theta_W < \theta_Y$) per superfici idrofiliche ($\theta_Y < 90^\circ$), ed un aumento dell'idrofobicità ($\theta_W > \theta_Y$) per superfici idrofobiche ($\theta_Y > 90^\circ$).

La seconda teoria fu derivata da Cassie e Baxter [72] ed assume che il liquido non bagni completamente il substrato rugoso. L'espressione proposta per descrivere tale situazione è data dall'equazione [73]

$$\cos \theta_{CB} = r_f f \cos \theta_Y + f - 1, \quad (4.2)$$

dove θ_{CB} è l'angolo di contatto di Cassie–Baxter, f è la frazione di superficie solida in contatto col liquido, e r_f è il rapporto delle superfici dell'area bagnata e dell'area nominale. Quando $f = 1$ e $r_f = r$, l'equazione di Cassie–Baxter si identifica con l'equazione di Wenzel. Poichè f e r_f sono sempre minori di 1, il modello di Cassie–Baxter prevede che l'aumento di rugosità di una superficie faccia sempre aumentare l'angolo di contatto.

I risultati presentati in 4.7, che mostrano un angolo di contatto quasi indipendente dalla fluensa del laser, non sono consistenti con modelli precedenti [70], secondo cui l'angolo di contatto dovrebbe aumentare con la rugosità (ovvero con la fluensa).

Il comportamento effettivo può essere spiegato assumendo che le tasche d'aria, intrappolate tra l'acqua ed il substrato di PMMA, impediscano un completo *wetting* del substrato. Questa ipotesi è supportata dalle immagini SEM mostrate in figura 4.8, che permettono una migliore comprensione della morfologia superficiale del substrato, caratterizzato da un'evidente porosità. La dimensione dei pori non sembra variare significativamente nonostante l'aumento della fluensa del laser, confermando che l'angolo di contatto misurato dipende principalmente dalla struttura della superficie.

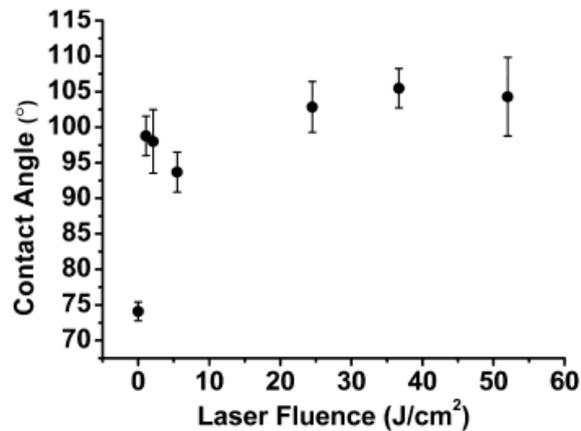


Figura 4.7: Angolo di contatto vs Fluenza

Invece, la rugosità superficiale indotta dall'ablazione può essere responsabile della deviazione standard delle misure dell'angolo di contatto statico osservate in figura 4.7, per cui il sistema può trovarsi in uno dei vari possibili stati metastabili. Per investigare meglio questi stati sono state effettuate misure dell'angolo di contatto dinamico per valutare l'angolo recedente (θ_r), l'angolo avanzante (θ_a) e la differenza $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$, detta isteresi dell'angolo di contatto. La figura 4.9 mostra i valori di θ_r , θ_a e $\Delta\theta$ per PMMA tal quale (0 J/cm^2) e per PMMA ablatato con due diversi valori di fluenza (1.1 J/cm^2 e 2.1 J/cm^2).

Si può osservare che θ_r ha lo stesso valore sul PMMA prima e dopo l'ablazione, mentre θ_a aumenta con la fluenza. Come riportato in letteratura, si prevede che l'isteresi dell'angolo di contatto diminuisca al crescere della rugosità per superfici descritte dal modello di Cassie–Baxter. Il fatto che si osservi un aumento dell'isteresi si spiega assumendo che le nostre superfici ablate, caratterizzate da una porosità non uniforme, non sono descritte esattamente né dal modello di Cassie–Baxter né dal modello di Wenzel [74], sono piuttosto in uno stato intermedio, già osservato in studi precedenti sulle superfici con topografia non omogenea e ottenuto recentemente col PMMA mediante ir-

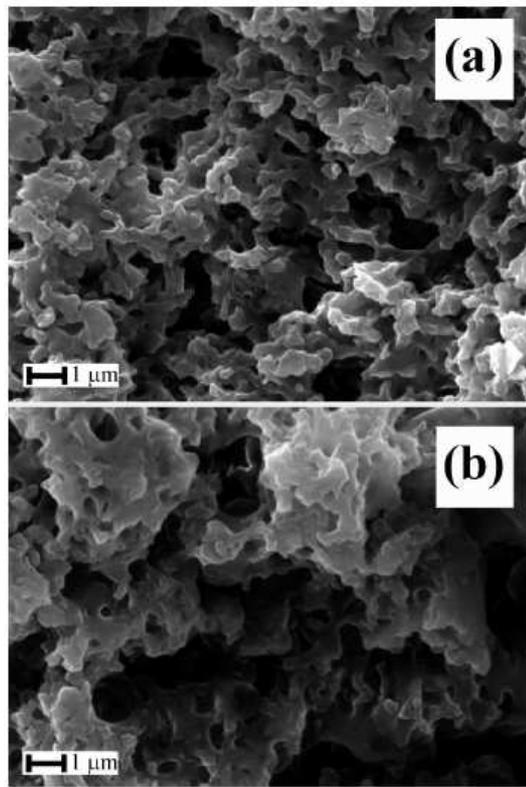


Figura 4.8: Immagini SEM di aree ablate con fluenza a) 1.1 J/cm^2 e b) 52.0 J/cm^2

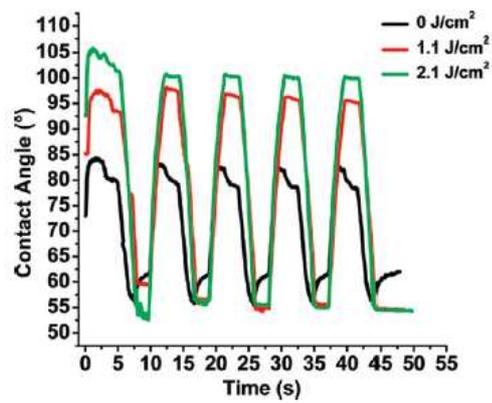


Figura 4.9: Angoli di contatto recedente ed avanzante e relative isteresi

raggiamento laser [75].

Come riportato in letteratura [76], le tasche d'aria formate tra le gocce d'acqua ed il substrato sono metastabili, quindi applicando una pressione esterna il liquido può riempire i pori e la superficie si comporta secondo il modello di Wenzel. Nel nostro caso la pressione esterna può essere dovuta dall'aumento del volume della goccia durante le misure dinamiche. Durante le misure statiche dell'angolo di contatto, la superficie si comporta prevalentemente secondo il modello di Cassie–Baxter. Il comportamento della bagnabilità cambia quando la goccia si espande in volume durante le misure dinamiche dell'angolo di contatto. In questo caso il liquido riempie i pori del substrato rugoso e lo stato di Wenzel diventa dominante. Il fatto che gli angoli recedenti siano associati con regioni ad alta energia di superficie e non varino dopo l'irraggiamento col laser suggerisce che le cause dell'aumento dell'isteresi siano principalmente effetti geometrici (aumento di rugosità e microporosità indotta) e che non si verifichi alcuna modifica sostanziale nelle proprietà chimiche della superficie.

Per supportare quantitativamente il risultato sulle variazioni della chimica della superficie, è stata effettuata un'analisi XPS sui C 1s e gli O 1s del campione di PMMA tal quale (0 J/cm^2) e sui due campioni irraggiati alla minima ed alla massima fluensa (rispettivamente 1.1 J/cm^2 e 52.0 J/cm^2). È stata misurata l'abbondanza atomica di carbonio e ossigeno, ed il relativo rapporto per ogni campione, ed è stato possibile osservare che tale rapporto resta circa uguale al rapporto stechiometrico teorico tra carbonio e ossigeno del PMMA ($\text{C/O} = 2.5$), per ogni fluensa considerata.

Studi recenti sulle variazioni chimiche indotte su substrati di PMMA dall'irraggiamento con laser a femtosecondi hanno rivelato che modifiche chimiche sono possibili per fluenze e frequenze sufficientemente elevate. In contrasto, i dati XPS per gli esperimenti di questo lavoro hanno mostrato un valore del rapporto stechiometrico C/O circa costante, sempre vicino al valore teorico. Di fatto, ogni meccanismo di degrado che coinvolge una rottura di legame

(eliminazione dei radicali $\bullet\text{CH}_3$ o $\bullet\text{OCH}_3$, formazione di formiati del tipo $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, decarbonizzazione con perdita di CO o CO_2) determinerebbe una variazione significativa del rapporto stechiometrico C/O , cosa che non avviene nel caso in esame.

D'altra parte, una rottura casuale dei legami nella catena principale porterebbe alla formazione di macroradicali del tipo $\text{CH}_2\bullet\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-$, che non sono stabili, ma nel caso del PMMA tendono a evolvere in frammenti di minor massa molecolare e specialmente monomeri attraverso il ben noto meccanismo di *unzipping* (fig. 4.10) [77]. Questo meccanismo non ossidante può essere rappresentato come l'opposto della polimerizzazione e nel nostro caso potrebbe essere una spiegazione della buona qualità ottica mantenuta dal PMMA durante il processo di ablazione, che è ottima per lo sviluppo di apparecchi optofluidici.

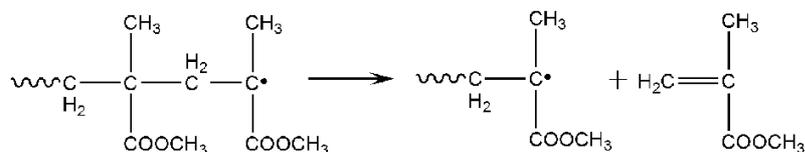


Figura 4.10: *Unzipping*

E' importante sottolineare che, in accordo con gli studi citati, si osserva anche che i picchi corrispondenti ai legami $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$ si fondono per i campioni ablati alla fluensa massima. Questo comportamento è stato attribuito alla formazione di formiati [78], ma poichè nel caso in esame il rapporto atomico C/O non varia con la fluensa di irraggiamento, si suppone che questo sia principalmente un effetto relativo alla morfologia del substrato, visto che la rugosità del substrato può influenzare i dati XPS [79] [80].

Per confermare l'analisi chimica effettuata mediante XPS e dare qualche informazione anche sullo stato di possibile degrado del polimero nelle aree circostanti alla zona ablatata, sono stati acquisiti spettri infrarossi del PMMA nel-

la regione di ablazione. La profondità di indagine delle superfici polimeriche mediante questa analisi spettroscopica (circa $1.5\ \mu\text{m}$ a $1000\ \text{cm}^{-1}$) è molto maggiore di quella della XPS (circa $1 \div 10\ \text{nm}$). Dunque quest'ultima analizza uno spessore di circa un *monolayer*, mentre la prima tecnica è utilizzabile per analizzare spessori maggiori del campione.

Come mostrato in figura 4.11, non c'è differenza tra lo spettro infrarosso del PMMA ablatato e del PMMA tal quale. Per valutare la presenza di processi di degrado ossidativo, si tiene conto dell'indice carbonile, che è il rapporto tra i massimi assorbimenti dovuti allo *stretching* dei gruppi carbonile (a $1720\ \text{cm}^{-1}$) e quelli dovuti allo *stretching* dei gruppi alchili (a $2950\ \text{cm}^{-1}$). Di nuovo, nessuna variazione significativa può essere osservata tra l'indice carbonile del campione puro ($A_{\text{C=O/C-H}} = 5.10$) e quello del campione ablatato ($A_{\text{C=O/C-H}} = 5.14$).

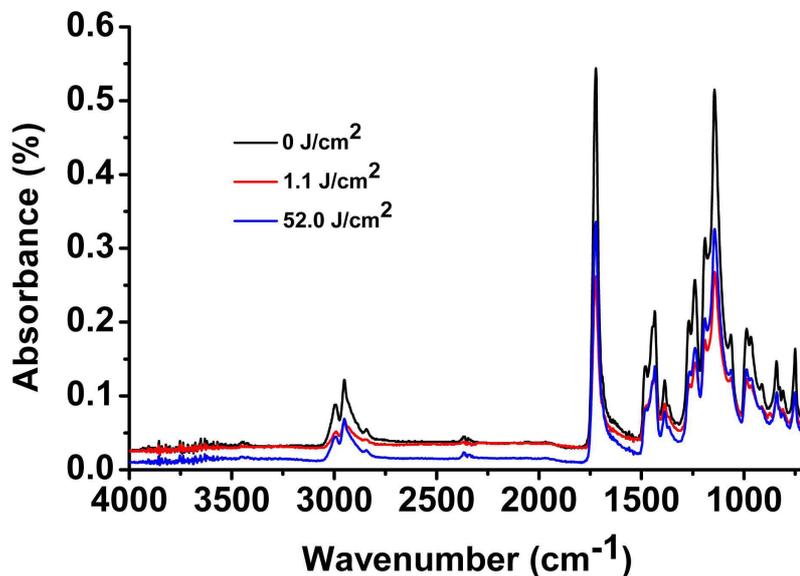


Figura 4.11: Spettro infrarosso di PMMA tal quale (linea nera) e PMMA ablatato a $1.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ (linea rossa) e $52.0\ \text{J}/\text{cm}^2$ (linea blu)

4.3 *Replica Molding*

Il *replica molding* (REM) è una tecnica per trasferire forma, dimensione e struttura delle caratteristiche di un *master* ad una replica polimerica per mezzo di uno *stampo* intermedio [2]. Fino ad oggi il PMDS è stato il materiale più utilizzato per questa tecnica per via del basso costo e della sua flessibilità [81], tuttavia la maggior parte dei solventi organici determinano un rilevante rigonfiamento del PMDS [82], rendendone problematico l'uso come *stampo* in processi REM. Per questo motivo e per ovviare ad altri problemi posti dall'uso del PMDS, come le sue insoddisfacenti proprietà meccaniche [83] e la scarsa fedeltà di replicazione a risoluzioni submicrometriche, è auspicabile la ricerca di un altro materiale che sostituisca il PMDS. Il gruppo DeSimone è stato il primo a sintetizzare un elastomero fotoindurente, perfluoropolietere uretano metacrilato (PFPE) [64], che esibisce proprietà (tensione superficiale e parametro di solubilità ridotti) tali da superare gli inconvenienti del PMDS e da permettere la fedele riproduzione di strutture submicrometriche. In questo lavoro è stato impiegato un tipo di PFPE come materiale resistente ai solventi per riprodurre direttamente il *master* polimerico originale lavorato con il laser, duplicandone accuratamente la struttura superficiale. Questo metodo può produrre più copie del prototipo polimerico, replicando anche le caratteristiche di bagnabilità del substrato.

Negli esperimenti si è focalizzata l'attenzione su PMMA e PS. E' stato applicato un metodo di scrittura multiscan per ablatre aree quadrate di dimensioni $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ per poter meglio posizionare le gocce d'acqua usate nelle misure dell'angolo di contatto. Per ottenere una topografia superficiale più uniforme, i quadrati sono stati prodotti con un disegno a griglia con una separazione di $10\text{ }\mu\text{m}$ tra scansioni successive. In PMMA, una potenza media del laser di 3.5 mW (1.1 J/cm^2) ha determinato una rugosità media di circa 200 nm ed una profondità di circa $50\text{ }\mu\text{m}$ quando il campione è stato lavorato con una velocità di 2 mm/s . In PS una rugosità simile, con profondità di $60\text{ }\mu\text{m}$ è stata osservata con le stesse condizioni di produzione. Gli angoli di contatto

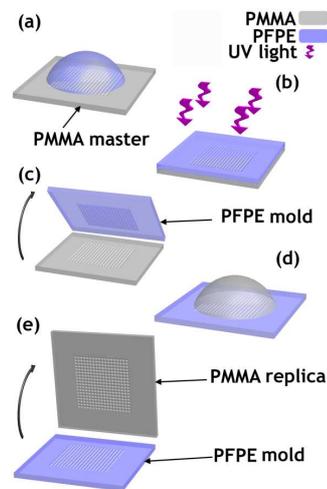


Figura 4.12: Replica molding

risultanti (circa 120° in PMMA e 130° in PS) sono quasi indipendenti dalla fluensa del laser e corrispondono sempre ad un aumento di idrofobicità della superficie polimerica. Questo aumento è stato attribuito alle modifiche che il laser induce sulla superficie e che determinano una porosità submicrometrica che crea tasche d'aria tra la superficie e l'acqua. Il numero di scansioni trasversali può essere ridotto per produrre microcanali superficiali, adatti ad applicazioni microfluidiche, con profondità, rugosità e bagnabilità identiche a quelle delle aree ablate di forma quadrata.

Inizialmente sono state replicate le strutture ottenute con laser a femtosecondi su un substrato di PMMA, secondo il protocollo mostrato in figura 4.12. Una miscela fotoindurente di PFPE-uretano dimetilacrilato è stata versata sul *master* di PMMA, esposta a luce UV in atmosfera di azoto e poi il *mold* di PFPE indurito è stato rimosso con delicatezza dal substrato di PMMA. Successivamente una soluzione polimerica di PMMA è stata depositata sul *mold* di PFPE. In seguito all'evaporazione del solvente (completata dopo qualche ora), la replica di PMMA è stata asportata dal *mold* ottenendo così una copia del *master* originale di PMMA.

4.3.1 Caratterizzazione delle aree idrofobiche replicate

Microscopia ottica: In PMMA, l'ablazione con laser a femtosecondi rimuove il materiale senza introdurre alcun cambiamento nei legami chimici sulla superficie, preservandone la trasparenza. Solo una lieve riduzione della trasmissione è dovuta all'aumento di rugosità della superficie. Come mostrato nell'immagine 4.13, l'aspetto lievemente biancastro del *master* di PMMA è visibile anche nel *mold* di PFPE e nella replica di PMMA.

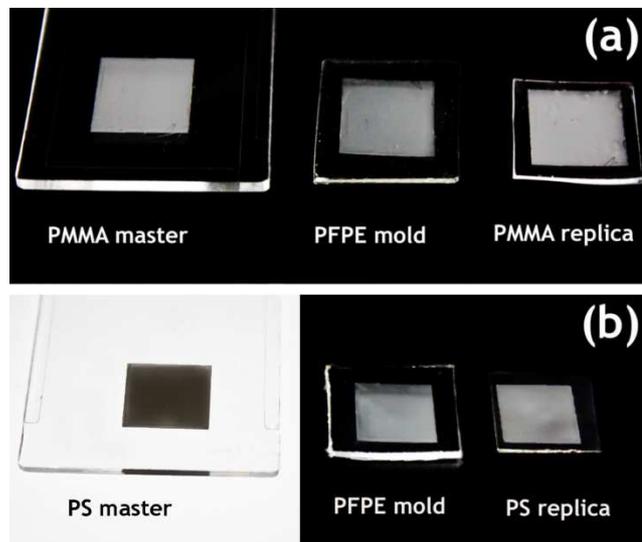


Figura 4.13: Immagini al microscopio

Nel PS invece si verifica un sostanziale annerimento delle superfici ablate a causa di fenomeni di degrado chimico legati alla ossidazione, che ne ostacolano l'utilizzo in applicazioni optofluidiche essendo impedita l'eccitazione ottica ed il rilevamento attraverso queste superfici. Questo semplice ed economico metodo può anche essere applicato a tali polimeri, per duplicare le caratteristiche superficiali senza mantenere l'indesiderata riduzione della trasmissione indotta dal laser. Con le stesse condizioni di irraggiamento, è stato scritto un *master* di PS,

generando così l'area annerita mostrata in figura. Comunque, dopo la replicazione con un *mold* di PFPE, si trova che la replica di PS non è scura, poichè il processo duplica solo la topografia fisica.

Analisi della bagnabilità: Sono state investigate le proprietà di bagnabilità dei *master* di PMMA e PS microlavorati mediante laser a femtosecondi, confrontandole con quelle delle copie di PMMA e PS corrispondenti. Come mostrato in figura, sono stati misurati per il PMMA irraggiato valori dell'angolo di contatto intorno a 122° . Dopo la replicazione, è stato misurato il CA della replica di PMMA, trovando un valore simile (circa 121°), prova dell'avvenuta duplicazione della topografia superficiale del *master* originale.

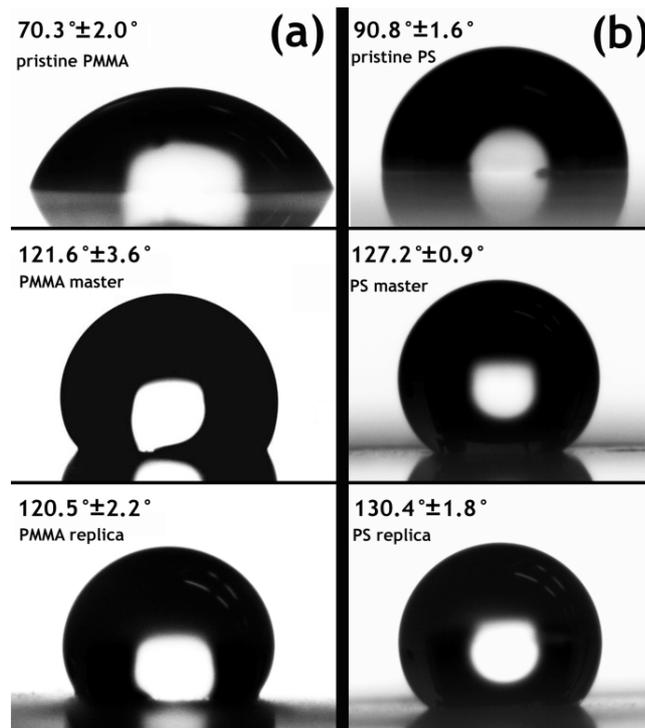


Figura 4.14: Angoli di contatto

Quanto detto supporta i risultati precedenti secondo i quali l'idrofobicità indotta sul PMMA dall'ablazione con laser a femtosecondi è il

risultato dell'alterazione della morfologia superficiale e non delle proprietà chimiche della superficie. Anche per quanto riguarda il PS è stato possibile duplicare la superficie del *master* originariamente lavorato col laser. Come mostrato in figura 4.14, l'angolo di contatto originale di 91° in PS è aumentato in seguito all'ablazione laser raggiungendo il valore di 127° . Dopo la replicazione mediante un *mold* di PFPE, le caratteristiche di bagnabilità del *master* sono state accuratamente riprodotte nella replica, producendo un angolo di contatto di 130° . Questo risultato implica che anche nel PS, dove variazioni nelle proprietà chimiche della superficie sono evidenti, la variazione della bagnabilità indotta dall'ablazione con laser a femtosecondi può di nuovo essere attribuita principalmente alla topografia della superficie.

Scanning Electron Microscopy: Per confermare ulteriormente la fedeltà della replicazione, sono state comparate la topografia superficiale del *master*, del *mold* e della replica usando la microscopia a scansione elettronica.

La figura 4.15 mostra un'immagine SEM del *master* di PMMA ablatato nella quale è evidente la porosità su scala submicrometrica responsabile del comportamento idrofobico. Nel corrispondente *mold* di PFPE, che idealmente rappresenta una copia in negativo del *master*, si osserva lo stesso *pattern* che caratterizza il *master* di PMMA, con la differenza che invece dei buchi sono presenti delle protuberanze submicrometriche. Nella replica finale di PMMA è evidente la stessa porosità del substrato di partenza, che è responsabile dell'aumento di idrofobicità. Ciò dimostra che è possibile replicare strutture submicrometriche con un eccellente grado di fedeltà. Le immagini SEM per PS mostrano a loro volta un'eccellente duplicazione della superficie originale.

Usando il PDMS come materiale del *mold*, le caratteristiche submicrometriche presenti nel *master* di PMMA possono non essere replicate correttamente, a causa del minor modulo elastico e della maggior energia di superficie rispetto al PFPE. Inoltre la bassa resistenza ai solventi

del PMDS impedisce la replicazione di PMMA.

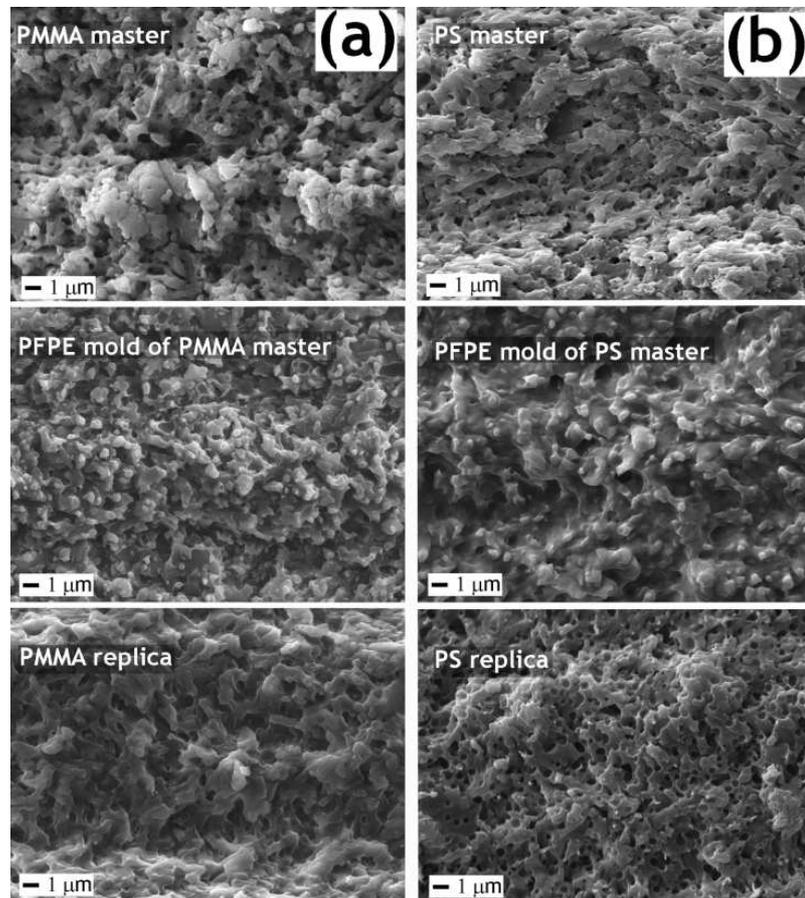


Figura 4.15: Immagini SEM

E' stato presentato uno studio sistematico delle proprietà del PMMA dopo l'ablazione mediante laser a femtosecondi. Riassumendo, si è trovato che l'ablazione altera la bagnabilità del PMMA. In particolare, il comportamento passa da moderatamente idrofilico ad idrofobico dopo l'ablazione laser, indipendentemente dalla fluensa sopra soglia. E' stato osservato che la variazione della bagnabilità è principalmente conseguenza della morfologia porosa indotta su scale submicrometriche dopo il trattamento con il laser e che la superficie si presenta in uno stato intermedio tra quelli descritti dai modelli di Wenzel e di Cassie–Baxter. La chimica dei substrati polimerici non è

risultata alterata dopo l'irraggiamento, come confermato da analisi spettroscopiche.

Le aree idrofobiche scritte su substrati di PMMA e PS sono state replicate in un modo semplice mediante uno stampo di PFPE resistente ai solventi, che è stato usato per produrre copie fedeli del *master* di partenza, con la stessa morfologia submicrometrica e bagnabilità. Nel PS, dove l'ablazione laser induce scurimento della superficie a causa di degradazione chimica, il processo di replicazione riproduce solo la topografia superficiale. Questo permette di modificare le caratteristiche di bagnabilità della superficie senza degradarne le proprietà ottiche.

Questa metodologia di produzione combina la possibilità di produrre variazioni spazialmente selettive della bagnabilità superficiale mediante laser a femtosecondi con una tecnica di replicazione a basso costo, aprendo la strada per la produzione di dispositivi LoC su larga scala con funzioni microfluidiche avanzate.

Capitolo 5

Trattamento delle superfici ablate

In questo capitolo si presenta un processo di lavorazione che restaura la rugosità e l'angolo di contatto delle strutture fabbricate mediante ablazione con laser a femtosecondi su un substrato di PMMA. Un trattamento con vapori di cloroformio è stato utilizzato per rendere i quadrati ablati in PMMA lisci e trasparenti, e per ripristinare il comportamento idrofilico del substrato. Successivamente tale metodo è stato applicato a microcanali scritti sempre in PMMA.

Questa tecnica di lavorazione potrebbe essere sfruttata per l'implementazione di microvalvole passive fabbricate con laser ultrabrevi, la cui teoria è riportata nell'appendice B. Il controllo passivo del fluido è stato ottenuto modificando le proprietà superficiali di ossido di silicio, vetro o materiali polimerici ed ha numerosi vantaggi rispetto a molti metodi di controllo attivo, come pompe e valvole attive. Ad esempio le valvole passive richiedono un minor consumo di potenza, un *machining* semplice e non presentano parti mobili, che produrrebbero un sistema più complesso e sensibile. Un metodo di controllo passivo coinvolge regioni idrofobiche in un sistema che sarebbe altrimenti idrofilico. In particolare, molte valvole idrofobiche sono state sviluppate con il *design* geometrico dei microcanali usando polimeri, come ad esempio il PMMA [68]. I risultati ottenuti in laboratorio hanno mostrato la possibilità di ottenere scorrimento di fluido nei microcanali nelle zone trattate chimicamente e di avere invece un bloccaggio del fluido all'inizio delle zone non trattate.

5.1 Fabbricazione dei microcanali

Il *setup* sperimentale è lo stesso utilizzato per la fabbricazione dei quadrati descritti nel capitolo precedente. Anche per queste lavorazioni è stato usato un *pattern* a griglia in modo da rendere isotropa la rugosità superficiale. In questo esperimento il numero di scansioni in una direzione è stato impostato in modo da percorrere l'intera lunghezza orizzontale del campione mentre nell'altra in modo da avere una larghezza del microcanale di $w \simeq 100\mu\text{m}$, valore stimato a partire dalle equazioni B.5 e B.6.

E' stata utilizzata una potenza del fascio laser di 3.5mW con una velocità di scansione di 1mm/s ed una separazione fra scansioni successive di $4\mu\text{m}$.

5.2 Trattamento chimico

Le zone ablate presentano un aumento della rugosità, un angolo di contatto di circa 120° e diventano più scure rispetto al materiale non lavorato. Per diminuire la rugosità superficiale è stato utilizzato un trattamento chimico [65] che prevede l'esposizione del campione a vapori di 25ml di CHCl_3 per 180s ; il cloroformio è contenuto in una *piastra Petri* sopra cui è posto in sospensione il campione, ed il tutto è coperto in modo da far saturare l'ambiente in cui si trovano le strutture. Dopo l'esposizione ai vapori il campione viene posto in forno a 70°C per 20 minuti in modo da far completamente evaporare il cloroformio. A seguito del trattamento la rugosità diminuisce sensibilmente ($R_a \simeq 98\text{nm}$) ed il campione diventa più trasparente e liscio, come è possibile notare in figura 5.1.

Nei microcanali il trattamento chimico è stato applicato selettivamente su alcune zone con lo scopo di restaurarne l'idrofilicità e di ridurre la rugosità. Un sottile strato di PDMS è stato utilizzato per proteggere dal cloroformio le zone in cui era necessario mantenere un elevato angolo di contatto. I campioni sono stati esposti per 60s in modo da evitare gli effetti di innalzamento del fondo del canale mostrati in seguito.

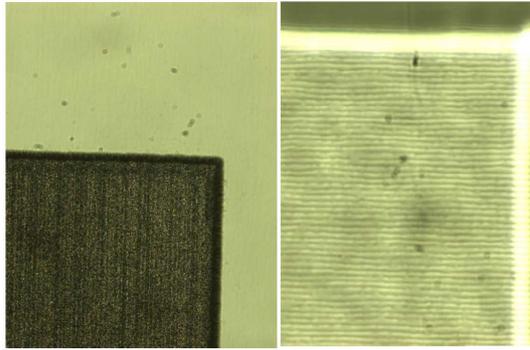


Figura 5.1: a) Campione non trattato. b) Campione trattato

In figura 5.2 è riportata un'immagine della zona all'interfaccia tra la regione trattata e quella non trattata. E' possibile notare come la zona esposta al cloroformio risulti più liscia e trasparente rispetto all'altra parte del canale.

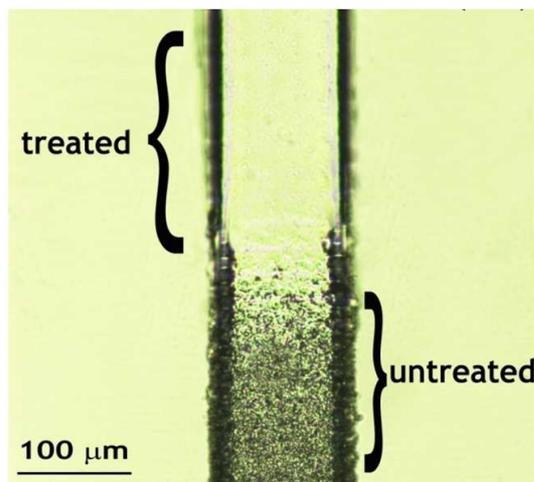


Figura 5.2: Interfaccia tra zona trattata e zona non trattata

5.3 Analisi dei campioni trattati chimicamente

Inizialmente sono stati analizzati i quadrati ablati per testare l'efficacia del trattamento chimico. Sono state effettuate misure di profilometria che hanno mostrato un profilo meno rugoso delle strutture trattate, come è possibile

osservare in figura 5.3.

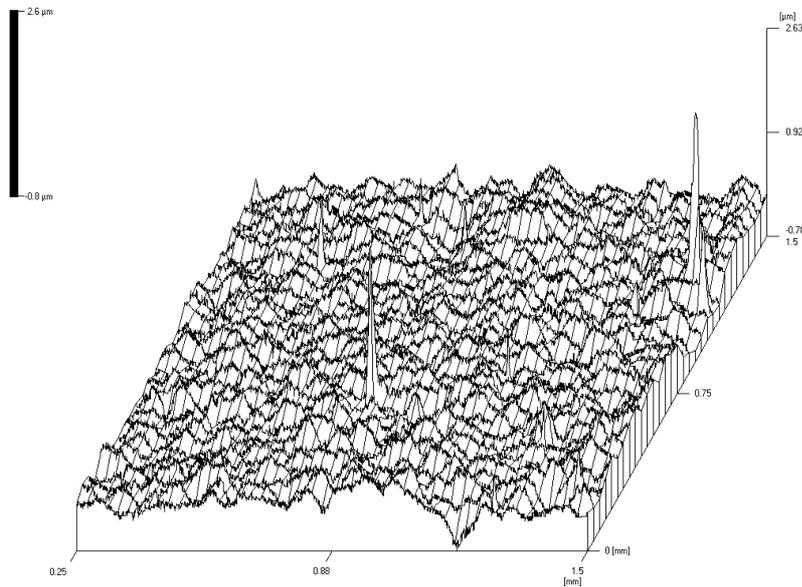


Figura 5.3: Profilometria campione trattato

Dalla figura 5.4 è possibile notare anche un leggero innalzamento del fondo del quadrato: la profondità non è più di $50\mu\text{m}$ ma di circa $30\mu\text{m}$; ciò è sempre causato dal trattamento chimico ed è un fenomeno da tenere sotto controllo per evitare di rovinare le prestazioni dei microcanali.

Successivamente anche i canali sono stati anche sottoposti a profilometria di contatto e ciò ha permesso di notare come anche in questo caso la rugosità diminuisca sensibilmente a seguito del trattamento chimico. Le immagini 5.5 e 5.6 evidenziano come il fondo del canale risulti sensibilmente più liscio, con una rugosità fortemente ridotta. E' anche possibile osservare che in questo caso non si nota il fenomeno di innalzamento presente nei quadrati.

Eseguendo una scansione lungo tutto il canale è possibile notare una chiara transizione tra la zona rugosa (non trattata) e la zona più liscia (trattata). La figura 5.7 mostra appunto l'andamento di una scansione assiale del

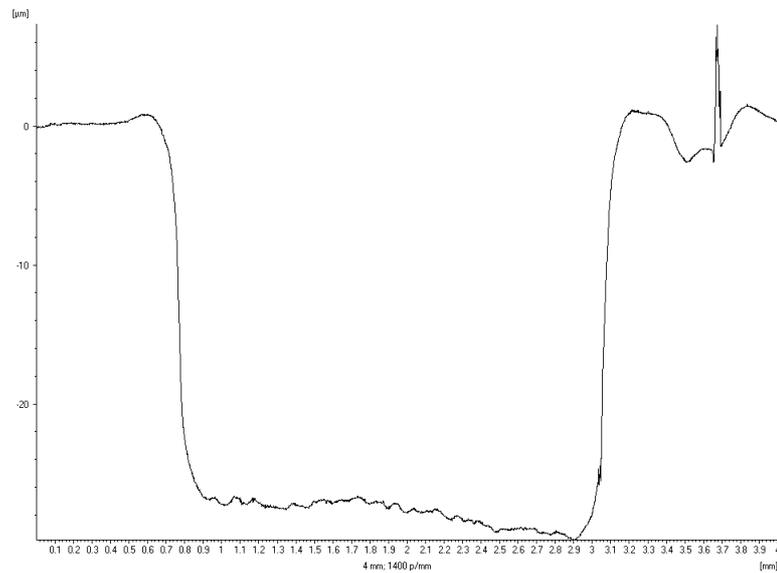


Figura 5.4: Scansione assiale campione trattato

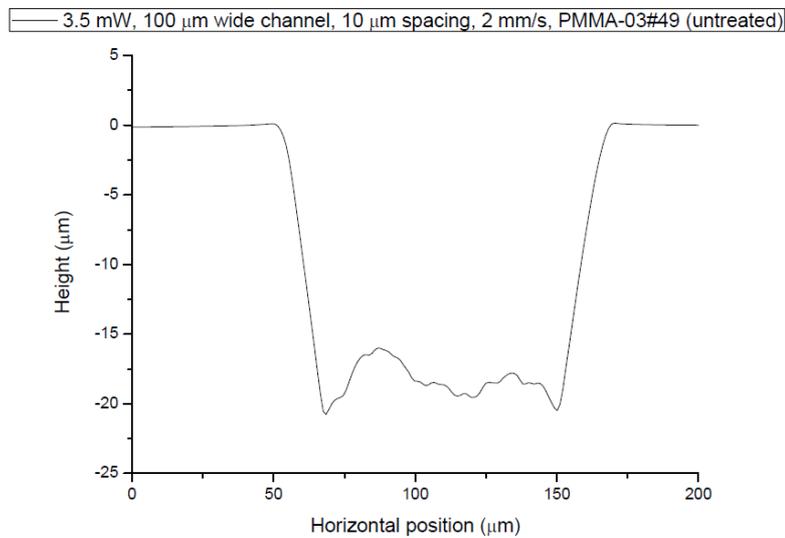


Figura 5.5: Rugosità canale non trattato

profilometro e la freccia rossa indica la posizione dell'interfaccia tra le due diverse regioni.

Con le tecniche già presentate nel capitolo precedente si è studiato l'angolo

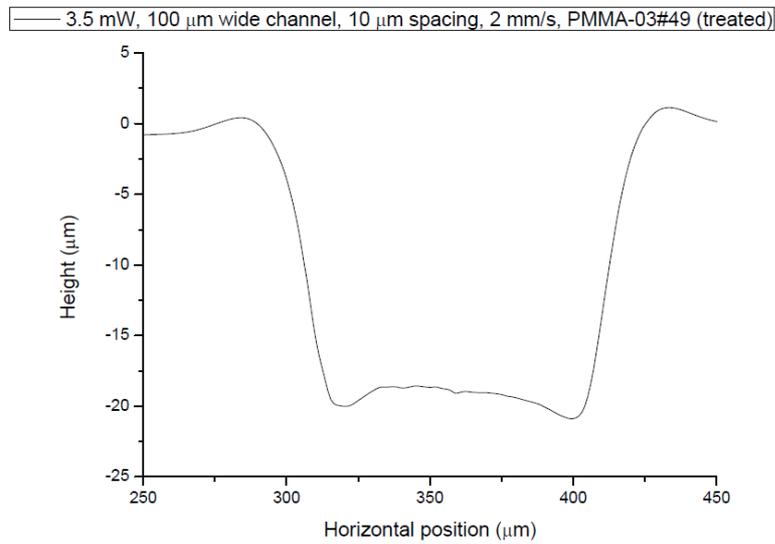


Figura 5.6: Rugosità canale trattato

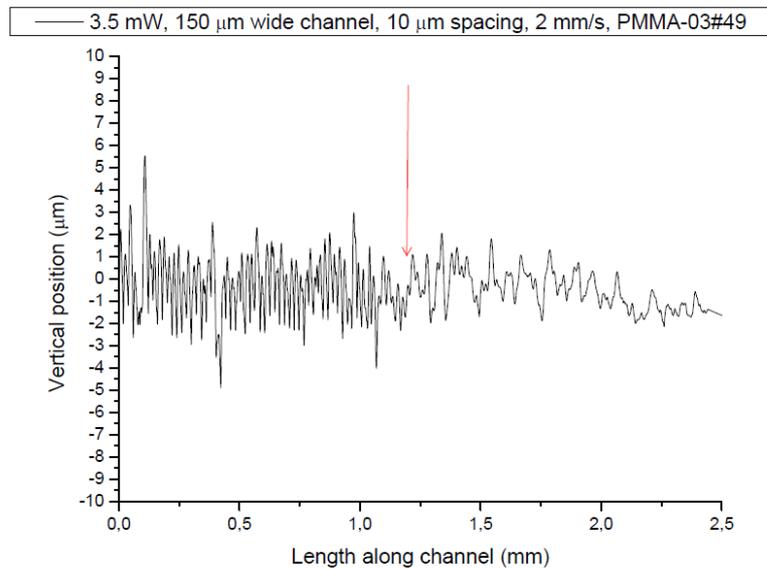


Figura 5.7: Profilo assiale del canale

di contatto dei microcanali, sia nelle zone trattate che in quelle non trattate. Il trattamento chimico ha consentito di restaurare l'idrofilità delle zone sottoposte al cloroformio come mostrato in figura 5.8 dove sono riportate

immagini delle misure di angolo di contatto sulle diverse zone e sono riportati i rispettivi valori di CA, i valori tra parentesi indicano gli angoli di contatto della zona attorno al microcanale.

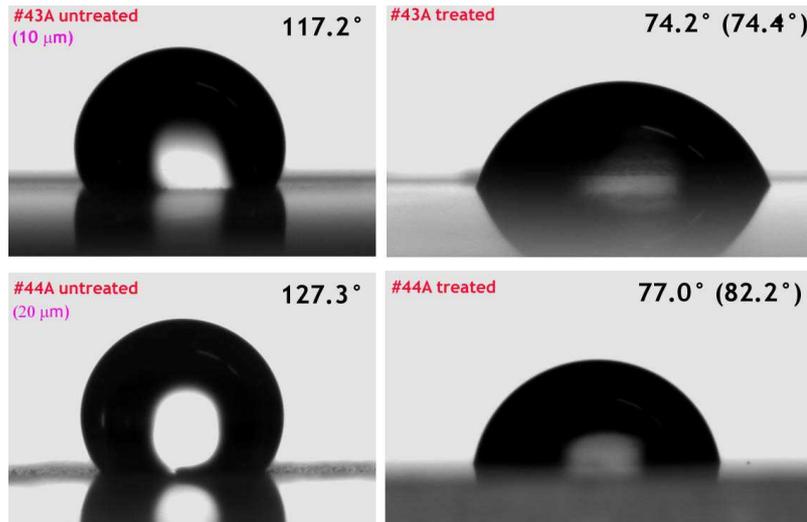


Figura 5.8: Angoli di contatto prima e dopo il trattamento

Infine sono state eseguite delle misure di riempimento per testare l'effettivo funzionamento dei microcanali. E' stato utilizzato un sottile strato di PDMS per coprire i microcanali ed è stata posizionata una goccia d'acqua accanto al canale sia vicino alla zona liscia che vicino alla zona rugosa. E' stato possibile osservare che l'acqua riempie per capillarità il canale trattato chimicamente mentre non riesce a scorrere nella zona idrofobica.

L'immagine 5.9 mostra la gocciolina d'acqua posta sopra il canale e l'avanzamento del fluido dovuto alle forze capillari.

Nelle immagini c) e d) (fig. 5.10) invece viene mostrata la goccia posta in prossimità della zona idrofobica del microcanale, ed è possibile notare come in questo caso l'acqua non riesca a scorrere lungo il campione ma resti bloccata all'inizio della regione ablata.

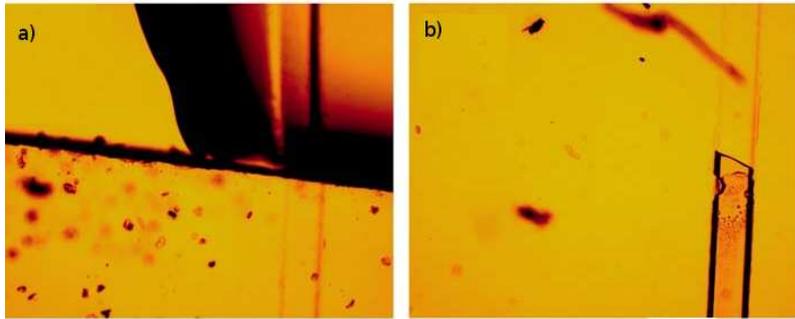


Figura 5.9: Riempimento zona liscia

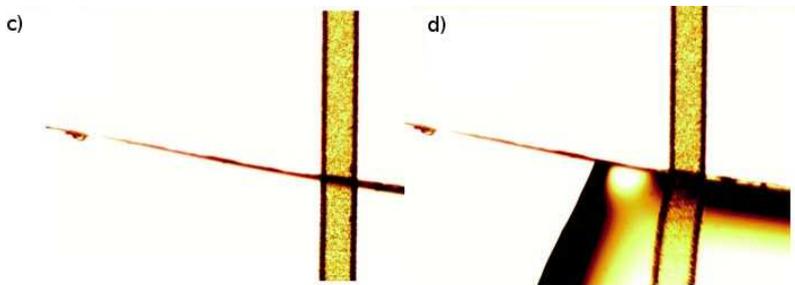


Figura 5.10: Non riempimento della zona idrofobica

Il lavoro di laboratorio ha quindi mostrato come sia possibile sfruttare un trattamento chimico a seguito di ablazione con laser a femtosecondi per ridurre rugosità ed angolo di contatto di microcanali prodotti su un substrato di PMMA. E' possibile modificare in modo spazialmente selettivo le caratteristiche di bagnabilità dei microcanali.

Questa tecnica di lavorazione può essere sfruttata per la produzione di microvalvole passive che sfruttino l'alternanza di zone idrofobiche ed idrofliche all'interno di un canale per controllare lo scorrere di un fluido.

Conclusioni

Questo lavoro di tesi ha presentato una tecnica rapida e versatile per la lavorazione di substrati polimerici nell'ambito della microfluidica. E' stata utilizzata una metodologia di lavorazione in grado di modificare selettivamente le proprietà di bagnabilità di substrati polimerici senza alterare le zone circostanti all'area microlavorata.

E' stato implementato un trattamento chimico-termico in grado di modificare le superfici ablate e restaurare le proprietà che le strutture avevano prima della lavorazione. Tale metodo permette di ridurre in modo significativo la rugosità delle regioni lavorate con il laser e di renderle più trasparenti rispetto alle zone non trattate chimicamente. Inoltre il trattamento chimico è in grado di riportare la superficie ad un comportamento moderatamente idrofilico.

E' stata inoltre testata l'efficacia di una tecnica semplice e a basso costo per la replicazione delle strutture prodotte con l'ablazione. Questa tecnica è in grado di replicare la morfologia delle aree ablate e di mantenere le proprietà di bagnabilità indotte dal laser.

Gli studi effettuati sono sfruttabili nell'ambito della microfluidica dove sono necessarie tecniche di lavorazioni semplici, economiche e ad alta risoluzione. Utilizzando i metodi di *micromachining* descritti in questa tesi è possibile implementare dispositivi microfluidici che sfruttino le proprietà di bagnabilità dei substrati, ad esempio per strumenti in grado di controllare il flusso di fluido in modo passivo.

Appendice A

Teoria dell'angolo di contatto

Gli atomi e le molecole situati in corrispondenza della superficie di un solido si trovano in un ambiente diverso rispetto a quelli che si trovano all'interno del mezzo, dove in media una molecola è attratta in egual modo in tutte le direzioni. Le molecole superficiali, soggette ad attrazione intermolecolare solo in una direzione, sono attratte verso l'interno del mezzo finchè non si stabilisce un gradiente di pressione (dovuto al gradiente di concentrazione), che ferma un'ulteriore migrazione delle molecole. La tensione superficiale è una misura diretta delle forze intermolecolari a livello della superficie.

I termini *tensione superficiale* (indicata con γ) e *energia superficiale di Helmholtz* (detta comunemente *energia di superficie* e indicata con f) sono generalmente usati in modo interscambiabile, pur non essendo necessariamente coincidenti. L'energia di superficie è il lavoro necessario a formare un'unità di area superficiale con un processo di divisione, mentre la tensione è lo stress tangenziale (forza per unità di lunghezza) nello strato superficiale. La relazione tra γ ed f è data dall'equazione

$$\gamma = f + A \frac{\partial f}{\partial A}, \quad (\text{A.1})$$

dove A è l'area della superficie. Per capire la differenza tra questi due termini, si consideri la produzione di una nuova superficie di un solido o di un liquido quando è clivato in direzione perpendicolare alla superficie in un processo in due fasi. Prima il solido, o il liquido, viene diviso per produrre due superfici,

ma gli atomi o le molecole sono mantenuti esattamente nelle stesse posizioni che occupavano quando si trovavano all'interno del materiale. Poi gli atomi e le molecole nelle superfici appena formate si riarrangiano per raggiungere la configurazione di equilibrio più stabile. In un sistema liquido questi due passaggi si verificano simultaneamente, a causa dell'elevata mobilità delle molecole. Questo significa che l'ultimo termine dell'equazione (A.1) è nullo, dunque $\gamma = f$. D'altra parte, in un solido la seconda fase avviene lentamente a causa della mobilità limitata della regione superficiale. La superficie del solido può dunque essere allungata o compressa senza variazioni nel numero di atomi e molecole. In questo caso $\gamma \neq f$ e la relazione tra γ e f è data dall'equazione (A.1).

Attualmente non sono disponibili metodi diretti e affidabili per misurare l'energia di superficie o la tensione superficiale dei solidi. Sono tuttavia stati sviluppati alcuni metodi indiretti, empirici o semiempirici, basati sulla misura dell'angolo di contatto, una tecnica sensibile alla composizione chimica dello strato superficiale, poco costosa e relativamente semplice.

E' comunque importante notare che la composizione chimica della superficie può essere inferita solo indirettamente dal misura dell'angolo di contatto e che tali interpretazioni possono essere artefatte. Risultati certi possono essere ottenuti solo considerando anche altre tecniche di analisi della superficie, come XPS e SIMS.

Ci sono due tipi di angolo di contatto: statico e dinamico. L'angolo statico, che è determinato dall'equilibrio delle tensioni interfacciali, si forma in corrispondenza di un fronte liquido stazionario. L'angolo di contatto dinamico, che è determinato dal bilanciamento di forze motrici interfacciali e forza viscosa ritardante, si forma in corrispondenza di un fronte liquido in moto.

A.1 Angolo di contatto all'equilibrio

Se la tensione superficiale di un liquido, posto su una superficie, è maggiore di quella del solido, esso forma un angolo di contatto definito tra la fase

solida e la fase liquida. Quando lo stesso liquido è posizionato su superfici con tensione superficiale crescente, l'angolo di contatto diminuisce. Infine, se la tensione superficiale è minore di quella del solido, si verifica la condizione di *wetting* totale ($\theta = 0$). L'angolo di contatto è determinato dal bilancio delle forze all'interfaccia delle tre fasi ed è definito dall'*equazione di Young*

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}, \quad (\text{A.2})$$

dove γ_{lv} è la tensione superficiale del liquido (in equilibrio con il suo vapore saturo), γ_{sv} è la tensione superficiale del solido (in equilibrio con il vapore saturo del liquido) e γ_{sl} è la tensione superficiale tra solido e liquido. L'equilibrio stabile si verifica solo se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

1. La superficie deve essere rigida ed immobile. La componente verticale della tensione superficiale del liquido, $\gamma_{lv} \sin \theta$ è bilanciata dallo *stress* elastico indotto nel solido. E' stato mostrato che la deformazione indotta dall'angolo di contatto può portare ad errori relativamente importanti nella misura per materiali con basso modulo di Young. Questo effetto diventa trascurabile quando il modulo di Young del materiale è maggiore di 10^5 dynes/cm².
2. La superficie dev'essere liscia, in genere rugosità superficiali minori di $0.5 - 0.1 \mu\text{m}$ sono considerate accettabili.
3. La superficie deve essere omogenea. L'eterogeneità composizionale può essere dovuta a contaminazioni superficiali.
4. Non devono esserci interazioni tra la superficie solida e il liquido.

Per sistemi che soddisfano tutte queste condizioni, c'è uno ed un solo angolo di contatto di equilibrio; queste condizioni tuttavia sono completamente soddisfatte in rari casi per sistemi reali. Dunque, l'isteresi dell'angolo di contatto è un fenomeno comune. E' importante sottolineare che γ_{sv} non è la tensione superficiale del solido γ_s , ma rappresenta la tensione superficiale del solido dovuta all'assorbimento di vapore da parte di un liquido. Il valore di γ_{sv}

può essere considerevolmente inferiore a quello di γ_s nel vuoto. L'entità della riduzione della tensione superficiale del solido è detta *pressione di diffusione*, π_S

$$\pi_S = \gamma_S - \gamma_{sv}. \quad (\text{A.3})$$

Se $\pi_S = 0$, allora $\gamma_s = \gamma_{sv}$. Combinando le equazioni (A.2) e (A.3) si ottiene

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \pi_S - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}. \quad (\text{A.4})$$

E' chiaro che l'angolo di contatto è funzione della tensione superficiale del solido e del liquido. In molti studi sulle variazioni della superficie di polimeri, l'acqua è usata come liquido di test e le variazioni nell'angolo di contatto sono usate per monitorare variazioni nella composizione chimica della superficie polimerica.

A.2 Isteresi dell'angolo di contatto

Se la superficie di un solido è liscia, chimicamente omogenea e rigida, l'angolo di contatto formato dal piano tangente al liquido con il piano del solido è l'angolo di contatto di equilibrio θ . Quando il fronte del liquido viene fatto avanzare (o retrocedere) su una superficie solida mediante l'aggiunta (o la rimozione) di una piccola quantità di liquido, lo stesso angolo di contatto si stabilisce quando il moto si arresta. L'angolo di contatto osservato sotto queste condizioni corrisponde allo stato di equilibrio termodinamico (lo stato ad energia minore). Poichè, comunque, tali condizioni sono soddisfatte raramente nella pratica, il sistema può trovarsi in uno stato metastabile. L'angolo di contatto, che in questo caso è metastabile, può essere maggiore o minore di quello di equilibrio. Su una superficie reale, l'aggiunta di liquido non fa avanzare il fronte, ma fa aumentare l'altezza della goccia e l'angolo di contatto. Nel momento in cui si aggiunge una quantità di liquido sufficiente, si verifica un improvviso avanzamento e l'angolo misurato è l'*angolo di avanzamento* θ_a , che è il massimo valore osservato. Analogamente, la sottrazione di liquido non determina una recessione, ma fa diminuire l'altezza della goccia e l'angolo di contatto. Se la quantità di liquido rimosso sufficiente, si

verifica un improvviso arretramento e l'angolo misurato è l'*angolo di ritiro*, θ_r , che corrisponde al minimo valore osservato. La differenza tra θ_a e θ_r è detta *isteresi dell'angolo di contatto*, che può essere classificata come termodinamica o cinetica. Un ciclo termodinamico di isteresi può essere ripetuto indefinitamente ed è indipendente dal tempo e dalla frequenza, al contrario di un ciclo cinetico di isteresi.

A.2.1 Isteresi termodinamica

L'isteresi termodinamica è indipendente dal tempo ed è basata sul concetto di stato metastabile. La rugosità e l'eterogeneità della superficie sono esempi dell'isteresi termodinamica. In condizioni di equilibrio gli angoli di avanzamento e di ritiro sono uguali e quelli per una superficie rugosa o eterogenea sono, rispettivamente, l'angolo di Wenzel e l'angolo di Cassie.

A.2.1.1 Rugosità della superficie

La rugosità della superficie è una causa comune di isteresi dell'angolo di contatto. Generalmente, l'isteresi non è significativa se le asperità sono tra $0.5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$ ed aumenta con la rugosità. Wenzel ricavò la prima equazione che pone in relazione angolo di contatto e rugosità:

$$\cos \theta_W = r \cos \theta, \quad (\text{A.5})$$

dove θ_W è l'angolo di contatto di equilibrio su una superficie rugosa, detto anche *angolo di Wenzel*, θ è l'angolo di contatto di equilibrio per la superficie liscia ed r è la rugosità della superficie. Se θ è minore di 90° , allora θ_W sarà minore di θ e viceversa. Così, a seconda del valore dell'angolo di contatto all'equilibrio su una superficie liscia, la rugosità della superficie può aumentare o ridurre la bagnabilità della superficie. La descrizione di Wenzel è valida solo per superfici con rugosità uniforme. Inoltre, il parametro r non tiene conto della natura dettagliata della rugosità superficiale, e θ_W non dovrebbe

dipendere solo da r , ma anche dalla struttura della superficie.

Un altro problema è che l'angolo di Wenzel è l'angolo di contatto all'equilibrio termodinamico su una superficie rugosa ma si osserva raramente su una superficie reale, perchè è molto più probabile che l'angolo di contatto corrisponda ad uno stato metastabile.

Molti modelli sofisticati sono stati proposti per spiegare l'isteresi dell'angolo di contatto. Quello descritto da Johnson e Dettre è forse il più efficace nella spiegazione degli effetti della rugosità sulla bagnabilità, oltre a presentare un accordo qualitativo con le prove sperimentali. In questo modello, una goccia di liquido è situata al centro di scanalature sinusoidali concentriche su una superficie ruvida idealizzata. La rugosità è elevata rispetto alle dimensioni molecolari, ma ridotta rispetto alla risoluzione dell'apparato sperimentale. Inoltre il volume della goccia e la temperatura sono costanti. Si assume che gli effetti dovuti alla gravità siano assenti, col risultato che la goccia avrà sempre la forma della sezione di una sfera. L'angolo osservato, θ_o , misurato rispetto al piano orizzontale, è dato da

$$\theta_o = \theta_i + \alpha, \quad (\text{A.6})$$

dove α è l'inclinazione della superficie nel punto di contatto tra solido e liquido. Le condizioni impongono due restrizioni geometriche sul sistema. La prima è che l'angolo massimo e l'angolo minimo osservati sono dati da

$$\theta_{max} = \theta_i + \alpha_{max} \quad (\text{A.7})$$

e

$$\theta_{min} = \theta_i - \alpha_{max}, \quad (\text{A.8})$$

dove α_{max} è la massima inclinazione della superficie. La seconda restrizione riguarda il fatto che non tutti i valori di θ_o sono consentiti. Affinchè la goccia abbia il volume richiesto e un angolo di contatto tale da mantenere la sua superficie esterna sezione di una sfera, ci sono solo due posizioni per il bordo in ogni scanalatura. L'analisi termodinamica di questo modello mostra l'esistenza di numerosi stati metastabili mentre il minimo assoluto della curva

si trova in corrispondenza dell'angolo di Wenzel. Sperimentalmente è impossibile eliminare tutte le vibrazioni durante le misure dell'angolo di contatto e possono far sì che la goccia si muova dallo stato metastabile.

Se la superficie è molto rugosa, un liquido con angolo di contatto elevato può non bagnare completamente la superficie, che quindi ha dell'aria intrappolata tra solido e liquido, ed è detta *interfaccia composita*. Cassie e Baxter hanno derivato un'equazione per superfici composite:

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_{o1} - f_2, \quad (\text{A.9})$$

dove θ_{o1} è l'angolo intrinseco all'interfaccia solido-liquido e f_1 e f_2 sono i rapporti tra le aree all'interfaccia solido-liquido e liquido-aria. Quando $f_2 = 0$, l'equazione (A.9) si riduce all'equazione di Wenzel. L'intersezione tra la curva calcolata dall'equazione di Wenzel e la curva calcolata dall'equazione di Cassie rappresenta il punto di transizione da una superficie non composita ad una superficie composita, al crescere della rugosità della superficie. Con l'aumento della rugosità, l'angolo massimo θ_{max} aumenta mentre l'angolo minimo θ_{min} diminuisce. Sia l'angolo di contatto di avanzamento che quello di ritiro tendono all'angolo di Cassie se la rugosità della superficie cresce.

A.2.1.2 Eterogeneità della superficie

Le superfici polimeriche sono notevolmente eterogenee: in alcuni punti è cristallina ed in altri amorfa, vi possono essere regioni con alta o bassa energia di superficie. Anche l'eterogeneità determina un'isteresi dell'angolo di contatto. Ad esempio, si consideri una superficie costituita da regioni ad alta e bassa energia con angoli di contatto intrinseci θ_1 e θ_2 ; quando la goccia di liquido avanza su tale superficie, il fronte tende a fermarsi in corrispondenza del bordo delle regioni tra cui esiste una barriera energetica. Gli angoli di avanzamento sono associati a regioni con bassa energia, mentre quelli di ritiro sono associati alle regioni con energia di superficie elevata. Cassie e Baxter hanno calcolato l'angolo di contatto di equilibrio su una superficie eterogenea, l'angolo di Cassie θ_c (lo stato ad energia minima):

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2, \quad (\text{A.10})$$

dove f_1 e f_2 rappresentano le aree superficiali frazionarie rispettivamente delle regioni 1 e 2.

Johnson e Dettre elaborarono un'analisi teorica di una superficie a due regioni[63] simile al modello usato per la descrizione di superfici rugose. La superficie del modello è costituita da cerchi concentrici di regioni alternate con energia di superficie alta e bassa con $\theta_1 = 120^\circ$ e $\theta_2 = 0^\circ$. Si ipotizza che la larghezza delle bande alternate sia inferiore alle dimensioni della goccia. Per semplificare a livello matematico la trattazione, si trascura l'effetto della gravità. Johnson e Dettre proposero alcune conclusioni qualitative:

1. gli angoli di avanzamento sono più riproducibili se sono prevalenti le zone per cui l'energia di superficie è bassa, mentre gli angoli di ritiro sono più riproducibili se prevalgono regioni con alta energia di superficie;
2. gli angoli di contatto di avanzamento non sono una misura affidabile della copertura della superficie, infatti coperture del 10% e del 90% danno circa lo stesso angolo di avanzamento; considerazioni analoghe valgono anche per gli angoli di ritiro;
3. un angolo di avanzamento fornisce una buona misura della bagnabilità delle regioni con bassa energia di superficie, mentre un angolo di ritiro è più caratteristico di zone con energia di superficie elevata.

Appendice B

Teoria delle microvalvole

Per comprendere intuitivamente il meccanismo sul quale si basa il funzionamento delle microvalvole si pensi a un microcanale costituito da tre regioni con diverse caratteristiche di bagnabilità (figura B.1): una regione idrofobica centrale (zona in azzurro) e due regioni idrofiliche ai lati. Inizialmente l'acqua si trova in zona idrofilica e avanza nel canale per via dell'azione di forze capillari. Nel momento in cui l'interfaccia liquido–solido raggiunge il bordo della regione centrale idrofobica, l'acqua incontra maggiori difficoltà nel bagnare il canale e può attraversare tale regione solo se si applica al liquido una pressione esterna sufficientemente elevata.

Le tre zone presentano angoli di contatto differenti: le regioni 1 e 3 sono di PMMA ablatato e trattato chimicamente ed hanno un angolo di contatto $\theta_{PMMA} = 74^\circ$, la regione 2 è quella non sottoposta ai vapori di cloroformio ed il suo angolo di contatto è $\theta_{PMMAabl} = 120^\circ$. Inoltre per osservare lo scorrere del fluido nei microcanali è necessario coprirli e per questo scopo è stato utilizzato un sottile strato di PDMS con angolo di contatto $\theta_{PDMS} = 105^\circ$.

In modo più rigoroso, il funzionamento delle valvole idrofobiche può essere studiato considerando l'energia di superficie all'interfaccia solido–liquido–gas.

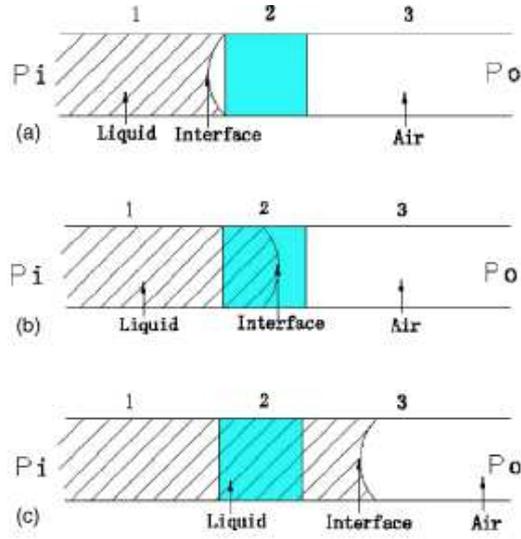


Figura B.1: Canale con regioni a diversa bagnabilità

In particolare, l'energia totale del sistema, U_T , può essere scritta come

$$U_T = \sum_{i,j,k} (A_{S_j,L_i} \gamma_{S_j,L_i} + A_{S_j,G_k} \gamma_{S_j,G_k} + A_{L_i,G_k} \gamma_{L_i,G_k}), \quad (\text{B.1})$$

dove A_{S_j,L_i} , A_{S_j,G_k} e A_{L_i,G_k} sono le aree di interfaccia solido_j-liquido_i, solido_j-gas_k e liquido_i-gas_k, mentre γ_{S_j,L_i} , γ_{S_j,G_k} e γ_{L_i,G_k} sono le corrispondenti energie di superficie per unità di area.

La relazione tra le energie di superficie e l'angolo di contatto del liquido θ in corrispondenza della linea di interfaccia tra solido, liquido e gas è espresso nell'equazione di Young come

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta. \quad (\text{B.2})$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione (B.1), si ricava

$$\begin{aligned} U_T &= \sum_{i,j,k} [(A_{S_j,L_i} + A_{S_j,G_k}) \gamma_{S_j,G_k} - A_{S_j,L_i} \gamma_{L_i,G_k} \cos \theta_c^{ijk} + A_{L_i,G_k} \gamma_{L_i,G_k}] = \\ &= U_0 + \sum_{i,j,k} (A_{L_i,G_k} \gamma_{L_i,G_k} - A_{S_j,L_i} \gamma_{L_i,G_k} \cos \theta_c^{ijk}), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

dove U_0 è costante perchè $A_{S_j,L_i} + A_{S_j,G_k}$ è costante.

Si può scrivere la pressione nel liquido, P , in funzione del volume di liquido iniettato V_L come

$$P = -\frac{dU_T}{dV_L} = \sum_{i,j,k} \gamma_{L_i,G_k} \left(\cos \theta_c^{ijk} \frac{dA_{S_j,L_i}}{dV_L} - \frac{dA_{L_i,G_k}}{dV_L} \right). \quad (\text{B.4})$$

Valori di pressione positivi indicano riempimento capillare e avanzamento del liquido, mentre valori negativi indicano la presenza di una forza repulsiva e un arretramento del liquido.

Si consideri nuovamente il caso del microcanale di cui sopra (figura B.1). Il moto del liquido nel canale può essere scomposto in cinque fasi successive. In primo luogo, il menisco avanza nella prima regione (idrofilica). La pressione nel liquido può essere espressa come

$$P_1 = \gamma \cos \theta_{PMA} \frac{2h+w}{hw} + \gamma \cos \theta_{PMS} \frac{w}{hw}, \quad (\text{B.5})$$

che, per la geometria ed i materiali utilizzati, è positiva, dunque il canale si riempie a causa di forze capillari finchè l'interfaccia liquido-gas raggiunge il bordo della zona idrofobica. Qui il menisco liquido deve cambiare angolo per interfacciarsi con l'angolo di contatto di equilibrio della regione idrofobica. Il liquido si ferma, mentre la posizione del menisco resta al bordo tra le due regioni e la pressione all'interno del liquido diminuisce fino ad annullarsi. E' necessario applicare una pressione esterna affinché esso attraversi il tratto idrofobico. Se è applicata una pressione esterna via via crescente, il liquido continua a curvarsi finchè l'angolo di contatto sulla superficie idrofobica non raggiunge θ_{PMAabl} . A questo punto la pressione interna del liquido è

$$P_2 = \gamma \cos \theta_{PMAabl} \frac{2h+w}{hw} + \gamma \cos \theta_{PMS} \frac{w}{hw} \quad (\text{B.6})$$

Questa è la pressione minima teoricamente necessaria per aprire la valvola idrofobica. Quando la pressione esterna aumenta di poco, sopra il valore di P_2 , il liquido avanza nel canale. Ogni volta che la pressione esterna scende sotto il valore di P_2 , il menisco liquido torna all'interfaccia tra le regioni 1 e 2 mentre se resta al di sopra per un tempo sufficiente, il menisco raggiunge

l'interfaccia tra la zona 2 e la zona 3. Infine, il menisco di liquido assume la stessa forma che aveva nella prima regione e bagna il canale a causa di forze capillari senza che sia necessaria alcuna pressione esterna.

Bibliografia

- [1] C. De Marco, S. Eaton, R. Suriano, S. Turri, M. Levi, R. Ramponi, G. Cerullo and R. Osellame. *Surface properties of femtosecond laser ablated PMMA*. Applied Materials and Interfaces, 2010, Vol. 2, pp. 2377-2384.
- [2] C. De Marco, S. Eaton, M. Levi, G. Cerullo, S. Turri and R. Osellame. *High-fidelity solvent-resistant replica molding of hydrophobic polymer surfaces produced by femtosecond laser nanofabrication*. Langmuir, 2011, submitted.
- [3] G. Whyman, E. Bormashenko and T. Stein. *The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon*. Chemical Physics Letters, 2008, Vol. 450, pp. 355-359.
- [4] D. Breslauer, P. Lee and L. Lee. *Microfluidics-based systems biology*. Molecular BioSystems, 2006, Vol. 2, pp. 97-112.
- [5] D. Beebe, G. Mensing and G. Walker. *Physics and applications of microfluidics in biology*. Annual Review Biomedical Engineering, 2002, Vol. 4, pp. 261-86.
- [6] D. Psaltis, S. Quake and C. Yang. *Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics*. Nature, 2006, Vol. 442, pp. 381-386.
- [7] A. Crespi, Y. Gu, B. Ngamsom, H. Hoekstra, C. Dongre, M. Pollnau, R. Ramponi, H. van den Vlekkert, P. Watts, G. Cerullo and R. Osellame.

- Three-dimensional Mach-Zehnder interferometer in a microfluidic chip for spatially-resolved label-free detection* . Lab on a Chip, 2010, Vol. 10, pp. 1167-1173.
- [8] D. Erickson, D. Li. *Integrated microfluidic devices*. Analytica Chimica Acta, 2004, Vol. 507, pp. 11-26.
- [9] H. Jang, M. Cho and D. Park. *Micro fluidic channel machining on fused silica glass using powder blasting*. Sensors, 2008, Vol. 8, pp. 700-710.
- [10] E. Waddel, L. Locascio and G. Kramer. *UV Laser micromachining of polymers for microfluidic applications*. Journal of the Association for Laboratory Automation, 2002, Vol. 7, pp. 78-82.
- [11] C. Hansen and S. Quake. *Microfluidics in structural biology: smaller, faster...better*. Current Opinion in Structural Biology, 2003, Vol. 13, pp. 538-544.
- [12] R. Martinez Vazquez, R. Osellame, M. Cretich, M. Chiari, C. Dongre, H. Hoekstra, M. Pollnau, H. van den Vlekkert, R. Ramponi, and G. Cerullo. *Optical sensing in microfluidic lab-on-a-chip by femtosecond-laser-written waveguides* . Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, Vol. 393, pp. 1209-1216.
- [13] K. Kim, S. Park, J. Lee, H. Manohara, Y. Desta, M. Murphy, C. Ahn. *Rapid replication of polymeric and metallic high aspect ratio microstructures using PDMS and LIGA technology*. Microsystem Technologies, 2002, Vol. 2, pp. 5-10.
- [14] C. Ahn, J.-W. Choi, G. Beaucage, J. Nevin, J.-B. Lee, A. Puntambekar and J. Lee. *Disposable smart lab on a chip for point-of-care clinical diagnostics*. Proceedings of the IEEE, 2004, Vol. 92, pp. 154-173.
- [15] G. Fiorini, D. Chiu. *Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application*. BioTechniques, 2005, Vol. 38, pp. 429-446.

-
- [16] S. Mouradian. *Lab-on-a-chip: applications in proteomics*. Current Opinion in Chemical Biology, 2002, Vol. 6, pp. 51-56.
- [17] H. Hufnagel, A. Huebner, C. Gulch, K. Guse, C. Abell and F. Hollfelder. *An integrated cell culture lab on a chip: modular microdevices for cultivation of mammalian cells and delivery into microfluidic microdroplets*. Lab on a Chip, 2009, Vol. 9, pp. 1576-1582.
- [18] L. Kang, B. Chung, R. Langer and A. Khademhosseini. *Microfluidics for drug discovery and development: From target selection to product lifecycle management*. Drug Discovery Today, 2008, Vol.13, pp. 1-13.
- [19] G. Kovacs, N. Maluf and K. Petersen. *Bulk micromachining of silicon*. Proceedings of the IEEE, 1998, Vol. 86, pp. 1536-1551.
- [20] C. Schaffer, A. Brodeur, J. García, and E. Mazur. *Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy*. Optics Letters, 2001, Vol. 2, pp. 93-95.
- [21] J. Nestler, A. Morschhauser, K. Hiller, T. Otto, S. Bigot and T. Gessner. *Polymer Lab-on-Chip systems with integrated electrochemical pumps suitable for large scale fabrication*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, Vol. 47, pp. 137-145.
- [22] T. Ohnstein, T. Fukiura, J. Ridley, U. Bonne. *Micromachined silicon microvalve*. Journal of MicroElectroMechanical Systems, 1990, pp. 95-98.
- [23] M. de Boer, W. Tjerkstra, J. Berenschot, H. Jansen, G. Burger, J. Gardeniens, M. Elwenspoek and A. van den Berg. *Micromachining of buried micro channels in silicon*. Journal of MicroElectroMechanical Systems, 200, Vol. 9, pp. 94-103.
- [24] K. Ikeda, H. Kuwayama, T. Kobayashi, T. Watanabe, T. Nishikaawa, T. Yoshida and K. Harada. *Three-dimensional micromachining of silicon pressure sensor integrating*. Sensors and Actuators, 1990, Vol. 23, pp. 1007-1010.

- [25] P. Bates. *Silicon wafer processing*. Applied Materials, 2000.
- [26] F. Laermer and A. Urban. *Challenges, developments and applications of silicon deep reactive ion etching*. Microelectronic Engineering, 2003, Vol. 67-68, pp. 349-355.
- [27] Q. Chen, G. Li, Q. Jin, J. Zhao, Q. Ren and Y. Xu *A rapid and low-cost procedure for fabrication of glass microfluidic devices*. Journal of MicroElectroMechanical Systems, 2007, Vol. 16, pp. 1193-1200.
- [28] D. Harrison, A. Manz, Z. Fan, H. Luedi, H. Widmer. *Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip*. Analytical Chemistry, 1992, Vol. 64, pp 1926-1932.
- [29] V. Koutsos. *Introduction to polymers*. 2002.
- [30] O. Rotting, W. Ropke, H. Becker and C. Gartner. *Polymer microfabrication technologies*. Microsystem Technologies, 2001, Vol. 8, pp.32-36.
- [31] J. McDonald, D. Duffy, J. Anderson, D. Chiu, H. Wu, O. Schueller, G. Whitesides. *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*. Electrophoresis, 2000, Vol. 21, pp. 27-40.
- [32] M. Unger, H. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S. Quake. *Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography*. Science, 2000, Vol. 288, pp. 113-116.
- [33] J. Mark. *Polymer data handbook 2nd Ed.*. Oxford University Press, Cincinnati, 1999.
- [34] G. Hutcheson, et al. *Lithography*. Scientific American, 2004, Vol. 274, pp. 76-83.
- [35] Dom. Rosato, Don. Rosato, M. Rosato. *Injection molding handbook*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, 2000.

-
- [36] M. Hecke, W. Bacher and K. Müller. *Hot embossing – The molding technique for plastic microstructures*. Microsystem Technologies, 1997, Vol. 4, pp. 122-124.
- [37] R. Martinez Vazquez, R. Osellame, D. Nolli, C. Dongre, H. van den Vlekkert, R. Ramponi, M. Pollnau and G. Cerullo. *Integration of femtosecond laser written optical waveguides in a lab-on-chip*. Lab on a Chip, 2008, Vol. 8, pp. 91-96.
- [38] R. Osellame, V. Maselli, R. Martinez Vazquez, R. Ramponi and G. Cerullo. *Integration of optical waveguides and microfluidic channels both fabricated by femtosecond laser irradiation*. Applied Physics Letters, 2007, Vol. 90, pp. 118-121.
- [39] B. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben and A. Tünnermann. *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 1996, Vol. 63, pp. 109-115.
- [40] O. Svelto. *Principles of lasers 3rd Ed.*. Plenum Press: New York, 1989.
- [41] P. Moulton. *Spectroscopic and laser characteristics of Ti : Al₂O₃*. Journal of Optical Society of America, 1986, Vol. 3, pp. 125-133.
- [42] J. Zhou, G. Taft, C. Huang, M. Murnane, H. Kapteyn, and I. Christov. *Pulse evolution in a broad-bandwidth Ti:sapphire laser*. Optics Letters, 1994, Vol.19, pp. 1149-1151.
- [43] P. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor. *Ablation thresholds in ultrafast laser micro-machining of common metals in air*. Opto-Ireland, 2003, Vol. 4876, pp. 470-478.
- [44] J. Alda. *Laser and gaussian beam propagation and transformation*. in Encyclopedia of Optical Engineering, Marcel Dekker, New York, 2002.

- [45] Z. Deng and J. Eberly. *Multiphoton absorption above ionization threshold by atoms in strong laser fields*. Journal of Optical Society of America B, 1985, Vol. 2, pp. 486-493.
- [46] C. Grigoropoulos. *Fundamentals of laser energy absorption*. Cambridge University Press, London, 2009.
- [47] J. Ashcom, R. Gattass, C. Schaffer, and E. Mazur. *Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica*. Journal of Optical Society of America B, 200, Vol. 23, pp. 2317-2322.
- [48] H. Hora. *Theory of relativistic self-focusing of laser radiation in plasmas*. Journal of Optical Society of America, 1975, Vol. 65, pp. 882-886.
- [49] T. Brabec, M. Cotè, P. Boulanger and L. Ramunno. *Theory of tunnel ionization in complex systems*. Physical Review Letters 2005, Vol. 95, pp. 1-4 .
- [50] N. Huot, R. Stoian, A. Mermillod-Blondin, C. Mauchair and E. Audouard. *Analysis of the effects of spherical aberration on ultrafast laser-induced refractive index variation in glass*. Optics Express, 2007, Vol. 15, pp. 12395-12408.
- [51] R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, R. Ramponi, P. Laporta, D. Polli, S. De Silvestri, and G. Cerullo. *Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams*. Journal of Optical Society of America B, 2003, Vol. 20, pp. 1559-1567.
- [52] A. Baum, P. Scully, W. Perrie, D. Liu and V. Lucarini. *Mechanisms of femtosecond laser-induced refractive index modification of poly(methyl methacrylate)*. Journal of Optical Society of America B, 2010, Vol. 27, pp. 107-111.

- [53] R. Kulyagin and V. Taranukhin. *Tunneling ionization of atoms and ions in a strong laser field and the effect of local ionization suppression*. Laser Physics, 1993, Vol. 3, pp. 644-650.
- [54] A. Mermillod-Blondin, I. Burakov, R. Stoian, A. Rosenfeld, E. Audouard, N. Bulgakova and I. Hertel. *Direct observation of femtosecond laser induced modifications in the bulk of fused silica by phase contrast microscopy*. Journal of Laser Micro/Nanoengineering, 2006, Vol. 1, pp. 155-160.
- [55] G. Della Valle, R. Osellame and P. Laporta. *Micromachining of photonic devices by femtosecond laser pulses*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2009, Vol. 11, pp. 458-464.
- [56] C. Grigoropoulos. *Laser-induced surface modification*. Cambridge University Press, London, 2009.
- [57] S. Eaton, H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek and A. Arai. *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Optics Express, 2005, Vol. 13, pp. 4708-4716.
- [58] T. Anderson, J. Hu, M. Ramme, J. Choi, C. Faris, N. Carlie, A. Agarwal, L. Petit, L. Kimerling, K. Richardson, M. Richardson. *Integrating optics and micro-fluidic channels using femtosecond laser irradiation*. Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers, 2009, Vol. 7203, pp. 1-9.
- [59] A. Ostendorf and B. Chichkov. *Two-photon polymerization: a new approach to micromachining*. Photonics Spectra, 2006.
- [60] D. Kwok, T. Gietzelt, K. Grundke, H. Jacobasch and A. Neumann. *Contact angle measurements and contact angle interpretation. Contact angle measurements by axisymmetric drop shape analysis and a goniometer sessile drop technique*. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 2880-2894.

- [61] C. Oatleya, W. Nixon and R. Peasea. *Scanning electron microscopy* . Advances in Electronics and Electron Physics, 1966, Vol. 21, pp. 181–247.
- [62] P. de Groot. *Interferometric laser profilometer for rough surfaces* . Optics Letters, 1991, Vol. 19, pp. 357–359.
- [63] R. Johnson, R. Dettre. *Contact angle hysteresis. Study of an idealized heterogeneous surface*. Journal of Physical Chemistry, 1964, Vol. 68, pp. 1744-1750.
- [64] S. Williams, S. Retterer, R. Lopez, R. Ruiz, E. Samulski and J. DeSimone. *High-resolution PFPE-based molding techniques for nanofabrication of high-pattern density, sub-20 nm features: a fundamental materials approach*. Nano Letters, 2010, Vol. 10, pp. 1421-1428.
- [65] C. De Marco, S. Eaton, R. Martinez Vazquez, **S. Rampini**, G. Cerullo, R. Ramponi, S. Turri, M. Levi and R. Osellame. *Chloroform vapor treatment to restore hydrophilic property of hydrophobic microchannels in PMMA formed by femtosecond laser*. EOSOF, 2011.
- [66] C. Friedrich and M. Vasile. *The micromilling process for high aspect ratio microstructures* . Microsystem Technologies, 1996, Vol. 2, pp. 144-148.
- [67] D.G. Waugh, J. Lawrence, D. Morgan and C. Thomas. *Interaction of CO₂ laser-modified nylon with osteoblast cells in relation to wettability*. Materials Science and Engineering C, 2009, Vol. 29, pp. 2514-2524.
- [68] Y. Feng, Z. Zhou, X. Ye and J. Xiong. *Passive valves based on hydrophobic microfluidics*. Sensors and Actuators A, 2003, Vol. 108, pp. 138-143.
- [69] H. Qi, T. Chen, L. Yao and T. Zuo. *Hydrophilicity modification of poly(methyl methacrylate) by excimer laser ablation and irradiation* . Microfluidics and Nanofluidics, 2008, Vol. 5, pp. 139-143.

-
- [70] Z. Wang, H. Zheng and H. Xia. *Femtosecond laser-induced modification of surface wettability of PMMA for fluid separation in microchannels*. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2008, Vol. 10, pp. 225–229.
- [71] R. Wenzel. *Surface roughness and contact angle*. *Journal of Physical Chemistry*, 1949, Vol. 53, pp. 1466–1467.
- [72] A. Cassie and S. Baxter. *Wettability of porous surfaces*. *Transaction of the Faraday Society*, 1944, Vol. 40, pp. 546–551.
- [73] A. Marmur. *Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?*. *Langmuir*, 2003, Vol. 19, pp. 8343–8348.
- [74] L. Gao, J. McCarthy. *How Wenzel and Cassie were wrong*. *Langmuir*, 2007, Vol. 23, pp. 3762–3765.
- [75] D. Waugh, J. Lawrence, C. Walton, R. Zakaria. *On the effects of using CO₂ and F₂ lasers to modify the wettability of a polymeric biomaterial*. *Optics and Laser Technology*, 2009, Vol. 42, pp. 347–356.
- [76] A. Lafuma, D. Quere. *Superhydrophobic states*. *Nature Materials*, 2003, Vol. 2, pp. 457–460.
- [77] N. Grassie. *Chemistry of high polymer degradation processes*. Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
- [78] C. Wochnowski, S. Metev and G. Sepold. *UV-laser assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate*. *Applied Surface Science*, 2000, Vol. 154–155, pp. 706–711.
- [79] G. Olive. *(Ca, Sr)F₂ surface roughness effect on angle resolved XPS measurements*. *Surface Science*, 1993, Vol. 297, pp. 83–90.
- [80] P. Gunter, J. Niemantsverdriet. *Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates by angle-dependent XPS*. *Applied Surface Science*, 1995, Vol. 89, pp. 69–76.

- [81] Y. Xia and G. Whitesides. *Soft lithography*. Annual Review Material Science, 1998, Vol. 28, pp. 153-184.
- [82] J. Lee, C. Park and G. Whitesides. *Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices*. Analytical Chemistry, 2003, Vol. 75, pp. 6544-6554.
- [83] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel and H. Biebuyck. *Stability of molded poly(dimethylsiloxane) microstructures*. Advanced Materials, 1997, Vol. 9, pp. 741-746.