

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 1

Pour l'obtention du titre de

Docteur en Electronique de l'Université de Lille 1

Par

Damien DEBUISSON

Etude de l'interaction d'une goutte avec une surface microtexturée : Application au positionnement de microparticules

Soutenue publiquement le 15/09/2011

<u>Directeur de thèse</u>	Vincent Senez	Directeur de recherche, CNRS
<u>Co-directeur de thèse</u>	Steve Arscott	Chargé de recherche, CNRS
<u>Membres du jury</u>	Alain Merlen	Professeur USTL
	Yong Chen	Directeur de recherche, CNRS, ENS
	David Peyrade	Chargé de recherche, CNRS
	Adrian Daerr	Maître de conférence, Paris 7

Remerciements :

Il ne faut pas rincer la coupe de l'amitié dans la cuvette des WC.

Professeur Choron

Cette thèse a été possible grâce au financement du CNRS et de la région Nord-Pas-de-Calais.

Elle a été réalisée à l'Institut d'Electronique, de Micro et Nanotechnologies de Villeneuve d'Ascq, dirigé par Alain Cappy, puis par Lionel Buchaillot. Je les remercie vivement de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie de plus Lionel Buchaillot pour m'avoir intégré dans l'équipe Microsystèmes.

Un grand merci à Vincent Senez, pour m'avoir proposé un stage en master d'abord, pour avoir persévéré en me proposant cette thèse ensuite, pour l'avoir supervisée, et pour avoir tenu bon 2 années de plus que prévu.

Je remercie chaleureusement Steve Arscott pour avoir codirigé cette thèse, mais aussi pour son investissement, ses points de vue éclairés, son thé so british, ses « punaises », et sa bonne humeur.

Merci également aux membres du Jury, Alain Merlen pour avoir accepté de le présider, Adrian Daerr pour avoir accepté d'en être examinateur, Yong Chen et David Peyrade pour avoir reviewé le manuscrit.

Merci à tout le personnel de salle blanche pour l'aide qu'ils m'ont tous apporté à un moment ou à un autre, et tout ce qu'ils m'ont appris. Dans la même catégorie, merci aux deux Delfmems (ils se reconnaîtront) pour toutes les fois où on n'a personne d'autre qu'eux sous la main à des heures indues en salle blanche.

Je remercie aussi tout le personnel administratif du laboratoire qui m'a aidé ou aiguillé à un moment ou à un autre, en particulier Nora, Sylvie, Elo et Corrine.

Merci à l'équipe microsystème, notamment aux « anciens » pour leur accueil dans l'équipe, en particulier Jibé le magicien, et sa chunky Steph.

Un grand salut au « vieux » trio du troisième, Loïc, Mike et Vianney pour les discussions enflammées sur tout type de sujet. J'espère que tout roule pour vous. Même salut chaleureux aux anciens de l'équipe « télécom » de l'Ircica comme Barbiche, Alex et Reda.

Salut à Salim et Alex, mentionnés non explicitement plus haut, et merci pour les rigolades.

Merci au troisième étage pour m'y avoir accepté malgré le manque de place au début. Je pense en particulier à Antoine et Christophe qui ont dû se tasser un peu quelques mois. Un salut amical et chaleureux aux thésards des équipes opto et lemac avec qui j'ai passé d'excellents moments, et bonne chance à Sami, Antoine et Arnaud, les prochains dans les starting blocs.

Un gros big-up pour les Biomems, Romu, Flo, Nhung, Guillaume, Renaud, Max, Alfred, et bonne continuation à ceux qui ont déjà terminé. Flo et Nhung, j'espère vous recroiser bientôt, aux antipodes ça me va. Une pensée toute particulière pour mes derniers « colocs » de bureau, François et Cheng, et les petits déjeuners improvisés, les calendriers de l'avent, les petits cadeaux et toutes ces sortes de choses.

Je tiens à remercier tout spécialement Tim et Thom, pour tous les moments passés avec eux avant le monde de la recherche (ca date !!), pendant et après. Et une pensée encore à certaine soirée de braderie où croiser Thom fraîchement inscrit en master 2 a beaucoup joué. Bon vent dans vos projets !

Un merci ici aussi à Matthieu pour sa vision objective de la recherche que j'apprécie particulièrement (avec celle de Steve), les débats passionnants, et pour m'avoir fait découvrir Pierre Carles (et tout ce qui s'ensuit).

J'en profite pour saluer les colocs de Wazemmes, rue Corbet, l'Arkolok, et le 7, ainsi que tous ceux que j'y ai rencontrés (ils sont nombreux, et me sont tous chers, je ne les nomme pas tous, ils se reconnaîtront).

Merci aussi au Salsero pour son ambiance, au Modjo pour sa bouffe (que je recommande vivement si vous lisez ces lignes, tous les midis sauf le lundi), à Juan et au Tire-Laine pour les concerts, à Timo et la Peña pour les bœufs.

Salut aussi aux potes plus anciens qui sont loin pour la plupart, et à leur smala qui s'agrandit pour quelques-uns. Bon courage à ceux-là.

Merci à Kadija pour avoir supporté mes cartons un an, et merci à tous les proprios des spots squattés cette année et sans qui la fin de cette thèse n'aurait pas eu le petit parfum d'aventure qu'elle a eu : Aurélia, Flo, Jean, Toto, P'ti Beck, Anne-Laure, Vince, et tous ceux qui m'ont proposé d'autres spots. Pour une prochaine fois et avec beaucoup de plaisir !

Enfin, un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenu « activement » tout au long de ces cinq dernières années, Mel, Anaïs, Lu, Flo, Aurélia, Mat, mes parents, mes frangins, Bichi, Mamée, toute la smala, et encore une fois Vincent et Steve qui ont poussé quand ca grimpait un peu trop.

Je tiens à dédicacer cette thèse à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer, à ceux que j'ai cité ici, ceux que j'ai pu oublier, et enfin à toutes les rencontres qui ont fait de ces 5 dernières années une sacrée aventure humaine qui m'a fait réfléchir et progresser au quotidien.

Liste de publications :

Cette thèse est basée sur un travail exposé dans les publications suivantes :

Wetting on smooth micropatterned defects

Debuisson D, Dufour R., Senez V., Arscott S, en attente de publication dans Applied Physics Letters.

Tunable contact angle hysteresis by micropatterning surfaces

Debuisson D, Senez V., Arscott S., Applied Physics Letters, 98, 1841011-1841013 (2011).

Micropatterning for microfluidic droplet and microparticle focusing

Debuisson D, Senez V., Arscott S., Journal Of Micromechanics And Microengineering, 21, 1-9 (2011).

Les résultats ont également été présentés dans une conférence:

Micropatterned SU-8 surfaces for automatic droplet focusing and microparticle immobilization

Debuisson D, Arscott S., Senez V., poster à Biosensors, 26-28 Mai 2010.

Sommaire :

NOMENCLATURE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISES	13
INTRODUCTION.....	15
RÉFÉRENCES	18
CHAPITRE 1: LA MICROFLUIDIQUE POUR LA MANIPULATION ET L'ETUDE DE PARTICULES.....	19
I. OUTILS POUR LA MANIPULATION DE MICROPARTICULES	20
1) Flux hydrodynamique et piégeage mécanique.....	20
2) Manipulation à l'aide d'un champ magnétique.....	21
3) Manipulation par diélectrophorèse	22
4) Piège optique et pince optique.....	23
5) La micropipette et le patch-clamp	24
6) Evaporation et texturation de surface.....	26
7) Combinaison de différents systèmes	27
8) Conclusion partielle.....	27
II. LA MICROFLUIDIQUE ET L'ETUDE DE CELLULE	29
1) Particularités des fluides en microfluidique.....	29
2) Intérêt de la microfluidique pour l'étude cellulaire	31
a) Intérêt de l'étude de cellule unique	31
b) Difficultés de l'étude de cellule unique	31
c) Avantages présentés par la microfluidique et l'intégration de mesures sur puce .	33
d) Intérêts de la microfluidique discrète pour les applications sur LOC.....	34
III. QUELQUES LOIS DE FLUIDIQUE	35
1) Equation de Laplace-Young et loi de Young-Dupré.....	35
2) Hystérésis de l'angle de contact	36
a) Expérience de Johnson et Dettre	37
b) Modèle de Wenzel	38
c) Modèle de Cassie-Baxter	39
d) Influence des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter sur l'hystérésis de l'angle....	40
3) Influence d'un défaut	42
4) Comportement de microparticules dans une goutte s'évaporant.....	43
IV. CONCLUSION.....	45
RÉFÉRENCES	46
CHAPITRE 2: MODELE POUR EXPLIQUER UNE HYSTERESIS SUR UNE SURFACE TEXTUREE.....	57
I. INTRODUCTION	58
II. MODELE POUR L'HYSTERESIS	59
1) Notations.....	59
2) Théorie et modèle général	60
a) Le ménisque de la goutte ne touche pas la face gauche du défaut.....	62
b) Le ménisque de la goutte touche la face gauche du défaut.....	63
c) Calculs pour l'angle d'avancée	64
d) Propriétés de ce modèle	65
3) Application du modèle avec une fonction définie	65
a) Fonction cosinus.....	65

b) Fonction Gaussienne	69
III. RESULTATS	72
1) <i>Procédé de fabrication, matériel, méthode</i>	72
a) Justification des matériaux utilisés	72
b) Fabrication des échantillons	72
c) Rugosité des surfaces	74
d) Protocole de mesure d'angles de contact	74
2) <i>Résultats des mesures d'angle de contact</i>	77
a) Angles de contact de liquides sur des surfaces sans défaut	77
b) Angles de contact de liquides sur des surfaces avec défauts	77
c) Courbes expérimentales	78
3) <i>Modélisation du profil des défauts</i>	86
a) Profil des défauts	86
b) Etat de Wenzel des liquides sur le défaut	87
c) Paramètres d'une fonction cosinus	87
d) Paramètres d'une fonction gaussienne	88
IV. CONCLUSION	90
RÉFÉRENCES	92
CHAPITRE 3: TEXTURATION POUR HYSTERESIS ACCORDABLE ET DEPLACEMENT DE GOUTTE	95
I. INTRODUCTION	96
II. PROCEDE DE FABRICATION, MATERIEL, METHODE	97
1) <i>Présentation des motifs utilisés</i>	97
2) <i>Protocole de mesure des angles</i>	97
III. RESULTAT EXPERIMENTAUX	99
1) <i>Angles de reculée sur des surfaces sans défaut, et usure des surfaces</i>	99
2) <i>Mesure d'angles et de rayons de gouttes</i>	99
a) Courbe type	99
b) Interprétation de la courbe	100
3) <i>Mesure de θ_r^* en fonction de l'ouverture G</i>	103
IV. ANALYSE	105
1) <i>Etat d'une goutte après son décrochage d'un défaut</i>	105
a) Théorie	105
b) Comparaison avec les résultats expérimentaux	108
2) <i>Relation entre l'ouverture G et l'angle θ_r^*</i>	110
a) Théorie	110
b) Interprétation de la force F calculée	114
c) Comparaison avec les résultats	116
V. CONCLUSION	119
RÉFÉRENCES	120
CHAPITRE 4: TEXTURATION DE SURFACE POUR CONCENTRER DES PARTICULES DANS UN LIQUIDE	123
I. INTRODUCTION	124
II. MATERIEL ET METHODE	125
1) <i>Fabrication des surfaces microtexturées</i>	125
2) <i>Description des motifs testés</i>	125
a) Cercles concentriques fermés	125
b) Cercles concentriques avec une ouverture	125

c) Spirales d'Archimède.....	126
III. CENTRAGE DE GOUTTE	128
1) <i>Description du protocole de mesure</i>	128
2) <i>Description du fonctionnement des surfaces microtexturées</i>	129
a) Cercles concentriques fermés.....	131
b) Cercles concentriques avec une ouverture.....	132
c) Spirales.....	134
3) <i>Résultats statistiques</i>	135
a) Cercles concentriques fermés.....	135
b) Cercles concentriques avec une ouverture.....	135
c) Spirales.....	136
4) <i>Conclusion</i>	137
IV. CENTRAGE DE MICROBILLES	138
1) <i>Description du protocole de mesure</i>	138
2) <i>Résultats statistiques</i>	138
a) Cercles concentriques fermés.....	138
b) Cercles concentriques avec une ouverture.....	143
c) Spirales.....	147
d) Effet de la mouillabilité de la surface.....	148
e) Influence du nombre de billes dans la goutte.....	150
V. CONCLUSION	151
REFERENCES	152

CHAPITRE 5: VERS UN DISPOSITIF DE CARACTERISATION ELECTRIQUE DE MICROPARTICULES UNIQUES..... 153

I. INTRODUCTION, BIBLIOGRAPHIE.....	154
II. MESURE 4 POINTS SUR UNE MICROPOUTRE	155
1) <i>Principe du dispositif</i>	155
a) Utilisation d'un AFM.....	155
b) La mesure 4 points.....	155
2) <i>Réalisation du dispositif</i>	156
a) Présentation du banc de mesure, contraintes.....	156
b) Procédé de fabrication.....	157
3) <i>Résultats, problèmes rencontrés</i>	161
a) Réalisation des électrodes.....	161
b) Première gravure face avant.....	161
c) Seconde gravure face avant.....	162
d) Gravure face arrière.....	167
4) <i>Conclusion partielle</i>	168
III. PEIGNES INTERDIGITES DANS UN MICROPUITS	169
1) <i>Principe du dispositif</i>	169
2) <i>Procédé de fabrication</i>	169
a) Présentation du banc de mesure, contraintes.....	169
b) Réalisation des électrodes.....	170
c) Réalisation des puits.....	171
3) <i>Résultats</i>	171
a) Réalisation des peignes d'électrodes interdigitées.....	171
b) Réalisation des puits de SU-8.....	174
4) <i>Problèmes rencontrés</i>	176
5) <i>Conclusion partielle</i>	180

IV. CONCLUSION.....	181
REFERENCES	182
CONCLUSION.....	185
REFERENCES	189
ANNEXES.....	191
I. CALCULS ANNEXES	192
1) <i>Calcul de la tension de surface et de la densité de dilutions d'IPA (p. 78)</i>	192
2) <i>Force exercée par un défaut sur la ligne de contact d'un liquide (p. 110)</i>	192
a) Ligne de contact reculant sur un défaut plus mouillant	193
b) Ligne de contact avançant sur un défaut moins mouillant.....	193
c) Bilan	194
3) <i>Calcul de l'épaisseur d'une goutte (p. 138)</i>	194
II. DETAILS DE PROCEDES	196
1) <i>Procédé détaillé du dépôt LPCVD sur la galette de silicium (p. 157)</i>	196
2) <i>Procédé de réalisation détaillé de lignes métalliques (p. 157 et p. 170)</i>	197
a) Motifs nanométriques.....	197
b) Motifs micrométriques.....	198

Nomenclature des principaux symboles utilisés

a	Hauteur d'une goutte	[m]
D	Distance entre deux défauts concentriques	[m]
E	Energie	[J]
f	Force par unité de longueur	[N.m ⁻¹]
F	Force	[N]
g	Accélération de la pesanteur	[m.s ⁻²]
G	Largeur (gap) d'une ouverture dans un défaut circulaire	[m]
γ	Tension superficielle d'un liquide à l'interface liquide /gaz	[J.m ⁻²]
γ_{SL}	Tension superficielle d'un liquide à l'interface solide/liquide	[J.m ⁻²]
γ_{SG}	Tension superficielle d'un liquide à l'interface solide/gaz	[J.m ⁻²]
h_0	Profondeur d'un défaut	[m]
κ^{-1}	Longueur capillaire	[m]
K	Rapport d'aspect d'un défaut	[...]
l_c	Longueur capillaire d'un liquide	[m]
L	Longueur d'un défaut	[m]
λ	Longueur d'onde	[m]
\vec{n}	Vecteur unitaire	[...]
P	Pas d'une spirale d'Archimède	[m]
r^*	Rugosité d'une surface	[...]
r_s^*	Seuil de rugosité entre un état Wenzel et un état Cassie-Baxter	[...]
R	Rayon de courbure d'une goutte	[m]
ρ	Masse volumique d'un fluide	[kg.m ⁻³]
θ^*	Angle de contact apparent pour lequel un liquide se décroche d'un défaut	[rad]
θ_{app}	Angle de contact apparent d'un liquide sur une surface	[rad]
$\theta_{r,a}$	Angle de contact d'un liquide se rétractant (r) ou avançant (a)	[rad]
θ_Y	Angle de Young d'un liquide sur une surface	[rad]
V	Volume d'une goutte	[m ³]
ω	Largeur d'un défaut	[m]

Introduction

Les problèmes impliquant des liquides sont innombrables et courants dans notre vie de tous les jours [De Gennes *et al.*, 2005]. La compréhension des phénomènes impliqués et la résolution des problèmes physiques qu'ils soulèvent ont commencé (du moins avec une approche scientifique moderne) au 18^{ème} siècle, et se sont poursuivis jusqu'à aujourd'hui. De nombreux phénomènes restent à explorer. De même, les applications impliquant des fluides sont innombrables, dans tous types de domaines. Parmi ces applications, la microfluidique, c'est-à-dire l'étude des liquides à l'échelle micrométrique, et ses applications dans les « laboratoires sur puce » depuis les années 1990 se montrent des plus prometteuses dans le domaine de la recherche [Reyes *et al.*, 2002, Whitesides, 2006, West *et al.*, 2008], notamment en biologie [Li *et al.*, 2003, Chen *et al.*, 2005].

Ce travail de thèse a été mené entre octobre 2006 et juin 2011 à l'Institut d'Electronique, de Micro et Nanotechnologies, à Villeneuve d'Ascq. Il a été commencé au sein de l'équipe Microsystème. En Juillet 2007 le groupe BioMEMS est né de la volonté de Vincent Senez et d'autres chercheurs de créer un pôle de recherche étudiant les interactions liquide/surface d'une part et les interactions entre ondes électromagnétiques et entités biologiques d'autre part. Cette thèse a ainsi été réalisée en collaboration avec ces deux équipes de recherche.

Elle a pour objectif de développer un dispositif de mesure électrique local pour de la caractérisation de cellule biologique unique. Cette thématique se décompose en deux problématiques différentes :

- Manipuler et immobiliser une cellule sur un site de mesure. Pour cela l'expertise de l'équipe BioMEMS dans le domaine de la microfluidique et de la cellule présente un intérêt certain.
- Concevoir un dispositif de mesure électrique pour caractériser une cellule biologique. L'équipe Microsystème, rebaptisée NAM6 en 2009, présente quand à elle un savoir-faire dans ce domaine.

Pour parvenir aux objectifs énoncés, nous étudions dans cette thèse la manipulation de gouttes de liquide de façon passive, en se servant de surfaces texturées et de l'évaporation. Nous cherchons ainsi à déplacer, positionner et immobiliser des microparticules en suspension dans la goutte. Nous détaillons également la réalisation de nanoélectrodes pour effectuer des mesures impédancemétriques sur des cellules uniques. Cette thèse s'articule autour de 5 chapitres :

- Nous présentons tout d'abord dans un premier chapitre bibliographique un état de l'art des techniques usuelles de manipulation de microparticules sur une puce. Nous énonçons les

avantages de la microfluidique dans l'étude de cellule biologique et détaillons les principales lois de la physique des fluides dont nous aurons besoin dans les chapitres suivants. Nous présentons enfin les problématiques actuelles en matière de compréhension du comportement d'un liquide au contact d'un défaut sur une surface.

- Dans un second chapitre, nous étudions le comportement d'une goutte sur une surface texturée particulière. Nous proposons un modèle géométrique et une solution de « ligne tangente » permettant d'expliquer les variations d'angle de contact d'une goutte sur la surface texturée.
- Nous développons dans un troisième chapitre une solution pour contrôler l'hystérésis de l'angle de contact d'une goutte au moyen de surfaces texturées semblables à la précédente.
- Dans un quatrième chapitre nous utilisons les outils développés dans les chapitres précédents pour concevoir une surface permettant de centrer une goutte s'évaporant dans une zone définie, et de positionner des particules introduites dans une goutte pour leur étude.
- Enfin, nous présentons la réalisation de différents dispositifs intégrant des nanoélectrodes, dans l'objectif d'effectuer des mesures de caractérisation électrique sur des cellules biologiques isolées.

Références

- Chen C.S., Jiang X., Whitesides G.M., *Microengineering the Environment of Mammalian Cells in Culture*, MRS Bulletin, 30, 194-201 (2005).
- De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, 2005.
- Li N., Tourovskaia A., Folch A., *Biology on a Chip: Microfabrication for Studying the Behavior of Cultured Cells*, Critical Reviews in Biomedical Engineering, 31, 423–488 (2003).
- Reyes D.R., Iossifidis D., Auroux P.A., Manz A., *Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology*, Analytical Chemistry, 74, 2623-2636 (2002).
- West J., Becker M., Tombrink S., Manz A., *Micro Total Analysis Systems: Latest Achievements*, Analytical Chemistry, 80, 4403-4419 (2008).
- Whitesides G.M., *The origins and the future of microfluidics*, Nature, 442, 368-373 (2006).

Chapitre 1: La microfluidique pour la manipulation et l'étude de particules

I. Outils pour la manipulation de microparticules

Quand on diminue l'échelle d'un objet, les grandeurs des forces en jeux n'ont plus les mêmes rapports. Ainsi à titre d'exemple, à l'échelle micrométrique la force de pesanteur sur une goutte de liquide est négligeable devant la tension de surface, une particule en suspension est soumise à un mouvement Brownien, deux surfaces se rapprochent ou s'éloignent selon leur charge, et peuvent se trouver maintenues en contact l'une à l'autre à cause de liaisons chimiques ou des forces de Van der Waals. Ainsi la manipulation d'objets à ces échelles ne peut se faire avec les mêmes outils qu'à l'échelle macrométrique.

Le terme microparticule couvre un large champ sémantique, incluant par exemple des particules biologiques (cellules, bactéries, virus), des poussières, des microbilles de polymères ou de métal... Nous pouvons en trouver dans de nombreuses applications, médicales [Lee *et al.*, 2010, Manly *et al.*, 2010], pharmaceutiques [Chen & Subirade, 2006, Lassalle & Ferreira, 2007, Yang *et al.*, 2009], scientifiques [Bishop *et al.*, 2002, Streeter *et al.*, 2007,], mais aussi dans notre usage au quotidien, comme dans les revêtements routiers (www.swarco.com) ou notre nourriture [Lomer *et al.*, 2004]...

Différentes techniques intégrables sur puce sont disponibles pour manipuler des microparticules, en fonction de leur nature et leur environnement. Nous en listons ici les principales.

1) Flux hydrodynamique et piégeage mécanique

En microfluidique continue, le transport des microparticules se fait naturellement dans un microcanal, en y appliquant un différentiel de pression de part et d'autre, ou un gradient de vitesse. Les particules se déplacent avec le fluide. Cette technique couramment employée permet de positionner des particules dans un fluide avec précision (Des pousse-seringues ou des pompes microfluidiques peuvent faire circuler un liquide avec des flux de l'ordre du nanolitre par heure), et n'altère pas les analytes dans le milieu physiologique [Sims & Allbritton, 2007].

Pour immobiliser des microparticules, différents dispositifs de piégeage mécanique ont été proposés dans la littérature. Beaucoup sont couplés à un dispositif microfluidique afin d'obtenir un dispositif de déplacement et de piégeage. Le dispositif de piégeage le plus évident est un puits [Nilsson *et al.*, 2009]. Lorsqu'une particule est piégée dans un puits, il est

possible de rincer la surface et enlever les particules non piégées [Rettig & Folch, 2005]. Un réseau de puits permet un bon taux de piégeage de microparticules et la multiplication de mesures effectuables sur différentes particules (Figure 1-1(a)). De plus la réalisation d'un réseau de puits s'avère très facile, peu coûteuse et reproductible avec la possibilité de mouler les puits dans un polymère comme le Poly(diméthylsiloxane) (ou PDMS). De nombreux autres dispositifs ont été proposés, utilisant diverses géométries [Deutsch *et al.*, 2006, Jang & Wang, 2007, Lee *et al.*, 2007]. Celui de [Di Carlo *et al.*, 2006] par exemple permet un piégeage de cellules biologiques en maintenant un flux constant du liquide dans le dispositif (Figure 1-1(b)). La géométrie des pièges est optimisée pour ne pouvoir piéger qu'une cellule ou un groupe de cellules plus petites. Lorsqu'un piège est occupé par une cellule, les flux tendent naturellement à maintenir la cellule en place et empêchent d'autres cellules de s'y piéger. Ce dispositif aboutit à un résultat de 55% de pièges occupés par une cellule unique en seulement 30 secondes.

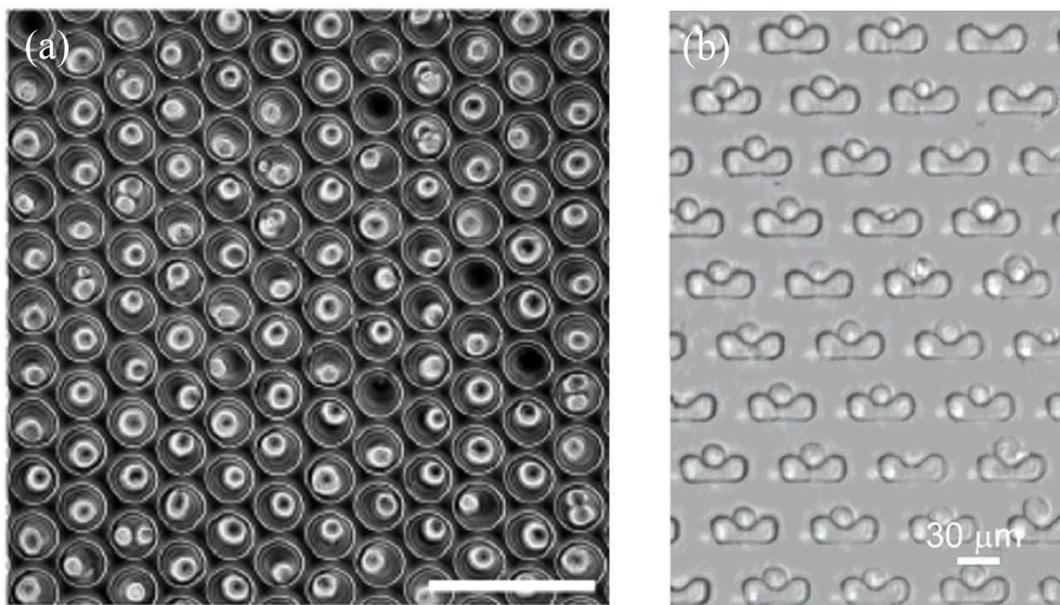


Figure 1-1 : Photos de différents systèmes de piégeage mécanique de cellules uniques. (a) Réseau de puits pour le piégeage de cellules uniques, donnant une efficacité de piégeage de 85%. Barre d'échelle = 100 μm . Tiré de [Rettig & Folch, 2005]. (b) Réseau de pièges dans un canal, piégeant des cellules uniques alors que circule un flux de liquide. Barre d'échelle = 30 μm . Tiré de [Di Carlo *et al.*, 2006].

2) Manipulation à l'aide d'un champ magnétique

Certaines microparticules présentent des propriétés magnétiques. Un champ magnétique permet de les manipuler ou de les immobiliser [Ramadan *et al.*, 2006, Smistrupa *et al.*, 2006]. Cette méthode permet d'exercer sur des particules des forces de l'ordre de

quelques pN [Janssen *et al.*, 2008], et de manipuler une seule microparticule avec une précision de l'ordre du μm [Johansson *et al.*, 2010].

Quelques microparticules biologiques présentent naturellement des propriétés magnétiques, comme les globules rouges contenant du fer, ou certaines bactéries [Gijs *et al.*, 2010]. Néanmoins, la majorité des microparticules biologiques ne présentent pas ces propriétés. Il est possible de rendre magnétique une cellule biologique à l'aide de micro ou nanoparticules magnétiques, via leur insertion dans la cellule [Pamme & Wilhelm, 2006], ou via une interaction ligand-récepteur à la surface de la cellule [Chalmers *et al.*, 1999, McCloskey *et al.*, 2003]. Les applications sont multiples [Gijs *et al.*, 2010]. Nous pouvons citer le tri de cellules [Kim *et al.*, 2007], la détection de cellules cancéreuses [Hager *et al.*, 2005], de la détection de bactéries [Xia *et al.*, 2006]...

3) Manipulation par diélectrophorèse

La force diélectrophorétique s'exerce lorsqu'une particule diélectrique est polarisée dans un champ électrique non uniforme (Figure 1-2), et dépend des propriétés de la particule et du milieu de suspension [Zhang *et al.*, 2010]. La diélectrophorèse a été découverte dans les années 50 [Pohl, 1951] et est utilisée avec succès sur des puces pour séparer, trier [Lapizco-Encinas *et al.*, 2004, Patel *et al.*, 2008, Khoshmanesh *et al.*, 2009], ou piéger [Voldman *et al.*, 2002, Frénéa *et al.*, 2003] diverses microparticules. Le déplacement et l'immobilisation d'une microparticule à l'aide un champ électrique paraît bien approprié dans un contexte de miniaturisation et d'intégration, grâce à la relative facilité de générer des champs électriques à des échelles micrométriques sur une puce [Andersson & van den Berg, 2004]. La Figure 1-3 illustre ce propos en montrant les électrodes réalisées par [Voldman *et al.*, 2002] pour immobiliser des cellules dans un champ électrique.

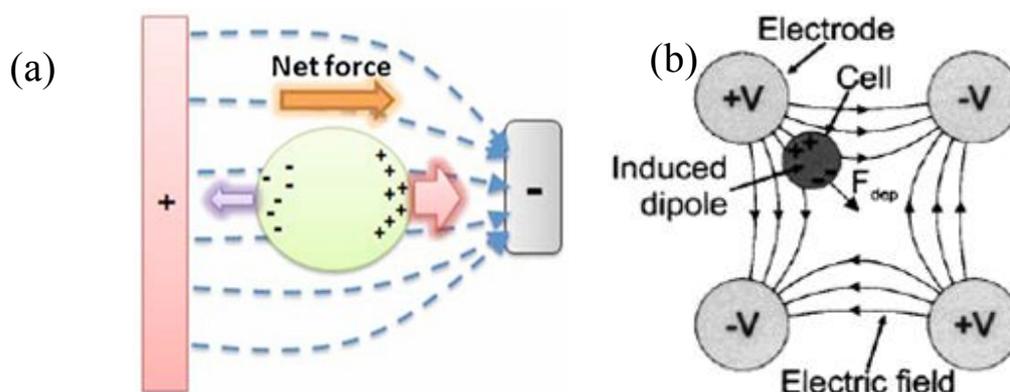


Figure 1-2 : (a) Représentation schématique d'une particule soumise à une force diélectrophorétique due à un gradient du champ électrique. Tiré de [Zhang *et al.*, 2010]. (b) Schéma d'un piège à cellule formé par un

quadripole diélectrophorétique. La configuration dipolaire de la cellule dans le piège est opposée au champ électrique. Ceci crée une force diélectrophorétique (F_{dep}) qui repousse la cellule du champ, et maintient la cellule dans le piège. Tiré de [Voldman *et al.*, 2002].

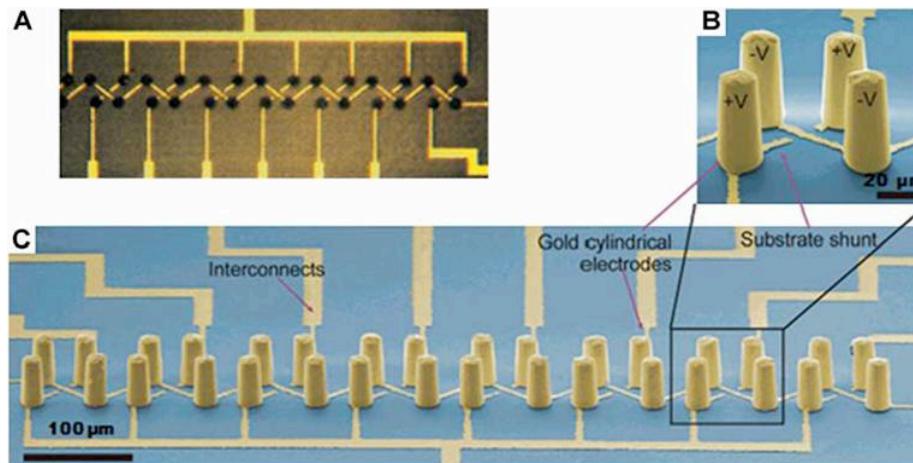


Figure 1-3 : Images d'un réseau d'électrodes sur puce conçu pour immobiliser des cellules par diélectrophorèse. (a) Réseau d'électrodes vu du dessus. (b) application des polarités sur les électrodes afin de piéger des cellules. (c) Vue 3D du réseau d'électrodes dans le canal. Tiré de [Voldman *et al.*, 2002].

4) Piège optique et pince optique

Les pièges ou pinces optiques exploitent le fait que la lumière exerce une force sur la matière, une pression de radiation. Des particules diélectriques peuvent être attirées et piégées dans le faisceau d'un laser. Une particule hors du faisceau d'un laser est exposée à une force qui la repousse dans le faisceau si la particule est transparente, ou qui l'éloigne du faisceau si la particule est opaque. De plus la particule interagit avec le gradient de lumière de la même manière que dans un dispositif diélectrophorétique, causant son éloignement ou son rapprochement des hauts champs de gradient. Les forces agissant sur la particule sont dépendantes de son indice de réfraction, de sa taille et de sa forme, ainsi que de l'intensité et de la longueur d'onde du laser [Johansson, 2010].

La pince optique a été inventée en 1970 [Ashkin, 1970], et a été depuis efficacement utilisée pour la manipulation de cellules. La première manipulation de microparticules a été réalisée par l'équipe de Ashkin [Ashkin *et al.*, 1986]. L'année suivante la même équipe piégeait des cellules biologiques [Ashkin *et al.*, 1987]. Depuis, ce système de piégeage optique est efficacement utilisé pour immobiliser, déplacer et analyser une cellule unique [Reichle *et al.*, 2001, Strömberg *et al.*, 2001] sur une puce [Enger *et al.*, 2004, Ramser *et al.*, 2005].

Cette technique de manipulation permet une précision pouvant aller jusqu'à l'angström, et permet d'exercer des forces de l'ordre du fN [Dholakia & Reece, 2006]. Mais le défaut d'un tel dispositif est de nécessiter un laser dont la génération ne peut s'intégrer sur une puce

[Andersson & van den Berg, 2004]. De plus, le piégeage optique d'une cellule n'est pas aisé [Lu *et al.*, 2004]. Cette technique est tout de même mentionnée dans cette rubrique, étant bien appropriée pour la manipulation de microparticule, et particulièrement de cellule unique.

5) La micropipette et le patch-clamp

Une microparticule peut s'immobiliser par aspiration à travers un microcapillaire. Parmi les techniques de manipulation et de mesure sur cellule unique, la technique du patch-clamp est la plus couramment utilisée. Elle permet par aspiration d'immobiliser une cellule, et également d'effectuer des mesures sur celles-ci. Plusieurs laboratoires ont proposé des solutions originales pour intégrer cet outil sur une puce.

Yang *et al.* publient en 2002 une solution consistant en des trous de $5\mu\text{m}$ de diamètre intégrés entre deux microcanaux (Figure 1-4). L'aspiration latérale dans le canal 2 permet de maintenir les cellules présentes dans le canal 1 contre la paroi [Yang *et al.*, 2002].

Un système similaire a été proposé récemment [Tang *et al.*, 2010] en combinant une aspiration latérale dans un canal avec un petit canal d'environ $2\mu\text{m}$ de diamètre permettant de faire du patch-clamp (Figure 1-5).

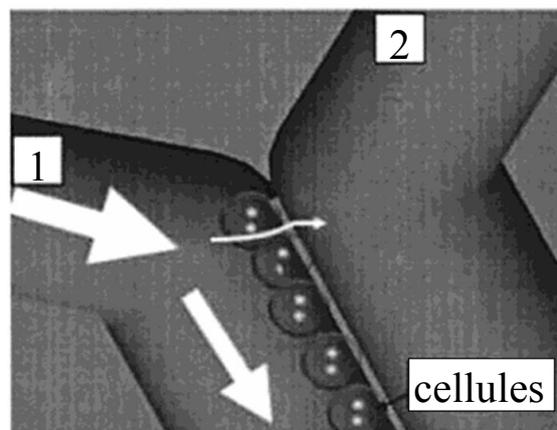


Figure 1-4 : Image du piégeage de cellules dans le canal 1 à l'aide de trous percés entre les canaux 1 et 2 et après avoir appliqué un différentiel de pression suffisant pour attirer les cellules contre la paroi. Tiré de [Yang *et al.*, 2002].

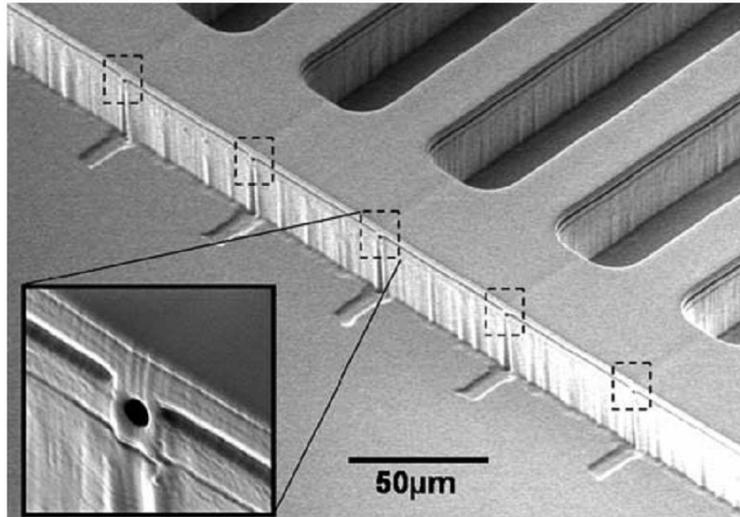


Figure 1-5 : Image MEB de la section latérale d'un microcanal comprenant des ouvertures permettant l'aspiration de cellules et leur étude par la technique du patch-clamp. Tiré de [Tang *et al.*, 2010].

Le même type de dispositif a été rapporté [Lehnert *et al.*, 2002], mais fonctionnant de façon planaire. Le système combine un puits permettant l'immobilisation et le confinement d'une cellule, et une aiguille d'oxyde de silicium, de 4 μm de diamètre et de 6 μm de haut, dans ce puits, permettant l'aspiration d'une cellule dans le puits, et des mesures par patch-clamp (Figure 1-6). Ce type de dispositif nécessite l'amincissement du support en face arrière pour la réalisation de l'aiguille, ce qui n'est pas nécessaire pour le cas d'une aspiration latérale. Toutefois il permet de mieux isoler une cellule par la présence d'un puits. Une aspiration latérale présente en revanche l'avantage de pouvoir relâcher les cellules plus facilement après mesure. Ces dispositifs intégrés permettent d'effectuer plusieurs manipulations et mesures de cellules simultanément [Nilsson *et al.*, 2009].

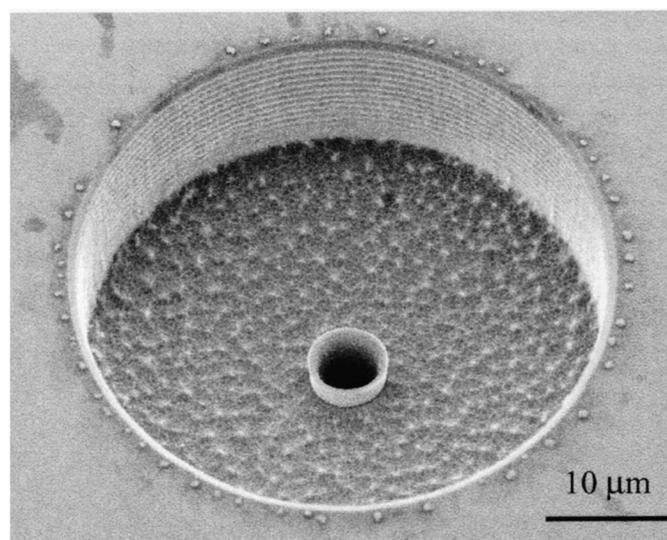


Figure 1-6 : Image MEB d'une microaiguille dans un puits. Barre d'échelle = 10 μm. Tiré de [Lehnert *et al.*, 2002].

6) Evaporation et texturation de surface

L'évaporation de gouttes peut être utilisée pour manipuler et organiser des objets de différentes tailles, dans une goutte [Li *et al.*, 2006, Peyrade *et al.*, 2006, Broguière *et al.*, 2010] ou à l'extérieur d'une goutte [Syms *et al.*, 2003, Py *et al.*, 2007]. La microtexturation de surfaces peut également servir à manipuler des objets [Gordon & Peyrade, 2006, Frimat *et al.*, 2009]. Combiner ces deux phénomènes pour manipuler des particules dans une goutte de liquide présente des avantages certains :

- Aucun apport énergétique supplémentaire n'est nécessaire en dehors de la température ambiante dans des conditions normales de température et de pression.
- Le système est intégrable à un dispositif LOC.
- Les actions de l'opérateur sont minimales : l'apport d'une goutte de liquide lui-même peut être automatisé.
- La réalisation d'un tel dispositif est simple et peu coûteuse.
- Ce dispositif ne nécessite pas de source laser.

Le positionnement de particules sur une surface en laissant une goutte s'évaporer a été mis en application : Sun et Walker disposent ainsi des microparticules de latex selon des motifs déterminés par la texturation d'une surface de PDMS (Figure 1-7(a)). Une goutte de liquide en reculant dépose au niveau de son ménisque les particules qui s'agencent dans les zones prévues à cet effet (Figure 1-7(b)) [Sun & Walker, 2002]. Le même type de dispositif intégré dans une chambre microfluidique a été réalisé plus récemment [Pinedo Rivera *et al.*, 2008].

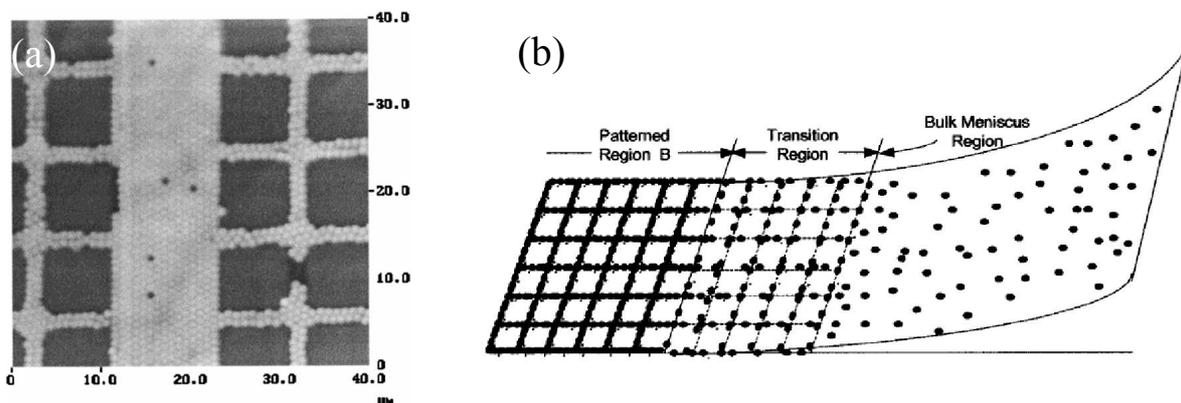


Figure 1-7 : (a) Image AFM de la structure 2D formée par les particules de latex. (b) Schéma du ménisque d'un liquide déposant les particules de latex sur la surface texturée : Le ménisque s'affine jusqu'à une zone transitoire où les particules s'agencent pour former la structure prédéfinie en sortant du liquide. Tiré de [Sun & Walker, 2002].

Pour des applications cellulaires, certaines publications utilisent des surfaces texturées mais essentiellement pour orienter une croissance cellulaire [Ito, 1999, Uttayarat *et al.*, 2005, Bettinger *et al.*, 2009] et rarement pour manipuler directement une cellule unique

7) Combinaison de différents systèmes

Beaucoup de systèmes s'inspirent des différentes techniques de manipulation ou d'immobilisation citées plus haut, et les combinent afin de profiter des avantages de chacun (cf. Figure 1-6 où est visible une micropipette dans un puits). Ainsi par exemple, un système d'immobilisation optique associé à de la diélectrophorèse permet de sélectionner une cellule et de déplacer les autres [Arai *et al.*, 2001]; Un autre dispositif combine de la diélectrophorèse et des puits pour placer des cellules dans les puits [Frénéa *et al.*, 2003]. De manière générale, des laboratoires sur puces opérant plusieurs fonctions complexes doivent réunir plusieurs outils miniaturisés [Manz *et al.*, 1990 (2), Abgrall & Gué, 2007, Haerberle & Zengerle, 2007, Mark *et al.*, 2010].

8) Conclusion partielle

De nombreuses méthodes existent pour manipuler des microparticules. Chacune de ces méthodes peut présenter des inconvénients en fonction du cahier des charges :

- Le magnétisme nécessite l'utilisation d'une particule magnétique, ou un traitement de cette particule.
- La diélectrophorèse nécessite l'utilisation d'une particule diélectrique, et l'imposition d'un champ électrique peut être dommageable pour la particule.
- La pince optique nécessite l'utilisation d'un laser.
- Le patch-clamp nécessite une réalisation complexe pour son intégration sur une puce.
- Enfin l'évaporation et la texturation de surface nécessitent de travailler en microfluidique discrète (avec des gouttes).

Nous développons ici un dispositif de manipulation de microparticules intégrable, autonome, facile de fabrication et utilisant peu d'énergie, pour aboutir à un dispositif de caractérisation de cellules biologiques. L'évaporation de goutte contenant des microparticules présente les avantages recherchés ici. Un dispositif de piégeage mécanique par puits permet d'immobiliser des microparticules. Nous cherchons à piéger quelques microparticules dans quelques puits munis d'électrodes. Un réseau dense de puits tel que présenté par [Rettig & Folch, 2005] est

donc exclu. La manipulation des microparticules par une goutte de liquide doit donc permettre de placer des microparticules avec une précision de l'ordre de grandeur de la particule, ce que les dispositifs tels que [Sun & Walker, 2002] ne permettent pas. Une texturation de surface optimisée doit donc permettre d'orienter l'évaporation d'une goutte afin de piéger des microparticules.

II. La microfluidique et l'étude de cellule

La microfluidique est la science et la technologie de systèmes qui utilisent ou manipulent de petites quantités de fluides (de l'ordre du μL), sous forme de gouttes (microfluidique discrète) ou dans des canaux de quelques dizaines de micromètres de diamètre (microfluidique continue) [Whitesides, 2006]. A l'échelle micrométrique, les fluides présentent des particularités remarquables. Ces propriétés sont aujourd'hui exploitées dans de nombreux domaines comme la médecine, la recherche environnementale, l'industrie pharmaceutique [Whitesides, 2006], ou l'étude cellulaire [Takayama *et al.*, 2003].

1) Particularités des fluides en microfluidique

A l'échelle micrométrique, certaines forces deviennent dominantes par rapport à celles s'exerçant à des échelles plus grandes :

- L'effet de la pesanteur devient négligeable devant la tension superficielle en deçà d'une échelle de longueur caractéristique, la longueur capillaire κ^{-1} . Cette longueur s'estime pour un liquide donné, en comparant la pression de Laplace γ/κ^{-1} à la pression hydrostatique $\rho g \kappa^{-1}$ [De Gennes *et al.*, 2005].

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Pour une goutte d'un diamètre inférieur à cette longueur capillaire, les forces prédominantes qui entrent alors en jeu sont les forces capillaires. La courbure de ces gouttes est constante, contrairement à des gouttes plus grosses qui se trouvent déformées par la pesanteur.

- Le rapport surface/volume croît avec la diminution des tailles. Les forces de frottement d'un fluide sur les parois augmentent sa résistance à la pression. Cela induit également une dissipation de la chaleur beaucoup plus rapide [Voldman *et al.*, 1999].

- Dans un canal, les flux deviennent laminaires. Dans des canaux de moins de quelques centaines de micromètres de diamètre, avec des écoulements faibles, le nombre de Reynolds est petit (typiquement <1) et les fluides circulent de façon laminaire, sans turbulence. Cette propriété peut se révéler intéressante pour conduire plusieurs fluides dans un même canal vers un échantillon et comparer leurs effets (Figure 1-8).

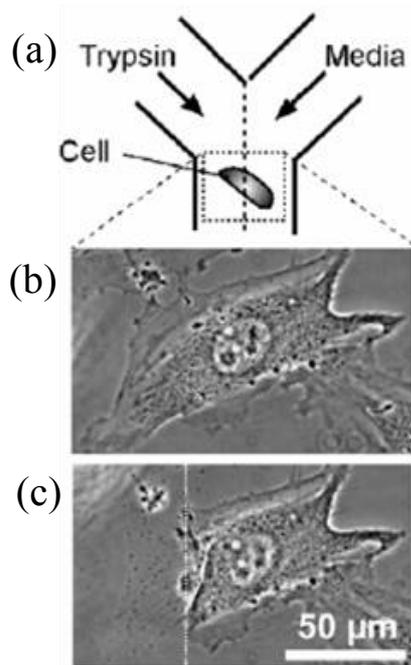


Figure 1-8 : Exemple de traitement partiel d'une cellule biologique à l'aide d'un flux laminaire : (a) Dans une moitié du microcanal circule de la trypsine, dans l'autre un liquide neutre pour la cellule. La trypsine provoque le détachement de la cellule de son substrat. (b) Photo de la cellule avant le traitement. (c) Après quelques minutes de traitement à la trypsine, la partie exposée de la cellule s'est détachée. Les pointillés blancs indiquent la position approximative de l'interface des flux laminaires avec et sans trypsine. Tiré de [Li *et al.*, 2003], reproduit d'après [Takayama *et al.*, 2003].

- La circulation des fluides de façon laminaire dans un microcanal implique qu'ils ne se mélangent pas. Seul un phénomène de diffusion, très lent opère.

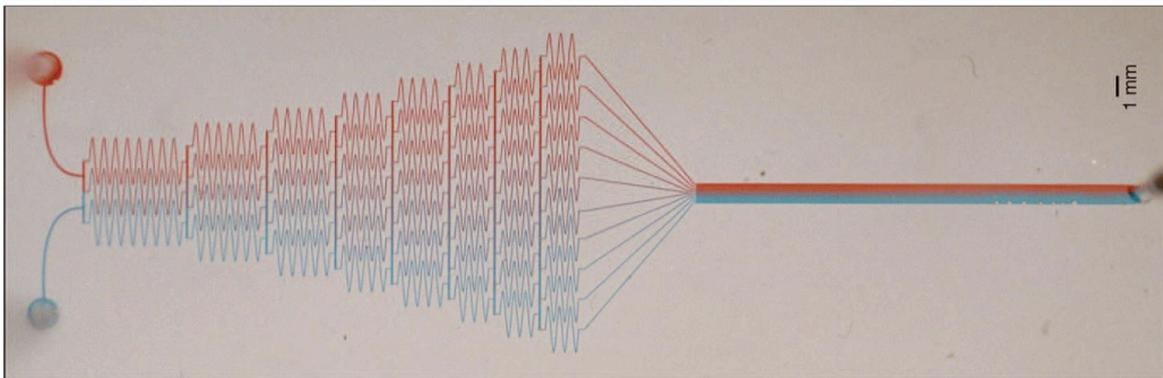


Figure 1-9 : Système microfluidique générant un gradient d'espèces différentes. Les solutions dans les canaux en entrée (à gauche) sont séparées et mélangées par diffusion à des degrés divers, puis rassemblés dans un canal plus large, à droite [Chen *et al.*, 2005].

La Figure 1-9 montre l'utilisation du phénomène de diffusion dans des microcanaux pour l'obtention d'un gradient de concentration. Deux fluides sont mélangés par diffusion dans des microcanaux qui serpentent sur 55mm. Le débit est lent ($<1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour permettre un mélange complet des fluides dans les serpentins (≈ 1 min). Les différentes concentrations

obtenues dans les serpentins, les flux repassent dans un même canal, où un gradient de concentration des fluides est réalisé [Dertinger *et al.*, 2002].

- Dans un capillaire, la résistance fluidique est importante. La vitesse d'un liquide est plus petite près des parois, et les molécules à leur proximité mettront plus de temps pour circuler que celles au milieu du canal. Les phénomènes de diffusion y seront donc plus forts [Kamholz *et al.*, 1999].

2) Intérêt de la microfluidique pour l'étude cellulaire

a) Intérêt de l'étude de cellule unique

Des cellules vivantes mises dans des conditions environnementales identiques développent des hétérogénéités dues, par exemple, au manque de synchronisation entre les cellules. Ces hétérogénéités ne peuvent être étudiées avec des mesures moyennées sur une population de cellules.

Ainsi, l'étude de cellule unique permet :

- D'étudier des processus cellulaires localement.
- D'étudier les cycles cellulaires à chaque niveau de leur évolution.
- D'étudier les interactions encore mal connues entre la cellule et une surface, et entre les cellules elles-mêmes.
- De tenir compte de l'hétérogénéité des cellules sur un même tissu et de connaître le degré exact d'hétérogénéité entre les cellules.
- D'obtenir des mesures statistiques très intéressantes si elles sont répétées un grand nombre de fois.

Ces études sont très intéressantes en biologie où les chercheurs sont intéressés par des informations pouvant être extraites de l'étude de cellules uniques (en grande quantité), pour étudier par exemple le cycle cellulaire, l'hétérogénéité des populations de cellules, la communication inter cellulaire, la différenciation, l'électroporation, etc... [Andersson & van den Berg, 2007, Chen *et al.*, 2005].

b) Difficultés de l'étude de cellule unique

Une cellule de mammifère se compose d'une enveloppe externe formée d'une bicouche lipidique, diélectrique, protégeant l'intérieur de la cellule formée du cytoplasme, comprenant divers organites, et d'un noyau contenant le matériel génétique (l'ADN). Une

cellule de mammifère présente en moyenne une taille de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, et un volume de l'ordre du picolitre. Elle pèse entre 3 et 4 ng, son volume étant en majeure partie composé d'eau. Des ions inorganiques et des petites particules organiques (sucres, vitamines, acides gras) forment la majeure partie du contenu de la cellule. Les grosses molécules telles l'ADN, l'ARN et les protéines participent à moins de 25% du poids des espèces moléculaires contenues dans la cellule [Sims & Allbritton, 2007].

Les différents composants de la cellule s'y trouvent en petites concentrations, entre la zmol et la fmol. Bien que la quantité de protéines contenue dans une cellule soit relativement élevée, avec une moyenne de 8.10^9 molécules par cellule, soit environ 700 pg, le nombre de protéines différentes contenues dans une cellule est estimé à plus de 100000, avec de grandes disparités entre elles : une centaine de molécules réceptrices, entre 1000 et 10000 molécules pour diverses enzymes signalétiques, et 10^8 molécules pour certaines protéines structurantes [Sims & Allbritton, 2007]. Les différentes réactions biochimiques opérant dans une cellule peuvent être très rapides, de l'ordre de la ms.

Ainsi, pour une étude sur une cellule unique, un dispositif de mesure doit faire face à plusieurs difficultés :

- Il doit d'abord tenir compte de la petite taille des cellules. A ces échelles, leur manipulation et leur immobilisation n'est pas triviale.
- Le volume d'une cellule impose de travailler avec de petits volumes d'échantillonnage.
- La faible concentration de certains constituants impose une grande sensibilité au dispositif.
- La diversité des constituants d'une cellule impose une grande sélectivité.
- La rapidité des réactions biochimiques (de l'ordre de la ms) nécessite une réduction temporelle suffisamment importante [Lu *et al.*, 2004].
- Des difficultés inhérentes aux propriétés des cellules elles-mêmes sont enfin à aborder.

La plupart des cellules de mammifère nécessite un support pour se développer, et subit une apoptose au bout de quelques minutes détachée de tout substrat. De plus, placer des cellules normalement adhérentes en suspension abîme leur membrane et peut perturber l'activité biologique étudiée. Enfin, des cellules adhérentes peuvent se trouver collées sur le dispositif, ou des cellules non adhérentes (des globules rouges par exemple) peuvent se trouver difficilement immobilisables sur un site de mesure [Sims & Allbritton, 2007].

Le développement des outils de la microélectronique, notamment dans le domaine de la microfluidique, permet d'apporter des solutions intéressantes à ces divers problèmes.

c) Avantages présentés par la microfluidique et l'intégration de mesures sur puce

Depuis la première intégration d'un « laboratoire » miniaturisé sur une puce [Terry *et al.*, 1979], les innovations n'ont pas cessées et le concept de « lab on chip » (LOC ou encore appelés μ TAS pour « micro total analysis system ») s'est montré extraordinairement prometteur dès les années 1990 dans de nombreux domaines comme la chimie analytique, la génomique, la protéomique, ou l'étude de cellule [Manz *et al.*, 1990 (1), Reyes *et al.*, 2002]. Les LOC combinent des fonctions électriques et/ou mécaniques avec des dispositifs microfluidiques. Le développement des LOC a également encouragé l'introduction de nouveaux procédés et matériaux dans les microtechnologies. L'utilisation de plastiques et de polymères y a contribué avec le large choix de propriétés que ces matériaux présentent, et avec des gains en terme de coût de fabrication, d'intégration et de performances [Abgrall & Gué, 2007].

L'emploi de la microfluidique présente des avantages dans de nombreux domaines. Tout d'abord dans son intégration dans les LOC :

- Les outils microfluidiques manipulent de petites quantités de liquides et de réactifs, qui peuvent être chers et/ou dangereux (volumes de quelques millilitres).
- Ils peuvent être fabriqués industriellement, et en unités portables.
- Plusieurs systèmes peuvent être intégrés ensembles sur un même substrat [Li *et al.*, 2003].

Dans le domaine de l'étude cellulaire unique ensuite, les avantages de la microfluidique sont nombreux :

- Les dimensions en jeu en microfluidique sont comparables à l'échelle cellulaire, ou même plus petites, ce qui facilite la manipulation et l'étude cellulaire.
- La modélisation de la vitesse, du profil, de la pression et de la diffusion des flux est aisée grâce à leur nature laminaire dans les canaux micrométriques, ce qui facilite le contrôle du déplacement de cellules [Li *et al.*, 2003].
- En utilisant plusieurs flux laminaires de réactifs différents, il est possible de les conduire à une cellule unique et d'étudier leurs effets à l'échelle subcellulaire (cf Figure 1-8 et [Takayama *et al.*, 2003]).
- L'injection de réactifs peut se faire avec des volumes très précis, et de façon plus reproductible qu'avec un opérateur manipulant une pipette [Li *et al.*, 2003].
- Il est facile d'intégrer toute forme d'opération analytique standard dans un système microfluidique [Thorsen *et al.*, 2002, Andersson, 2003].

- De nombreuses méthodes existent en microfluidique pour manipuler ou investiguer une grande quantité de cellules simultanément [Han *et al.*, 2003, Tang *et al.*, 2010].
- A ces échelles de taille, d'importants champs électriques peuvent être générés en utilisant un voltage faible [Andersson 2003], et la dissipation de température étant importante (en raison du rapport surface/volume important), le problème de réchauffement dû aux champs électriques est négligeable [Voldman *et al.*, 1999].

d) Intérêts de la microfluidique discrète pour les applications sur LOC

La grande majorité des applications microfluidiques pour LOC utilisent des microcanaux à travers lesquels les liquides circulent de manière continue [Pollack *et al.*, 2002]. Une approche sous forme de gouttes discrètes peut apporter toutefois certains avantages :

- Le dispositif n'a pas toujours besoin d'être dans une structure fermée comme dans un canal, et peut être réalisé sur une surface simple, ou entre deux surfaces, ce qui en simplifie la fabrication [Pollack *et al.*, 2002].
- Le déplacement de gouttes par des méthodes électriques (comme l'électromouillage sur diélectrique ou EWOD) ne nécessite pas de pompe, permettant une grande compacité d'un tel dispositif [Teh *et al.*, 2008].
- La diminution des volumes utilisés permet la diminution des temps de dispersion de température et de masse, de réaction chimique, et de diffusion [Teh *et al.*, 2008].
- Différentes opérations peuvent être menées individuellement sur des gouttes, telles que du mélange, de l'incubation, des réactions chimiques, sans avoir à les effectuer sur l'ensemble du liquide [Pollack *et al.*, 2002].
- Des volumes encore plus petits de liquides ou de réactifs peuvent être utilisés en microfluidique discrète [Pollack *et al.*, 2002].

Ces arguments permettent de justifier le choix effectué quand à l'utilisation de microfluidique discrète.

III. Quelques lois de fluidique

Afin d'exploiter l'évaporation d'une goutte de liquide pour manipuler des microparticules, il est nécessaire de comprendre le comportement d'une goutte sur une surface. Il est en particulier nécessaire de prévoir l'influence des défauts d'une surface sur l'angle de contact d'une goutte [Johnson & Dettre, 1964 (1), De Gennes, 1985, Marmur, 2006], ainsi que l'influence de l'angle de contact d'une goutte sur des microparticules en suspension dans cette goutte [Kralchevsky & Nagayama, 1994, Pinedo Rivera *et al.*, 2008]. Pour cela nous présentons ici des notions de fluidique élémentaires permettant d'aborder ces problèmes. Comme dans de nombreux problèmes statiques impliquant des fluides, deux équations sont essentielles au développement de nos arguments : l'équation de Laplace-Young et la loi de Young-Dupré [Young, 1805, De Laplace]. Nous développons également ici le concept d'hystérésis d'angle de contact.

1) Equation de Laplace-Young et loi de Young-Dupré

L'équation de Laplace-Young permet de définir la différence de pression entre deux milieux fluides en fonction de la courbure de l'interface entre ces deux milieux :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \gamma C$$

Δp est l'accroissement de la pression hydrostatique qui se produit quand on traverse la surface de séparation de deux fluides [De Gennes *et al.*, 2005]. γ est la tension superficielle entre les fluides, R et R' sont les rayons de courbure de la surface, et C la courbure de la surface.

D'autre part, une goutte posée sur une surface va adopter un équilibre thermodynamique défini par les différentes tensions superficielles γ_{SL} , γ_{LG} et γ_{SG} en jeu aux interfaces solide/liquide, liquide/gaz et solide/gaz, respectivement (Figure 1-10). γ_{LG} est communément noté γ . Le contour de la goutte formant l'interface entre les 3 éléments solides, liquides et gazeux, est appelé ligne triple, ou ligne de contact. L'angle de contact d'une goutte est défini comme l'angle formé par le liquide avec la surface, soit l'angle entre les tensions superficielles γ_{SL} et γ .

La loi de Young-Dupré permet de déterminer cet angle de contact, en équilibrant les forces agissant sur la ligne de contact. Par unité de longueur, ces forces dites capillaires sont les tensions superficielles γ_{SL} , γ_{SG} et γ . Projetée sur le plan solide, l'équilibre des forces donne la loi de Young-Dupré :

$$\gamma \cos \theta_Y = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

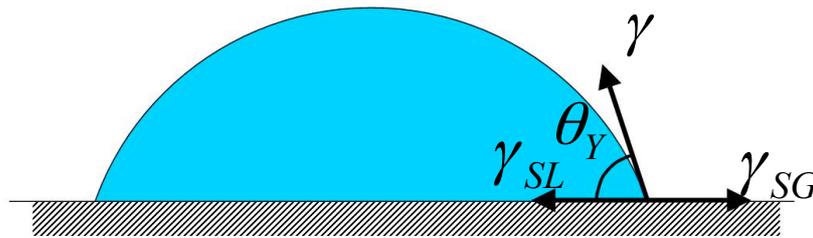


Figure 1-10 : Schéma illustrant les différentes tensions superficielles agissant sur la ligne triple d'une goutte.

Cette équation permet de déterminer l'angle de contact que va adopter un liquide sur une surface en fonction des différentes tensions superficielles. Cet angle θ_Y correspondant à un équilibre thermodynamique de la goutte est appelé angle de Young.

Cette équation se vérifie sur une surface considérée comme parfaite (homogène et sans défaut). Lorsqu'une goutte vient d'être déposée sur une surface, l'angle de contact mesuré se rapproche de cette valeur de θ_Y . Mais en pratique, l'angle de contact peut se situer dans une certaine plage autour de la valeur de l'angle de Young, introduisant le concept d'hystérésis de l'angle de contact.

2) Hystérésis de l'angle de contact

En pratique, une surface présente des défauts, soit chimiques (présence de molécules, tâches,...) soit physiques (irrégularités dans la surface plane, poussières...). Ces défauts induisent un piégeage de la ligne de contact d'un liquide sur la surface. Ainsi, si nous gonflons une goutte sur une surface à l'aide d'une seringue (Figure 1-11(a)), nous observons que l'angle de contact augmente au dessus de la valeur de l'angle de Young sans que la ligne de contact ne se déplace. Au-delà d'une certaine valeur seuil θ_a de l'angle de contact, la ligne de contact se meut, et l'angle de contact cesse d'augmenter. Inversement, si nous dégonflons une goutte sur une surface (Figure 1-11(b)), l'angle de contact diminue en deçà de l'angle de

Young, jusqu'à une valeur seuil θ_r , pour laquelle la ligne de contact se déplacera. La différence $\theta_a - \theta_r$ est appelée l'hystérésis de l'angle.

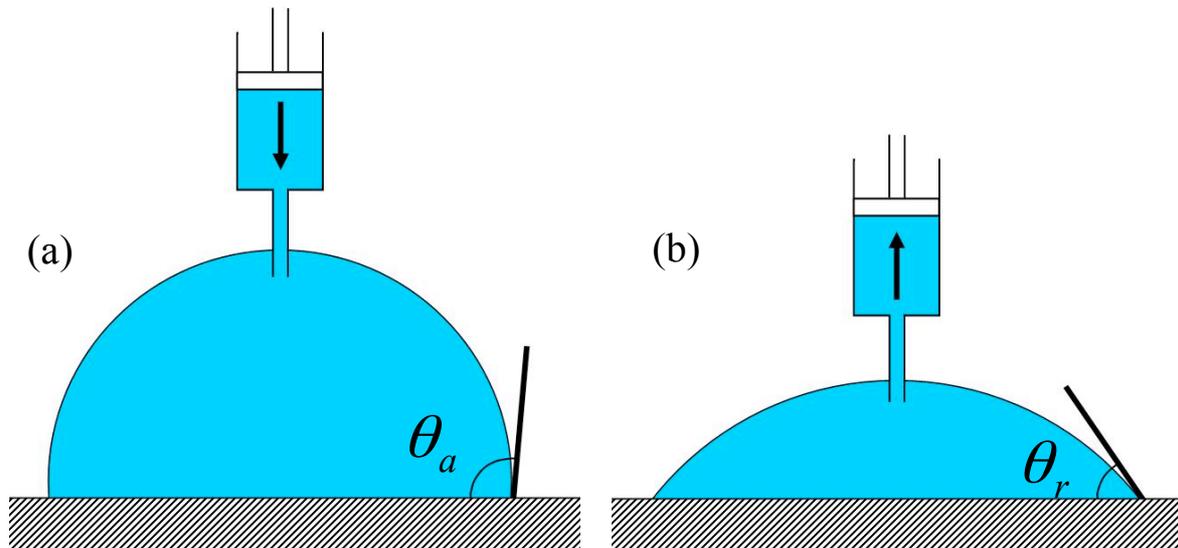


Figure 1-11 : Schéma illustrant l'obtention des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r en (a) gonflant et (b) dégonflant une goutte.

a) Expérience de Johnson et Dettre

Les premières expériences mettant en avant l'influence de la rugosité sur la mouillabilité d'une surface furent menées dans les années 60 [Johnson & Dettre, 1964 (1)]. Des surfaces de cire subissent des recuits successifs pour en modifier la rugosité. Les angles de contact d'avancée et de reculée de gouttes d'eau sur ces surfaces sont mesurés (Figure 1-12). Deux domaines différents sont alors discernables. A faible rugosité, en augmentant la rugosité de la surface, l'angle d'avancée croît tandis que diminue l'angle de reculée. L'hystérésis de l'angle de contact augmente alors. A partir d'une certaine valeur de rugosité, l'angle de reculée augmente brusquement, et l'hystérésis de l'angle de contact devient presque nul pour des rugosités importantes.

L'explication de ces deux phases pour des rugosités différentes sont expliquées à travers deux modèles : Sur une surface chimiquement homogène, en fonction de la rugosité de la surface (modèle de Wenzel), et sur une surface plane, mais chimiquement hétérogène (modèle de Cassie-Baxter).

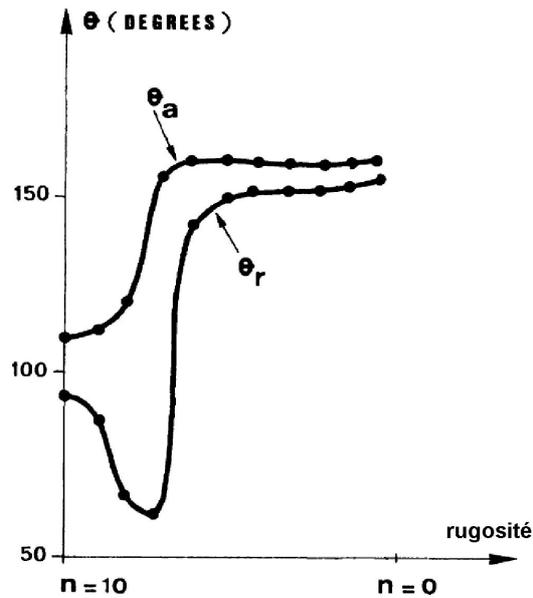


Figure 1-12 : Courbe des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r d'une goutte d'eau sur une surface en fonction de la rugosité (rapport d'aspect) de la surface. Le nombre n en abscisse correspond au nombre de recuits successifs des surfaces de cire. Tiré de [De Gennes, 1985].

b) Modèle de Wenzel

Wenzel proposa en 1936 un modèle pour tenter de comprendre l'influence de la rugosité sur le mouillage d'un liquide sur une surface [Wenzel, 1936]. Il suppose que l'angle de contact local d'un liquide est bien donné par l'équation de Young (θ_y), et cherche l'angle de contact apparent θ_{app} du liquide sur une surface rugueuse mais chimiquement homogène. L'échelle de la rugosité est supposée très petite devant celle de la goutte.

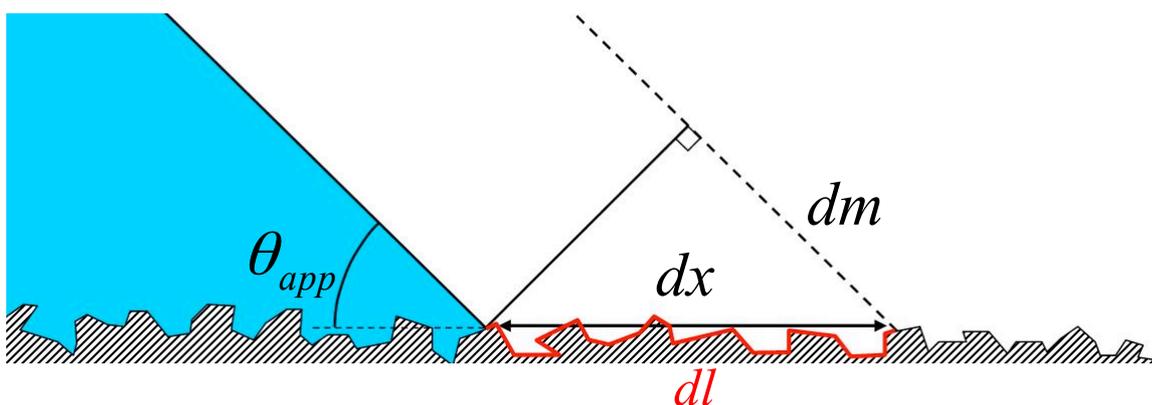


Figure 1-13 : Schéma du profil d'une goutte sur une surface rugueuse. La goutte imprègne toute la surface (Il n'y a pas d'air piégé entre la surface et la goutte).

θ_{app} peut être calculé en considérant le travail dE de la ligne de contact d'un liquide sur une surface de rugosité r^* , se déplaçant d'une distance dx (Figure 1-13).

La rugosité r^* est définie comme étant le rapport entre la surface totale vue par le liquide, et la surface projetée. D'après la Figure 1-13, elle peut être écrite comme

$$r^* = \frac{dl}{dx}$$

Ainsi, le travail dE de la ligne de contact sur une distance dx peut s'écrire :

$$dE = \gamma_{SL} dl - \gamma_{SG} dl + \gamma_{LG} \underbrace{\cos \theta_{app}}_{dm} dx$$

Soit encore :

$$\frac{dE}{dx} = r^* (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) + \gamma_{LG} \cos \theta_{app}$$

Sur une surface parfaitement lisse, $r^* = 1$, et nous retrouvons la loi de Young-Dupré. Sur une surface non lisse, nous avons $r^* > 1$. Le travail dE est nul à l'équilibre soit quand dx tend vers 0 :

$$\lim_{dx \rightarrow 0} \frac{dE}{dx} = 0$$

d'où la relation de Wenzel :

$$\cos \theta_{app} = \frac{r^* (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = r^* \cos \theta_Y$$

Cette relation permet de définir l'angle de contact qu'adopte un liquide sur une surface rugueuse. Selon si θ_Y est supérieur ou inférieur à 90° , la rugosité de la surface rendra l'angle de contact apparent θ_{app} plus grand ou plus petit que θ_Y respectivement.

Théoriquement cette relation permet d'obtenir un mouillage total (i.e. un angle de contact nul) avec une surface en augmentant suffisamment la valeur de r^* . En pratique, l'expérience de Johnson et Dettre montre que ce n'est pas le cas. Le modèle suivant permet de comprendre les limitations du modèle de Wenzel.

c) Modèle de Cassie-Baxter

Ce modèle suppose une surface lisse (rugosité $r^* = 1$), mais hétérogène chimiquement [Cassie & Baxter, 1944]. Imaginons une surface composée de deux espèces, numérotées 1 et 2, caractérisées par des angles de contact θ_1 et θ_2 , et occupant des fractions de surface s_1 et s_2 (telles que $s_1 + s_2 = 1$) (Figure 1-14).

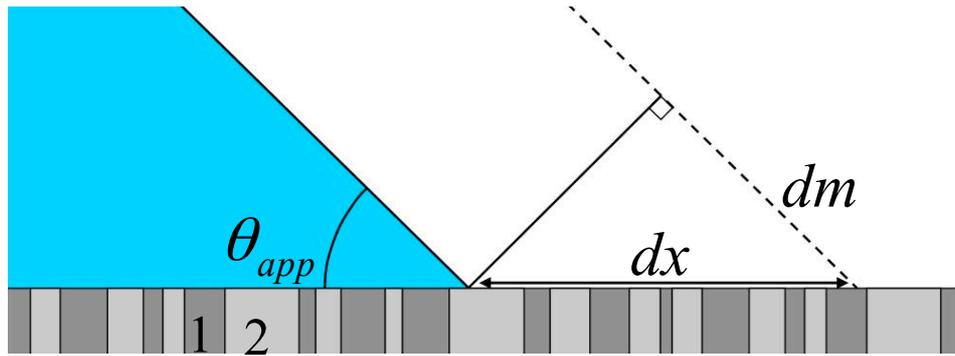


Figure 1-14 : Schéma du profil d'une goutte sur une surface lisse et hétérogène.

En suivant le même raisonnement que pour la Figure 1-13, appliqué à la Figure 1-14, nous pouvons écrire l'expression du travail dE de la ligne de contact sur une distance dx :

$$dE = s_1 (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_1 dx + s_2 (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})_2 dx + \underbrace{\gamma_{LG} dx \cos \theta_{app}}_{dm}$$

Les indices 1 et 2 renvoient à l'espèce traversée par le liquide. A l'équilibre :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dE}{dx} = 0$$

D'où :

$$\cos \theta_{app} = s_1 \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})_1}{\gamma_{LG}} + s_2 \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})_2}{\gamma_{LG}} = s_1 \cos \theta_1 + s_2 \cos \theta_2$$

Si l'espèce 2 est un gaz, alors $\theta_2 = 180^\circ$, et l'équation devient :

$$\cos \theta_{app} = s_1 \cos \theta_1 + (s_1 - 1)$$

Nous pouvons ainsi noter que dans cette configuration, $\cos \theta_{app}$ va adopter une valeur plus faible que $\cos \theta_1$, et qu'ainsi $\theta_{app} > \theta_1$. Certaines surfaces peuvent ainsi présenter des angles de contact apparents importants, et amener un phénomène de super hydrophobicité, avec un angle de contact proche de 180° . De telles surfaces peuvent être trouvées dans la nature [Neinhuis & Barthlott, 1997, Gao & Jiang, 2004, Zheng et al., 2004]. Depuis une quinzaine d'années [Shibuichi *et al.*, 1996], des surfaces super hydrophobes artificielles sont réalisées et étudiées [Lafuma & Quéré, 2003, Roach *et al.*, 2008]. A noter qu'une première surface super hydrophobe artificielle avait déjà fait l'objet d'un brevet en 1945 [Norton, 1945] mais sans être remarquée [Gao & McCarthy, 2006].

d) Influence des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter sur l'hystérésis de l'angle

Dans un état de Wenzel (sur une surface homogène chimiquement, et rugueuse), un liquide suit les défauts de la surface, et la ligne de contact se piège sur ces défauts de rugosité.

Le déplacement de la ligne de contact du liquide nécessite un angle de contact (de reculée ou d'avancée) d'autant plus éloigné de l'équilibre que la surface est rugueuse. De plus en reculant sur la surface, le liquide peut laisser des cavités remplies de liquide, qui participent à piéger la ligne de contact. Par conséquent, un état de Wenzel est généralement caractérisé par une grande hystérésis d'angle [Quere, 2008], comme nous pouvons le constater sur la Figure 1-12.

A partir d'un certain seuil de rugosité, les angles d'avancée et de reculée sautent discontinûment à une valeur très élevée : cette transition peut être imputée à la formation de poches d'air sous la goutte pour cette valeur de rugosité et au-delà. L'hystérésis de l'angle de contact, qui est une indication du degré d'hétérogénéité du support du liquide, décroît alors très fortement, quoique la rugosité augmente. Ce paradoxe est aisément levé si l'on considère que le substrat s'homogénéise dès qu'il est composé majoritairement d'air [De Gennes *et al.*, 2005]. Le liquide repose alors sur une surface hétérogène (le matériau et de l'air), et se retrouve dans un état de Cassie-Baxter.

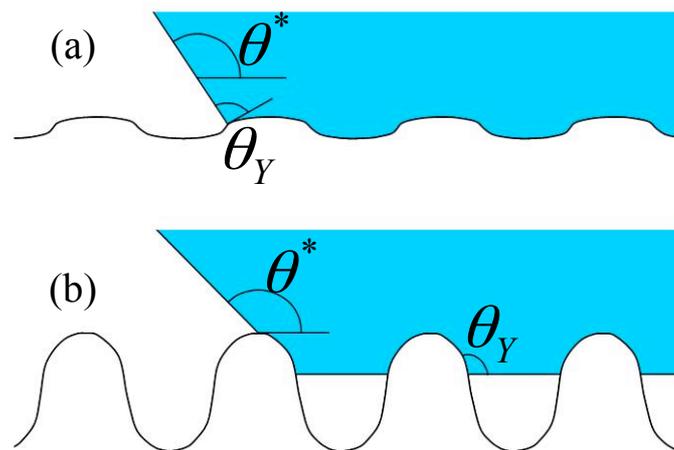


Figure 1-15 : Schéma d'une surface modèle, de profil sinusoidal : (a) A faible rugosité le liquide peut suivre l'ondulation. (b) Au-delà d'un seuil d'amplitude de la rugosité, des poches d'air apparaissent sous le liquide et l'angle de contact apparent n'est plus défini par la relation de Wenzel. Tiré de [De Gennes *et al.*, 2005].

Ces explications permettent ainsi de comprendre les résultats obtenus par Johnson et Dettre (Figure 1-12). De Gennes [De Gennes *et al.*, 2005] donne une explication permettant d'évaluer le seuil de rugosité r_s^* pour lequel de l'air se trouve piégé sous la goutte. Ce résultat est obtenu en considérant une surface rugueuse, au profil sinusoidal (Figure 1-15).

$$r_s^* = 1 + \frac{\tan^2 \theta_Y}{4}$$

Avec θ_y étant l'angle de Young du liquide considéré. Pour une rugosité $r^* < r_s^*$, le liquide se trouve donc dans un état de Wenzel, et pour $r^* \geq r_s^*$ de l'air se piège sous le liquide, qui se retrouve dans un état de Cassie-Baxter.

Toutefois le comportement exact du ménisque d'un liquide sur les rugosités d'une surface (les rugosités sont généralement de l'ordre du nanomètre) est difficilement observable. L'information sur l'angle de contact qu'adopte un liquide à cette échelle n'étant pas accessible expérimentalement, des études théoriques sur l'influence d'un défaut de surface sur le ménisque d'un liquide ont été réalisées.

3) Influence d'un défaut

Le comportement de la ligne triple d'un liquide au contact d'un défaut a fait l'objet de nombreuses études essentielles tout au long de la seconde moitié du 20^e siècle [Johnson & Dettre, 1964 (2), Huh & Mason, 1977, Pomeau & Vanniménus, 1985]. La contribution de Joanny et de De Gennes dans ce domaine est remarquable [Joanny & De Gennes, 1984, De Gennes, 1985], proposant une approche résolument théorique. Plus récemment d'autres publications ont apporté des précisions sur la compréhension des phénomènes liés au comportement de la ligne triple d'un liquide [Ramos *et al.*, 2003, Moulinet *et al.*, 2004, Marmur, 2006, Starov, 2010]

Ces études montrent l'aspect physique que possède l'hystérésis de l'angle de contact d'un liquide sur une surface. Il peut être relié à la topologie même de cette surface au niveau microscopique [De Gennes, 1985]. D'autres études ont montré le comportement théorique et pratique d'une ligne de contact sur différentes topologies de surface, comme des mésas [Pomeau & Vanniménus, 1985, He *et al.*, 2004], des surfaces au profil sinusoïdal [Huh & Mason, 1977, Oliver *et al.*, 1980], des surfaces hétérogènes chimiquement [Drelich *et al.*, 1996, Swain & Lipowsky, 1998, Brandon *et al.*, 2003]... Nous nous intéressons plus particulièrement dans cette étude à des défauts au profil sinusoïdal.

La compréhension du comportement de la ligne triple d'un liquide au voisinage d'un défaut a ainsi été traitée sous bien des aspects. Nous ne prétendons pas révolutionner ce domaine, mais proposons une approche géométrique, différente des approches algébriques menées jusque là. Notre étude s'attache une conception d'angle de contact simple, ne tenant pas compte du

comportement du ménisque d'un liquide au niveau microscopique [Bonn *et al.*, 2009, Starov, 2010].

4) Comportement de microparticules dans une goutte s'évaporant

De nombreux travaux ont étudié le transport ou le dépôt de particules [Uno *et al.*, 1998, Petsi & Burganos, 2006] par une goutte de liquide se déplaçant ou s'évaporant. Les travaux de l'équipe de Deegan ont permis d'expliquer la formation de dépôt de particules en périphérie d'une goutte [Deegan *et al.*, 1997, Deegan, 2000, Deegan *et al.*, 2000]. D'autres travaux ont par la suite approfondi ces résultats et permis de mieux appréhender les différents courants dans une goutte [Hu & Larson, 2006, Widjaja & Harris, 2008].

Plusieurs points essentiels de l'étude de l'équipe de Deegan sont à souligner. Tout d'abord dans une goutte s'évaporant et dont la ligne de contact ne se déplace pas, un courant allant du centre à la périphérie de la goutte s'établit. Ce flux permet de compenser l'évaporation en périphérie tendant à déplacer la ligne de contact de la goutte (Figure 1-16). Cet effet est responsable du déplacement vers sa périphérie de particules en suspension dans un liquide s'évaporant sur une surface [Uno *et al.*, 1998]. Il permet d'expliquer entre autres l'apparence des taches de café [Deegan *et al.*, 1997]. Un autre point important est que le flux dû à cet effet est d'autant plus fort que l'angle de contact d'une goutte est petit [Petsi & Burganos, 2006].

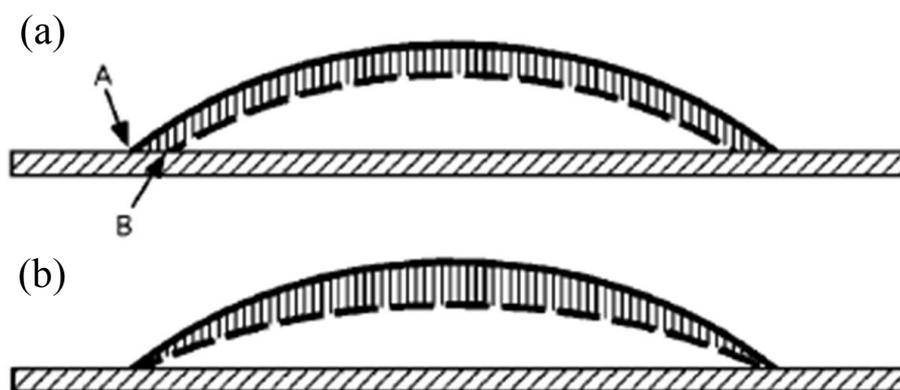


Figure 1-16 : Illustration de l'origine du flux causant l'effet « tâche de café ». (a) Lorsque la ligne de contact est mobile, une évaporation uniforme enlève la zone hachurée de la goutte. La ligne de contact se déplace donc du point A au point B. (b) Lorsque la ligne de contact n'est pas mobile, un flux de liquide du centre de la goutte vers la périphérie doit compenser l'évaporation en périphérie de la goutte. Tiré de [Deegan *et al.*, 2000].

Enfin, pour une goutte sur une surface hydrophile, l'évaporation est plus importante sur les bords de la goutte. Le fait d'avoir une ligne de contact sur le pourtour de la goutte est responsable d'une singularité dans le flux évaporatif. Une molécule d'eau va s'évaporer plus

facilement en périphérie de la goutte (Figure 1-17). Cet effet participe à la création d'un flux vers la périphérie de la goutte.

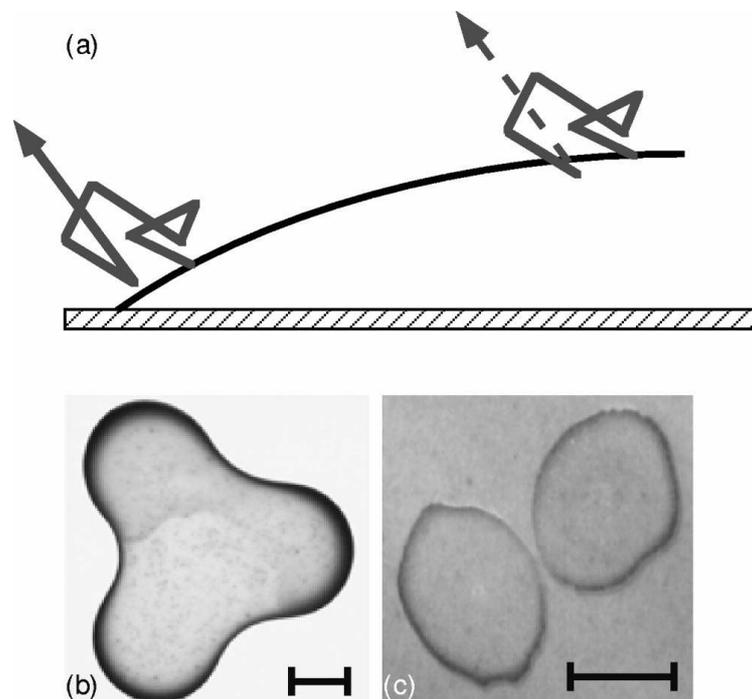


Figure 1-17 : (a) Illustration de l'influence du point de départ d'une molécule sur sa probabilité de s'évaporer d'une goutte. Un trajet aléatoire commencé au centre de la goutte conduit à une réabsorption de la molécule dans la goutte. Un trajet aléatoire similaire en périphérie de goutte permet à la molécule de sortir de la goutte. L'évaporation est ainsi plus importante en périphérie. (b) (c) Photos de gouttes contenant des microparticules en suspension, permettant de visualiser les flux dans ces gouttes. (b) Pour les mêmes raisons, l'évaporation est plus importante dans une goutte non circulaire au niveau des extrémités du liquide. (c) Pour des gouttes proches, le dépôt de microparticules est moins important dans les zones proches, l'évaporation y étant moins importante. Barres d'échelle = 1 cm. Tiré de [Deegan *et al.*, 2000].

Avec des microparticules de latex dans une goutte s'évaporant, il a été observé que des surfaces hydrophobes maintiennent les particules le long de la ligne de contact à l'intérieur de la goutte. Au contraire, des surfaces plus mouillantes auront tendance à causer un effet « tache de café » en faisant sortir les particules de la goutte [Uno *et al.*, 1998].

A une échelle plus petite, Kralchevsky et Nagayama ont étudié les forces capillaires entre des microparticules à la surface d'un liquide [Kralchevsky & Nagayama, 1994]. Des forces d'attraction ou de répulsion apparaissent selon si les particules sont de taille différente ou non, présentent une mouillabilité différente, ou si elles sont en contact avec une surface solide.

IV. Conclusion

Nous avons détaillé les différentes méthodes couramment utilisées pour manipuler des microparticules. Nous désirons réaliser facilement un dispositif microfluidique autonome pour positionner et immobiliser des cellules biologiques. Nous avons détaillé l'intérêt d'une telle démarche dans l'objectif d'étudier une cellule unique. Dans ce but, nous présentons dans ce travail de thèse la réalisation d'un dispositif en microfluidique discrète permettant d'immobiliser une microparticule. Ce dispositif utilise des défauts surfaciques et exploite l'évaporation naturelle d'une goutte à température, humidité et pression ambiante.

Pour cela, la compréhension du comportement d'une goutte au contact d'un défaut, et la compréhension des phénomènes d'hystérésis d'angle de contact d'un liquide sont essentiels. Nous avons montré que de nombreuses publications sur ces sujets sont disponibles. Néanmoins nous définissons une nouvelle approche de ces problèmes. Cette approche géométrique est ici restreinte au type de défaut que nous introduisons, et ne se veut pas aussi généraliste que d'autres travaux sur la question. Notre approche permet toutefois d'aborder nos problèmes de façon plus simple que les travaux précédemment cités, et très visuelle.

Références

- Abgrall P., Gué A.-M., *Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem-a review*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 17, 15-49 (2007).
- Ahuja A., Taylor J. A., Lifton V., Sidorenko A. A., Salamon T. R., Lobaton E. J., Kolodner P., Krupenkin T. N., *Nanonails: A Simple Geometrical Approach to Electrically Tunable Superlyophobic Surfaces*, Langmuir 24, 9-14 (2008).
- Andersson H., van den Berg A., *Microfluidic devices for cellomics: a review*, Sensors and Actuators B, 92, 315-325 (2003).
- Andersson H., van den Berg A., *Microtechnologies and nanotechnologies for single-cell analysis*, Current Opinion in Biotechnology, 15, 44-49 (2004).
- Andersson H., van den Berg A., *Single cells or large populations?*, Lab on a Chip, 7, 544-546 (2007).
- Arai F., Ichikawa A., Ogawa M., Fukuda T., Horio K., Itoigawa K., *High-speed separation system of randomly suspended single living cells by laser trap and dielectrophoresis*, Electrophoresis, 22, 283-288 (2001).
- Ashkin A., *Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure*, Physical Review Letter, 24, 156-159 (1970).
- Ashkin A., Dziedzic J.M., Bjorkholm J.E., Chu S., *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*, Optics Letters, 11, 288-290 (1986).
- Ashkin A., Dziedzic J.M., Yamane T., *Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams*, Nature, 330, 769-771 (1987).
- Bettinger C.J., Langer R., Borenstein J.T., *Engineering Substrate Topography at the Micro- and Nanoscale to Control Cell Function*, Angewandte Chemie International Edition, 48, 5406-5415 (2009).
- Bishop A.I., Nieminen T.A., Heckenberg N.R., Rubinsztein-Dunlop H., *Alignment and controlled rotation of microparticles in Gaussian beam laser traps*, Australian Institute of Physics 15th Biennial Congress (2002).
- Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E., *Wetting and spreading*, Review of Modern Physics, 81, 739-805 (2009).
- Bouasse H., *Capillarité*, Delagrave (1924).

- Brandon S., Haimovich N., Yeger E., Marmur A., *Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size*, Journal of Colloid and Interface Science, 263, 237-243 (2003).
- Broguière N., Pinedo Rivera T., Pépin-Donat B., Nicolas A., Peyrade D., *Capillary force assembly of giant vesicles on a microstructured substrate*, Microelectronic Engineering, Available online (2010).
- Cassie A.B.D., Baxter S., *Wettability of porous surfaces*, Trans. Faraday Soc, 40, 546–550 (1944).
- Chalmers J.J., Haam S., Zhao Y., McCloskey K., Moore L., Zborowski M., Williams P.S., *Quantification of Cellular Properties from External Fields and Resulting Induced Velocity: Magnetic Susceptibility*, Biotechnology and Bioengineering, 64, 519-526 (1999).
- Chen C.S., Jiang X., Whitesides G.M., *Microengineering the Environment of Mammalian Cells in Culture*, MRS Bulletin, 30, 194-201 (2005).
- Chen L., Subirade M., *Alginate–whey protein granular microspheres as oral delivery vehicles for bioactive compounds*, Biomaterials, 27, 4646-4654 (2006).
- De Gennes P. G., *Wetting: statics and dynamics*, Reviews of Modern Physics, 57, 827-863 (1985).
- De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, 2005.
- De Laplace P-S., *Œuvres complètes de Laplace*, t. IV.
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*, Nature, 389, 827-829 (1997).
- Deegan R.D., *Pattern formation in drying drops*, Physical Review E, 61, 475-485 (2000).
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Contact line deposits in an evaporating drop*, Physical Review E, 62, 756-765 (2000).
- Dertinger S.K.W., Jiang X., Li Z., Murthy V.N., Whitesides G.M., *Gradients of substrate-bound laminin orient axonal specification of neurons*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 99, 12542-12547 (2002).
- Deutsch M., Deutsch A., Shirihai O., Hurevich I., Afrimzon E., Shafrana Y., Zurgila N., *A novel miniature cell retainer for correlative high-content analysis of individual untethered non-adherent cells*, Lab on a Chip, 6995-1000 (2006).
- Dholakia K., Reece P., *Optical micromanipulation takes hold*, Nanotoday, 1, 18-27, (2006).

- Di Carlo D., Aghdam N., Lee L.P., *Single-Cell Enzyme Concentrations, Kinetics, and Inhibition Analysis Using High-Density Hydrodynamic Cell Isolation Arrays*, Analytical Chemistry, 78, 4925-4930 (2006).
- Drelich J., Wilbur J.L., Miller J.D., Whitesides G.M., *Contact Angles for Liquid Drops at a Model Heterogeneous Surface Consisting of Alternating and Parallel Hydrophobic/Hydrophilic Strips*, Langmuir, 12, 1913-1922 (1996).
- Enger J., Goksör M., Ramser K., Hagberg P., Hanstorp D., *Optical tweezers applied to a microfluidic system*, Lab on a Chip, 4, 196-200 (2004).
- Frénéa M., Faurea S.P., Le Pioufle B., Coquet P., Fujita H., *Positioning living cells on a high-density electrode array by negative dielectrophoresis*, Materials Science and Engineering C, 23, 597-603 (2003).
- Frimat J.P., Menne H., Michels A., Kittel S., Kettler R., Borgmann S., Franzke J., West J., *Plasma stencilling methods for cell patterning*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 395, 601-609 (2009).
- Gao L., McCarthy T. J., *"Artificial Lotus Leaf" Prepared Using a 1945 Patent and a Commercial Textile*, Langmuir, 22, 5998-6000 (2006).
- Gao X.F., Jiang L., *Water-repellent legs of water striders*, Nature 432, 36 (2004).
- Gijs M.A.M., Lacharme F., Lehmann U., *Microfluidic Applications of Magnetic Particles for Biological Analysis and Catalysis*, Chemical Reviews, 110, 1518-1563 (2010).
- Gordon M.J., Peyrade D., *Separation of colloidal nanoparticles using capillary immersion forces*, Applied Physics Letters, 89, 0531121-0531123 (2006).
- Haerberle S., Zengerle R., *Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications*, Lab on a Chip, 7, 1094-1110 (2007).
- Hager G., Tong D.C.C., Schiebel I., Rezniczek G.A., Watrowski R., Speiser P., Zeillinger R., *The use of a panel of monoclonal antibodies to enrich circulating breast cancer cells facilitates their detection*, Gynecologic Oncology, 98, 211-216 (2005).
- Han A., Moss E., Rabbitt R.D., Engisch K.L., Frazier A.B., *A single cell multi-analysis system for electrophysiological studies*, Transducers, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference (2003).
- He B., Lee J., Patankar N.A., *Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces*, Colloids and Surfaces A, 248, 101-104 (2004).
- Huh C., Mason S. G., *Effects of Surface Roughness on Wetting (Theoretical)*, Journal of Colloid and Interface Science, 60, 11-38 (1977).

- Hu H., Larson R.G., *Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 7090-7094 (2006).
- Ito Y., *Surface micropatterning to regulate cell functions*, Biomaterials, 20, 2333-2342 (1999).
- Jang L.S., Wang M.H., *Microfluidic device for cell capture and impedance measurement*, Biomedical Microdevices, 9, 737-743 (2007).
- Janssen X.J.A., van IJzendoorn L.J., Prins M.W.J., *On-chip manipulation and detection of magnetic particles for functional biosensors*, Biosensors and Bioelectronics, 23, 833-838 (2008).
- Jiang X., Bruzewicz D.A., Wong A.P., Piel M., Whitesides G.M., *Directing cell migration with asymmetric micropatterns*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 102, 975-978 (2005).
- Joanny J. F., De Gennes P. G., *A model for contact angle hysteresis*, Journal of Chemical Physics, 81, 552-562 (1984).
- Johansson L. thesis, *Controlled Manipulation of Microparticles Utilizing Magnetic and Dielectrophoretic forces* (2010).
- Johansson L., Gunnarsson K., Bijelovic S., Eriksson K., Surpi A., Göthelid E., Svedlindh P., Oscarsson S., *A magnetic microchip for controlled transport of attomole levels of proteins*, Lab on a Chip, 10, 654-661 (2010).
- Johnson R.E., Dettre R.H., *Contact Angle Hysteresis, I. Study of an Idealized Rough Surface*, Advances in Chemistry, 43, 112–135 (1964) (1).
- Johnson R.E., Dettre R.H., *Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface*, The Journal of Physical Chemistry, 68, 1744-1750 (1964) (2).
- Kamholz A.E., Weigl B.H., Finlayson B.A., Yager P., *Quantitative Analysis of Molecular Interaction in a Microfluidic Channel: The T-Sensor*, Analytical Chemistry, 71, 5340-5347 (1999).
- Khoshmanesh K., Zhang C., Tovar-Lopez F.J., Nahavandi S., Baratchi S., Kalantar-zadeh K., Mitchell A., *Dielectrophoretic manipulation and separation of microparticles using curved microelectrodes*, Electrophoresis, 30, 3707-3717 (2009).
- Kim Y., Hong S., Lee S.H., Lee K., Yun S., Kang Y., Paek K.K., Ju B.K., Kim B., *Novel platform for minimizing cell loss on separation process: Droplet-based magnetically activated cell separator*, Review of Scientific Instruments, 78, 0743011-0743017 (2007).

- Kralchevsky P.A., Nagayama K., *Capillary Forces between Colloidal Particles*, *Langmuir*, 10, 23-36 (1994).
- Lafuma A., Quéré D., *Superhydrophobic states*, *Nature Materials*, 2, 457-460 (2003).
- Lapizco-Encinas B.H., Simmons B.A., Cummings E.B., Fintschenko Y., *Dielectrophoretic Concentration and Separation of Live and Dead Bacteria in an Array of Insulators*, *Analytical Chemistry*, 76, 1571-1579 (2004).
- Lassalle V., Ferreira M.L., *PLA Nano- and Microparticles for Drug Delivery: An Overview of the Methods of Preparation*, *Macromolecular Bioscience*, 7, 767-783 (2007).
- Leclair A.M., Ferguson S.S.G., Lagugné-Labarthe F., *Surface patterning using plasma-deposited fluorocarbon thin films for single-cell positioning and neural circuit arrangement*, *Biomaterials*, 32, 1351-1360 (2011).
- Lee H., Kim J., Kim H., Kim J., Kwon S., *Colour-barcoded magnetic microparticles for multiplexed bioassays*, *Nature Materials*, 9, 745-749 (2010).
- Lee S.W., Lee I.H., Ryu S.S., Kwak S.M., Shin K.S., Kang J.Y., Jung H.I., Kim T.S., *Single-cell assay on CD-like lab chip using centrifugal massive singlecell trap*, 20th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 557-560 (2007).
- Lehnert T., Gijs M.A.M., Netzer R., Bischoff U., *Realization of hollow SiO₂ micronozzles for electrical measurements on living cells*, *Applied Physics Letters*, 81, 5063-5065 (2002).
- Li N., Tourovskaia A., Folch A., *Biology on a Chip: Microfabrication for Studying the Behavior of Cultured Cells*, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 31, 423-488 (2003).
- Li Q., Zhu Y.T., Kinloch I.A., Windle A.H., *Self-Organization of Carbon Nanotubes in Evaporating Droplets*, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 13926-13930 (2006).
- Lomer M.C.E., Hutchinson C., Volkert S., Greenfield S.M., Catterall A., Thompson R.P.H., Powel J.J., *Dietary sources of inorganic microparticles and their intake in healthy subjects and patients with Crohn's disease*, *British Journal of Nutrition*, 92, 947-955 (2004).
- Lu X., Huang W.H., Wang Z.L., Cheng J.K., *Recent developments in single-cell analysis*, *Analytica Chimica Acta* 510, 127-138 (2004).
- Manly D.A., Wang J., Glover S.L., Kasthuri R., Liebman H.A., Key N.S., Mackman N., *Increased microparticle tissue factor activity in cancer patients with Venous Thromboembolism*, *Thrombosis Research*, 125, 511-512 (2010).

- Manz A., Graber N., Widmer H.M., *Miniaturized Total Chemical Analysis Systems : a Novel Concept for Chemical Sensing*, Sensors and Actuators B, 1, 244-248 (1990) (1).
- Manz A., Miyahara Y., Miura J., Watanabe Y., Miyagi H., Sato K., *Design of an Open-tubular Liquid Chromatograph Using Silicon Chip Technology*, Sensors and Actuators B, 1, 249-255 (1990) (2).
- Mark D., Haeberle S., Roth G., von Stetten F., Zengerle R., *Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications*, Chemical Society Reviews, 39, 1153-1182 (2010).
- Marmur A., *Soft contact: measurement and interpretation of contact angles*, Soft Matter, 2, 12-17 (2006).
- McCloskey K.E., Chalmers J.J., Zborowski M., *Magnetic Cell Separation: Characterization of Magnetophoretic Mobility*, Analytical Chemistry, 75, 6868-6874 (2003).
- Moulinet S., Guthmann C., Rolley E., *Dissipation in the dynamics of a moving contact line: effect of the substrate disorder*, The European Physical Journal B, 37, 127-136 (2004).
- Neinhuis C., Barthlott W., *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces*, Annals of Botany, 79, 667-677 (1997).
- Nilsson H., Wiklund M., Johansson T., Hertz H.M., Nilsson S., *Microparticles for selective protein determination in capillary electrophoresis*, Electrophoresis, 22, 2384-2390 (2001).
- Nilsson J., Evander M., Hammarström B., Laurell T., *Review of cell and particle trapping in microfluidic systems*, Analytica Chimica Acta, 649, 141-157 (2009).
- Norton F. J., *Waterproofing treatment of materials*, U.S. Patent No. 2 386 259, (1945).
- Oliver J.F., Huh C., Mason S.G., *An experimental study of some effects of solid surface roughness on wetting*, Colloids and Surfaces, 1, 79-104 (1980).
- Pamme N., Wilhelm C., *Continuous sorting of magnetic cells via on-chip free-flow magnetophoresis*, Lab on a Chip, 6, 974-980 (2006).
- Patel P.M., Bhat A., Markx G.H., *A comparative study of cell death using electrical capacitance measurements and dielectrophoresis*, Enzyme and Microbial Technology, 43, 523-530 (2008).
- Patrito N., McCague C., Norton P.R., Petersen N.O., *Spatially Controlled Cell Adhesion via Micropatterned Surface Modification of Poly(dimethylsiloxane)*, Langmuir, 23, 715-719 (2007).

- Petsi A.J., Burganos V.N., *Evaporation-induced flow in an inviscid liquid line at any contact angle*, Physical Review E, 73, 0412011-0412019 (2006).
- Peyrade D., Gordon M., Hyvert G., Berton K., Tallal J., *Direct observation and localization of colloidal nanoparticles on patterned surface by capillary forces*, Microelectronic Engineering, 83, 1521-1525 (2006).
- Pinedo Rivera T., Lecarme O., Hartmann J., Rossitto E., Berton K., Peyrade D., *Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures*, Journal of Vacuum Science & Technology, 26, 2513-2519 (2008).
- Pohl H.A., *The motion and precipitation of suspensoids in divergent electric fields*, Journal of Applied Physics, 22, 869-871 (1951).
- Pollack M.G., Shenderov A.D., Fair R.B., *Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics*, Lab on a Chip, 2, 96-101 (2002).
- Pomeau Y., Vannimenus J., *Contact Angle on Heterogeneous Surfaces: Weak Heterogeneities*, Journal of Colloid and Interface Science, 104, 477-488 (1985).
- Py C., Reverdy P., Doppler L., Bico J., Roman B., Baroud C.N., *Capillary Origami: Spontaneous Wrapping of a Droplet with an Elastic Sheet*, Physical Review Letters, 98, 1561031-1561034 (2007).
- Quere D., *Wetting and Roughness*, Annual Review of Materials Research, 38, 71-99 (2008).
- Ramadan Q., Samper V., Poenar D., C. Yu, *An integrated microfluidic platform for magnetic microbeads separation and confinement*, Biosensors and Bioelectronics, 21, 1693-1702 (2006).
- Ramos S.M.M., Charlaix E., Benyagoub A., Toulemonde M, *Wetting on nanorough surfaces*, Physical Review E, 67, 0316041-0316046 (2003).
- Ramser K., Enger J., Goksör M., Hanstorp D., Logg K., Käll M., *A microfluidic system enabling Raman measurements of the oxygenation cycle in single optically trapped red blood cells*, Lab on a Chip, 5, 431-436 (2005).
- Reichle C., Sparbier K., Muller T., Schnelle T., Walden P., Fuhr G., *Combined laser tweezers and dielectric field cage for the analysis of receptor-ligand interactions on single cells*, Electrophoresis, 22, 272-282 (2001).
- Rettig J.R., Folch A., *Large-Scale Single-Cell Trapping And Imaging Using Microwell Arrays*, Analytical Chemistry, 77, 5628-5634 (2005).

- Reyes D.R., Iossifidis D., Auroux P.A., Manz A., *Micro Total Analysis Systems. I. Introduction, Theory, and Technology*, Analytical Chemistry, 74, 2623-2636 (2002).
- Roach P., Shirtcliffe N. J., Newton M. I., *Progress in superhydrophobic surface development*, Soft Matter, 4, 224–240 (2008).
- Shibuichi S., Onda T., Satoh N., Tsujii K., *Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure*, Journal of Physical Chemistry., 100, 19512-19517 (1996).
- Sims C.E., Allbritton N.L., *Analysis of single mammalian cells on-chip*, Lab on a Chip, 7, 423-440 (2007).
- Smistrupa K., Tang P.T., Hansen O., Hansen M.F., *Microelectromagnet for magnetic manipulation in lab-on-a-chip systems*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 300, 418-426 (2006).
- Starov V.M., *Surface forces action in a vicinity of three phase contact line and other current problems in kinetics of wetting and spreading*, Advances in Colloid and Interface Science, 161, 139-152 (2010).
- Streeter I., Baron R., Compton R.G., *Voltammetry at Nanoparticle and Microparticle Modified Electrodes: Theory and Experiment*, Journal of Physical Chemistry, 111, 17008-17014 (2007).
- Strömberg A., Karlsson A., Ryttsén F., Davidson M., Chiu D.T., Orwar O., *Microfluidic Device for Combinatorial Fusion of Liposomes and Cells*, Analytical Chemistry, 73, 126-130 (2001).
- Sun Y., Walker G.C., *Two-Dimensional Self-Assembly of Latex Particles in Wetting Films on Patterned Polymer Surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, 106, 2217-2223 (2002).
- Swain P.S., Lipowsky R., *Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws*, Langmuir, 14, 6772-6780 (1998).
- Syms R.R.A., Yeatman E.M., Bright V.M., Whitesides G.M., *Surface Tension-Powered Self-Assembly of Microstructures-The State-of-the-Art*, Journal of microelectromechanical systems, 12, 387-417 (2003).
- Takayama S., Ostuni E., LeDuc P., Naruse K., Ingber D.E., Whitesides G.M., *Selective chemical treatment of cellular microdomains using multiple laminar streams*, Chemistry & Biology, 10, 123-130 (2003).
- Tang K.C., Reboud J., Kwok Y.L., Peng S.L., Yobas L., *Lateral patch-clamping in a standard 1536-well microplate format*, Lab on a Chip, 10, 1044-1050 (2010).

- Teh S.Y., Lin R., Hung L.H., Lee A.P., *Droplet microfluidics*, Lab on a Chip, 8, 198-220 (2008).
- Terry S.C., Jerman J.H., Angell J.B., *A Gas Chromatographic Air Analyzer Fabricated on a Silicon Wafer*, IEEE Transactions on Electron Devices, 26, 1880-1886 (1979).
- Thorsen T., Maerk S.J., Quake S. R., *Microfluidic Large-Scale Integration*, Science, 298, 580-584 (2002).
- Uno K, Hayashi K, Hayashi T, Ito K, Kitano H, *Particle adsorption in evaporating droplets of polymer latex dispersions on hydrophilic and hydrophobic surfaces*, Colloid and Polymer Science, 276, 810-815 (1998).
- Uttayarat P., Toworfe G.K., Dietrich F., Lelkes P.I., Composto R.J., *Topographic guidance of endothelial cells on silicone surfaces with micro- to nanogrooves: Orientation of actin filaments and focal adhesions*, Journal of Biomedical Materials Research, 75, 668-680 (2005).
- Voldman J., Gray M. L., Schmidt M.A., *Microfabrication in Biology and Medicine*, Annual Review of Biomedical Engineering, 1, 401-425 (1999).
- Voldman J., Gray M.L., Toner M., Schmidt M.A., *A Microfabrication-Based Dynamic Array Cytometer*, Analytical Chemistry, 74, 3984-3990 (2002).
- Wang J., Chatrathi M.P., *Capillary Electrophoresis Microchips for Separation and Detection of Organophosphate Nerve Agents*, Analytical Chemistry, 73, 1804-1808 (2001).
- Wang J., *Electrochemical Detection for Capillary Electrophoresis Microchips: A Review*, Electroanalysis, 17, 1133-1140 (2005).
- Wenzel R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Industrial and Engineering Chemistry, 28, 988-994 (1936).
- Whitesides G.M., *The origins and the future of microfluidics*, Nature, 442, 368-373 (2006).
- Widjaja E., Harris M.T., *Particle Deposition Study During Sessile Drop Evaporation*, American Institute of Chemical Engineers, 54, 2250-2260 (2008).
- Xia N., Hunt T.P., Mayers B.T., Alsberg E., Whitesides G.M., Westervelt R.M., Ingber D.E., *Combined microfluidic-micromagnetic separation of living cells in continuous flow*, Biomedical Microdevices, 8, 299-308 (2006).
- Yang M., Li C.W., Yang J., *Cell Docking and On-Chip Monitoring of Cellular Reactions with a Controlled Concentration Gradient on a Microfluidic Device*, Analytical Chemistry, 74, 3991-4001 (2002).

- Yang Y., Bajaj N., Xu P., Ohn K., Tsifansky M.D., Yeo Y., *Development of highly porous large PLGA microparticles for pulmonary drug delivery*, *Biomaterials*, 30, 1947-1953 (2009).
- Young T., *An essay on the cohesion of fluids*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87 (1805).
- Zhang C., Khoshmanesh K., Mitchell A., Kalantar-zadeh K., *Dielectrophoresis for manipulation of micro/nano particles in microfluidic systems*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 401-420 (2010).
- Zheng Y., Bai H., Huang Z., Tian X., Nie F-Q., Zhao Y., Zhai J., Jiang L., *Directional water collection on wetted spider silk*, *Nature*, 463, 640-643 (2004).

Chapitre 2: Modèle pour expliquer une hystérésis sur une surface texturée

I. Introduction

Des défauts sur une surface permettent de piéger et ainsi de manipuler facilement une goutte s'évaporant [De Gennes, 1985]. Toutefois ces défauts peuvent modifier l'angle de contact du liquide, qui a une influence sur le positionnement de particules dans une goutte [Uno *et al.*, 1998]. Avant d'introduire des défauts sur une surface pour manipuler une goutte de liquide, il convient donc de comprendre l'influence de ces défauts sur l'angle de contact du liquide.

Nous montrons dans ce chapitre que l'hystérésis introduite par un défaut régulier (sans arête) et homogène (du même matériau) peut être prédite à l'aide d'un modèle géométrique simple consistant à trouver un point d'intersection d'une courbe avec une de ses tangentes. Cette solution est indépendante de l'échelle du défaut. Cette invariance d'échelle avait déjà été commentée par De Gennes, et expliquée d'un point de vue énergétique pour des défauts sinusoïdaux parallèles « infinis » ou refermés sur eux-mêmes [De Gennes, 1985]. Toutefois aucune étude se basant sur une résolution géométrique n'a encore été tentée. Oliver *et al.* ont étudié des surfaces avec des défauts sinusoïdaux mais n'ont ni postulé [Huh & Mason, 1977] ni observé [Oliver *et al.*, 1980] de solution mentionnant une ligne tangente. Ce type d'approche peut être intéressant car il ne nécessite pas de connaissances physiques et mathématiques très poussées, et il peut se concevoir à l'échelle macroscopique.

Le défaut étudié ici est modélisé par une fonction mathématique simple, continue et dérivable. Lorsque le ménisque du liquide touche deux cotés du défaut simultanément, la ligne de contact de la goutte se décroche du défaut. Des défauts sont réalisés par photolithographie de résine SU-8, et les mesures expérimentales confirment les prédictions du modèle pour l'angle de reculée d'un liquide. Les différences observées expérimentalement quand aux valeurs d'angle d'avancée sont expliquées par le dépassement de la longueur capillaire.

II. Modèle pour l'hystérésis

1) Notations

Nous cherchons à définir les angles de contact de reculée et d'avancée d'une goutte de liquide sur un défaut lithographié. Ces angles sont différents des angles de reculée et d'avancée sur la même surface sans défaut lithographié. Nous avons défini dans le chapitre précédent l'angle de Young θ_Y , propre à une surface et un liquide (Figure 2-1(a)). Nous avons ensuite défini les angles de reculée et d'avancée $\theta_{r,a}$ d'un liquide sur une surface réelle, c'est-à-dire présentant des rugosités (Figure 2-1(b)). Cette rugosité est généralement de l'ordre du nanomètre ou du micromètre. Nous définissons à présent les angles de reculée et d'avancée $\theta_{r,a}^*$ d'un liquide sur une surface présentant des défauts lithographiés (Figure 2-1(c)). Nous considérons la rugosité de la surface négligeable devant l'échelle de ces défauts. Les angles $\theta_{r,a}^*$ sont donc différents de $\theta_{r,a}$. Enfin, nous appelons θ_{app} l'angle de contact apparent que prend la goutte à tout moment de son évaporation.

Dans le modèle qui suit, nous considérons une goutte sur une surface. L'angle de contact sur une surface sans défaut peut être soit θ_Y soit $\theta_{r,a}$, selon que l'on considère la surface comme idéale ou non. Le modèle développé reste valable dans les deux cas. Nous n'utiliserons toutefois que $\theta_{r,a}$ dans la suite de ce chapitre, cette notation permettant de distinguer les cas de recul et d'avancée d'un liquide.

D'autre part, nous utilisons abusivement le terme d'*angle microscopique* pour désigner l'angle de contact à l'échelle des défauts lithographiés, c'est-à-dire sans tenir compte de la rugosité de la surface. A l'échelle des défauts, l'angle de contact de reculée et d'avancée du liquide sur la surface est $\theta_{r,a}$ (cf. zoom sur Figure 2-1(c)). Naturellement, à une échelle plus petite, l'angle de contact microscopique d'un liquide sur un défaut est l'angle de Young θ_Y (cf. zoom sur Figure 2-1(b)).

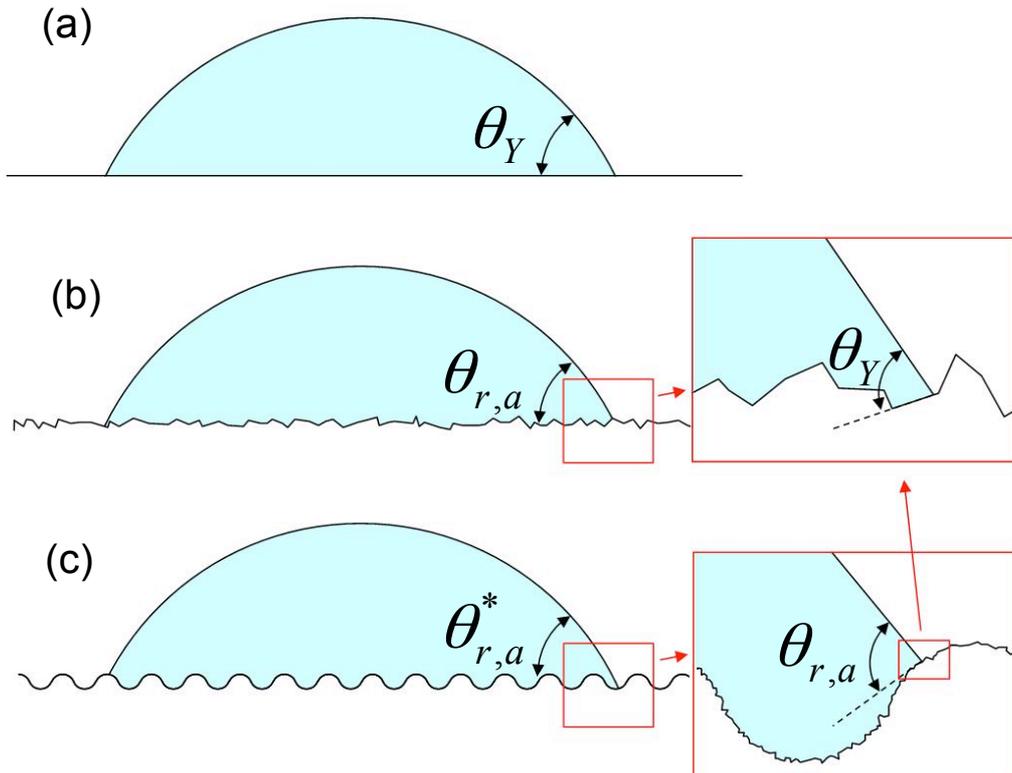


Figure 2-1 : Illustration des différents angles de contact d'une goutte en fonction de la surface. (a) Sur une surface parfaite, sans défaut, l'angle de contact est l'angle de Young θ_Y . (b) Sur une surface réelle, la rugosité produit un phénomène d'hystérésis sur l'angle de contact. Un angle de reculée θ_r et un angle d'avancée θ_a sont remarquables. (c) Sur une surface microtexturée, en plus de la rugosité, les défauts induisent des angles de reculée θ_r^* et d'avancée θ_a^* différents des précédents.

2) Théorie et modèle général

Nous considérons ici l'hystérésis de l'angle de contact d'une goutte de liquide introduit par un défaut régulier et homogène [De Gennes, 1985]. Ce défaut peut être obtenu par un procédé classique de photolithographie. Nous postulons que le profil de ce défaut peut être modélisé par une fonction $h(x)$, continue et dérivable, telle une gaussienne ou une sinusoïde. Nous supposons également le défaut petit devant la taille de la goutte. Ainsi, le profil du ménisque de la goutte peut être considéré comme une droite à l'échelle du défaut. Enfin nous considérons le défaut refermé sur lui-même (ou infini dans un cadre théorique comme dans [De Gennes, 1985]) de telle sorte que le comportement de la goutte soit le même sur tout son périmètre. Il est à noter que dans la plupart des cas, un défaut photolithographié est considéré comme un méso (ou une marche), avec une arête, plutôt que comme un défaut régulier et homogène.

La Figure 2-2 illustre les quatre cas possibles considérés dans cette étude. La Figure 2-2(a) représente une ligne de contact qui recule de la droite vers la gauche et rencontre un défaut régulier et homogène. La ligne de contact progresse alors sur le défaut, et le ménisque de la goutte ne touche pas la face gauche du défaut. La Figure 2-2(b) représente également une ligne de contact qui recule sur le même défaut, mais à un moment le ménisque de la goutte touche la face gauche du défaut. La Figure 2-2(c) représente une ligne de contact qui avance de la gauche vers la droite et rencontre le défaut. Le ménisque de la goutte ne touche pas la face droite du défaut. Enfin, la Figure 2-2(d) représente une ligne de contact qui avance encore de la gauche vers la droite sur le défaut, et le ménisque de la goutte touche la face droite du défaut à un moment. Dans les 4 cas le centre de la goutte est situé à gauche du défaut.

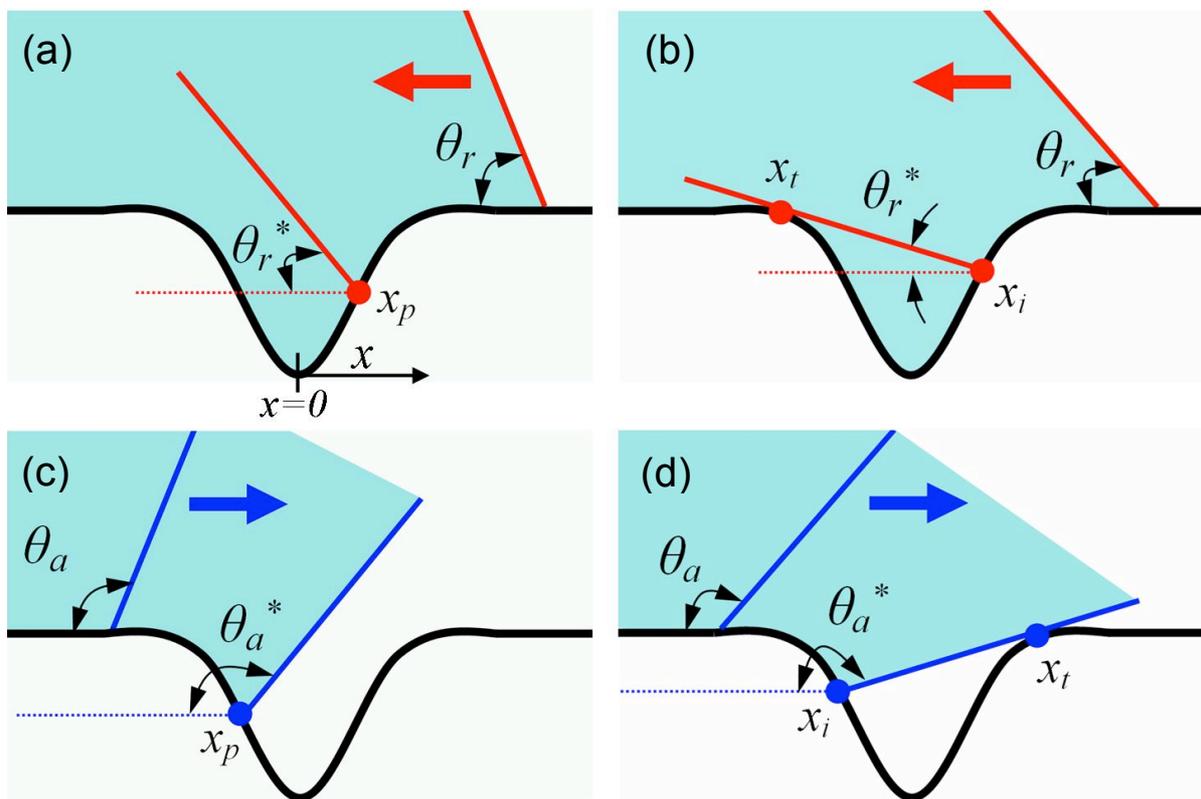


Figure 2-2 : Illustration des différents cas d'une ligne de contact passant par un défaut régulier et homogène : (a) le ménisque d'une ligne de contact qui recule et ne touche pas la face gauche du défaut. (b) le ménisque d'une ligne de contact qui recule et touche la face gauche du défaut. (c) le ménisque d'une ligne de contact qui avance et ne touche pas la face droite du défaut. (d) le ménisque d'une ligne de contact qui avance et touche la face droite du défaut.

Nous considérons que loin du défaut, la ligne de contact en déplacement présente un angle de contact *microscopique* donné par $\theta_{r,a}$. Comme la ligne de contact arrive sur le défaut,

son angle de contact apparent $\theta_{app}(x)$, c'est-à-dire l'angle que forme le ménisque avec le plan horizontal, en reculée comme en avancée, est donné par $\theta_{app}(x) = \theta_{r,a} - \arctan(h'(x))$, où $h'(x)$ est la dérivée de $h(x)$. Nous définissons les angles de contact *effectifs* de reculée et d'avancée $\theta_{r,a}^*$ comme les angles de contact apparents où la ligne de contact se décroche du défaut. Ce sont ces valeurs que nous cherchons à déterminer en fonction de $\theta_{r,a}$. Avec ces valeurs, nous pouvons déterminer l'hystérésis de l'angle de contact du liquide sur le défaut $\Delta\theta^* = \theta_a^* - \theta_r^*$.

Considérons à présent plus en détail l'étude du cas de l'angle de reculée d'une goutte (Figure 2-2(a) et Figure 2-2(b)). Nous démontrerons par la suite que l'angle d'avancée peut s'obtenir facilement par symétrie si l'on considère le défaut comme symétrique. Si le défaut n'est pas symétrique, une étude de l'angle d'avancée peut s'obtenir de façon similaire à celle de l'angle de reculée.

La ligne de contact de la goutte, loin du défaut, se déplace de la droite vers la gauche avec un angle de contact microscopique θ_r . Lorsque la ligne de contact arrive sur la face droite du défaut ($x > 0$), elle présente toujours localement un angle θ_r avec la surface du défaut (pour respecter la loi de Young-Dupré). Mais l'angle de contact apparent de la goutte avec le plan horizontal, θ_{app} , diminue. Il est dès lors nécessaire de distinguer deux cas de figure possibles : soit le ménisque de la goutte ne touche pas la face gauche du défaut ($x < 0$), soit il le touche.

a) Le ménisque de la goutte ne touche pas la face gauche du défaut

Si θ_r est grand, et/ou que le défaut a un rapport d'aspect suffisamment petit de façon à ce que le ménisque de la goutte ne touche pas la face opposée du défaut (Figure 2-2(a)) alors la ligne de contact de la goutte va progresser sur la face droite du défaut jusqu'à rencontrer x_p , un point d'inflexion de $h(x)$ sur la face droite du défaut. Un déplacement de la ligne de contact de la goutte en deçà de x_p impliquerait que la courbure de la goutte au niveau du ménisque soit plus importante que la courbure du reste de la goutte. Ce cas de figure ne permet pas de respecter l'équation de Young-Laplace. La goutte se décroche donc du défaut lorsque sa ligne de contact parvient au point d'inflexion x_p du défaut [Shuttleworth & Bailey, 1948, Huh & Mason, 1977]. Sa ligne de contact va se rétracter en deçà du défaut, jusqu'à ce que l'équilibre des tensions superficielles soit respecté.

L'angle de contact effectif de reculée sur le défaut est donc donné par :

$$\theta_r^* = \theta_r - |\arctan(h'(x_p))|$$

b) Le ménisque de la goutte touche la face gauche du défaut

Lorsque la ligne de contact en recul de la goutte se déplace sur la face droite du défaut et que θ_{app} diminue, si le ménisque du liquide touche la face gauche du défaut (à $x = x_i$) (c.f. Figure 2-2(b)), alors la loi de Young-Dupré n'est plus respectée en x_i . Par conséquent, la goutte va se décrocher du défaut et sa ligne de contact va se rétracter jusqu'à ce que l'équilibre des tensions superficielles soit à nouveau respecté. Nous définissons les paramètres h_0 comme étant la profondeur du défaut, w sa largeur. En première approximation, comme h_0 et w sont beaucoup plus petits (de l'ordre du μm) que le diamètre de la goutte ($\sim 1\text{ mm}$), nous avons assimilé le profil du ménisque de la goutte à une ligne droite (Bien qu'il présente en réalité une courbure égale à celle de la goutte). De plus le défaut et la goutte présentent tous deux une symétrie radiale, ce qui permet une résolution 1D simple.

Comme $h(x)$ est une fonction continue et dérivable, il est possible de définir une droite tangente en chacun de ses points (Figure 2-3). Nous appelons $j(x)$ la droite tangente en un point $x_i \in \left] \frac{-w}{2}, 0 \right[$ à la courbe $h(x)$. Nous limitons l'intervalle de x_i puisque nous nous focalisons ici sur une goutte dont la ligne de contact évolue de la droite vers la gauche, et dont le ménisque touche le défaut sur sa face gauche.

$j(x)$ a pour équation :

$$j(x) = h'(x_i)(x - x_i) + h(x_i)$$

Nous cherchons à déterminer le point x_i sur l'intervalle $\left[\frac{-w}{2}, \frac{w}{2} \right]$ où la droite $j(x)$ coupe $h(x)$. Nous cherchons donc à résoudre l'équation $j(x) = h(x)$ soit :

$$h'(x_i)(x - x_i) + h(x_i) = h(x) \quad [2.1]$$

Nous pouvons également écrire que $\theta_r^* = |\arctan(h'(x_i))| = \theta_r - \alpha$

Avec α la pente de $h(x)$ en x_i , soit $\alpha = |\arctan(h'(x_i))|$.

$$\theta_r^* = \theta_r - |\arctan(h'(x_i))| \quad [2.2]$$

Nous avons ainsi deux relations, qui permettent de déterminer $h'(x_i)$ à l'aide de l'équation [2.1], et de relier θ_r^* et θ_r à travers l'équation [2.2].

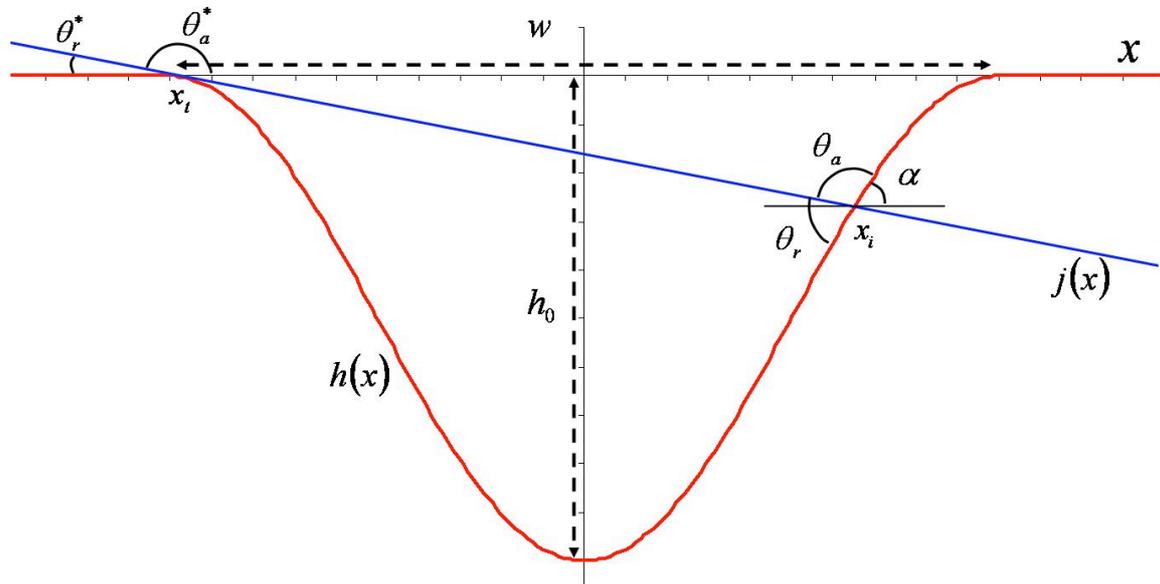


Figure 2-3 : illustration des courbes $h(x)$ et $j(x)$, des angles considérés, et des correspondances entre θ_r et θ_a , et entre θ_r^* et θ_a^*

c) Calculs pour l'angle d'avancée

Le profil du défaut admettant une symétrie d'axe vertical, que l'on considère une goutte dont le centre est à gauche du défaut (comme envisagé en Figure 2-2) ou à droite du défaut, les relations entre θ_r^* et θ_r , ainsi qu'entre θ_a^* et θ_a sont les mêmes. Ainsi, comme illustré sur la Figure 2-4, il est possible de considérer une droite tangente comme représentative du ménisque d'une goutte qui se rétracte ou qui augmente de volume.

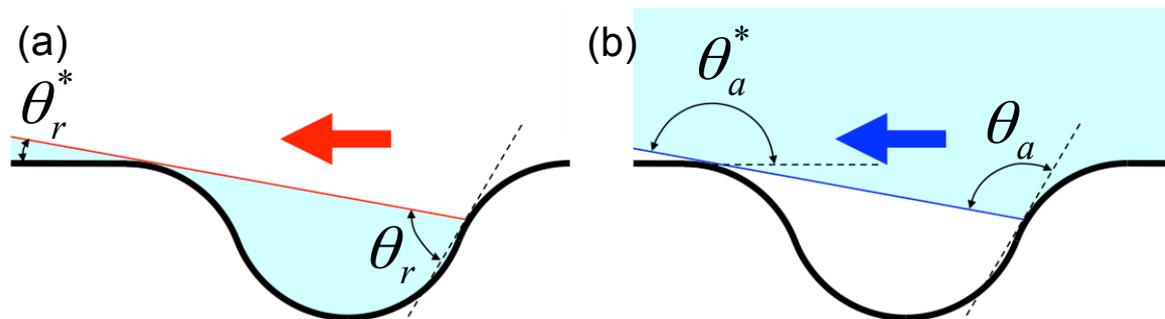


Figure 2-4 : Illustration d'une même configuration de ligne tangente pour deux cas différents. (a) Une goutte dont le centre est à gauche du défaut, en recul de la droite vers la gauche. (b) Une goutte dont le centre est à droite du défaut, avançant de la droite vers la gauche.

Nous pouvons en tirer les relations suivantes entre les différents angles:

$$\theta_a^* = 180 - \theta_r^*$$

$$\theta_a = 180 - \theta_r$$

Il est important de souligner ici que cette correspondance entre ces angles n'est que géométrique. Cette correspondance n'est pas valable pour un même liquide. L'angle d'avancée d'un liquide sur une surface n'est pas égal à 180 moins l'angle de reculée de ce liquide sur cette même surface. Ces équations permettent de tracer les courbes théoriques reliant θ_r^* à θ_r et θ_a^* à θ_a pour un défaut donné.

Il est ainsi possible de tracer pour un même défaut la courbe $\theta_r^* = f(\theta_r)$ et avec celle-ci la courbe $\theta_a^* = g(\theta_a)$.

d) Propriétés de ce modèle

En considérant deux défauts similaires, au même rapport d'aspect mais avec des tailles différentes, nous pouvons prendre le même modèle de fonction $h(x)$ pour ces deux défauts. Les deux fonctions $h(x)$ considérées sont semblables par une similitude géométrique, de même pour les fonctions $h'(x)$. Une similitude géométrique conservant les angles, la fonction $\theta_r^* = f(\theta_r)$ ou $\theta_a^* = g(\theta_a)$ est la même pour les deux défauts. Ainsi, le modèle exposé ici permet d'étudier le comportement d'une goutte sur un défaut en fonction du profil de ce défaut, mais *indépendamment de son échelle*. Cette propriété est toutefois valable tant que le défaut peut être considéré comme petit face à la goutte, et donc que le ménisque de la goutte peut être considéré comme linéaire au niveau du défaut.

3) Application du modèle avec une fonction définie

a) Fonction cosinus

Le profil des défauts que nous avons définis peut être modélisé par une fonction cosinus sur une période, soit :

$$h(x) = -\frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x\right) + 1 \right) \text{ sur } x \in \left[-\frac{w}{2}, \frac{w}{2} \right]$$

Et $h(x) = 0$ en dehors de l'intervalle $\left[-\frac{w}{2}, \frac{w}{2} \right]$

où h_0 est la profondeur du défaut (correspondant à l'amplitude de la sinusoïde), et w est la largeur du défaut (correspondant à la période de la sinusoïde).

$$h'(x) = \frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x\right)$$

La droite $j(x)$ tangente en un point $x_i \in \left] \frac{-w}{2}, 0 \right[$ de la courbe $h(x)$ a pour équation :

$$j(x) = \frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)(x - x_i) - \frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right) + 1 \right)$$

$j(x)$ recoupe $h(x)$ en x_i tel que :

$$j(x) = h(x)$$

$$\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)(x_i - x_i) - \frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right) + 1 \right) = -\frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right) + 1 \right)$$

Soit :

$$\boxed{\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)(x_i - x_i) - \frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right) + 1 \right) + \frac{h_0}{2} \left(\cos\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right) + 1 \right) = 0} \quad [2.3]$$

Enfin, à partir de la Figure 2-3, nous pouvons écrire :

$$\theta_r^* = \left| \arctan(h'(x_i)) \right| = \left| \arctan\left(\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)\right) \right| \quad [2.4]$$

$$\alpha = \left| \arctan\left(\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)\right) \right| \quad [2.5]$$

Et donc :

$$\boxed{\theta_r = \theta_r^* + \alpha = \left| \arctan\left(\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)\right) \right| + \left| \arctan\left(\frac{h_0\pi}{w} \sin\left(\frac{2\pi}{w}x_i\right)\right) \right|} \quad [2.6]$$

Nous avons donc un système de 2 équations, [2.3] et [2.6] avec 2 inconnues : x_i et x_i qui dépendent de l'angle de reculée θ_r . Ce système admet donc un couple de solution mais non résolvable analytiquement. Toutefois en fixant x_i il est possible de déterminer x_i avec l'équation [2.3], à l'aide d'un solveur (Excel par exemple), par la méthode de Newton-Raphson [Venables & Ripley, 2003]. Puis θ_r peut être défini avec l'équation [2.6]. θ_r^* est enfin obtenu avec l'équation [2.4]. En fixant au préalable les valeurs h_0 et w définissant la

sinusoïde, et en faisant parcourir à x_i les valeurs dans l'intervalle $\left[-\frac{w}{2}, -\frac{w}{4}\right]$, il est facile de tracer la courbe $\theta_r^* = f(\theta_r)$. Si x_i passe au-delà du point d'inflexion de la sinusoïde, soit $x_i > -\frac{w}{4}$, alors l'équation $j(x) = h(x)$ admet une solution $x_i < x_i$. Cette configuration ne nous intéresse pas puisqu'elle ne correspond pas physiquement à une situation possible du ménisque d'une goutte sur un défaut.

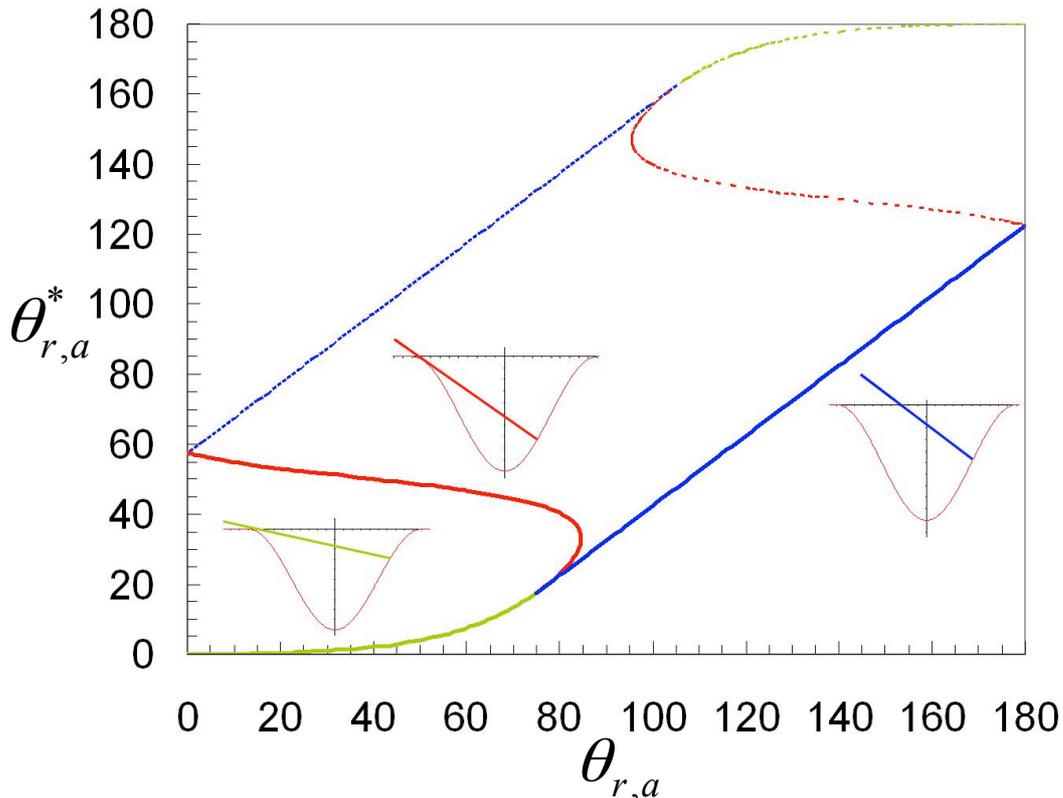


Figure 2-5 : Courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ (en continu) et $\theta_a^* = g(\theta_a)$ (en pointillés) obtenues en fixant $h_0 = 1$ et $w = 2$, pour avoir un rapport d'aspect du défaut $K = 0.5$. Les parties vertes sont obtenues pour $x_i \in \left[\frac{w}{4}, \frac{w}{2}\right]$. Les parties rouges obtenues pour $x_i \in \left]0, \frac{w}{4}\right[$. Les parties bleues sont les solutions linéaires, obtenues pour $x_i = \frac{w}{4}$ et le ménisque ne touchant pas la face gauche du défaut.

D'autre part, en considérant une ligne triple de goutte arrivant à droite du défaut, nous avons vu qu'il n'est pas possible à la goutte de continuer à progresser en deçà du point d'inflexion du défaut, en $x_i = \frac{w}{4}$. Les solutions pour lesquelles le ménisque touche la face gauche du défaut et $x_i \in \left]0, \frac{w}{4}\right[$ sont des configurations imaginables pour une goutte, mais qui ne sont pas physiquement atteignables : il faudrait pour cela que la ligne de contact de la goutte passe

au-delà du point d'inflexion du défaut, situation que nous avons démontré impossible. Ces solutions sont figurées en rouge sur la Figure 2-5.

La courbe $\theta_r^* = f(\theta_r)$ obtenue finalement est une courbe croissante entre $\theta_r = 0$ (figurant un liquide mouillant totalement la surface et sautant donc le défaut considéré en $x_i = \frac{w}{2}$) et θ_r obtenu en $x_i = \frac{w}{4}$. Cette courbe est figurée en vert sur la Figure 2-5.

Pour des valeurs de θ_r au-delà de ce maximum obtenu, le ménisque ne touche plus la face gauche du défaut, et la ligne de contact de la goutte quitte le défaut lorsqu'elle atteint son point d'inflexion en $x_p = \frac{w}{4}$. La relation devient donc

$\theta_r^* = \theta_r - \left| \arctan(h'(x_p)) \right| = \theta_r - \left| \arctan\left(2\pi \frac{h_0}{w}\right) \right|$. Cette courbe est figurée en bleu sur la Figure 2-5.

Comme énoncé plus haut, la courbe $\theta_a^* = g(\theta_a)$ s'obtient en posant $\theta_a^* = 180 - \theta_r^*$ et $\theta_a = 180 - \theta_r$ (Courbes en pointillés en Figure 2-5).

En répétant le calcul de $\theta_r^* = f(\theta_r)$ pour différents rapports d'aspects du défaut, il est possible de tracer différentes courbes sur un même graphique (Figure 2-6). Une forme d'abaque est ainsi réalisée, permettant en fonction d'un profil de défaut donné et des angles de contact (de reculée et d'avancée) d'un liquide sur une surface, de prévoir le comportement de cette goutte sur le défaut.

Le comportement d'un liquide sur un défaut ne dépend que du rapport d'aspect de ce défaut et non de sa taille. En extrapolant, il est possible d'anticiper et d'étudier l'hystérésis d'une surface en fonction de sa rugosité et de considérations géométriques. La rugosité peut être assimilée à la hauteur h_0 d'un défaut et la périodicité de la rugosité de surface à la période w d'un défaut. Un autre intérêt de l'utilisation d'un modèle sinusoïdal est sa périodicité qui reflète le caractère régulier d'une surface homogène, comme il a été utilisé dans [De Gennes, 1985].

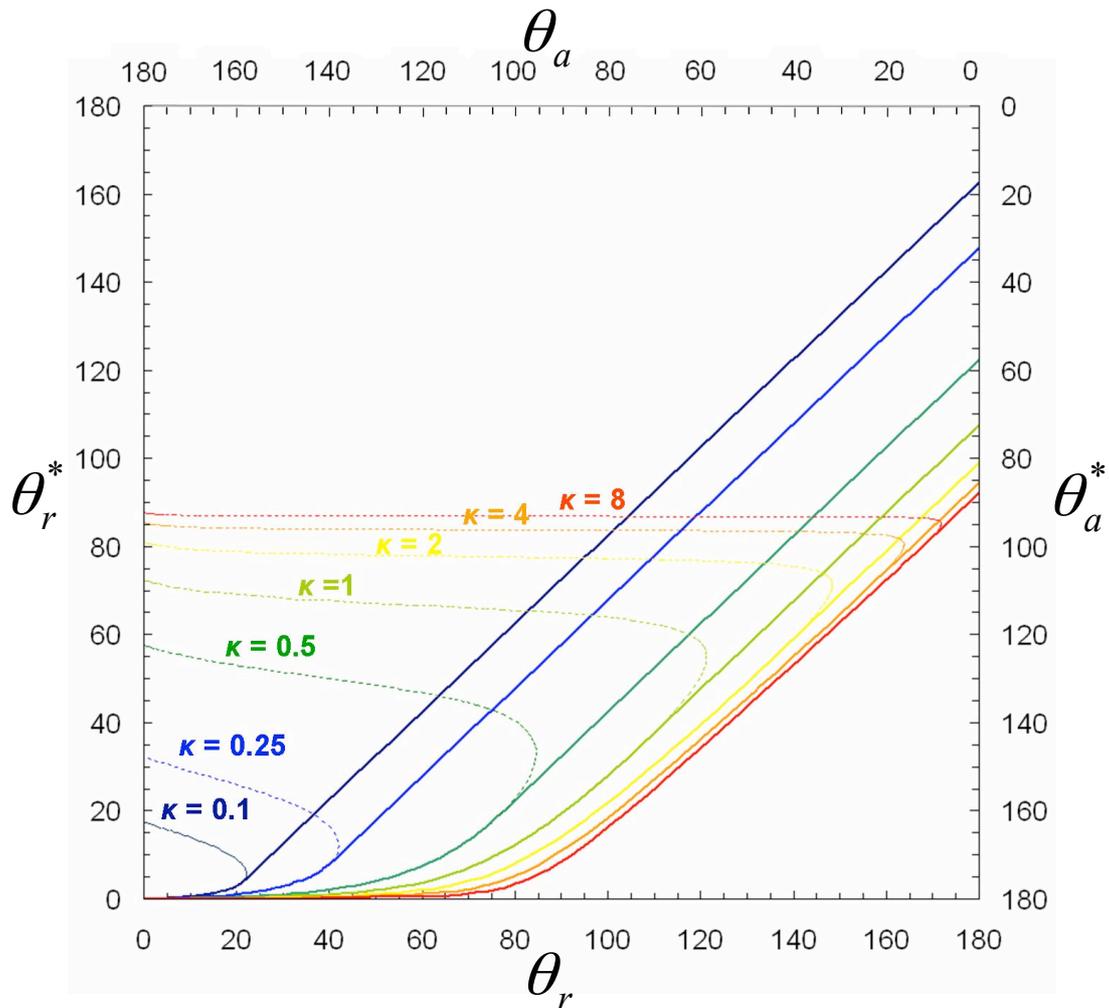


Figure 2-6 : Courbes théoriques $\theta_r^* = f(\theta_r)$ et $\theta_a^* = g(\theta_a)$ pour différents rapports d'aspect κ .

b) Fonction Gaussienne

Nous modélisons maintenant le profil que nous avons défini par une gaussienne :

$$h(x) = -h_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\left(\frac{w}{5}\right)^2}\right)$$

Avec toujours h_0 la profondeur du défaut, et w la largeur (approximative) du défaut.

$$h'(x) = \frac{25h_0}{w^2} x \exp\left(-\frac{12.5x^2}{w^2}\right)$$

$$h''(x) = \frac{25h_0}{w^2} \exp\left(-\frac{12.5x^2}{w^2}\right) \left(1 - \frac{25x^2}{w^2}\right)$$

Les points d'inflexion de $h(x)$ se trouvent en $x_p = \pm \frac{w}{5}$.

La droite $j(x)$ tangente en un point $x_i \in \left] -\frac{w}{2}, 0 \right[$ de la courbe $h(x)$ a pour équation :

$$j(x) = \frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)(x - x_i) - h_0 \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)$$

$j(x)$ recoupe $h(x)$ en x_i tel que :

$$j(x_i) = h(x_i)$$

$$j(x) = \frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)(x_i - x_i) - h_0 \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right) = -h_0 \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)$$

Soit :

$$\boxed{\frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)(x_i - x_i) - h_0 \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right) + h_0 \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right) = 0} \quad [2.7]$$

Enfin, à partir de la Figure 2-3, nous pouvons écrire :

$$\theta_r^* = \left| \arctan\left(\frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)\right) \right| \quad [2.8]$$

$$\alpha = \left| \arctan\left(\frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)\right) \right| \quad [2.9]$$

Et donc :

$$\boxed{\theta_r = \theta_r^* + \alpha = \left| \arctan\left(\frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)\right) \right| + \left| \arctan\left(\frac{25h_0}{w^2} x_i \exp\left(-\frac{12.5x_i^2}{w^2}\right)\right) \right|} \quad [2.10]$$

De la même manière qu'avec une sinusoïde, nous pouvons tracer les courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ et $\theta_a^* = g(\theta_a)$ en suivant le même raisonnement que précédemment.

Nous démontrons ainsi que différents modèles peuvent être utilisés pour modéliser le profil d'un défaut. La Figure 2-7 montre les courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ obtenues pour un même défaut au rapport d'aspect $K = 0.5$, en considérant un modèle sinusoïdal et un modèle gaussien. En insert sont représentés les profils de chacun de ces modèles. Il est intéressant de constater qu'en fonction du modèle considéré, le profil du défaut diffère essentiellement autour de $\pm \frac{w}{2}$.

Or c'est dans cette région que le profil du défaut influence le comportement du ménisque de la goutte. Malgré la similitude des 2 courbes, nous pourrions constater qu'il convient de

choisir un modèle au plus proche du profil réel d'un défaut pour en tirer une courbe théorique la plus réaliste possible.

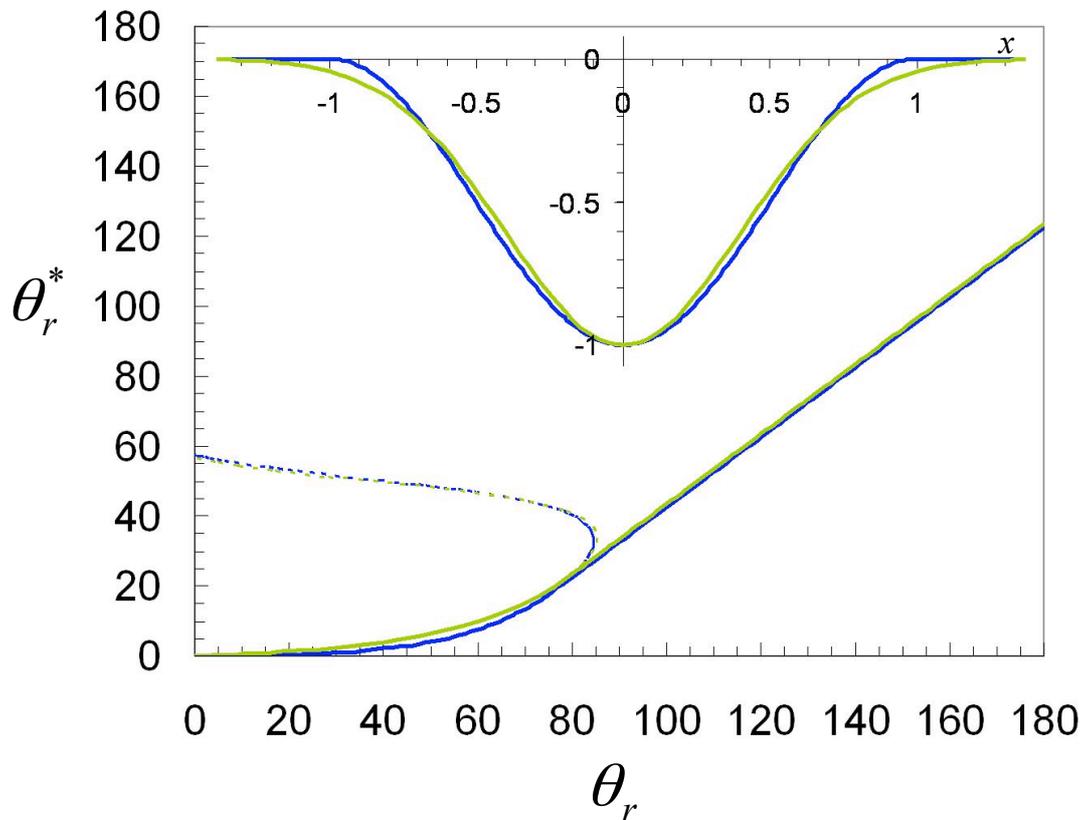


Figure 2-7 : Courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ pour un modèle Gaussien (en vert), et pour un modèle sinusoïdal (en bleu). $h_0 = 1$ et $w = 2$, pour avoir un rapport d'aspect du défaut $K = 0.5$. La courbe verte en pointillé correspond aux solutions d'une gaussienne pour $x_i \in \left[0, \frac{w}{5}\right]$ et la courbe bleue en pointillé correspond aux solutions d'une fonction cosinus pour $x_i \in \left[0, \frac{w}{4}\right]$. L'insert montre les deux profils des courbes (Gaussienne en vert et fonction cosinus en bleu) sur un même graphique.

III. Résultats

1) Procédé de fabrication, matériel, méthode

a) Justification des matériaux utilisés

Les plaquettes de silicium utilisées dans la microélectronique offrent une grande qualité de planéité ainsi qu'une très faible rugosité [De Gennes *et al.*, 2005]. Leur faible coût par rapport à d'autres types de plaquettes et leur très large champ d'application dans un laboratoire d'électronique en font un support idéal, pour la microfluidique entre autre.

Pour introduire des défauts dans la surface, la photolithographie de résine offre ici une solution facile à mettre en œuvre, rapide et reproductible. Pour cela une résine photosensible est déposée sur une plaquette de silicium de 3 pouces (d'orientation cristalline quelconque). Elle est insolée à travers un masque de chrome et de verre pour y définir des motifs. La résine est enfin révélée.

Le choix de la résine s'est portée sur de la SU8 (microchem), une résine epoxy développée en 1995 par IBM [Lee *et al.*, 1995]. Cette résine négative est très résistante et stable une fois insolée et donc pratique pour des applications où cette couche doit être permanente. Elle est souvent employée dans les applications microfluidiques [Carlier *et al.*, 2004, Arscott *et al.*, 2004]. Une goutte d'eau sur sa surface présente un angle de contact d'environ 90°, ce qui permet de la manipuler assez facilement.

Le fluorocarbone est un matériau présentant une importante hydrophobicité, et pouvant être déposé sur une surface par plasma [Favia *et al.*, 2003]. Il est utilisé ici pour rendre la surface texturée plus hydrophobe que la SU-8.

b) Fabrication des échantillons

- Procédé SU-8 :

Pour s'assurer de la bonne adhérence de la SU-8 sur la surface de silicium, un promoteur d'adhérence (promoteur AP3000) est d'abord étalé (tournette à 3300 rpm, 1000 rpm.s⁻¹ pendant 30 secondes) sur une galette de silicium (Siltronix, France). La résine SU-8 2010 (Microchem, USA) est ensuite pré-étalée (tournette à 500 rpm, 1000 rpm.s⁻¹ pendant 10 secondes), puis étalée en augmentant les paramètres (tournette à 3300 rpm, 1000 rpm.s⁻¹ pendant 30 secondes). Ces paramètres permettent d'obtenir une épaisseur de résine d'environ 10 µm. La galette de silicium est ensuite pré-cuite sur une plaque chauffante à 95°C pendant 4

minutes. La résine est insolée lors de l'étape de photomasquage. L'optimisation des paramètres d'insolation [Gaudet *et al.*, 2006] permet la définition de défauts réguliers et homogènes (77 mJ.cm^{-2} soit 7,7 secondes pour une puissance de 10 mW.cm^{-2}). Le masque utilisé a permis de former des défauts circulaires concentriques de différents diamètres (de 0.1 à 2 mm). La largeur des zones masquées lors de l'insolation de la résine est de $1 \mu\text{m}$. La résine est ensuite recuite sur une plaque chauffante à 95°C pendant 4 minutes. Elle est enfin révélée dans une solution de développeur (SU-8 developer, microchem) pendant 2 minutes et rincée 10 secondes à l'alcool isopropylique (IPA). Une étape de recuit en étuve à 150°C pendant 5 minutes clôt ce procédé. La Figure 2-8 montre une photo au microscope confocal d'un des motifs réalisés.

Un passage d'une coupe de la galette de silicium au microscope à canon à électron permet de mesurer avec précision l'épaisseur de la résine. Ces mesures montrent une épaisseur de résine de $9,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$, proche de l'épaisseur prévue initialement.

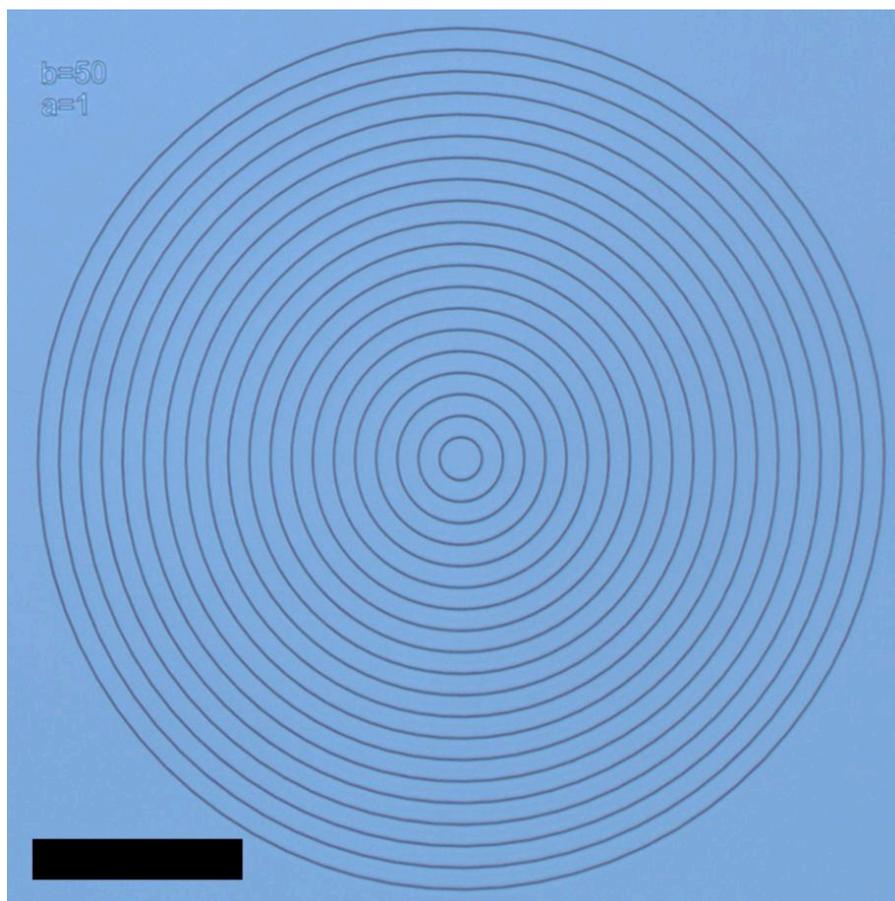


Figure 2-8 : image au microscope confocal d'un motif réalisé. Celui-ci est constitué de défauts circulaires et concentriques espacés de $50 \mu\text{m}$. Barre d'échelle = $500 \mu\text{m}$

- Procédé fluorocarbone :

Certains défauts sont par la suite recouverts d'une fine couche (~100 nm) de fluorocarbure CF_x [Takahashi & Tachibana, 2001] déposée par un plasma de C_4F_8 (STS-Surface Technology Systems, UK). Les paramètres utilisés sont : débit de C_4F_8 = 200 sccm, puissance = 1500 W, pression = 10 mTorr, temps de dépôt = 20 sec.

Cette étape permet de modifier la mouillabilité de la surface, tout en conservant le profil des défauts définis sur la surface de SU-8, comme l'illustre la Figure 2-9. La couche de fluorocarbure (FC) est suffisamment fine pour ne pas modifier de façon importante le profil du défaut.

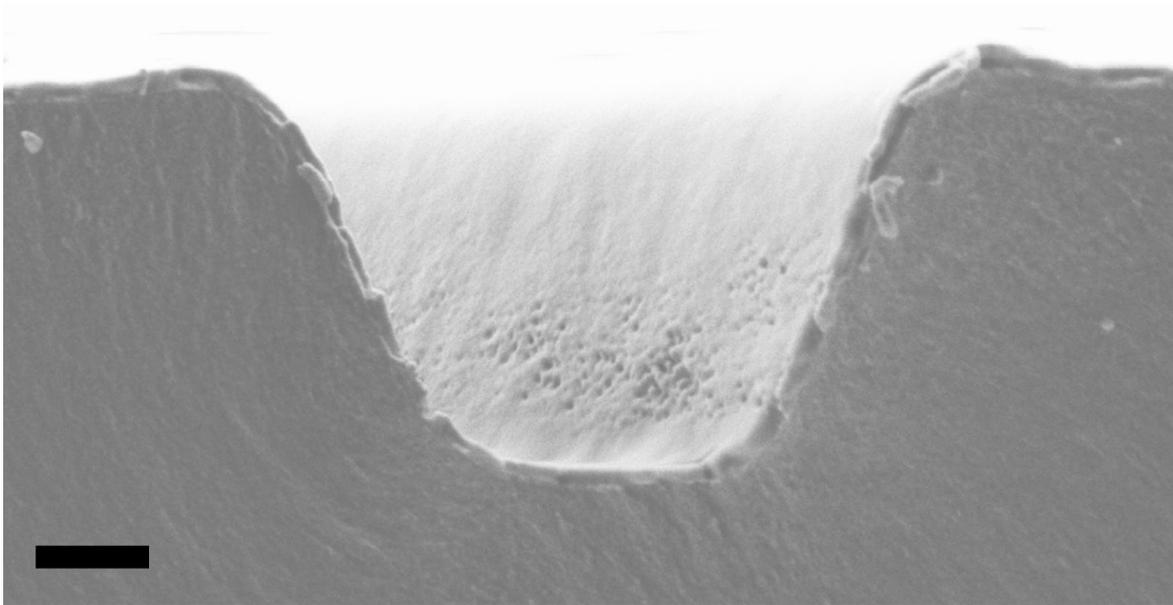


Figure 2-9 : Image de microscope à canon à électrons (MEB) d'une coupe d'un défaut. La couche inférieure est de la SU-8 2010, et la fine couche supérieure est du fluorocarbure. Barre d'échelle = 500 nm

c) Rugosité des surfaces

Pour vérifier que les rugosités des surfaces expérimentales sont faibles en regard de la taille des défauts lithographiés, nous avons effectué des mesures de rugosité au microscope AFM (Bioscope, Veeco).

La rugosité d'une surface de SU-8 sans défaut est de $1,45 \text{ nm} \pm 0,46 \text{ nm}$. Celle d'une surface de SU-8 recouverte de FC est de $0,96 \text{ nm} \pm 0,25 \text{ nm}$. Les défauts lithographiés faisant environ $3 \text{ }\mu\text{m}$ de large et $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ de profondeur, leur taille est bien supérieure à la rugosité des surfaces.

d) Protocole de mesure d'angles de contact

Toutes les mesures sont réalisées dans une salle blanche de classe ISO 5/7 (Température ambiante $T_A = 20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, humidité relative = $45\% \pm 2\%$). Nous avons réalisé des mesures d'angle de contact à l'aide d'un goniomètre DSA100 (Kruss, Germany). Le DSA100 est composé d'une table, d'une seringue et d'une aiguille (visibles sur la Figure 2-10(c)), et d'une caméra (visible de dos sur la Figure 2-10(a)) permettant l'enregistrement de l'évolution du profil d'une goutte en fonction du temps. Les films ont 5 images.s^{-1} avec une résolution de 780-580 pixels.

Une fois les données enregistrées, elles sont traitées par l'ordinateur du DSA100 pour extraire des images les mesures d'angle de contact. Le logiciel offre différentes méthodes de calcul pour traiter les images. Si la goutte n'est pas déformée et présente une courbure régulière, alors deux méthodes de calcul sont utilisables :

- La première ajuste un cercle au profil de la goutte. En connaissant la base de la goutte et l'équation du cercle, le logiciel donne l'angle de contact de la goutte.
- La seconde méthode de calcul, moins précise et plus bruitée, ajuste une fonction polynomiale au profil de la goutte au niveau de sa base. Les angles de contact sont calculés localement des deux cotés de la goutte.

Si la goutte est déformée, par l'aiguille de la seringue ou par la gravité, alors seule la seconde méthode de calcul est utilisable.

Pour observer les angles de reculée et d'avancée d'un liquide sur une surface sans défaut, trois méthodes peuvent être utilisées :

- La première consiste à déposer manuellement une grosse goutte de liquide ($\sim 8\mu\text{L}$) sur la surface testée, puis d'incliner la surface (Figure 2-10(b)). La goutte se déforme à cause de la gravité jusqu'à glisser sur la surface. L'instant où la goutte glisse donne les angles d'avancée et de reculée de la goutte en même temps.
- La seconde méthode consiste à gonfler et dégonfler une goutte de liquide à l'aide de la seringue du goniomètre.
- La troisième méthode ne permet d'obtenir que l'angle de reculée θ_r d'une goutte, en la laissant s'évaporer [Langmuir, 1918, Picknett & Bexon, 1977, Deegan *et al.*, 1997]. Cette méthode n'est utilisée que sur des liquides s'évaporant assez vite. Cette dernière méthode présente toutefois l'avantage d'avoir une goutte à la courbure régulière, ce qui permet de calculer son angle de contact en ajustant un cercle au profil de la goutte, et d'obtenir des

mesures plus précises et moins bruitées. Pour cela une goutte d'environ $2\mu\text{L}$ est placée manuellement sur la surface testée et est filmée jusqu'à évaporation complète.

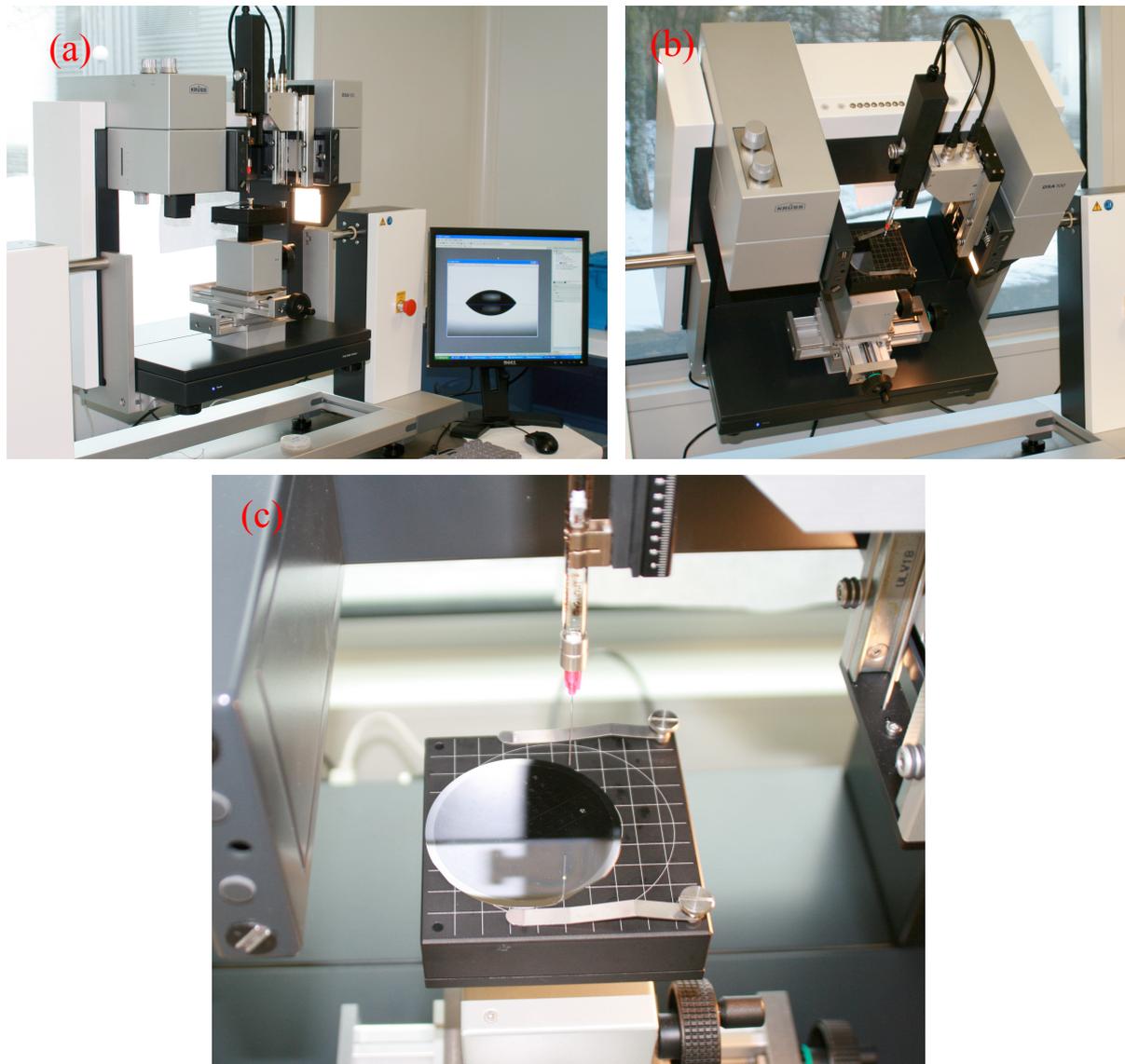


Figure 2-10 : Photos du goniomètre DSA100. (a) photo de l'ensemble du dispositif, avec le bâti et l'ordinateur. De part et d'autre du support de surface à tester sont visibles la lampe permettant d'éclairer la surface et la caméra. (b) Tilt du bâti lors d'une mesure d'angle de contact d'avancée et de reculée. (c) Zoom sur le support de surface réglable et la seringue.

Pour obtenir les angles de reculée et d'avancée d'un liquide sur une surface avec un défaut, les deux dernières méthodes sont utilisées. La méthode consistant à incliner la surface testée ne peut pas être utilisée ici à cause de la déformation de la goutte. Cette déformation empêche la ligne de contact de la goutte de suivre le défaut sur toute sa longueur. Pour la méthode utilisant la seringue, une petite goutte de liquide ($\sim 0.3\text{nL}$) est positionnée au centre du défaut, sur le plus petit cercle concentrique ($\varnothing = 100\ \mu\text{m}$). Elle est ensuite gonflée lentement (de 1 à 5

$\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide de la seringue du goniomètre pour observer θ_a^* . Dès que le diamètre de la goutte est plus grand que celui du plus grand cercle concentrique ($\varnothing = 2 \text{ mm}$), la goutte est aspirée lentement (de 1 à 5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) pour observer θ_r^* . Entre chaque mesure, la surface testée est rincée à l'eau DI puis soigneusement séchée à l'azote pour éviter tout reste de liquide dans les défauts. Pour les liquides s'évaporant rapidement, la méthode d'évaporation de la goutte a été utilisée pour mesurer θ_r^* avec plus de précision.

2) Résultats des mesures d'angle de contact

a) Angles de contact de liquides sur des surfaces sans défaut

Les angles de contact de reculée θ_r et d'avancée θ_a de différents liquides sur des surfaces sans défaut de SU-8 et de fluorocarbure ont été mesurés par inclinaison de la surface et par aspiration et gonflement de goutte à l'aide de la seringue. Les liquides utilisés sont : (i) de l'eau (H_2O) déionisée (eau DI), (ii) des solutions d'isopropanol (IPA) diluées dans de l'EDI (IPA/EDI vol/vol = 2.5/97.5, 5/95 et 10/90), et de l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Les moyennes des valeurs obtenues sont données dans le Tableau 2-1. Les moyennes sont obtenues sur au moins 5 mesures.

Liquide	Surface	θ_r	θ_a
H_2O	SU-8	$62.2^\circ \pm 2.8^\circ$	$91.8^\circ \pm 0.5^\circ$
H_2O	FC	$97.9^\circ \pm 2.3^\circ$	$114.1^\circ \pm 2.1^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	SU-8	$29.9^\circ \pm 1.5^\circ$	$55^\circ \pm 0.6^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	FC	$70.2^\circ \pm 1.3^\circ$	$123.9^\circ \pm 1.5^\circ$
IPA/ H_2O (2.5/97.5)	FC	$88.5^\circ \pm 4.3^\circ$	$102.7^\circ \pm 1.4^\circ$
IPA/ H_2O (5/95)	FC	$84.3^\circ \pm 1.8^\circ$	$98.3^\circ \pm 1^\circ$
IPA/ H_2O (10/90)	SU-8	$44.5^\circ \pm 1.2^\circ$	$72.9^\circ \pm 1.1^\circ$

Tableau 2-1 : Valeurs expérimentales des angles de contact de reculée (θ_r) et d'avancée (θ_a) pour différents liquides sur des surfaces de SU-8 ou de SU-8 recouverte de FC. Les mesures sont effectuées par tilt de la goutte sur son support, et par aspiration et gonflement de la goutte avec une seringue.

b) Angles de contact de liquides sur des surfaces avec défauts

Suite aux premières mesures, les mêmes liquides ont été utilisés pour mesurer leurs angles de contact de reculée θ_r^* et d'avancée θ_a^* effectifs sur des défauts.

Liquide	Surface	θ_r^*	θ_a^*
H ₂ O	SU-8	5.6°±1.3°	147°±2°
H ₂ O	FC	34.6°±3.4°	159.3°±7.7°
C ₂ H ₆ O ₂	SU-8	4°±0.7°	119.2°±1.7°
C ₂ H ₆ O ₂	FC	14.2°±1°	152.6°±4.7°
IPA/H ₂ O (2.5/97.5)	FC	24.3°±3.3°	151.3°±4.5°
IPA/H ₂ O (5/95)	FC	21.6°±3.2°	147.7°±1.8°
IPA/H ₂ O (10/90)	SU-8	4.9°±0.1°	137.6°±4.6°

Tableau 2-2 : Valeurs expérimentales des angles de reculée (θ_r^*) et d'avancée (θ_a^*) de différents liquides sur des surfaces de SU-8 ou de SU-8 recouverte de FC. Les mesures sont réalisées 5 fois par les méthodes d'évaporation de goutte et gonflage et aspiration de goutte à la seringue.

Les angles de reculée de l'eau DI et des mélanges IPA/EDI ont été mesurés par évaporation de goutte. L'IPA a une pression de vapeur proche de celle de l'eau DI à température ambiante (4.4 kPa pour l'IPA et 2.8 kPa pour l'eau DI à 20°C). L'éthylène glycol a en revanche une pression de vapeur très basse (0.5kPa) [Haynes, 2010] et s'évapore très lentement. Son angle de reculée sur un défaut a été obtenu par aspiration de goutte avec une seringue. Les angles d'avancée ont été obtenus par gonflement de goutte avec une seringue, pour tous les liquides testés. Les moyennes des valeurs obtenues sont données dans le Tableau 2-2. Les moyennes sont obtenues sur au moins 5 mesures.

c) Courbes expérimentales

Avec les valeurs mesurées, il est maintenant possible de placer les points expérimentaux dans un graphique, avec θ_r et θ_a en abscisse, θ_r^* et θ_a^* en ordonnée. Un rapport d'aspect théorique de profil de défaut peut ensuite être trouvé pour que des courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ et $\theta_a^* = g(\theta_a)$ incluent les points expérimentaux tracés.

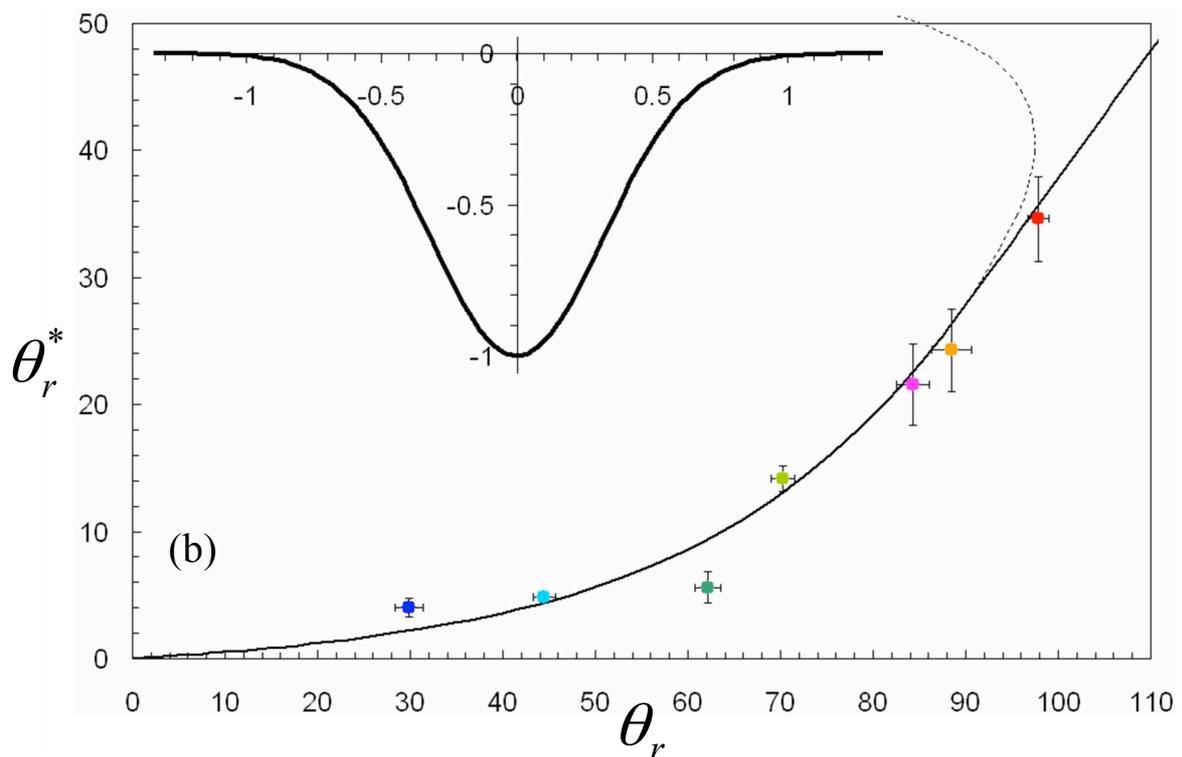
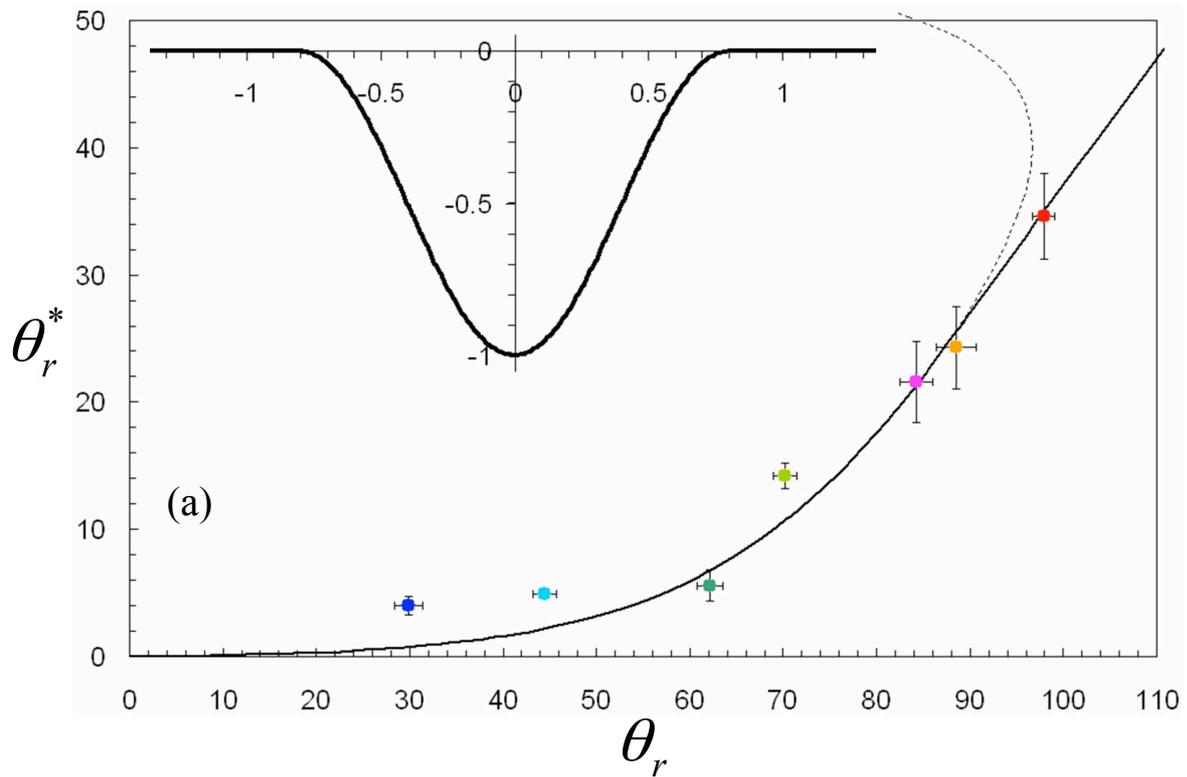


Figure 2-11 : Valeurs expérimentales de l'angle de reculée obtenues sur un défaut pour divers liquides, et courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ telles qu'elles suivent les valeurs expérimentales, pour (a) une fonction cosinus, et (b) une fonction gaussienne. Les liquides testés sont : de l'eau DI sur SU-8 (vert foncé), de l'eau DI sur FC (rouge), du C₂H₆O₂ sur SU-8 (bleu foncé), du C₂H₆O₂ sur FC (vert clair), mélange IPA/H₂O (2.5/97.5) sur FC (orange), mélange IPA/H₂O (5/95) sur FC (rose), et mélange IPA/H₂O (10/90) sur SU-8 (bleu clair). Les courbes correspondent toutes deux à un rapport d'aspect $K = 0.624$. Le profil de chaque fonction utilisée est mis en insert.

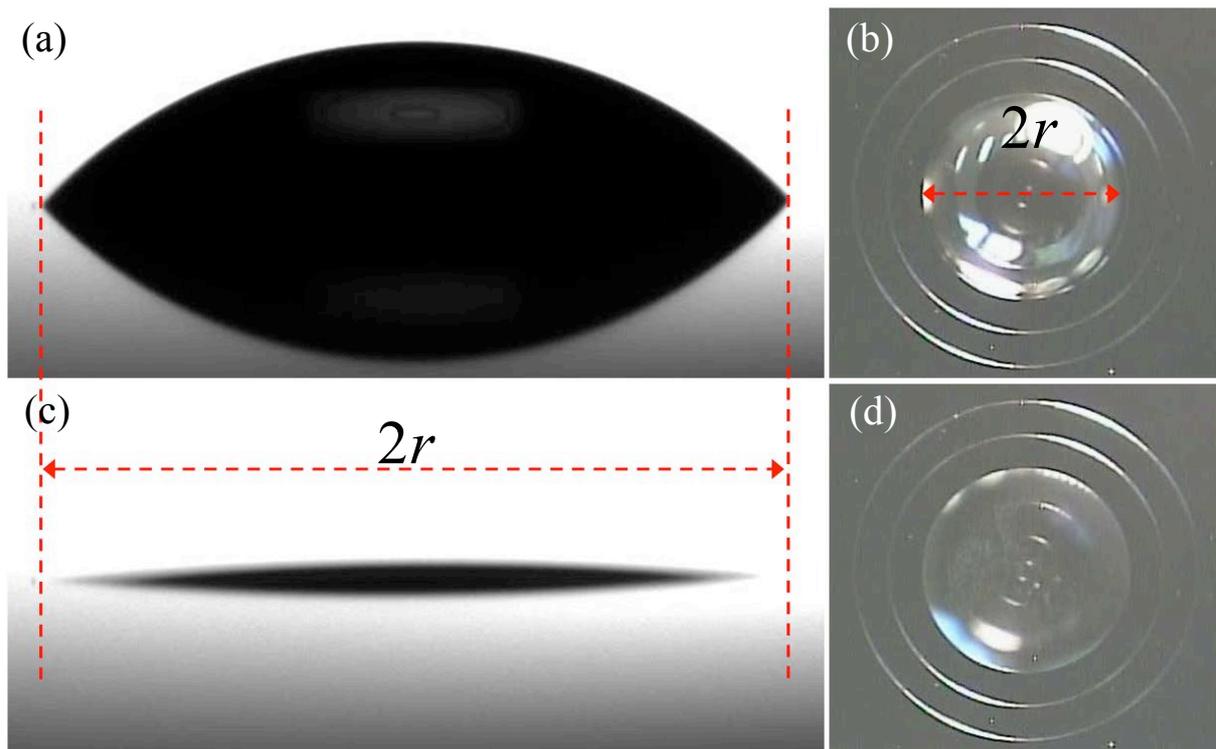


Figure 2-12 : Photos d'une goutte d'eau DI sur une surface texturée de SU-8, lors de son évaporation. La goutte est piégée sur un défaut. (a) et (b) photos de la goutte de profil et de dessus à un même instant. (c) et (d) photos de la goutte de profil et de dessus quelques minutes plus tard.

La Figure 2-11 montre les courbes $\theta_r^* = f(\theta_r)$ obtenues avec une fonction cosinus (Figure 2-11(a)) et une gaussienne (Figure 2-11(b)), toutes deux ayant un rapport d'aspect $K = 0.624$. Pour ces deux courbes, nous avons six points expérimentaux mettant en évidence la partie non linéaire de la courbe $\theta_r^* = f(\theta_r)$ et un point sur la partie linéaire (l'eau DI sur FC, en rouge). Lorsque l'angle de reculée effectif θ_r^* sur un défaut est petit ($<5^\circ$), comme c'est le cas pour l'éthylène glycol (en bleu foncé) et le mélange IPA/H₂O (10/90) (en bleu clair) sur la SU-8, les limites de mesure de l'appareil sont atteintes et il est difficile de mesurer un angle de contact fiable. Par exemple, pour un angle de contact θ de 2° et un rayon de surface de contact de la goutte r de 0.75 mm, la hauteur a de la goutte est donnée par

$$a = r \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta}$$

Ce qui implique une hauteur de seulement 13 μm . Sur les bords de la goutte, la caméra ne « voit » pas la goutte tant elle est fine. La difficulté de la mesure est mise en évidence par la Figure 2-12. Celle-ci montre une goutte d'eau DI piégée sur un défaut circulaire sur de la SU-8. La caméra du goniomètre donne des mesures de diamètre différents à mesure que la goutte s'affine sur les figures (a) et (c). Or le diamètre est physiquement toujours le même ($2r$) sur

les 4 photos, comme le montrent les figures (b) et (d). Cet artefact perturbe la mesure qu'effectue le goniomètre et explique le décalage des points expérimentaux par rapport à la courbe théorique, pour des angles de contact petits.

La mesure des angles d'avancée présente quand à lui un autre problème : une aiguille étant insérée dans une goutte lors de son gonflage, une déformation est présente autour de l'aiguille. L'aiguille a un diamètre de 0.3 mm, qui empêche de mesurer un angle de contact sur une goutte d'un volume trop petit (typiquement pour des volumes inférieurs à 2-3 μL). La Figure 2-13 montre une photo de goutte d'eau DI en train d'être gonflée sur une surface de SU-8. Pour un volume trop petit, l'angle de contact de la goutte sur la surface n'est pas fiable car la déformation de la courbure de la goutte due à l'aiguille est importante (Figure 2-13(a)). Lorsque la goutte est plus grosse, la déformation due à l'aiguille permet tout de même à la goutte de respecter une courbure constante sur une portion de sa surface (Figure 2-13(b)) et de mesurer une valeur d'angle plus correcte. Le rayon moyen de la surface de contact d'une goutte permettant d'obtenir une mesure non influencée par la déformation de la seringue est d'environ 0.75 mm.

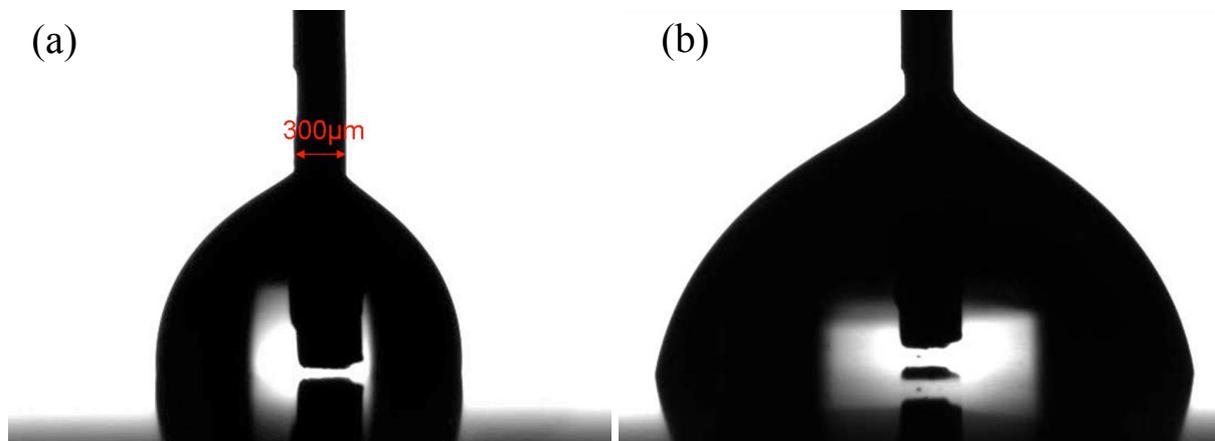


Figure 2-13 : Augmentation du volume d'une goutte d'eau DI sur une surface de SU-8. (a) goutte de volume faible (rayon de surface de contact $r < 0.75$ mm), où l'aiguille exerce une déformation de la courbure de la goutte, perturbant la mesure de l'angle de contact. (b) goutte de volume plus important (rayon de surface de contact $r > 0.75$ mm), où la déformation de l'aiguille n'empêche plus de mesurer un angle de contact.

Nous cherchons à déterminer quel peut être l'angle de contact maximal que peut prendre une goutte dont le rayon de la surface de contact est de 0,75 mm, avant que la gravité ne la déforme (Figure 2-14).

Le diamètre $2R$ d'une goutte présentant un angle de contact $\theta < \frac{\pi}{2}$ et un rayon de surface de contact r est donné par :

$$2R = \frac{2r}{\sin(\theta)}$$

Soit

$$\theta = \arcsin\left(\frac{2r}{2R}\right) \quad [2.11]$$

Pour un angle de contact $\theta > \frac{\pi}{2}$, cette équation devient

$$2R = \frac{2r}{\sin(\pi - \theta)}$$

Soit

$$\theta = \pi - \arcsin\left(\frac{r}{R}\right) \quad [2.12]$$

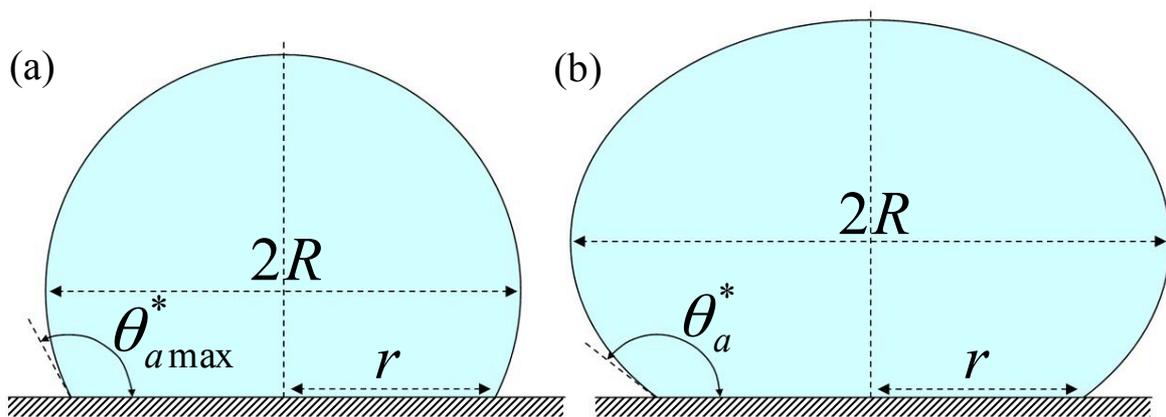


Figure 2-14 : Schéma illustrant la problématique du dépassement de la longueur capillaire. (a) Goutte dont le diamètre $2R$ est égal à la longueur capillaire, de rayon de surface de contact $r = 0,75$ mm. La goutte présente un angle de contact d'avancée $\theta_{a \max}^*$. (b) Pour l'angle de contact d'avancée prédit par notre modèle, la goutte présente un diamètre $2R$ supérieur à la longueur capillaire. La goutte se déforme donc sous l'effet de la gravité.

La longueur capillaire l_c d'un liquide correspond au diamètre maximal qu'une goutte de ce liquide peut avoir avant que les forces de gravité ne déforment la goutte. Cette longueur est donnée par la tension de surface γ et la densité du liquide ρ , par la formule :

$$l_c = \sqrt{\gamma/\rho g} \quad [2.13]$$

Pour chaque liquide étudié, la tension de surface et la densité permettant de déterminer la longueur capillaire est rapportée en annexe (cf Tableau 0-1 en annexe, p. 192). Pour l'eau DI

et l'éthylène glycol, ces valeurs sont trouvées dans la littérature [Haynes, 2010]. Pour les dilutions d'IPA, les valeurs sont calculées à partir des valeurs pour l'IPA et l'eau DI trouvées dans la littérature et par interpolation linéaire (cf Tableau 0-2 en annexe, p. 192).

La longueur capillaire permet de calculer (à l'aide des équations [2.11] ou [2.12]) l'angle de contact apparent maximum $\theta_{a \max}^*$ que peut prendre une goutte de diamètre l_c et de rayon de surface de contact r égal à 0.75 mm (Figure 2-14(a)). Le Tableau 2-3 montre la valeur de $\theta_{a \max}^*$ obtenue pour chaque liquide.

En traçant la courbe $\theta_a^* = g(\theta_a)$ obtenue avec une fonction cosinus (Figure 2-15(a)) puis une gaussienne (Figure 2-15(b)), toutes deux avec un rapport d'aspect $K = 0.624$, nous constatons que la plupart des valeurs expérimentales de θ_a^* ne s'accordent pas avec la courbe théorique. En effet, seules les deux valeurs expérimentales avec le plus petit angle θ_a^* , l'éthylène glycol sur de la SU-8 (en bleu foncé) et le mélange IPA/H₂O (10/90) sur de la SU-8 (en bleu clair), suivent le profil de la courbe $\theta_a^* = g(\theta_a)$ théorique. Ceci s'explique par le fait que ces deux points sont les seuls dont les angles $\theta_{a \max}^*$ sont plus élevés que les valeurs θ_a^* théoriques (Tableau 2-3). Toutes les autres valeurs de θ_a^* données par la théorie se situent au dessus de la valeur $\theta_{a \max}^*$ du liquide considéré. Ainsi, la valeur de l'angle de contact apparent mesuré se trouve faussée par la déformation de la goutte de liquide (Figure 2-14(b)). Un calcul rapide à l'aide de l'équation [2.12] permet de se faire une idée du diamètre à donner à une goutte, ayant un rayon de surface de contact r de 0,75 mm et un angle de contact θ_a^* . Le diamètre théorique d'une goutte de chaque liquide testé est donné dans la dernière colonne du Tableau 2-3.

Ainsi par exemple, pour atteindre un angle de contact apparent de 171.6°, une goutte d'eau piégée sur une surface de FC devrait être théoriquement gonflée jusqu'à atteindre un diamètre de plus de 10 mm. Nous sommes bien au dessus de la limite capillaire de l'eau. Expérimentalement, la goutte n'atteint ainsi jamais ce diamètre. Elle se déforme puis se décroche du défaut sur lequel elle est piégée avant d'avoir atteint le diamètre attendu.

Liquide	Surfac e	Longueur capillaire l_c (mm)	$\theta_{a \max}^* = \pi - \arcsin\left(\frac{2r}{l_c}\right)$ (°)	θ_a^* (modèle) (°)	Diamètre de goutte (mm) $2R = \frac{2r}{\sin(\pi - \theta_a^*)}$
H ₂ O	SU-8	2.73	146.7	154.7	3.51
H ₂ O	FC	2.73	146.7	171.6	10.27
C ₂ H ₆ O ₂	SU-8	2.1	134.6	118	1.7
C ₂ H ₆ O ₂	FC	2.1	134.6	175.3	18.31
IPA/H ₂ O (2.5/97.5)	FC	2.7	146.3	164.5	5.61
IPA/H ₂ O (5/95)	FC	2.68	145.9	161	4.61
IPA/H ₂ O (10/90)	SU-8	2.66	145.7	135.9	2.15

Tableau 2-3 : Longueur capillaire pour chaque liquide utilisé, donnant l'angle de contact $\theta_{a \max}^*$. Cet angle est l'angle de contact maximum qu'une goutte avec un rayon de surface de contact $r = 0,75$ mm peut prendre avant de se déformer. L'avant dernière colonne donne l'angle de contact θ_a^* prédit par un modèle sinusoïdal pour un défaut de rapport d'aspect $K = 0,624$ (valeurs extraites de la Figure 2-15(a)). La dernière colonne donne le diamètre théorique que doit prendre une goutte présentant un angle de contact θ_a^* et un rayon de surface de contact de 0,75 mm.

Nous avons ainsi trouvé un rapport d'aspect K nous donnant des courbes théoriques en rapport avec nos résultats expérimentaux. Mais ce rapport d'aspect a-t-il un rapport avec le profil de nos défauts photolithographiés ?

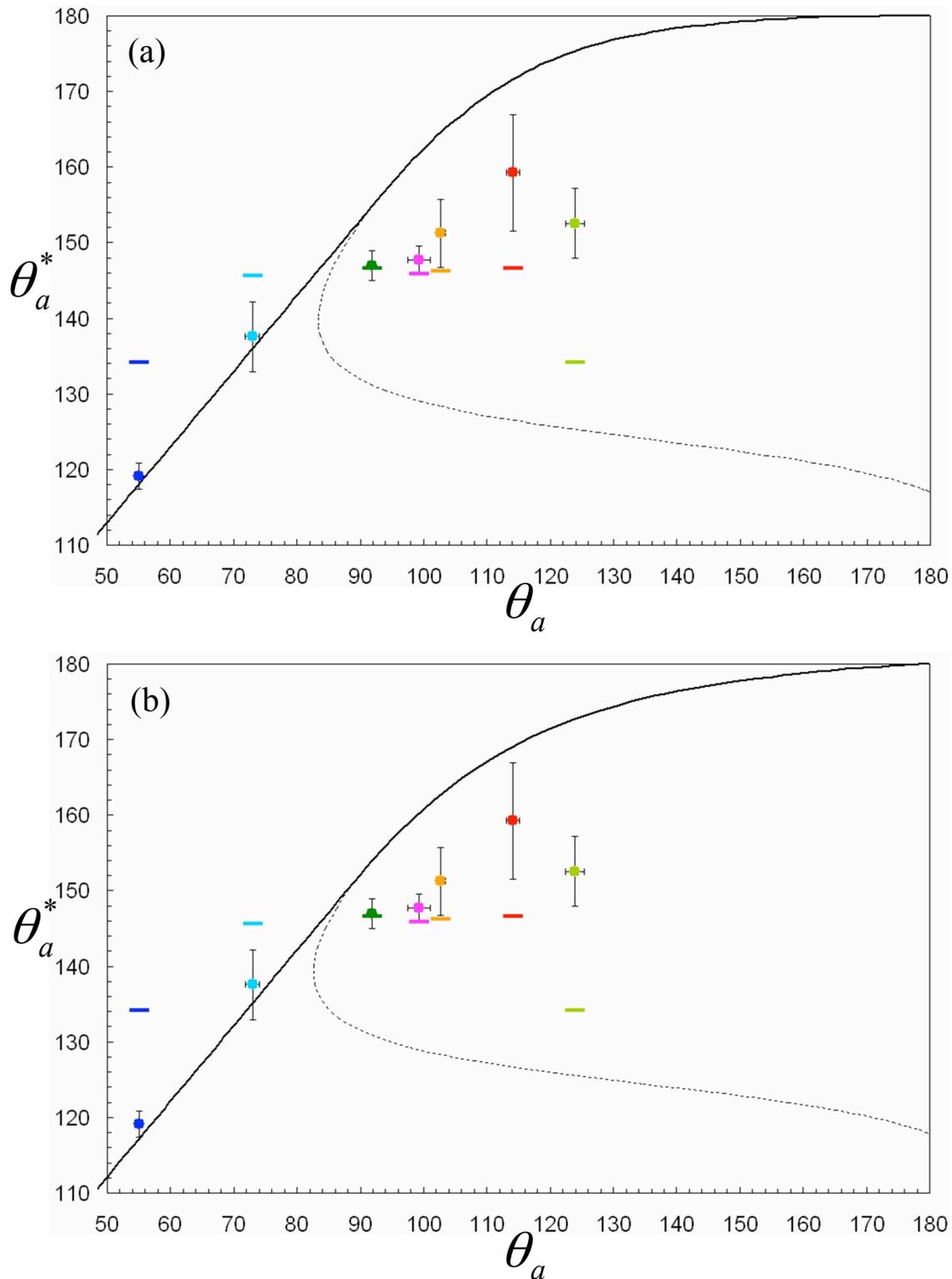


Figure 2-15 : Valeurs expérimentales de l'angle d'avancée obtenues sur un défaut pour divers liquides, et courbes $\theta_a^* = g(\theta_a)$ correspondant à un profil de défaut avec un rapport d'aspect $K = 0,624$ défini par la courbe $\theta_r^* = f(\theta_r)$. (a) profil d'une fonction cosinus. (b) profil d'une fonction gaussienne. Les liquides testés sont : de l'eau DI sur SU-8 (vert foncé), de l'eau DI sur FC (rouge), du C₂H₆O₂ sur SU-8 (bleu foncé), du C₂H₆O₂ sur FC (vert clair), mélange IPA/H₂O (2.5/97.5) sur FC (orange), mélange IPA/H₂O (5/95) sur FC (rose), et mélange IPA/H₂O (10/90) sur SU-8 (bleu clair). Les barres de couleur correspondent aux valeurs $\theta_{a \max}^*$ calculées dans le Tableau 2-3 pour chaque liquide. Lorsque θ_a^* d'un liquide se trouve en dessous de la courbe $g(\theta_a)$, la mesure de θ_a^* est faussée par la déformation de la goutte due à la gravité.

3) Modélisation du profil des défauts

a) Profil des défauts

Afin de savoir quel est le profil des défauts que nous avons réalisés, nous avons clivé une galette de silicium recouverte de SU-8 texturée, et une galette recouverte de SU-8 texturée et de FC. La ligne de clivage passe par des défauts concentriques. Une imagerie au microscope à canon à électrons (MEB) permet de visualiser avec précision le profil des défauts lithographiés (Figure 2-16).

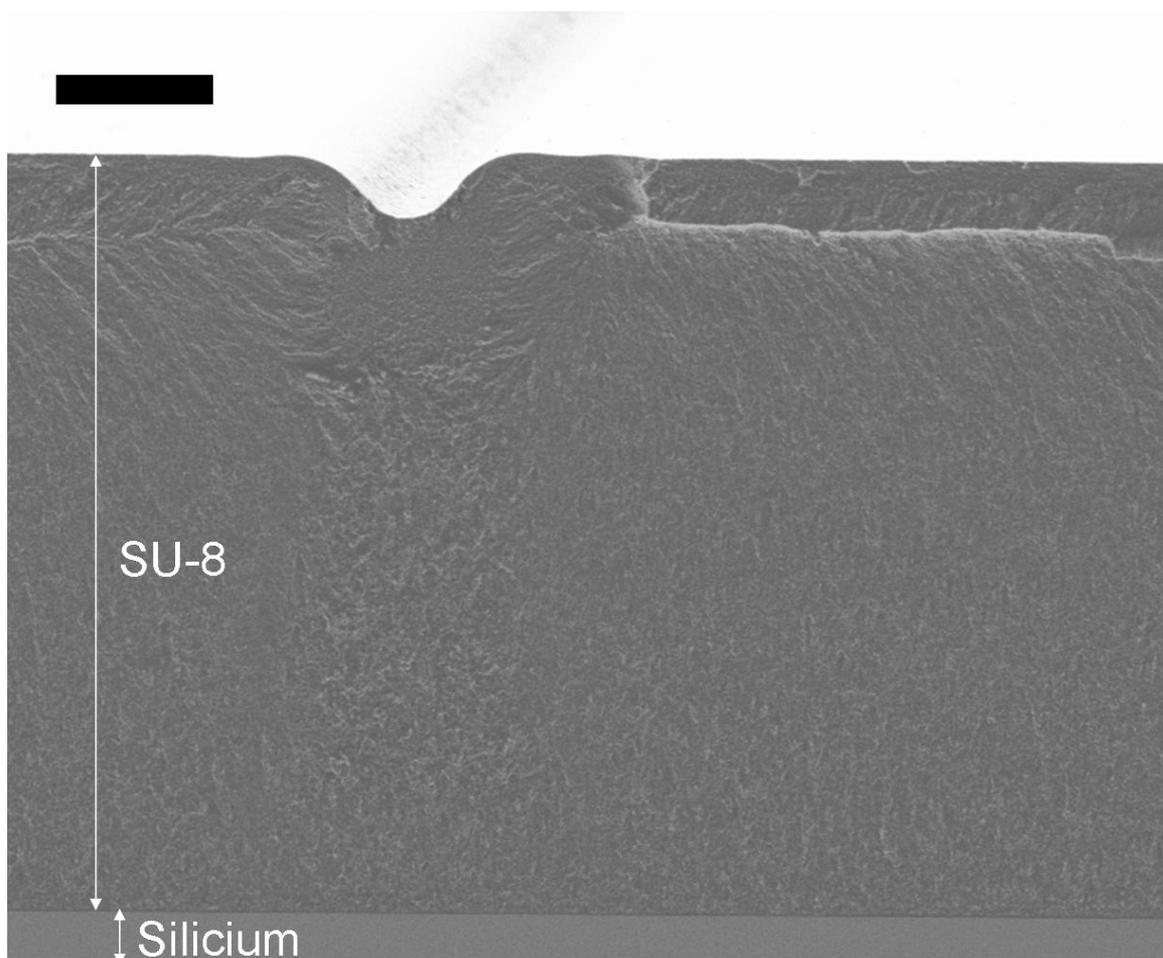


Figure 2-16 : Images MEB d'une coupe d'un défaut, lithographié sur 10 μm de SU-8. La couche inférieure tout en bas est la galette de silicium. La SU-8 n'est ouverte que sur une profondeur d'environ 1 μm . Ce défaut ne fait pas un méssa avec une marche, mais bien une courbe semblable à une sinusoïde. Barre d'échelle = 2 μm .

Il est notable que les étapes d'insolation et de révélation de la résine SU-8 n'ont pas permis l'ouverture de la couche de résine jusqu'à la couche de silicium (Figure 2-16). La largeur du masquage (1 μm) lors de l'étape d'insolation est trop faible pour protéger la résine en profondeur. Le temps d'insolation utilisé (77 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$) est inférieur à celui conseillé par le

fabriquant (entre 110 et 140 mJ.cm⁻²), pour permettre de ne pas insoler toute la couche de résine masquée. Les effets de diffraction provoquent une sous exposition de la résine en dessous d'environ 1.5 µm de la surface. Le résultat donne bien un défaut en surface régulier et homogène, sans méso.

Nous définissons alors les paramètres d'une fonction $h(x)$ ayant pour rapport d'aspect $K = 0.624$, et permettant de modéliser le profil des défauts réalisés.

b) Etat de Wenzel des liquides sur le défaut

Notre étude suppose que le liquide « descend » bien dans le défaut. Nous pouvons le vérifier en comparant le rapport d'aspect du défaut, à la rugosité r_s^* pour laquelle un liquide avec un angle de Young θ_Y sur une surface peut basculer d'un état Wenzel à un état Cassie-Baxter. Ceci à l'aide de l'équation suivante, présentée au Chapitre 1 :

$$r_s^* = 1 + \frac{\tan^2 \theta_Y}{4}$$

Nous constatons que ce basculement ne peut s'opérer pour un rapport d'aspect de la surface inférieur à 1. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que le liquide « descend » dans le défaut comme nous l'avons postulé.

c) Paramètres d'une fonction cosinus

En ajustant les paramètres w et h_0 d'une fonction cosinus telle que définie dans la partie II.3)a) (p. 65), et en imposant $\frac{h_0}{w} = 0.624$, nous parvenons à définir la courbe $h(x)$ suivant au mieux le profil du défaut. Nous obtenons ainsi : $w = 3.49$ et $h_0 = 2.18$ et :

$$h(x) = -1.09 \left(\cos \left(\frac{2\pi}{3.49} x \right) + 1 \right)$$

La Figure 2-17 montre la courbe $h(x)$ ainsi définie, superposée à l'image MEB d'une coupe d'un défaut. La sinusoïde a une amplitude plus grande que celle du défaut, mais ce qui nous intéresse ici est que la courbe s'ajuste au mieux sur les bords du défaut. En effet, c'est aux bords du défaut, avant les points d'inflexion, que la ligne de contact d'une goutte se déplace comme nous l'avons montré plus haut. Nous constatons également la proximité entre les points d'inflexion du défaut et ceux de la courbe $h(x)$.

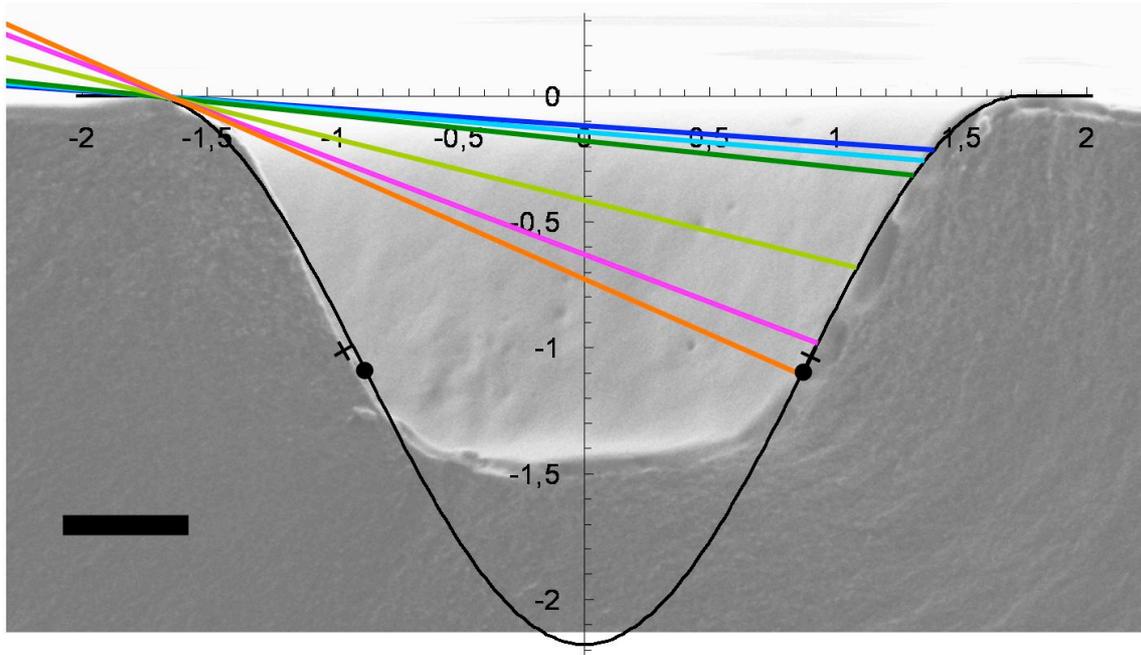


Figure 2-17 : Image MEB d'une coupe d'un défaut, auquel est superposée la courbe $h(x)$ (en noir) avec les paramètres w et h_0 définis. Les segments en couleur représentent la position du ménisque d'une goutte lorsqu'il atteint l'angle de contact apparent θ_r^* , pour chaque liquide et surface testés : C2H6O2 sur SU-8 (bleu foncé), mélange IPA/H2O (10/90) sur SU-8 (bleu clair), eau DI sur SU-8 (vert foncé), C2H6O2 sur FC (vert clair), mélange IPA/H2O (5/95) sur FC (rose), et mélange IPA/H2O (2.5/97.5) sur FC (orange). Le ménisque correspondant à l'eau DI sur FC n'est pas représenté ici, puisqu'il ne touche pas la face gauche du défaut mais saute au niveau du point d'inflexion du défaut. Le point d'inflexion du défaut est marqué par une croix. Le point d'inflexion de la courbe $h(x)$ est marqué par un point. Barre d'échelle = 500 nm.

d) Paramètres d'une fonction gaussienne

En ajustant les paramètres w et h_0 d'une gaussienne telle que définie dans la partie II.3)b) (p.

69), et en imposant $\frac{h_0}{w} = 0.624$, nous parvenons à définir la courbe $h(x)$ suivant au mieux le

profil du défaut. Nous conservons les paramètres définis pour une fonction cosinus : $w = 3.49$

et $h_0 = 2.18$, et :

$$h(x) = -2.18 \exp\left(-\frac{x^2}{2(0.698)^2}\right)$$

La Figure 2-18 montre la courbe $h(x)$ ainsi définie, superposée à l'image MEB d'une coupe d'un défaut. La gaussienne s'ajuste ici beaucoup moins bien au défaut que la fonction cosinus vue précédemment, notamment aux bords et aux points d'inflexion du défaut.

Ainsi, malgré les similitudes des deux courbes théoriques définies, la sinusoïde s'ajuste beaucoup mieux à nos défauts. La gaussienne pourra s'utiliser pour un profil de défaut légèrement plus évasé sur ses bords et plus étroit en son milieu.

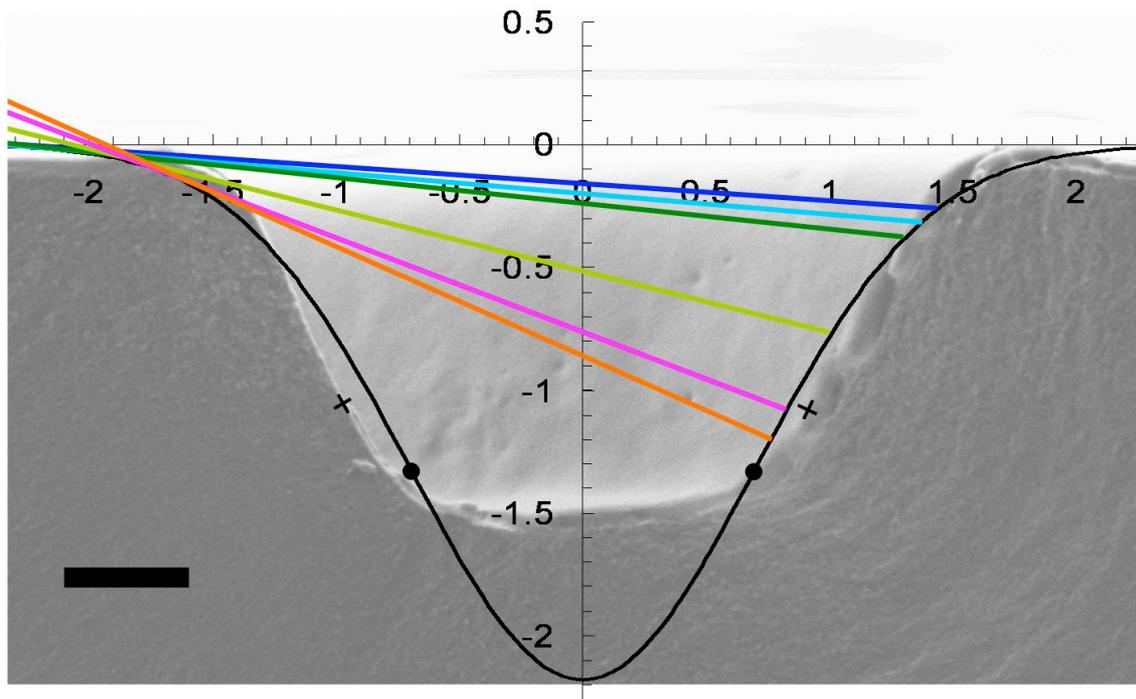


Figure 2-18 : Image MEB d'une coupe d'un défaut, auquel est superposée la courbe $h(x)$ (en noir) avec les paramètres w et h_0 définis. Les segments en couleur représentent la position du ménisque d'une goutte lorsqu'il atteint l'angle de contact apparent θ_r^* , pour chaque liquide et surface testés : C2H6O2 sur SU-8 (bleu foncé), mélange IPA/H2O (10/90) sur SU-8 (bleu clair), eau DI sur SU-8 (vert foncé), C2H6O2 sur FC (vert clair), mélange IPA/H2O (5/95) sur FC (rose), et mélange IPA/H2O (2.5/97.5) sur FC (orange). Le ménisque correspondant à l'eau DI sur FC n'est pas représenté ici, puisqu'il ne touche pas la face gauche du défaut mais saute au niveau du point d'inflexion du défaut. Le point d'inflexion du défaut est marqué par une croix. Le point d'inflexion de la courbe $h(x)$ est marqué par un point. Barre d'échelle = 500 nm.

IV. Conclusion

Nous avons proposé ici un modèle permettant de comprendre un effet d'hystérésis sur des défauts circulaires définis par photolithographie. Les prédictions du modèle sont encourageantes. Nous parvenons à prédire l'angle de reculée d'un liquide sur un défaut à partir du profil du défaut. Toutefois, les résultats expérimentaux sur les angles d'avancée sont difficiles à prédire en raison du dépassement de la longueur capillaire de la plupart des gouttes étudiées. Des mesures d'angle d'avancée avec des gouttes plus petites et un dispositif de mesure différent permettraient de s'affranchir du problème de la longueur capillaire et de vérifier la justesse du modèle pour l'angle d'avancée. Un dispositif intéressant a été utilisé par [Oliver *et al.*, 1977], où une goutte est gonflée par un capillaire dans la surface.

Le modèle est basé sur des considérations géométriques simples, et peut se résumer à calculer un point d'intersection d'une courbe avec une de ses tangentes. De plus, nous avons montré que le modèle reste le même à toute échelle, et ne dépend que du rapport d'aspect d'un défaut. Reste à développer une théorie permettant de comprendre le comportement de l'angle de contact d'une goutte sur une surface quelconque.

En dépit du fait que ce modèle soit indépendant de l'échelle d'un défaut, il convient d'en imaginer des limites physiques. En dessous d'une certaine échelle (autour du nanolitre), la relation d'Young impliquant que l'angle de contact d'une goutte est constant n'est plus valable [Tadmor, 2004, Weijs *et al.*, 2010]. Pour un même liquide, les valeurs $\theta_{r,a}$ varient alors, et $\theta_{r,a}^*$ également. De plus, comme nous l'avons expliqué, si le défaut présente une taille comparable aux défauts naturels de la surface, alors les calculs théoriques des angles ne sont plus valables. D'autre part, si le rayon de courbure de la goutte est d'un ordre de grandeur proche de la taille du défaut, le ménisque de la goutte ne peut plus s'apparenter à une droite au niveau du défaut. Les calculs théoriques doivent alors être revus.

D'autre part, nous avons réalisé un défaut régulier et homogène par photolithographie. Ceci permet d'ouvrir une voie vers l'étude d'autres types de défauts, en conservant l'avantage de travailler sur un même matériau, sans arêtes. Enfin, si nous avons démontré la possibilité de prédire l'hystérésis sur ce type de défaut, avec les techniques de photolithographie à notre disposition il est difficile de jouer sur le profil du défaut. Nos essais ont montré que varier les doses utilisées lors de la photolithographie de nos surfaces abouti à des surfaces insuffisamment ou trop exposées, ou encore mal révélées. Modifier la forme d'un défaut en

conservant les doses et le profil utilisés ici peut s'avérer plus prometteur pour accorder l'hystérésis d'un liquide.

Références

- Arscott S., Le Gac S., Druon C., Tabourier P., Rolando C., *A planar on-chip micro-nib interface for NanoESI-MS microfluidic applications*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 14, 310-316 (2004).
- Carlier J., Arscott S., Thomy V., Fourier J.C., Caron F., Camart J.C., Druon C., Tarbourier P., *Integrated microfluidics based on multi-layered SU-8 for mass spectrometry analysis*, Journal of Micromechanics and Microengineering, 14, 619-624 (2004).
- De Gennes P.G., *Wetting: statics and dynamics*, Reviews of Modern Physics, 57, 827-863 (1985).
- De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quere D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, 2e édition (2005).
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*, Nature, 389, 827-829 (1997).
- Favia P., Cicala G., Milella A., Palumbo F., Rossini P., d'Agostino R., *Deposition of super-hydrophobic fluorocarbon coatings in modulated RF glow discharges*, Surface and Coatings Technology, 169-170, 609-612 (2003).
- Gaudet M., Camart J.C., Buchaillot L., Arscott S., *Variation of absorption coefficient and determination of critical dose of SU-8 at 365 nm*, Applied Physics Letters, 88, 024107 (2006).
- Huh C., Mason S. G., *Effects of Surface Roughness on Wetting (Theoretical)*, Journal of Colloid and Interface Science, 60, 11-38 (1977).
- Langmuir I., *The evaporation of small spheres*, Physical Review, 12, 368-370 (1918).
- Lee K.Y., LaBianca N., Rishton S.A., Zolgharnain S., Gelorme J.D., Shaw J., Chang T.H-P., *Micromachining applications for a high resolution ultrathick photoresist*, Journal of Vacuum Science and Technology B, 13, 3012 (1995).
- Oliver J.F., Huh C., Mason S.G., *Resistance to Spreading of Liquids by Sharp Edges*, Journal of Colloid and Interface Science, 59, 568-581 (1977).
- Oliver J.F., Huh C., Mason S.G., *An experimental study of some effects of solid surface roughness on wetting*, Colloids and Surfaces, 1, 79-104 (1980).
- Picknett R.G., Bexon R., *The evaporation of sessile or pendant drops in still air*, Journal of Colloid and Interface Science, 61, 336-350 (1977).

- Shuttleworth & Bailey, *The spreading of a liquid over a rough solid*, Discussions of the Faraday Society, 3, 16-22 (1948).
- Tadmor R., *Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles*, Langmuir, 20, 7659-7664 (2004).
- Takahashi K., Tachibana K., *Molecular composition of films and solid particles polymerized in fluorocarbon plasmas*, Journal of Applied Physics, 89, 893-899 (2001).
- Venables W.N., Ripley B.D., *Modern applied statistics with S*, 4^e édition (2003).
- Weijss J.H., Marchand A., Andreotti B., Lohse D., Snoeijer J.H., *Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet*, Arxiv (2010).

Chapitre 3: Texturation pour hystérésis accordable et déplacement de goutte

I. Introduction

Nous avons démontré que l'hystérésis pouvait être modifiée avec un défaut lithographié sur une surface, et modélisé à partir du profil du défaut lithographié. Mais la maîtrise de la définition du profil sur quelques nanomètres est très difficile. Nous proposons ici une façon simple de contrôler l'hystérésis d'une goutte sur une surface à l'aide de défauts lithographiés. Nous cherchons à mesurer les angles de contact de recul de gouttes d'eau DI s'évaporant sur des surfaces présentant des défauts circulaires non fermés. Si un défaut piège la ligne de contact d'une goutte reculant, il piègera de la même manière une ligne de contact d'une goutte avançant. Pour cela nous considérons les défauts comme n'ayant pas seulement qu'une action sur l'angle de recul, mais aussi sur l'hystérésis du liquide. Toutefois nous ne nous penchons pas sur l'action des défauts sur l'angle d'avancée d'un liquide.

Récemment, des surfaces ont permis de contrôler l'hystérésis d'angles de contact de liquides, en présentant une structure de micropiliers [Reyssat & Quéré, 2009, Dufour *et al.*, 2010, Krumpfer & McCarthy, 2010] en mimant les surfaces naturelles qu'on peut trouver sur des plantes [Neinhuis & Barthlott, 1997]. Si les micropiliers présentent l'avantage de pouvoir rendre une surface plus hydrophobe, voire superhydrophobe, ils nécessitent des étapes de fabrication complexes. Les surfaces lithographiées que nous proposons sont rapidement réalisables. Elles permettent de jouer sur les angles de contact d'une goutte de liquide. Notre dispositif ne permet toutefois que de diminuer les angles de contact de reculée et d'augmenter les angles de contact d'avancée par rapport à ceux mesurables sur une même surface sans microtexturation.

Deux modélisations d'une goutte piégée sur des défauts circulaires non fermés sont présentées ici. Dans un premier temps la relation entre l'angle de contact et le rayon d'une goutte est définie. Cette relation permet d'anticiper l'état d'une goutte après qu'elle se soit décrochée d'un défaut. Dans un second temps nous établissons une relation entre l'ouverture pratiquée sur un défaut et l'angle de contact d'une goutte de liquide piégée sur ce défaut.

L'accordabilité de l'hystérésis de l'angle de contact peut être utile pour des applications telles que la définition de surfaces auto nettoyantes [Blossey, 2003], la micro chimie [Harrison *et al.*, 1993], l'auto assemblage [Whitesides & Grzybowski, 2002], ou encore les nanotechnologies [Hannon *et al.*, 2006].

II. Procédé de fabrication, matériel, méthode

Nous utilisons ici les mêmes surfaces que celles que nous avons présentées dans le chapitre précédent. Une surface de silicium est utilisée comme support. Par-dessus est réalisée une photolithographie de résine SU-8 permettant d'y définir des motifs à tester. Certaines surfaces sont ensuite recouvertes d'une fine couche de fluorocarbone (FC) afin d'en modifier l'hydrophobicité.

1) Présentation des motifs utilisés

Les motifs composés de cercles concentriques ont été étudiés dans le chapitre précédent. Nous introduisons maintenant dans chaque défaut circulaire une ouverture G de taille variable. Les ouvertures font $G = 20, 50, 100,$ et $200 \mu\text{m}$ (**Error! Reference source not found.**).

Nous avons mis plusieurs cercles concentriques sur un même motif afin que

- la même mesure puisse être effectuée plusieurs fois sur une même goutte avec le même motif, sur différents cercles, au cours de l'évaporation de la goutte ;
- quelle que soit la taille de la goutte, elle rencontre un cercle concentrique d'un diamètre comparable au sien.

2) Protocole de mesure des angles

De l'eau déionisée est utilisée pour toutes les mesures. Comme dans l'étude précédente (Chapitre 2:), les mesures d'angle de contact sont toutes effectuées à l'aide du goniomètre DSA100 (Kruss, Germany). Le protocole de mesure reste également identique. Une goutte de $1 \mu\text{L}$ est déposée à l'aide d'une pipette sur la surface à tester. Lors de l'évaporation de la goutte, son angle de contact de reculée est mesuré.

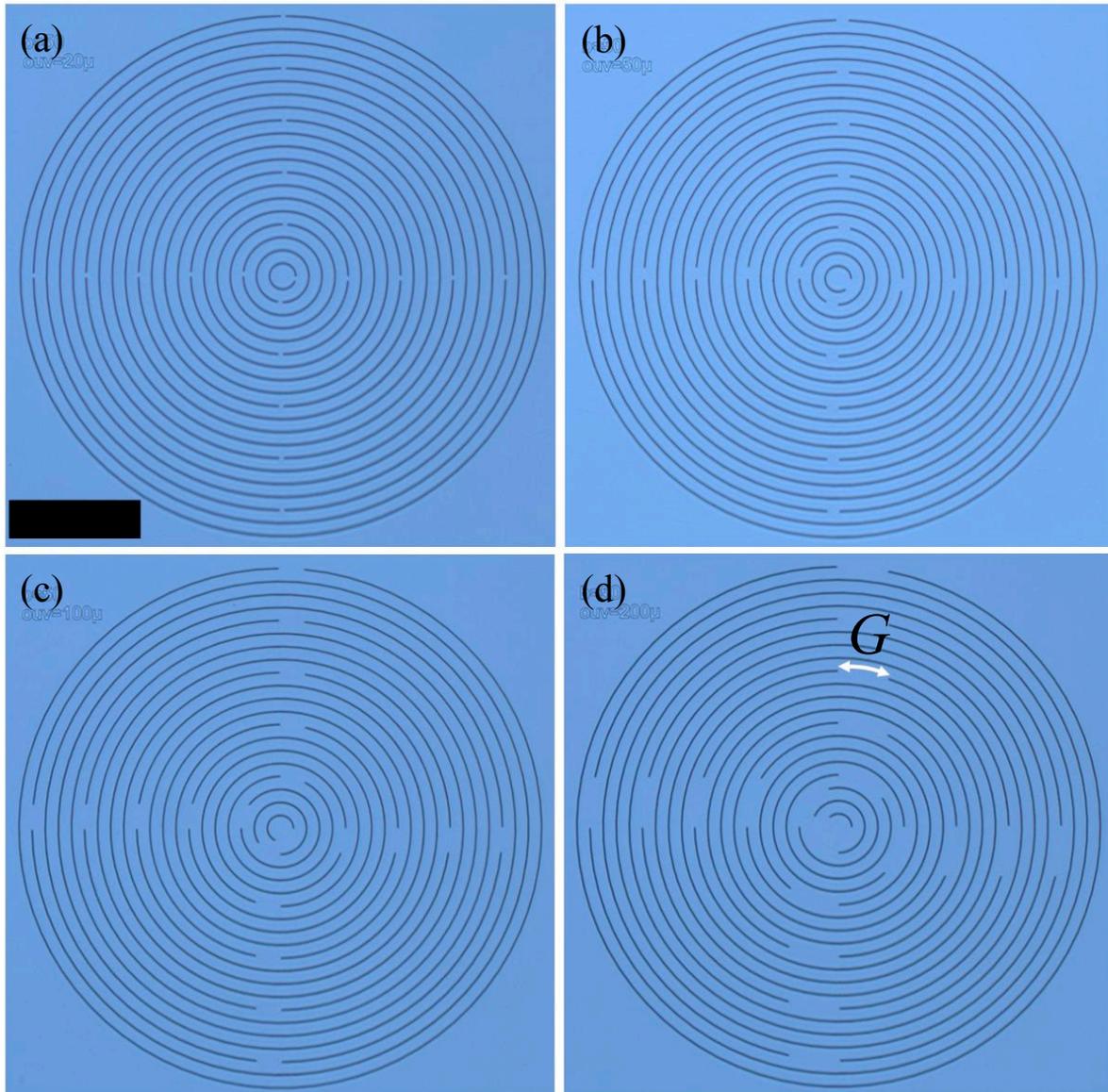


Figure 3-1 : Photos au microscope confocal des différents motifs réalisés. Des défauts circulaires concentriques sont espacés de $50\ \mu\text{m}$ et une ouverture G de (a) $20\ \mu\text{m}$, (b) $50\ \mu\text{m}$, (c) $100\ \mu\text{m}$ et (d) $200\ \mu\text{m}$ est pratiquée sur chaque défaut. Les défauts circulaires font entre $0,1$ et $2\ \text{mm}$ de diamètre, par pas de $100\ \mu\text{m}$. Barre d'échelle = $500\ \mu\text{m}$

III. Résultat expérimentaux

1) Angles de reculée sur des surfaces sans défaut, et usure des surfaces

L'angle de contact de reculée θ_r de l'eau DI sur des surfaces de SU-8 et de FC a été remesuré. Les surfaces, utilisées dans les expériences du chapitre précédent (cf. p. 77) ont vieilles, et les valeurs mesurées précédemment ont été altérées :

Angle de contact θ_r , mesuré sur une surface de SU-8 sans défaut : $43.3^\circ \pm 1.6^\circ$

Angle de contact θ_r , mesuré sur une surface de FC sans défaut : $89.1^\circ \pm 2.5^\circ$

Des observations [Feng & Farris, 2003] ont montré que la résine SU-8 absorbait de l'eau quand elle y était immergée, jusqu'à 3,3% de son poids sur une période de 24h [Nijdam *et al.*, 2005]. Nous avons vérifié que cette propriété de la SU-8 ne modifiait pas notablement les angles de contact. Après le recuit d'une surface de SU-8 pendant 30 minutes à 150°C pour la déshydrater, nous l'avons plongée 6h puis 30h dans de l'eau DI. Après chaque immersion la surface a été débarrassée des gouttes restant dessus, sans séchage, et l'angle de contact d'une goutte d'eau DI sur la surface a été mesuré. Les résultats sont donnés dans le **Error! Reference source not found.** Nous pouvons ainsi constater que l'immersion de la SU-8 ne modifie pas sa mouillabilité.

Nous attribuons la diminution des angles de contact mesurés sur des surfaces usagées à la pollution et à la contamination des surfaces qui en augmentent la rugosité.

Etat de la surface	Angle de contact de reculée θ_r
Après déshydratation $150^\circ\text{C}/30\text{min}$	$61.3^\circ (\pm 1.9^\circ)$
Après 6h dans l'eau DI	$59.5^\circ (\pm 1.8^\circ)$
Après 30h dans l'eau DI	$61.5^\circ (\pm 0.5^\circ)$

Tableau 3-1 : Effet de l'exposition à l'eau d'une surface de SU-8 sur sa mouillabilité.

2) Mesure d'angles et de rayons de gouttes

a) Courbe type

Nous avons enregistré l'évolution de l'angle de contact θ et du rayon r de gouttes d'eau DI au cours du temps, sur différents motifs. Nous obtenons des courbes telles que celles de la Figure 3-2.

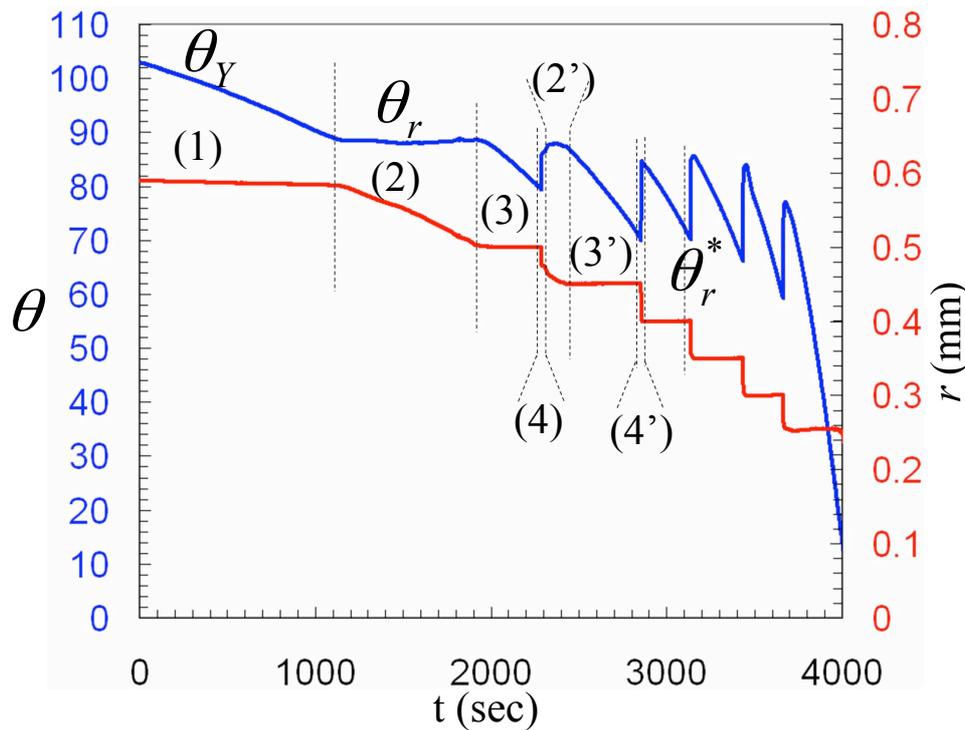


Figure 3-2 : Courbes de l'angle de contact θ d'une goutte (en bleu) et de son rayon r (en rouge), enregistrées au cours de l'évaporation d'une goutte d'EDI sur une surface de FC, avec des défauts concentriques espacés de $50\ \mu\text{m}$ et une ouverture G de $20\ \mu\text{m}$.

b) Interprétation de la courbe

Au cours de l'évaporation d'une goutte sur nos surfaces, plusieurs phases sont à distinguer.

- Dans un premier temps, la goutte est déposée sur les défauts concentriques (Figure 3-3(a)). Les défauts qu'elle recouvre partiellement ne sont pas pris en compte, la ligne triple de la goutte ne pouvant se trouver à aucun moment entièrement piégée par ceux-ci. La goutte présente un angle de contact approximativement égal à l'angle de Young θ_Y (Figure 3-3(b)).

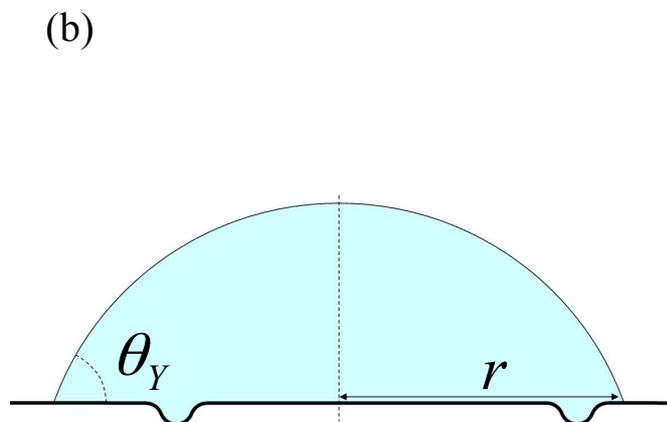
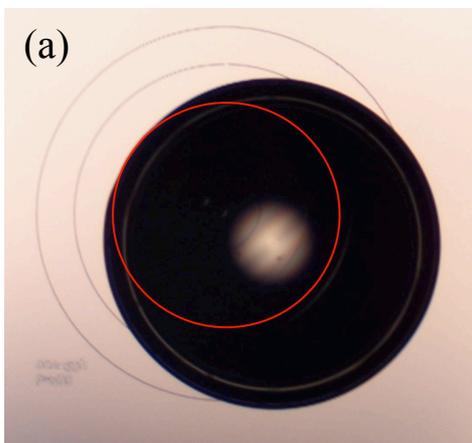


Figure 3-3 : (a) Position d'une goutte juste après son dépôt sur des défauts concentriques. Le premier défaut sur laquelle la goutte se piègera est souligné en rouge. (b) Schéma d'une goutte vue de profil par rapport au défaut le plus grand qu'elle recouvre.

- Phase (1) de la Figure 3-2. La goutte s'évapore et son angle de contact diminue jusqu'à la valeur θ_r , à rayon r constant (Figure 3-4).

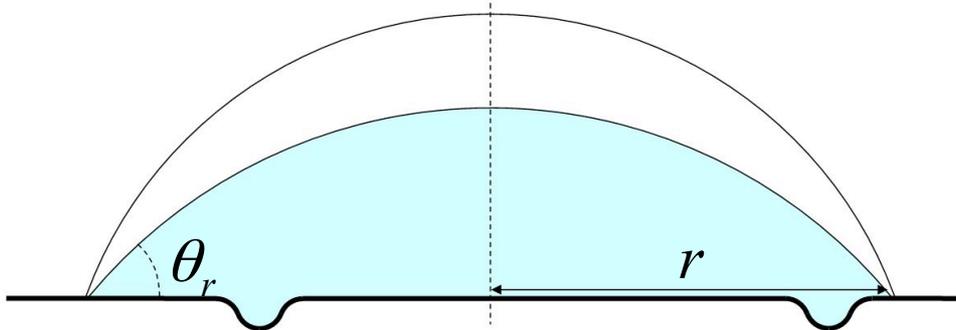


Figure 3-4 : Schéma d'une goutte de profil quand elle démarre son évaporation. Son angle de contact diminue de θ_y à θ_r , r reste constant.

- Phase (2) de la Figure 3-2. Si la ligne de contact de la goutte n'est pas déjà sur un défaut qui la piège, le rayon r de la goutte diminue et son angle de contact reste constant et égal à θ_r , jusqu'à ce que sa ligne de contact se retrouve piégée (Figure 3-5). Lors de cette phase l'angle de reculée de la goutte est facilement mesurable. Cette phase ainsi que la précédente ont été étudiées par [Kusumaatmaja & Yeomans, 2007].

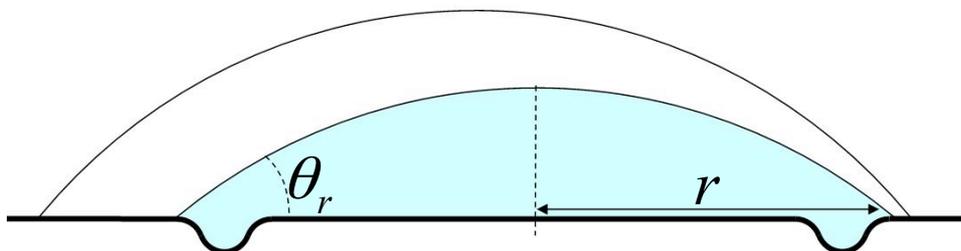


Figure 3-5 : Schéma d'une goutte de profil, diminuant son rayon r à angle θ_r constant, jusqu'à ce que sa ligne de contact se trouve piégée sur un défaut.

- Phases (3) et (3') de la Figure 3-2. La goutte piégée, son rayon est dès lors imposé par la géométrie du défaut et reste fixe. L'angle de contact va diminuer jusqu'à la valeur θ_r^* pour laquelle la goutte se décroche du défaut (Figure 3-6). Cette valeur a été calculée pour les défauts circulaires sans ouverture, dans le chapitre 2.

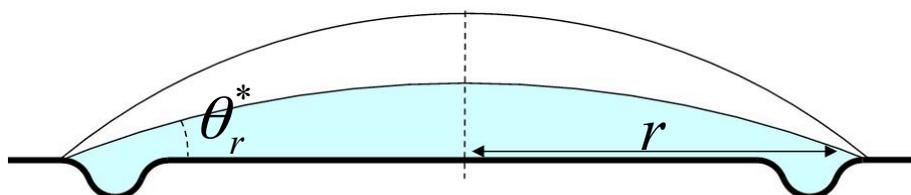


Figure 3-6 : Schéma d'une goutte de profil, piégée sur un défaut. Son angle de contact diminue de θ_r à θ_r^* . Son rayon r reste fixe, imposé par le piégeage de la goutte sur le défaut.

- Phases (4) et (4') de la Figure 3-2. Une fois l'angle θ_r^* atteint, la goutte se décroche du défaut. Son angle de contact tend à revenir à une valeur comprise entre θ_r et θ_a pour être dans une condition d'équilibre. Pour cela le rayon r de la goutte diminue. Cette phase dure moins d'une seconde et se traduit par l'observation d'une contraction brusque de la goutte. Nous pouvons considérer que, à température ambiante, cette phase se fait à volume de liquide constant. La goutte peut arriver à 2 configurations différentes :

- Soit sa ligne de contact ne rencontre pas de défaut au cours de sa contraction (Figure 3-7(a)). Dans ce cas nous constatons que l'angle de contact revient à la valeur θ_r (phase (4) de la Figure 3-2). La goutte reprend ensuite un comportement identique à celui de la phase (2) de la Figure 3-2.
- Soit la ligne de contact rencontre un défaut lors de sa contraction (Figure 3-7(b)). Dans ce cas, le rayon de la goutte est imposé par la taille du défaut. L'angle de contact de la goutte est alors compris entre θ_r^* et θ_r . La goutte poursuit ensuite son évaporation comme lors des phases (3) et (3').

La goutte passe ainsi de défaut en défaut par sauts successifs jusqu'à son évaporation complète.

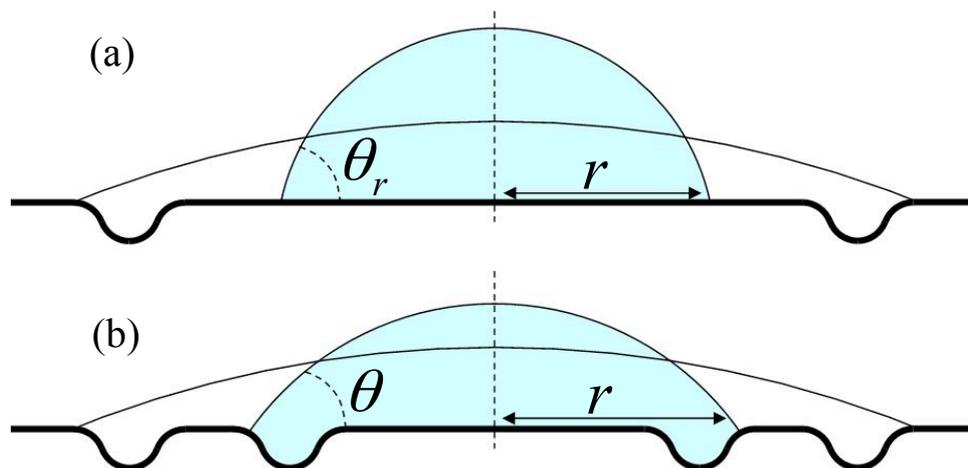


Figure 3-7 : Schéma d'une goutte de profil, se décrochant d'un défaut. (a) La ligne de contact de la goutte ne rencontre pas de défaut. Son angle de contact passe de θ_r^* à θ_r , permettant un état d'équilibre de la goutte. Le rayon r diminue brusquement. (b) La ligne de contact de la goutte rencontre un autre défaut. Son rayon r passe du rayon du premier défaut au rayon du second défaut. L'angle de contact passe de θ_r^* à une valeur θ inférieure à θ_r , permettant un état d'équilibre de la goutte sur le défaut.

Nous pouvons noter que lors de la phase (4) de la Figure 3-2, la goutte se décroche avant d'atteindre la valeur θ_r^* , que nous pouvons mesurer lors des phases (4') et ultérieures. Nous

constatons cela sur le premier défaut sur lequel une goutte se piège, à presque chacune de nos mesures. Lors de son dépôt, la goutte chevauche partiellement le défaut, et ne s'y trouve que partiellement piégée (cf. Figure 3-3(a)). La goutte se décroche alors du défaut pour un angle de contact supérieur à θ_r^* .

D'autre part, nous pouvons également constater sur la Figure 3-2 que pour un rayon inférieur à 250 μm la goutte se décroche des défauts pour des valeurs plus petites que θ_r^* . Cette déviation peut s'expliquer par le fait que la goutte interagit différemment avec son support vers ces échelles. Nous avons en effet constaté que la goutte voit son angle de contact diminuer en fin d'évaporation, sans qu'un défaut soit présent. L'étude du comportement de gouttes de quelques nanolitres doit s'envisager différemment de l'approche que nous avons dans cette étude [Tadmor, 2004, Weijs et al., 2010]. De plus le goniomètre que nous utilisons n'a pas une définition suffisante pour observer de façon fiable le comportement d'une goutte à ces échelles.

3) Mesure de θ_r^* en fonction de l'ouverture G

A partir des mesures effectuées, l'angle de contact de reculée θ_r^* d'une goutte sur les différents défauts a été mesuré. Ces mesures mettent en évidence l'influence de l'ouverture G pratiquée sur les défauts.

La Figure 3-8 illustre le comportement de gouttes d'eau DI sur différents défauts où G varie. Nous pouvons constater que plus l'ouverture G sur le défaut est grande, et plus la goutte se décroche du défaut pour un angle θ_r^* élevé. Par conséquent ni l'angle de contact de la goutte ni sa surface d'étalement ne diminuent beaucoup après un décrochement sur des défauts avec de grandes ouvertures (Figure 3-8(c) et (d)). En revanche pour des petites ouvertures sur les défauts, la goutte voit son angle de contact diminuer beaucoup plus, et lorsqu'elle se décroche du défaut, sa surface d'étalement diminue grandement et brutalement (Figure 3-8(a) et (b)).

A noter que sur la Figure 3-8(a) la goutte en se rétractant se retrouve piégée sur un défaut plus petit. Ceci explique la forme de la goutte qui ne semble pas s'être beaucoup rétractée. Toutefois le temps écoulé entre l'avant dernière et la dernière photo montre bien la soudaineté de la rétraction de la goutte. Pour des défauts avec de plus grandes ouvertures (Figure 3-8(c) et (d)) le temps de rétraction de la goutte est plus long. Le **Error! Reference source not found.** donne les moyennes des angles de contact θ_r^* sur 5 mesures effectuées sur des défauts

circulaires avec des ouvertures. Il rappelle également les valeurs θ_r^* mesurées sur des défauts sans ouverture dans le chapitre 2.

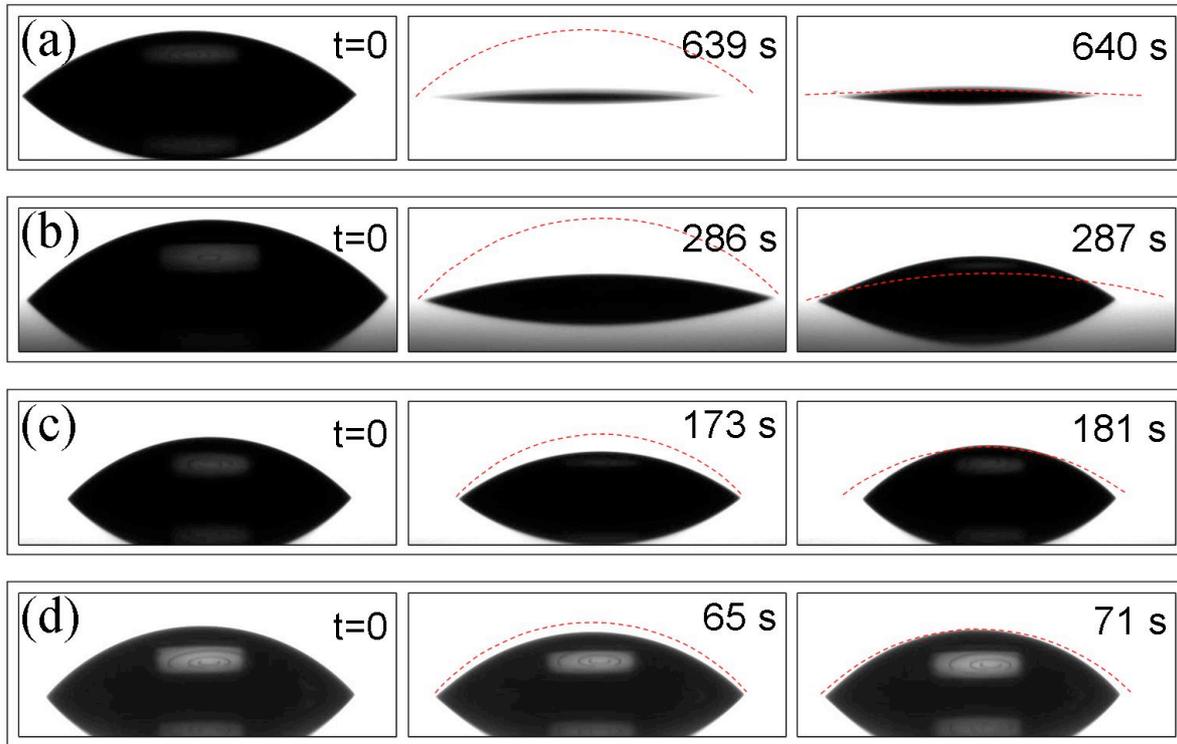


Figure 3-8 : Photos du profil de gouttes d'eau DI s'évaporant sur une surface de SU-8 présentant différents motifs. (a) des défauts circulaires concentriques sans ouverture ($G = 0\mu\text{m}$), (b) avec une ouverture $G = 20\mu\text{m}$, (c) avec une ouverture $G = 50\mu\text{m}$, (d) avec une ouverture $G = 100\mu\text{m}$. La première photo de chaque série est prise au moment où la goutte se retrouve avec son périmètre entièrement piégé sur le défaut. Son angle de contact est alors égal à θ_r . La seconde photo de chaque série est prise quand la goutte a atteint son angle de contact minimal, juste avant qu'elle ne se décroche du défaut. La dernière photo est prise juste après que la goutte se soit décrochée du défaut, son angle de contact a augmenté et sa surface d'étalement diminué. Les traits en pointillés (rouges) indiquent le profil de la goutte dans la photo précédente. Le temps indiqué sur chaque photo permet de se faire une idée de son écoulement entre chaque photo d'une même série.

Ouverture G (μm)	Angle sur surface ($^\circ$)	
	θ_r^* sur SU-8	θ_r^* sur FC
0	5.6 ± 1.25	34.57 ± 3.3
20	24.13 ± 1.1	66.48 ± 2.1
50	36.51 ± 0.8	80.88 ± 1.1
100	39.34 ± 0.4	85.08 ± 0.4
200	41.82 ± 0.9	86.96 ± 1.0

Tableau 3-2 : Valeurs expérimentales des angles de reculée θ_r^* de gouttes d'eau DI sur des surfaces de SU-8 ou de SU-8 recouverte de FC. Les mesures sont réalisées 5 fois par les méthodes d'évaporation de goutte.

IV. Analyse

1) Etat d'une goutte après son décrochage d'un défaut

Nous déterminons ici la forme d'une goutte après qu'elle se soit décrochée d'un défaut, soit la valeur de son angle de contact et de son rayon à la fin des phases (4) et (4') de la Figure 3-2. Nous résolvons ce problème par une approche géométrique.

Une solution plus complète de ce problème doit introduire une notion d'énergie. La goutte en se piégeant sur un défaut et en s'évaporant accumule une énergie potentielle élastique. En se décrochant du défaut, la goutte dissipe cette énergie en se contractant. En rencontrant un nouveau défaut, comme sur la Figure 3-7(b), la goutte peut sauter ce défaut si la goutte n'a pas dissipé suffisamment d'énergie. Nous n'envisageons pas ce cas de figure dans cette étude. Nous avons toutefois pu le constater sur des mesures avec des défauts circulaires fermés rapprochés les uns des autres.

Mener une approche énergétique pour le problème considéré est complexe. Nous nous restreindrons à considérer dans cette étude une goutte à température ambiante, qui n'emmagasine pas suffisamment d'énergie pour sauter un défaut.

a) Théorie

Lorsqu'une goutte se décroche d'un défaut qui la piège, avec un certain angle de contact θ_1 et un certain rayon r_1 , elle se rétracte rapidement (entre quelques millisecondes et quelques secondes), pour adopter un autre angle de contact θ_2 et un autre rayon r_2 (Figure 3-9). Nous déterminons dans la suite le lien entre l'angle de contact et le diamètre d'étalement d'une goutte, afin de prévoir l'état d'une goutte après s'être détachée d'un défaut. Nous considérons pour cela que le passage de l'état piégé à l'état non piégé d'une goutte s'effectue à volume constant. A température ambiante, la goutte n'a pas le temps de s'évaporer suffisamment pour que cela ait une influence sur son volume.

Nous considérons ici une goutte comme une calotte sphérique (Figure 3-10), c'est-à-dire présentant une courbure uniforme, et un angle de contact θ avec la surface. Le volume V d'une calotte sphérique de hauteur a et de rayon r extraite d'une sphère de rayon R est donnée par la formule :

$$V = \frac{\pi a^2}{3} (3R - a)$$

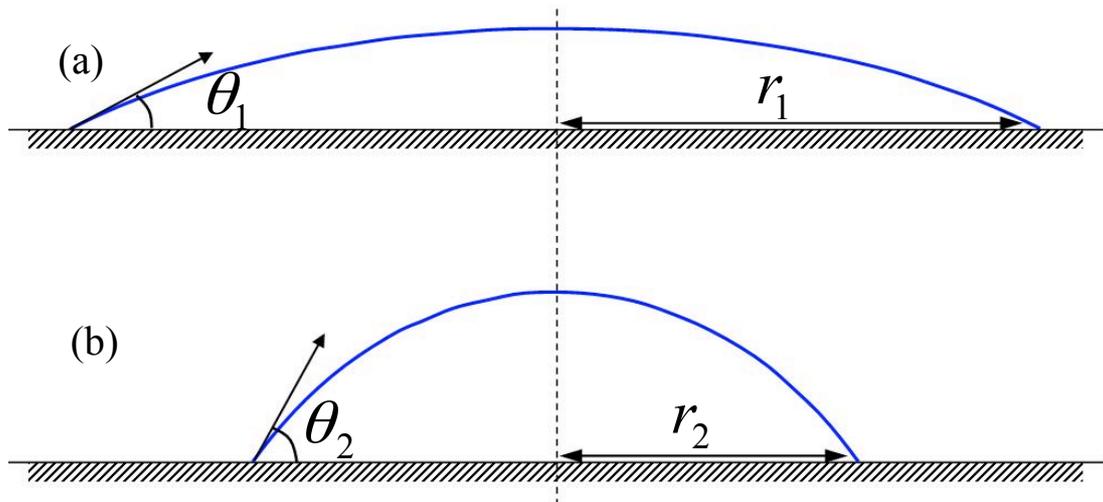


Figure 3-9 : illustration de l'évolution d'une goutte (a) piégée sur un défaut avec un angle de contact θ_1 , (b) après s'être décrochée du défaut et rétractée pour adopter un angle de contact θ_2 .

Nous cherchons à exprimer le volume en fonction des paramètres r et θ . Nous pouvons écrire les relations liant a et R à ces paramètres.

$$a = r \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)$$

$$R = \frac{r}{\sin(\theta)}$$

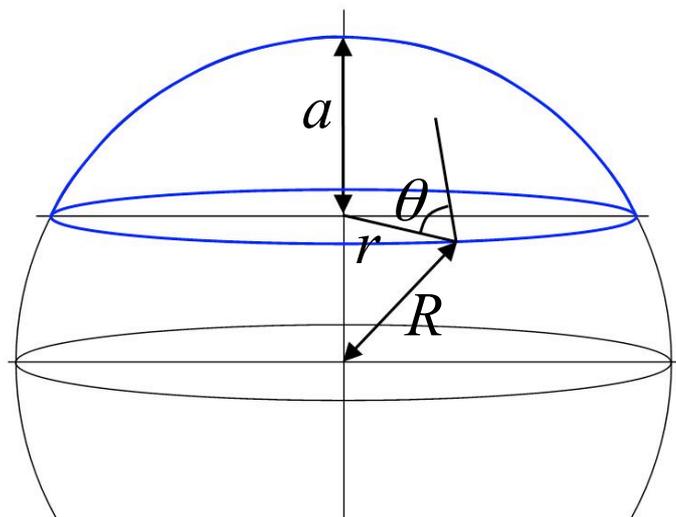


Figure 3-10 : Schéma d'une goutte (en bleu) de hauteur a , de rayon r et présentant un angle de contact θ . La goutte a un rayon de courbure R constant, permettant de l'assimiler à une calotte sphérique.

Ainsi, l'expression du volume de la goutte peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
V &= \frac{\pi}{3} r^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \left(\frac{3r}{\sin(\theta)} - r \left(\frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right) \right) \\
&= r^3 \frac{\pi}{3} \left(\frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{\sin^3 \theta} \right) \\
&= r^3 \frac{\pi}{3} \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta} \right)
\end{aligned}$$

Considérant que le volume d'une goutte est le même entre les deux états illustrés dans la Figure 3-9, nous pouvons établir une relation entre les paramètres θ_1 , r_1 , θ_2 et r_2 .

$$V_1 = r_1^3 \frac{\pi}{3} \left(\frac{(1 - \cos \theta_1)^2 (2 + \cos \theta_1)}{\sin^3 \theta_1} \right) = V_2 = r_2^3 \frac{\pi}{3} \left(\frac{(1 - \cos \theta_2)^2 (2 + \cos \theta_2)}{\sin^3 \theta_2} \right)$$

$$\boxed{\frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{\left(\frac{(1 - \cos \theta_2)^2 (2 + \cos \theta_2)}{\sin^3 \theta_2} \right)}{\left(\frac{(1 - \cos \theta_1)^2 (2 + \cos \theta_1)}{\sin^3 \theta_1} \right)}} \quad [3.1]$$

La goutte en se décrochant d'un défaut peut arriver à deux types de configuration distincts. En se rétractant brusquement, soit sa ligne de contact ne rencontre pas de défaut, soit sa ligne de contact se retrouve bloquée sur un défaut plus petit que le précédent.

- Une goutte en se rétractant ne rencontre pas de défaut

Si la goutte se rétracte sans rencontrer de défaut, elle se trouve sur une surface lisse. Nous avons observé expérimentalement qu'elle prend un angle θ_2 égal à l'angle de reculée θ_r du liquide sur une surface sans défaut.

Le rayon r_2 est alors facile à obtenir à partir de l'équation [3.1], et donne :

$$r_2 = \frac{r_1 \sin \theta_2}{\sin \theta_1} \sqrt[3]{\frac{(1 - \cos \theta_1)^2 (2 + \cos \theta_1)}{(1 - \cos \theta_2)^2 (2 + \cos \theta_2)}}$$

Soit en remplaçant θ_1 et θ_2 par respectivement θ_r^* et θ_r :

$$\boxed{r_2 = \frac{r_1 \sin \theta_r}{\sin \theta_r^*} \sqrt[3]{\frac{(1 - \cos \theta_r^*)^2 (2 + \cos \theta_r^*)}{(1 - \cos \theta_r)^2 (2 + \cos \theta_r)}}} \quad [3.2]$$

- Une goutte en se rétractant rencontre un nouveau défaut.

Si la ligne de contact de la goutte qui se rétracte rencontre un nouveau défaut de rayon $r_2 < r_1$, alors la goutte va se retrouver piégée sur toute sa ligne de contact sur ce nouveau défaut. La variable inconnue dans l'équation [3.1] devient θ_2 .

$$\boxed{\frac{(1 - \cos \theta_2)^2 (2 + \cos \theta_2)}{\sin^3 \theta_2} = \frac{r_1^3 (1 - \cos \theta_r^*)^2 (2 + \cos \theta_r^*)}{r_2^3 \sin^3 \theta_r^*}} \quad [3.3]$$

Cette équation ne se résout pas analytiquement, mais un solveur (maple par exemple) permet de trouver une solution θ_2 .

b) Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous avons comparé les valeurs de l'angle de contact et du rayon d'une goutte obtenus après son décrochement d'un défaut, avec les valeurs données par nos calculs théoriques. Sur la Figure 3-2 par exemple, le premier défaut duquel la goutte se décroche a un rayon $r_1 = 0,5$ mm. L'angle de contact mesure alors $\theta_1 = 79,5^\circ$. La goutte se rétracte sans rencontrer de nouveau défaut. Son angle de contact en fin de rétractation fait donc théoriquement $\theta_r = 89,1$. Nous pouvons ainsi calculer le rayon théorique r_2 de la goutte en fin de rétractation à l'aide de l'équation [3.2].

$$r_2 = 0,46 \text{ mm}$$

Sur la même figure, le second défaut duquel se décroche la goutte a un rayon $r_1 = 0,45$ mm. L'angle de contact mesure alors théoriquement $\theta_r^* = 66,48^\circ$ d'après le Tableau 3-2. La goutte en se décrochant se piège sur le défaut suivant, d'un rayon $r_2 = 0,40$ mm. Pour trouver l'angle θ_2 qu'a alors la goutte, nous nous servons de l'équation [3.3]. A l'aide d'un solveur, nous trouvons :

$$\theta_2 = 84,6^\circ$$

Les Figure 3-11Figure 3-12Figure 3-13Figure 3-14 montrent les courbes de l'angle de contact et du rayon obtenues lors de l'évaporation de gouttes sur différents motifs. A chaque décrochage d'une goutte, nous avons calculé les valeurs théoriques de son angle ou de son rayon comme montré précédemment. Nous avons placé ces valeurs sur chaque courbe.

De ces résultats nous pouvons observer que les valeurs théoriques données par notre modèle suivent bien les valeurs expérimentales pour des rayons de goutte supérieures à 250 μm . En dessous de ce rayon, nous avons expliqué plus haut que la goutte interagit différemment avec son support provoquant une déviation de l'angle de la goutte que notre modèle n'intègre pas.

De plus, sur la Figure 3-11 nous pouvons constater que lors de son second décrochage, la goutte passe un défaut sans s'y piéger. Elle réduit son rayon de 200 μm au lieu de 100 μm . Notre modèle géométrique n'intègre pas non plus ce phénomène comme nous l'avons signalé.

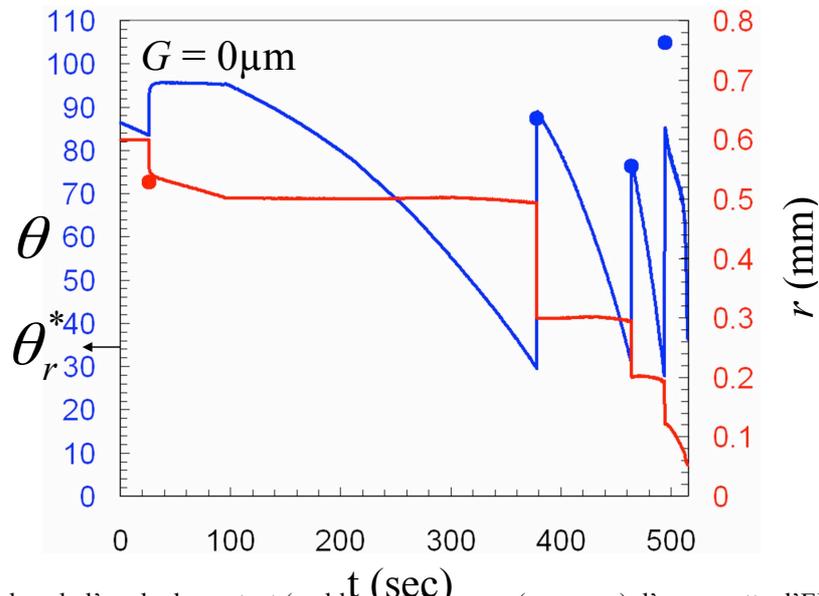


Figure 3-11 : Courbes de l'angle de contact (en bleu) et du rayon (en rouge) d'une goutte d'EDI s'évaporant sur une surface de FC avec des défauts concentriques sans ouverture, espacés de 100 μm . Les points bleus montrent les valeurs théoriques des angles de contact lors du décrochage d'une goutte d'un motif, lorsque la goutte se retrouve à nouveau bloquée sur un autre défaut. Le point rouge montre la valeur théorique du rayon de la goutte lorsqu'elle se décroche d'un défaut et se rétracte sans atteindre un nouveau défaut.

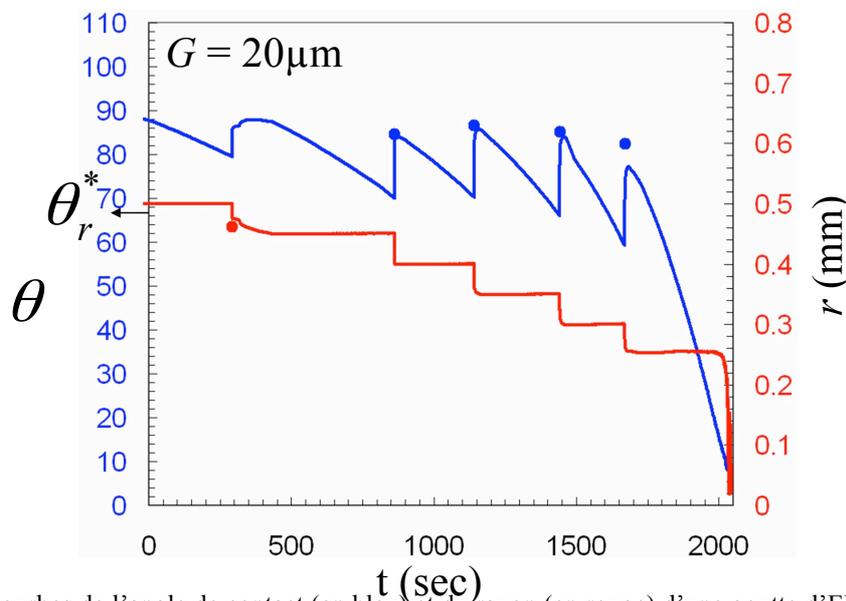


Figure 3-12 : Courbes de l'angle de contact (en bleu) et du rayon (en rouge) d'une goutte d'EDI s'évaporant sur une surface de FC avec des défauts concentriques espacés de 50 μm et une ouverture G de 20 μm .

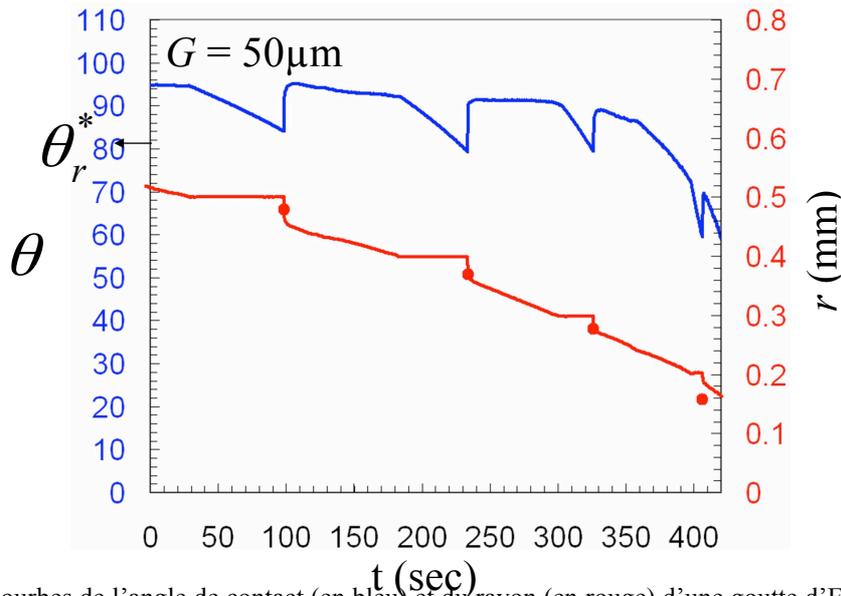


Figure 3-13 : Courbes de l'angle de contact (en bleu) et du rayon (en rouge) d'une goutte d'EDI s'évaporant sur une surface de FC avec des défauts concentriques espacés de $100\ \mu\text{m}$ et une ouverture G de $50\ \mu\text{m}$.

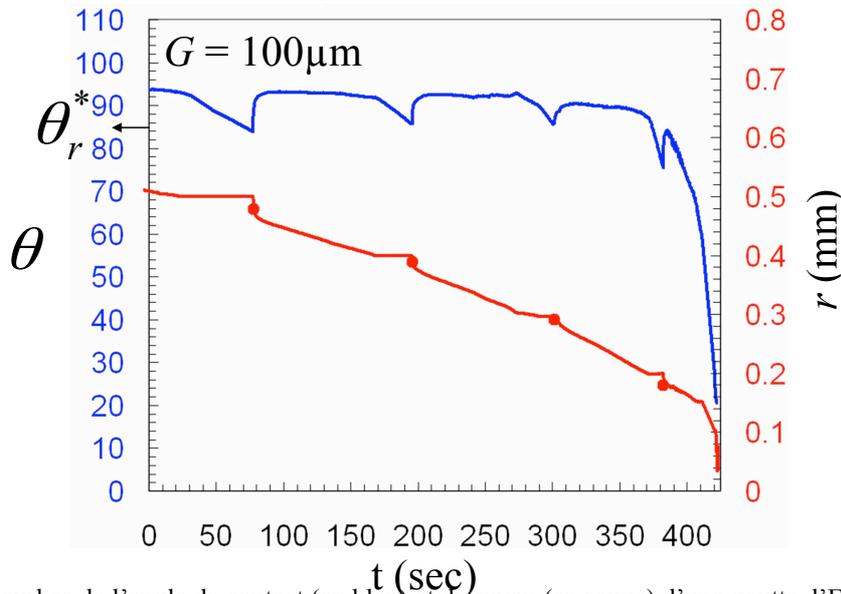


Figure 3-14 : Courbes de l'angle de contact (en bleu) et du rayon (en rouge) d'une goutte d'EDI s'évaporant sur une surface de FC avec des défauts concentriques espacés de $100\ \mu\text{m}$ et une ouverture G de $100\ \mu\text{m}$.

2) Relation entre l'ouverture G et l'angle θ_r^*

Nous définissons ici un modèle permettant de relier la taille de l'ouverture faite sur les défauts circulaires avec l'angle de recul apparent θ_r^* d'une goutte sur ces défauts. Pour cela nous nous penchons sur la force exercée par un défaut circulaire sur une goutte.

a) Théorie

Considérons d'abord un défaut de longueur L sur une surface lisse. Nous considérons une goutte de liquide présentant un angle de contact de recul ou d'avancée $\theta_{r,a}$ sur la surface

lisse, et un angle de recul ou d'avancée $\theta_{r,a}^*$ sur le défaut. La tension de surface du liquide est γ . La force totale F exercée par le défaut sur la ligne de contact du liquide est de la forme :

$$F = L\gamma|\cos(\theta_{r,a}) - \cos(\theta_{r,a}^*)| \quad [3.4]$$

Le détail de cette équation est donné en annexes, p.192.

Le problème qui nous intéresse à présent est différent. Nous considérons une ligne de contact en recul sur une surface. Elle se piège intégralement, sauf en une zone de longueur G (Figure 3-15). Sur la longueur G où la goutte n'est pas piégée par le défaut, elle présente un angle de contact constant égal à θ_r (Figure 3-15(a)). En revanche, sur tout le reste de son périmètre, la goutte présente un angle qui diminue jusqu'à une valeur θ_r^* , au-delà de laquelle la goutte se décroche du défaut et se ramasse sur elle-même à cause d'une force F due à sa déformation (Figure 3-15(b)).

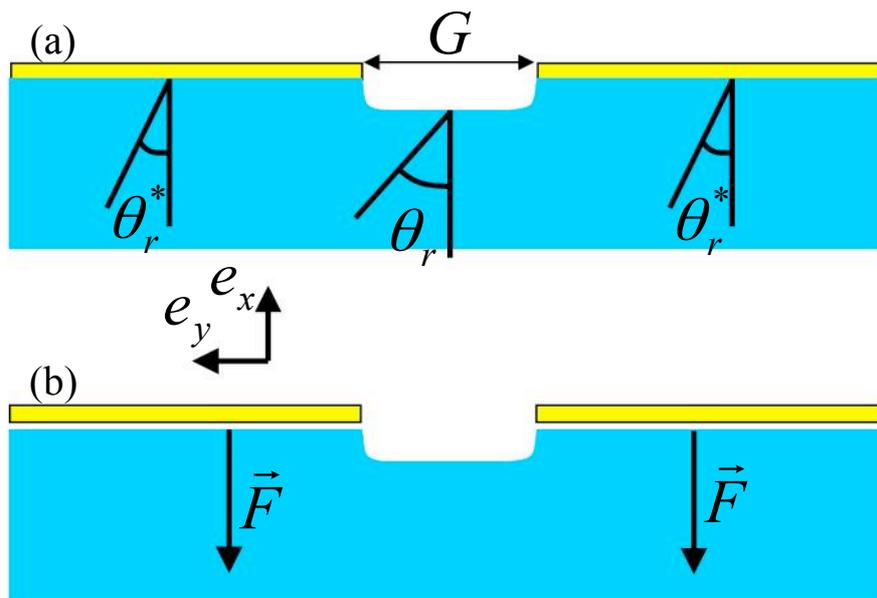


Figure 3-15 : Schéma d'une ligne de contact vue de dessus (en bleu), au contact d'un défaut (en jaune) où est pratiqué une ouverture de largeur G . La ligne de contact se déplace suivant $-e_x$. (a) La ligne de contact piégée sur le défaut voit son angle de contact diminuer jusqu'à un angle θ_r^* . Au niveau de l'ouverture, la ligne de contact se creuse et l'angle de contact reste égal à θ_r . (b) La ligne de contact se détache du défaut, entraînant l'apparition d'une force \vec{F} tendant à ramasser le liquide sur lui-même.

Pour déterminer cette force, nous utilisons l'équation de Young-Dupré intégrée sur tout le périmètre d'une goutte [Young, 1805, Forsberg *et al.*, 2010]. Ainsi la force due à une ouverture sur un défaut, et s'exerçant dans la direction $-e_x$ sur la ligne de contact d'une goutte vaut :

$$F = \gamma \int_{\Gamma} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} \cos \bar{\theta} dl \quad [3.5]$$

- Où γ est la tension de surface à l'interface liquide-vapeur,
- Γ est la ligne de contact du liquide,
- dl est un élément de longueur de la ligne de contact Γ ,
- \vec{e}_x est le vecteur unité pointant dans la direction x , en sens inverse de la force F ,
- \vec{n} est un vecteur unitaire, dans le plan du support du liquide, et normal à la ligne de contact du liquide,
- $\bar{\theta}$ est l'angle de contact local du liquide au niveau de dl

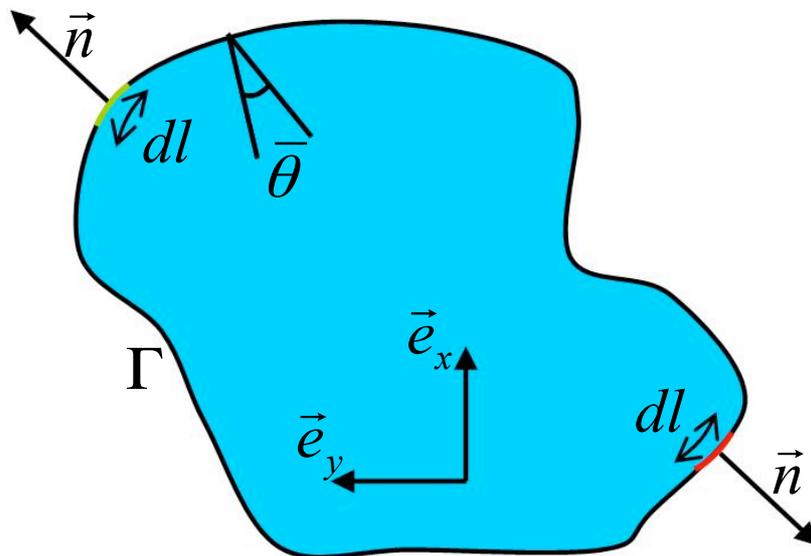


Figure 3-16 : Schéma d'une goutte de forme quelconque vue de dessus, illustrant les termes de l'équation [3.5]. Si l'angle de contact $\bar{\theta}$ est le même sur tout le périmètre de la goutte, et si la ligne de contact ne présente pas de singularité, alors il n'y a pas de force s'exerçant sur sa ligne de contact. En effet, d'après le théorème intégral de Cauchy, chaque portion dl (en vert) présente un vecteur \vec{n} annulé par un autre vecteur \vec{n} d'une portion dl symétrique à la première (en rouge).

Si nous considérons une goutte de liquide, sa ligne de contact forme un contour fermé (Figure 3-16). Si l'angle de contact local $\bar{\theta}$ est le même sur toute la goutte, alors l'équation [3.5] peut s'écrire :

$$F = \gamma \cos \bar{\theta} \int_{\Gamma} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} dl$$

D'après le théorème intégral de Cauchy, l'intégrale $\int_{\Gamma} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} dl$ sur l'ensemble de la ligne de contact est nulle si la fonction à intégrer $-\vec{e}_x \cdot \vec{n}$ est holomorphe et si la ligne de contact Γ

forme un contour fermé. Ainsi la force résultante F est nulle si nous considérons une goutte (donc avec une ligne de contact fermée) dont la ligne de contact repose sur une même surface (donc avec le même angle de contact partout) comme sur la Figure 3-16.

Ceci est le cas pour les motifs concentriques fermés étudiés dans le chapitre 2. La goutte présente un même angle de contact sur tout son périmètre, et elle est piégée par le défaut. Si nous introduisons maintenant une ouverture dans le défaut circulaire, la ligne de contact de la goutte présente une singularité et n'est pas dérivable là où s'arrête le défaut (Figure 3-15(a)). Néanmoins, il existe une portion de la ligne de contact de longueur G dont les vecteurs \vec{n} s'opposent aux vecteurs \vec{n} de la ligne de contact au niveau de l'ouverture (comme illustré sur la Figure 3-16). Nous pouvons partager ainsi la ligne de contact Γ en 3 parties distinctes (Figure 3-17).

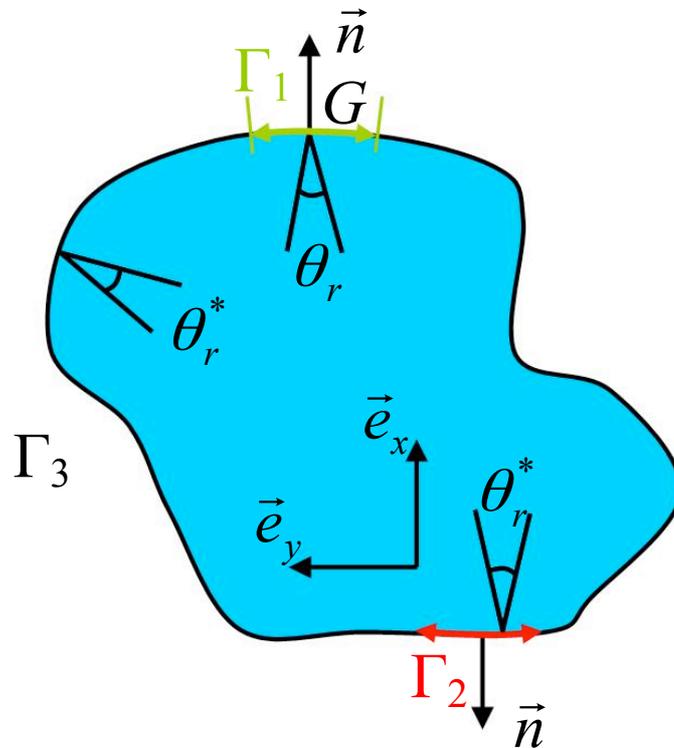


Figure 3-17 : Schéma d'une goutte de forme quelconque vue de dessus, illustrant le partage de Γ en 3 zones Γ_1 (en vert), Γ_2 (en rouge) et Γ_3 (en noir). L'expression de la force F sur la portion Γ_3 est nulle.

-Une partie Γ_1 couvrant l'ouverture du défaut de longueur G . Dans cette zone, l'angle de contact vaut θ_r , et la force $F_1 = \gamma \cos \theta_r \int_{\Gamma_1} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} dl = -G\gamma \cos \theta_r$

-Une partie Γ_2 dont les vecteurs \vec{n} s'opposent à ceux de Γ_1 . Cette partie est de même longueur G que Γ_1 . Dans cette partie la ligne de contact est piégée sur le défaut, et l'angle de

contact au moment où la goutte décroche du défaut vaut θ_r^* . La force vaut donc

$$F_2 = \gamma \cos \theta_r^* \int_{\Gamma_2} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} dl = G\gamma \cos \theta_r^*$$

-Une partie Γ_3 comprenant le reste de Γ . Cette partie est formée d'éléments dl dont les vecteurs \vec{n} s'annulent mutuellement. Ainsi la force résultante sur cette portion de Γ est nulle.

$$F_3 = \gamma \cos \theta_r^* \int_{\Gamma_3} -\vec{e}_x \cdot \vec{n} dl = 0.$$

Nous pouvons ainsi écrire :

$$F = F_1 + F_2 + F_3$$

Soit

$$\boxed{F = G\gamma(\cos \theta_r^* - \cos \theta_r)} \quad [3.6]$$

Nous retrouvons ainsi une équation similaire à l'équation [3.4] exprimant la force d'un défaut.

b) Interprétation de la force F calculée

La force F calculée dans la formule [3.4] pour un défaut de longueur L est proportionnelle à la longueur L (Figure 3-18(a) et (b)). L'angle θ_r^* considéré dans l'équation est l'angle de contact du liquide sur le matériau constituant le défaut. θ_r^* est donc une constante indépendante de la forme du motif. Plus un défaut est long, plus la force de « retenue » (s'opposant à F) qu'il va exercer sur une goutte est importante, proportionnellement à la longueur de L . La force alors considérée est une force « macroscopiquement » exercée par le défaut, ou, dit autrement, nous considérons l'ensemble de toutes les forces de retenue que le défaut exerce sur la goutte, et que celle-ci doit compenser pour s'en décrocher.

En revanche, lors du calcul de la force F pour un défaut circulaire ouvert sur une largeur G , la goutte est piégée localement en deux points d'ancrage, là où s'arrête le défaut (Figure 3-18(c) et (d)). L'angle θ_r^* pour lequel la goutte se décroche du défaut dépend de l'ouverture G pratiquée sur le défaut. La force F considérée est la force nécessaire à la goutte pour se décrocher de part et d'autre de l'ouverture. Elle est indépendante de la largeur G de l'ouverture, et dépend du profil du défaut au niveau microscopique. Elle est donc constante pour un même type de défaut sur une même surface. Nous n'avons pas tenté dans cette étude de déterminer plus avant l'influence du défaut sur la force F .

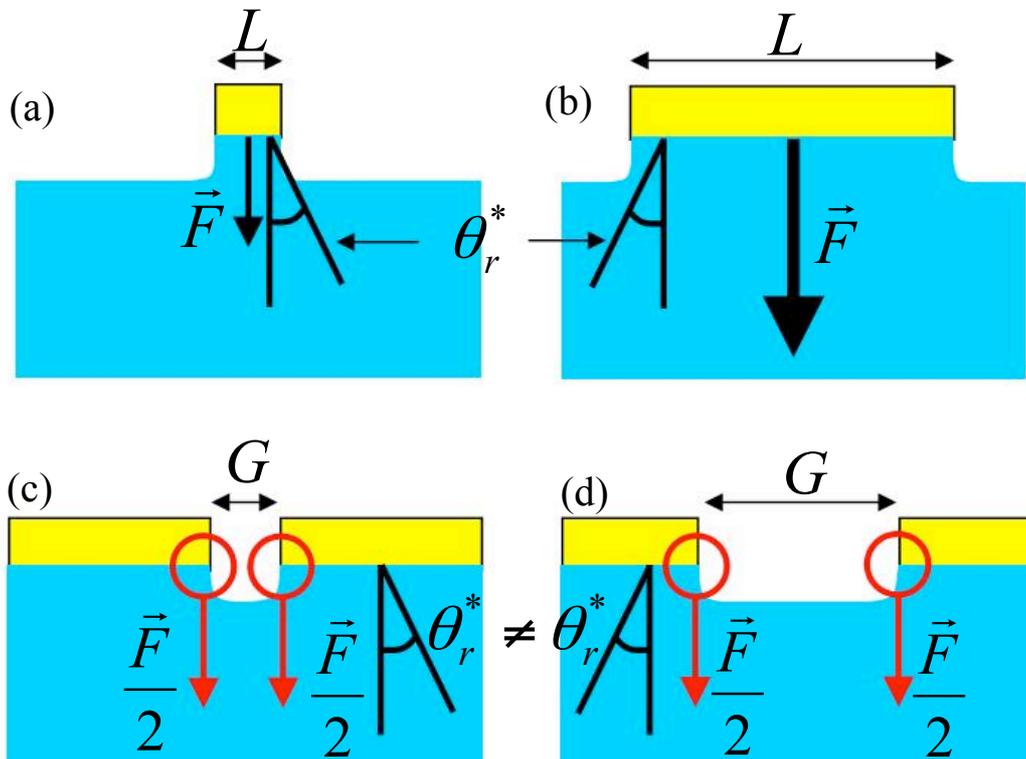


Figure 3-18 : Illustration des forces F considérées dans les différents cas. (a) et (b) Pour un défaut de longueur L , la force F est proportionnelle à L . Les angles θ_r et θ_r^* sont constants quelle que soit la longueur L (c) et (d) Pour un défaut dans lequel est pratiqué une ouverture de largeur G , la force F considérée est la somme des 2 forces nécessaires pour décrocher le ménisque de part et d'autre de l'ouverture. Cette force est donc indépendante de la taille de l'ouverture G . En fonction de la largeur de G , l'angle θ_r^* varie.

Ainsi, en connaissant la valeur de la force F pour une surface et un profil de défaut donnés, et l'angle de contact θ_r du liquide sur la surface sans défaut, il est alors possible de définir l'angle θ_r^* en fonction de la largeur G donnée à l'ouverture. Cet angle est défini suivant l'équation :

$$\theta_r^* = \arccos\left(\frac{F}{G\gamma} + \cos\theta_r\right) \quad [3.7]$$

En utilisant l'équation [3.7], et en définissant la valeur de la force F , nous pouvons tracer une courbe donnant l'angle de contact de reculée θ_r^* en fonction de l'ouverture G pratiquée sur le défaut. La Figure 3-19 montre des courbes obtenues pour une force F de $1 \mu\text{N}$ et différentes valeurs de θ_r . Ces courbes montrent que θ_r^* tend bien vers θ_r quand G croît. Il est important de souligner qu'en pratique, pour des valeurs de G petites, θ_r^* ne peut pas descendre en dessous d'une certaine valeur. D'après l'étude menée dans le Chapitre 2., nous pouvons déduire que l'angle de contact sur un défaut ne peut être plus faible que celui calculé

sur un défaut fermé. En deçà de cette valeur minimale de θ_r^* calculée dans le Chapitre 2:, la solution ne se résoud plus par un équilibre entre la force exercée par le défaut et F , mais par une ligne tangente (Figure 2-2). Sur la Figure 3-19, il faut donc imaginer qu'en fonction du profil du défaut considéré, en deçà d'une certaine valeur de G , la valeur de θ_r^* « sature » et ne peut descendre plus bas.

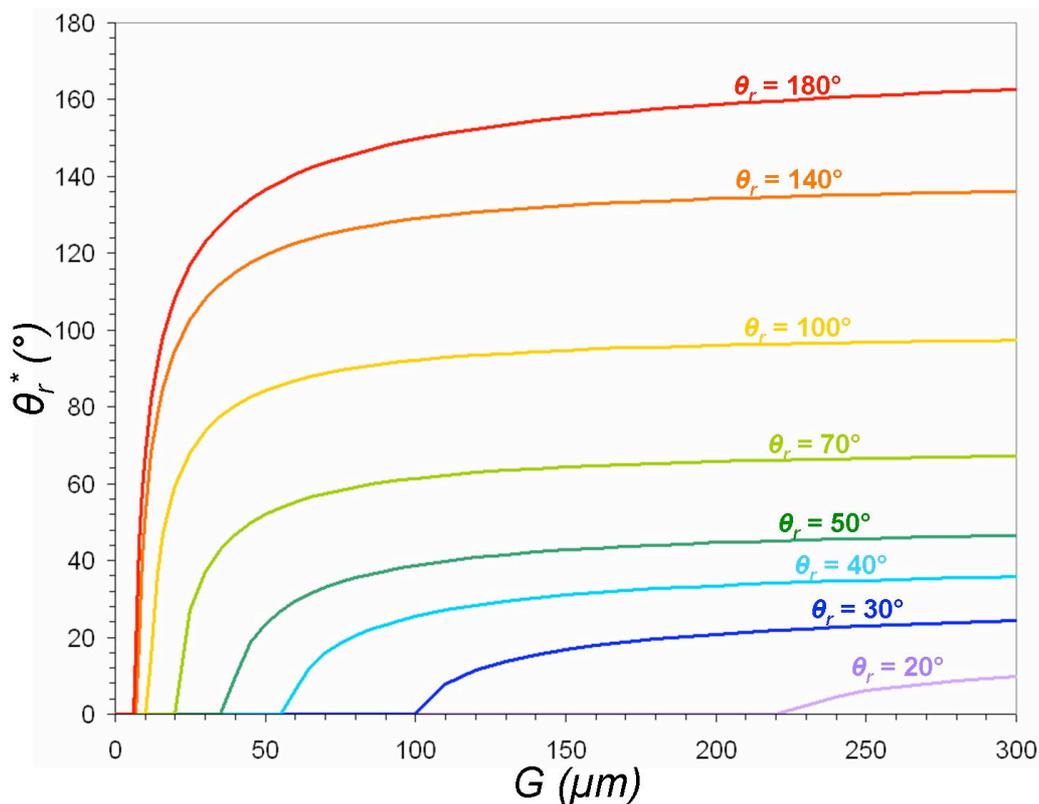


Figure 3-19 : Courbes théoriques de θ_r^* en fonction de l'ouverture G pour différentes valeurs des angles de contact θ_r , d'un liquide sur une surface. La force F est arbitrairement de $1 \mu\text{N}$, et la tension de surface considérée est celle de l'eau, soit $\gamma = 0.073 \text{ N.m}^{-1}$.

c) Comparaison avec les résultats

A partir de l'équation [3.6] et des valeurs expérimentales des angles de contact sur les motifs, il est possible de calculer la valeur de la force F exercée par les défauts au niveau d'une ouverture. Le Tableau 3-3 donne les valeurs des forces F calculées pour chaque valeur θ_r^* mesurées expérimentalement (cf. valeurs du Tableau 3-2). Une force F moyenne est ainsi calculée pour chacune des 2 surfaces étudiées.

Avec la force F moyenne calculée et l'équation [3.7], nous pouvons maintenant prédire, pour toute taille d'ouverture G sur un défaut, l'angle de reculée θ_r^* d'une goutte d'eau sur le motif (Figure 3-20).

Ouverture G (μm)	Force F (nN)	
	$F = G\gamma(\cos\theta_r^* - \cos\theta_r)$	
	F sur SU-8	F sur FC
20	269.88	559.7
50	277.33	521.2
100	333.06	511.4
200	255.07	545.0
Moyenne de F (nN)	283.8 ± 14.8	534.3 ± 9.5

Tableau 3-3 : Valeurs de la force F pour chaque valeur de θ_r^* mesurée. La valeur de la tension de surface est celle de l'eau ($\gamma = 0.073 \text{ N.m}^{-1}$). Pour une même surface, la force F reste constante, indépendamment de la valeur de l'ouverture G . La valeur moyenne de F obtenue pour chacune des 2 surfaces est indiquée en bas.

Les points expérimentaux mesurés s'inscrivent parfaitement sur la courbe théorique. Cependant, nous pouvons nuancer ce point par le fait que la courbe théorique a été calculée en partie grâce à ces valeurs expérimentales (pour l'estimation de la valeur de la force F).

Ce modèle admet comme limite inférieure la valeur de l'angle de contact d'une goutte sur un défaut sans ouverture ($G = 0$), calculée à l'aide des outils développés dans le chapitre 2. Ce modèle a pour limite haute l'angle de reculée θ_r d'une goutte sur une surface sans défaut.

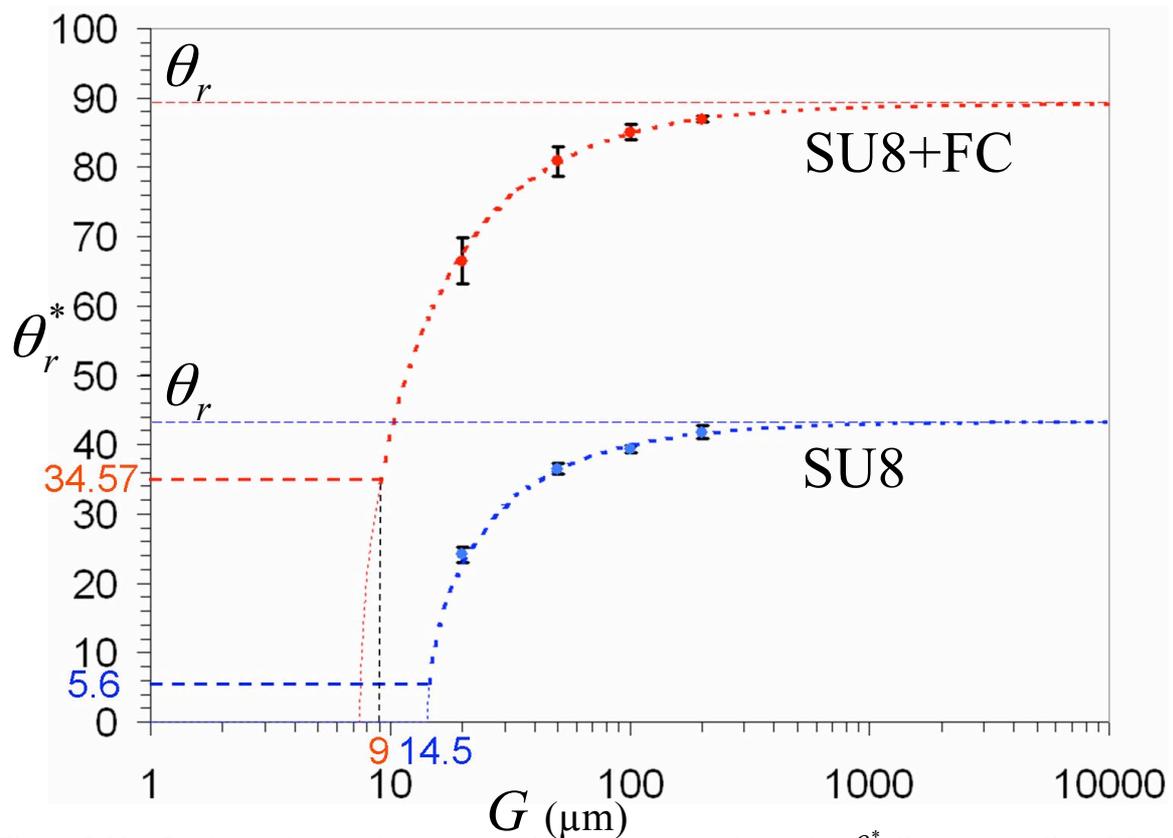


Figure 3-20 : Courbe expérimentale exprimant l'angle de contact de reculée θ_r^* d'une goutte d'eau DI sur un défaut en SU-8 (en bleu) et en FC (en rouge), en fonction de l'ouverture G pratiquée sur le défaut. Théoriquement (d'après l'équation [3.7]), en deçà des valeurs de G pour lesquelles θ_r^* vaut θ_r^* pour $G = 0$ (calculé dans le Chapitre 2:), l'angle θ_r^* continue de diminuer jusqu'à valoir 0 (pointillés fins). En pratique, l'angle de contact d'une goutte ne peut diminuer en deçà de cette valeur limite calculée dans le chapitre 2, et la valeur de θ_r^* va saturer pour une valeur de G plus petite (pointillés épais). Pour des valeurs de G grandes, θ_r^* tend vers la valeur θ_r sur une surface sans défaut. Les points sur les courbes sont les valeurs expérimentales de θ_r^* mesurées. Celles-ci suivent parfaitement la courbe théorique.

V. Conclusion

Dans le chapitre 2 nous avons conçu, étudié et réalisé un dispositif passif piégeant des gouttes de liquide. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de l'angle de contact d'une goutte de liquide sur des motifs concentriques fermés. Dans ce chapitre nous avons à présent montré comment moduler cet angle de contact. Nous avons conservé le même dispositif, et fait varier la taille G d'une ouverture pratiquée sur un défaut. Nous agissons également sur la rétractation que subit la goutte en se décrochant d'un défaut et sur la dynamique qu'elle prend lors de son décrochage. Nous avons modélisé la relation entre l'angle de contact d'une goutte et son rayon. Cela nous permet de prédire le comportement d'une goutte après s'être décrochée d'un défaut circulaire. Nous avons également modélisé la relation entre la taille G d'une ouverture d'un défaut et l'angle pour lequel une goutte se décroche du défaut.

Toutefois la modulation de l'hystérésis annoncée avec ce dispositif ne peut s'effectuer en dehors de l'intervalle formé par (i) l'angle de contact d'une goutte sur un défaut fermé et (ii) l'angle de contact d'une goutte sur une surface sans défaut. Malgré cette contrainte, cet outil s'avère intéressant. En effet, plus une goutte piégée sur un défaut voit son angle de contact diminuer, plus elle accumule une énergie potentielle (« élastique »), et se décroche du défaut avec vitesse. Cette énergie n'a pas été calculée dans cette étude, ceci nécessitant probablement une résolution à travers les équations de Navier-Stokes. A contrario, en introduisant une ouverture dans le défaut, nous pouvons réguler la vitesse avec laquelle la goutte se décroche du défaut. En multipliant le nombre de défauts circulaires sur une surface, nous pouvons forcer la goutte à s'évaporer vers un point de la surface que nous avons prédéfini.

Références

- Blossey R., *Self-cleaning surfaces - virtual realities*, Nature Materials, 2, 301–306 (2003).
- Dufour R., Harnois M., Coffinier Y., Thomy V., Boukherroub R, Senez V., *Engineering Sticky Superomniphobic Surfaces on Transparent and Flexible PDMS Substrate*, Langmuir, 26, 17242-17247 (2010).
- Feng R., Farris R.J., *Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresist coatings*, Journal of Micromechanics and ,13, 80-88 (2003).
- Forsberg P.S.H., Priest C., Brinkmann M., Sedev R., Ralston J., *Contact Line Pinning on Microstructured Surfaces for Liquids in the Wenzel State*, Langmuir, 26, 860-865 (2010).
- Hannon J.B., Kodambaka S., Ross F.M., Tromp R.M., *The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires*, Nature, 440, 69-71 (2006).
- Harrison D.J., Fluri K., Seiler K., Fan Z., Effenhauser C.S., Manz A., *Micromachining a miniaturized capillary electrophoresis-based chemical analysis system on a chip*, Science, 261, 895-897 (1993).
- Krumpfer J.W., McCarthy T.J., *Contact angle hysteresis: a different view and a trivial recipe for low hysteresis hydrophobic surfaces*, Faraday Discussions, 146, 103-111 (2010).
- Kusumaatmaja H., Yeomans J.M., *Modeling Contact Angle Hysteresis on Chemically Patterned and Superhydrophobic Surfaces*, Langmuir, 23, 6019-6032 (2007).
- Neinhuis C., Barthlott W., *Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces*, Annals of Botany, 79, 667-677 (1997).
- Nijdam A.J., Monica A.H., Gadre A.P., Garra J.A., Long T.J., Luo C., Cheng M.C., Schneider T.W., White R.C., Paranjape M., Currie J.F., *Fluidic encapsulation in SU-8 μ -reservoirs with μ -fluidic throughchip channels*, Sensors and Actuators A, 120 172-183 (2005).
- Reyssat M., Quéré D., *Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects*, Journal of Physical Chemistry B, 113, 3906-3909 (2009).
- Tadmor R., *Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles*, Langmuir, 20, 7659-7664 (2004).
- Weijjs J.H., Marchand A., Andreotti B., Lohse D., Snoeijer J.H., *Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet*, Arxiv (2010).

- Whitesides G.M., Grzybowski B., *Self-assembly at all scales*, Science, 295, 2418-2421 (2002).
- Young T., *An essay on the cohesion of fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95, 65-87 (1805).

Chapitre 4: Texturation de surface pour concentrer des particules dans un liquide

I. Introduction

Nous avons montré dans le chapitre 1 que plusieurs études ont été menées sur la manipulation d'objets nanométriques [Gordon & Peyrade, 2006, Li *et al.*, 2006, Peyrade *et al.*, 2006] par déplacement ou évaporation de liquide. Nous avons également détaillé les intérêts de telles manipulations (peu de manipulations de la part de l'opérateur, travail à température ambiante et en microfluidique discrète, réalisation simple et peu coûteuse). Moins d'études ont été menées sur la manipulation de particules micrométriques [Broguière *et al.*, 2010]. Le contrôle de l'hystérésis d'un liquide peut être utilisé avantageusement pour cela [Uno *et al.*, 1998].

Nous étudions dans ce chapitre la possibilité de manipuler des particules micrométriques (de 10 μm et 20 μm de diamètre) à l'aide de l'évaporation d'une goutte. Pour cela nous définissons différents défauts microtexturés sur une surface. En jouant sur certains paramètres sur ces défauts, nous étudions leur capacité à

- centrer en une zone une goutte s'évaporant dans un premier temps,
- concentrer en une zone des microparticules contenues dans une goutte s'évaporant dans un deuxième temps.

Le piégeage de la ligne de contact d'une goutte par un défaut et l'hystérésis d'une goutte sont des facteurs essentiels pour cette étude. Ainsi nous appuyons-nous ici sur les études présentées dans les chapitres 2 et 3.

II. Matériel et méthode

1) Fabrication des surfaces microtexturées

Nous utilisons ici les mêmes surfaces que celles utilisées dans les chapitres précédents. Une surface de silicium est utilisée comme support. Par-dessus est réalisée une photolithographie de résine SU-8 permettant d'y définir des défauts de surface à tester.

Certaines surfaces sont ensuite recouvertes d'une fine couche de fluorocarbone afin d'en modifier l'hydrophobicité.

Les détails de fabrication restent également les mêmes, et la description des procédés employés est définie dans le chapitre 2.

2) Description des motifs testés

Trois types de défauts ont été testés dans cette étude :

a) Cercles concentriques fermés

Le premier type de défaut a été présenté dans le chapitre 2 et consiste en des cercles concentriques fermés, de diamètre décroissant (Figure 4-1(a)). La distance D entre les cercles est constante sur un même motif, et vaut 50, 100, 150 ou 200 μm .

b) Cercles concentriques avec une ouverture

Le second type de motif, étudié dans le chapitre 3, consiste en des cercles concentriques de diamètre décroissant, avec une ouverture G (Figure 4-1(b)). Les variables de ces motifs sont les paramètres D et G . D vaut 50, 100, 150 ou 200 μm et G vaut 20, 50, 100, 200 ou 300 μm selon les motifs.

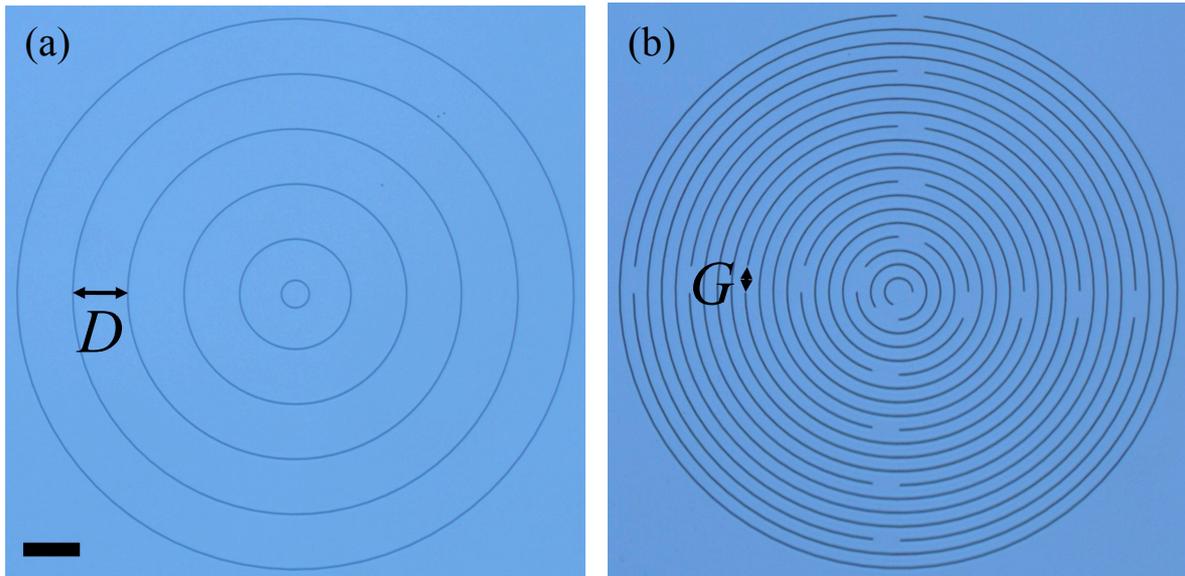


Figure 4-1 : Photos au microscope confocal des différents défauts testés dans cette étude. (a) Des cercles concentriques espacés d'une distance D (sur cette photo : $D = 200 \mu\text{m}$) ; (b) Des cercles concentriques espacés d'une distance D et avec une ouverture G (sur cette photo : $D = 50 \mu\text{m}$ et $G = 100 \mu\text{m}$). Barre d'échelle = $200 \mu\text{m}$.

c) Spirales d'Archimède

Enfin, le dernier type de motif testé consiste en une spirale d'Archimède où le pas P de la spirale (la distance entre 2 tours de spirale) est la variable étudiée (Figure 4-2). Selon les motifs, P vaut 100, 200, 400 ou 600 μm . A noter qu'au centre des motifs, le pas P a été diminué volontairement pour tenter de focaliser au mieux une goutte lorsque le diamètre de celle-ci devient proche de la valeur du pas de la spirale. Cette diminution du pas est particulièrement remarquable pour $P = 600 \mu\text{m}$ (Figure 4-2(d)), mais est nécessaire pour obtenir un défaut influençant une goutte.

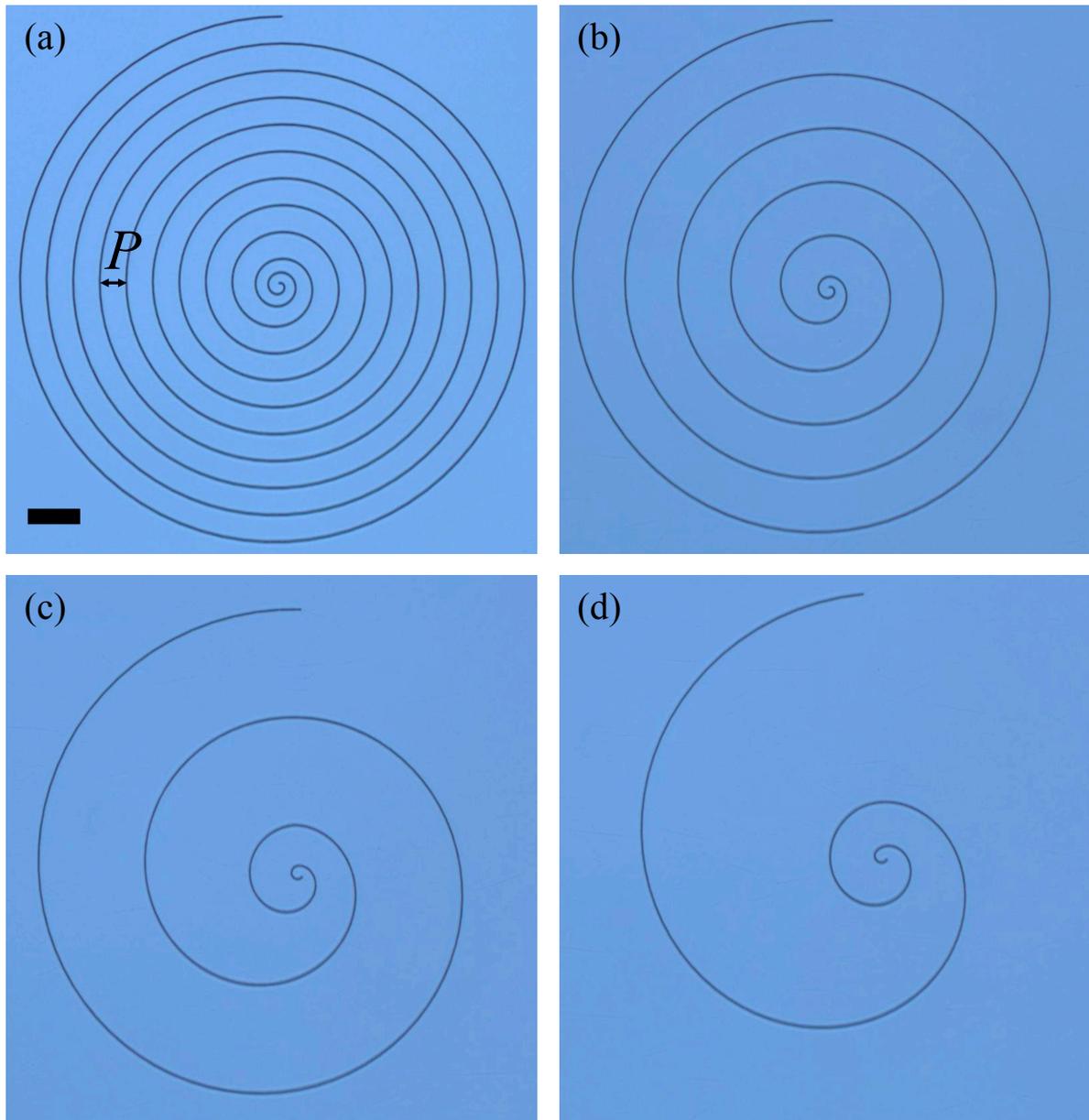


Figure 4-2 : Photos au microscope confocal des différents défauts formés de spirales d'Archimède au pas P constant. (a) $P = 100 \mu\text{m}$ (b) $P = 200 \mu\text{m}$ (c) $P = 400 \mu\text{m}$ (d) $P = 600 \mu\text{m}$. Barre d'échelle = $200 \mu\text{m}$.

III. Centrage de goutte

Dans un premier temps, les défauts présentés sont étudiés pour évaluer leur aptitude à centrer et focaliser une goutte s'évaporant dessus. En effet, si cette condition n'est pas remplie par un défaut, toute tentative de focaliser des microparticules en suspension dans une goutte s'avère vouée à l'échec.

1) Description du protocole de mesure

Tout comme la réalisation des surfaces, les mesures ont été effectuées dans une salle blanche ISO 5/7, à une température ambiante de $20^{\circ}\text{C}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative de $45\%\pm 2\%$.

Trois types de solutions ont été utilisés pour les mesures :

- De l'eau DI.
- De l'eau DI dans laquelle sont mélangées des microbilles de latex avec un diamètre de $9,6\ \mu\text{m}\pm 0,018\ \mu\text{m}$ [Thom *et al.*, 1985].
- De l'eau DI dans laquelle sont mélangées des microbilles de Poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) avec un diamètre de $19,8\ \mu\text{m}\pm 1,98\ \mu\text{m}$ (Microspheres, Corpuscular Inc., USA).

L'eau a un angle de contact sur une surface de latex (caoutchouc naturel) d'environ 95° [Ho & Khew, 2000] et sur une surface de PMMA d'environ 75° . Les microbilles de latex doivent donc être plus hydrophobes que celles de PMMA. Pour les deux solutions comprenant des microbilles, une dilution à partir des solutions mères de microbilles a été préparée, de façon à obtenir une concentration de microbilles de $22,4\ \mu\text{L}^{-1}\pm 6,2$ (mesures calculées sur plus de 200 mesures). Pour chaque mesure microfluidique, les solutions préparées sont agitées avant d'y prélever $2\ \mu\text{L}$ à l'aide d'une micropipette. L'écart type important de la concentration en microbilles peut s'expliquer par le fait que, selon l'endroit où la pipette récolte les microbilles (dans le fond ou le milieu de l'éprouvette, près du bord, à la surface...), celles-ci se trouvent en concentration différente, malgré l'agitation de l'éprouvette avant le prélèvement.

Pour chaque mesure le défaut à tester est placé sous un microscope confocal (DM4000M, Leica). $2\ \mu\text{L}$ de solution sont positionnés manuellement (avec une micropipette) sur le défaut. La goutte est disposée de manière excentrée par rapport au défaut. Il est à souligner que la goutte est également disposée de façon à recouvrir le centre du motif. L'évaporation de la

goutte est naturelle, l'éclairage du microscope n'influençant pas le temps d'évaporation (une mesure a été réalisée pour comparer le temps d'évaporation avec et sans microscope). Le microscope permet de suivre l'évolution de la goutte lors de son évaporation vue de dessus, et de prendre des photos de cette évolution. Après évaporation, nous observons si la goutte est centrée ou non sur le défaut. Nous considérons une goutte comme centrée si son évaporation s'est achevée à une distance inférieure à 200 μm du centre du défaut. Les défauts faisant 1000 μm de diamètre, cela équivaut à une précision de centrage de 4% par rapport à la surface totale du défaut. Chaque défaut est testé 6 fois. Entre chaque test, la surface est rincée à l'eau DI et séchée sous flux d'azote.

Enfin, pour l'analyse de nos résultats, lorsqu'une goutte est centrée, nous attribuons à l'évènement une valeur « 1 ». Lorsqu'elle ne l'est pas, nous attribuons à l'évènement une valeur « 0 ». En effectuant la moyenne des évènements d'un même défaut, nous obtenons une valeur, comprise entre 0 et 1, reflétant la probabilité qu'a ce défaut de centrer une goutte.

2) Description du fonctionnement des surfaces microtexturées

Laisser une goutte s'évaporer sur une surface uniforme sans défaut ne permet pas de la déplacer ou de la manipuler. La surface d'étalement de la goutte se réduit relativement uniformément et l'évaporation s'achève proche de l'endroit où se situait son centre initial. Sur la Figure 4-3, une surface propre et lisse conduit la fin de l'évaporation d'une goutte à 150 μm de son centre initial. De plus, la précision du dépôt d'une goutte à l'aide d'une pipette manuelle est de quelques centaines de micromètres. Sur la Figure 4-3(a), la goutte est déposée excentrée de 140 μm par rapport au cercle microtexturé. Enfin, la pollution et les défauts naturels de la surface perturbent le placement d'une goutte avec précision. Positionner une goutte sur une surface avec une précision d'au moins 200 μm nécessite donc l'utilisation d'outils comme des défauts en surface.

Si nous plaçons un défaut sur la surface, celui-ci doit être recouvert par la goutte pour avoir une influence sur celle-ci, mais il doit aussi être suffisamment important pour créer une force qui retienne la goutte. La Figure 4-4 montre une goutte s'évaporant sur un défaut comprenant seulement un cercle de 200 μm de rayon définissant la zone où la goutte doit achever son évaporation, et un autre cercle de 50 μm de rayon. La goutte se piège d'abord sur le premier cercle dont le diamètre est beaucoup plus petit que le sien (Figure 4-4(a)). Seule une petite partie de la ligne de la goutte est piégée sur le défaut circulaire. Ce piégeage de la ligne de contact ne suffit pas à déplacer la goutte qui se rétracte en se décrochant du défaut circulaire,

sans s'être centré sur celui-ci. Lorsque la goutte ne recouvre plus totalement un cercle, celui-ci n'a plus d'action sur la goutte qui termine son évaporation excentrée par rapport au défaut (Figure 4-4(b)).

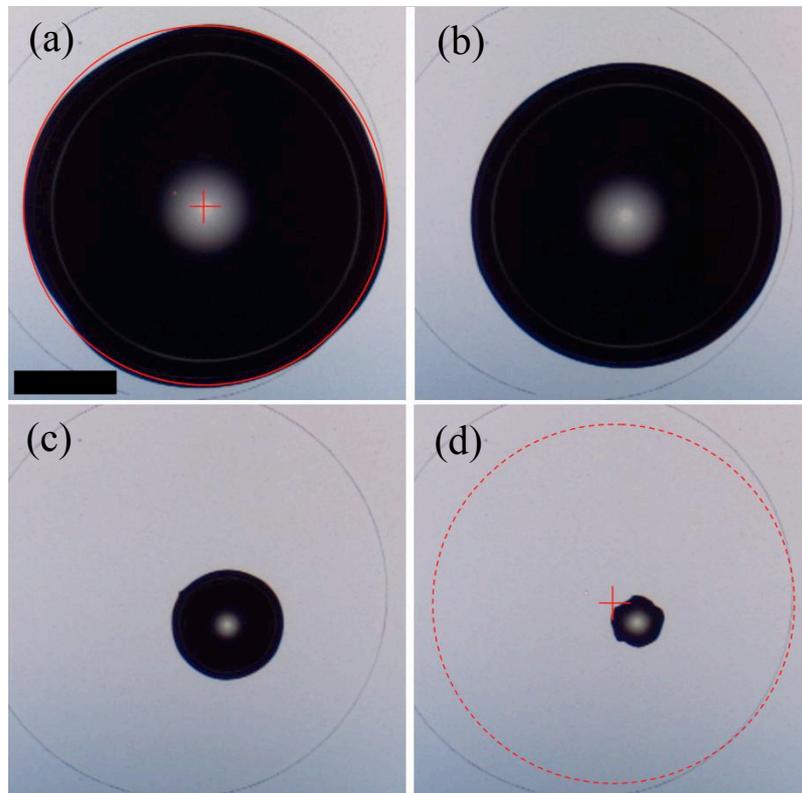


Figure 4-3 : Photos au microscope confocal d'une goutte s'évaporant sur une surface de SU-8 uniforme sans défaut. L'évaporation de la goutte s'achève à 150 μm de son centre initial. Le cercle et la croix rouges montrent respectivement la ligne de contact de la goutte initiale et son centre. Barre d'échelle = 500 μm .

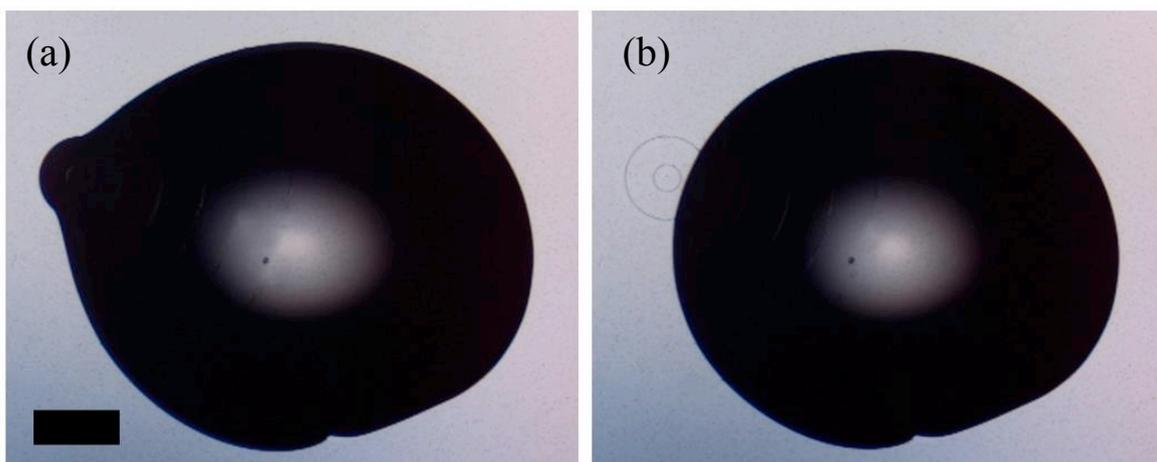


Figure 4-4 : (a) Photos au microscope confocal d'une goutte s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts circulaires de 200 et 50 μm de rayon. (b) La goutte étant plus grosse que les cercles du défaut, son évaporation ne s'achève pas centrée sur le défaut. Barre d'échelle = 200 μm .

Il est donc nécessaire de placer plusieurs défauts de dimensions diverses pour accompagner l'évaporation de la goutte tout au long de son évolution.

a) Cercles concentriques fermés

Nous avons montré dans les précédents chapitres comment une goutte se retrouve piégée par les défauts circulaires fermés ou avec une ouverture que nous avons définie. En placer plusieurs de façon concentrique devrait permettre de maintenir une goutte centrée sur ces défauts, quel que soit son diamètre.

Détaillons le processus qui permet à une goutte de rester centrée tout au long de son évaporation :

- Tout d'abord, l'évaporation d'une goutte déposée de façon excentrée sur les motifs commence par la diminution de l'angle de contact de la goutte jusqu'à la valeur de l'angle de contact de reculée θ_r , permettant le recul de la ligne de contact de la goutte.
- Ensuite, la ligne de contact de la goutte se déplace de façon uniforme (Figure 4-5(a)). Tant que la ligne de contact n'est pas tangente à un cercle, les défauts circulaires n'ont aucune incidence sur le déplacement de la ligne de contact [De Gennes, 1985].
- Quand une portion de la ligne de contact de la goutte d'eau atteint un motif circulaire, elle se piège dessus [Joanny & De Gennes, 1984]. La ligne de contact ne peut alors reculer que sur sa portion non piégée (Figure 4-5(b)).
- La ligne de contact de la goutte est ensuite totalement piégée sur un cercle du motif (Figure 4-5(c)). La goutte continue de s'évaporer mais sa surface d'étalement ne peut plus diminuer. L'épaisseur de la goutte diminue, ainsi que son angle de contact, jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne la valeur θ_r^* définie dans les chapitres 2 et 3.

La ligne de contact de la goutte se décroche du défaut et recule alors pour :

- Soit que la goutte reprenne un angle de contact égal à son angle de contact de reculée θ_r sur une surface sans défaut. La ligne de contact de la goutte est alors dans la surface entre 2 cercles concentriques. Elle va recommencer à reculer jusqu'à se refixer sur le cercle concentrique suivant (Figure 4-5(d)).
 - Soit se refixer directement sur un cercle concentrique plus petit (Figure 4-5(e)).
- L'évaporation se déroule ainsi de cercle en cercle jusqu'au plus petit. L'évaporation de la goutte se termine alors théoriquement quelque part à l'intérieur de ce cercle (Figure 4-5(f)).

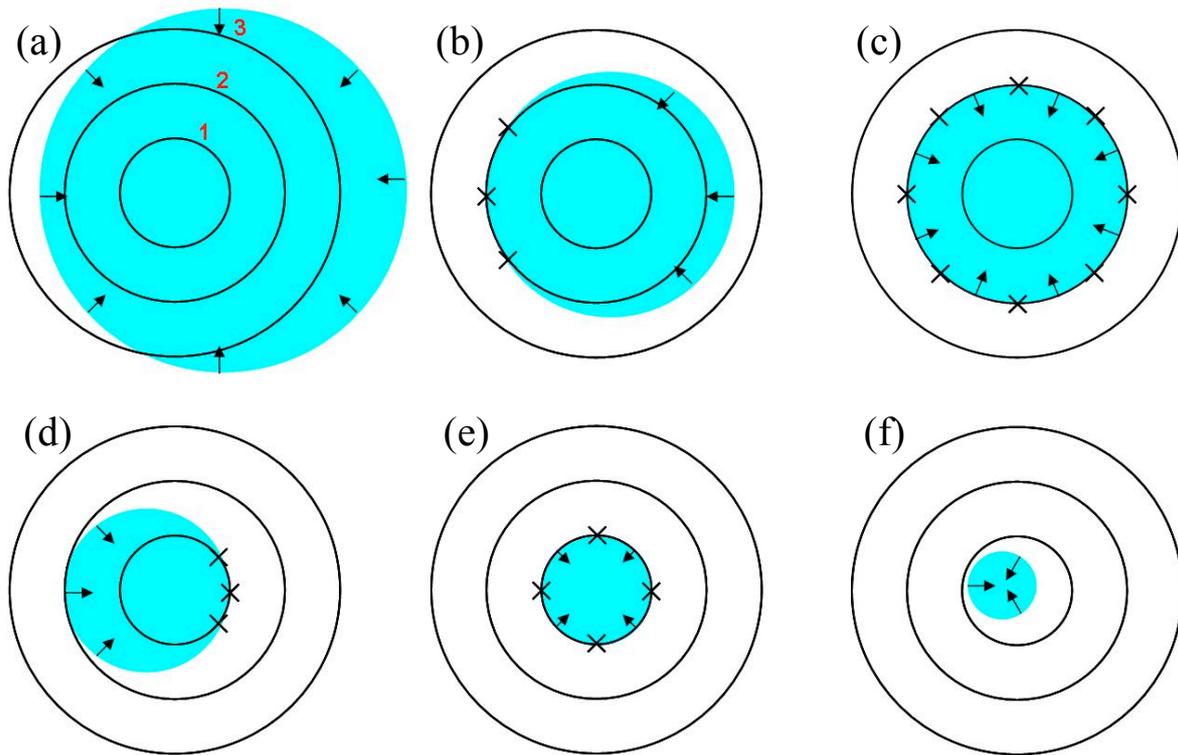


Figure 4-5 : Illustration des étapes d'évaporation d'une goutte sur des défauts concentriques. Les flèches montrent le déplacement de la ligne de contact. Les croix figurent le piégeage de la ligne de contact sur un défaut.

b) Cercles concentriques avec une ouverture

Nous avons montré qu'en pratiquant une ouverture dans les cercles concentriques, le décrochage de la ligne de contact des cercles s'effectue pour un angle de contact plus important [Joanny & De Gennes, 1984]. Toutefois, plus l'ouverture pratiquée est importante, moins la ligne de contact d'une goutte se retrouve piégée. Ainsi, la goutte risque de ne plus se retrouver centrée si l'ouverture est trop importante.

A noter que l'ouverture pratiquée sur les cercles n'est pas positionnée au même niveau sur deux cercles consécutifs (Figure 4-1(b)). Ceci évite qu'une goutte ne saute plusieurs défauts sans s'y fixer. La Figure 4-6(a) illustre comment une goutte peut ne pas être piégée par des défauts dont les ouvertures sont alignées. Des ouvertures alternées comme sur la Figure 4-6(b) assurent un centrage de la goutte en la piégeant systématiquement sur le défaut plus petit.

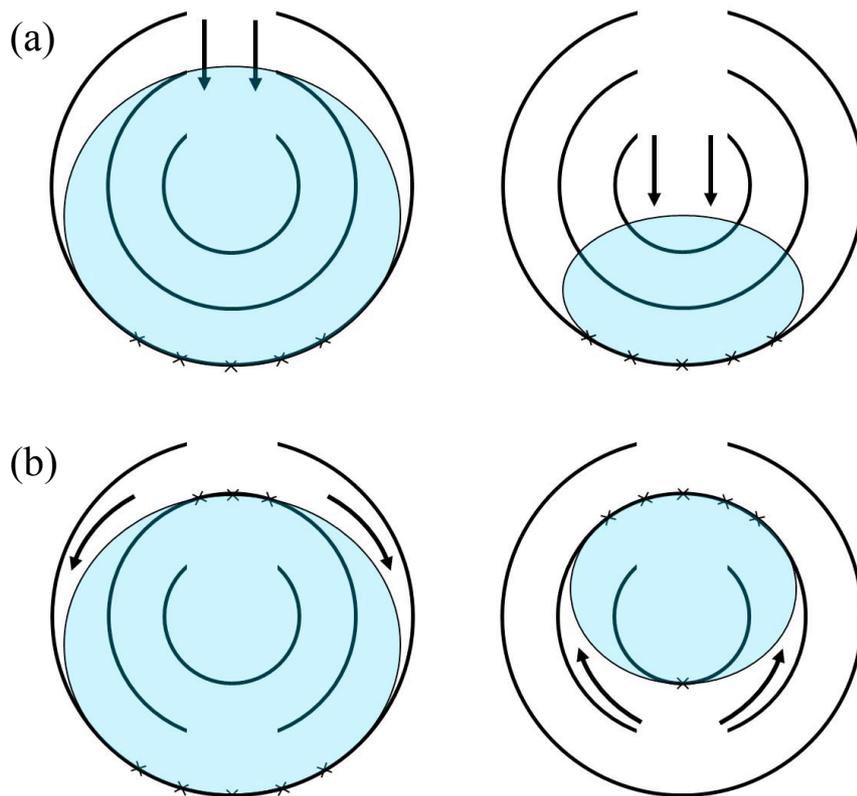


Figure 4-6 : Schéma illustrant l'importance de la position des ouvertures sur les défauts concentriques. Les croix symbolisent le piégeage de la goutte. Les flèches illustrent le mouvement de la ligne de contact. (a) Des défauts concentriques avec des ouvertures alignées ne centrent pas la goutte. Celle-ci est piégée sur le défaut le plus grand. En arrivant sur le défaut suivant, la goutte passe l'ouverture sans se piéger. (b) Des défauts concentriques où les ouvertures ne sont pas alignées permettent de centrer une goutte. La ligne de contact de la goutte doit se piéger sur tout le défaut plus petit avant d'atteindre l'ouverture. Ceci assure que la goutte se décroche du défaut le plus grand avant de passer le défaut suivant.

La Figure 4-7 montre une goutte s'évaporant sur un défaut dont les cercles concentriques comportent des ouvertures toutes alignées les unes par rapports aux autres. La goutte se piège d'abord sur le premier cercle qu'elle recouvre (Figure 4-7(a)), et s'en décroche rapidement grâce à l'ouverture pratiquée dans le cercle à droite (Figure 4-7(b)). Mais la ligne de contact de la goutte est encore partiellement piégée sur ce cercle à gauche. En se rétractant, la ligne de contact atteint le cercle suivant sans s'y piéger (Figure 4-7(c)) et s'en décroche immédiatement. Les cercles de diamètre inférieurs sont alors trop petits pour retenir efficacement la goutte (Figure 4-7(d)) qui s'évapore de façon totalement excentrée par rapport au défaut (Figure 4-7(e) (f)). Les défauts étudiés par la suite sont concus de manière à empêcher ce phénomène.

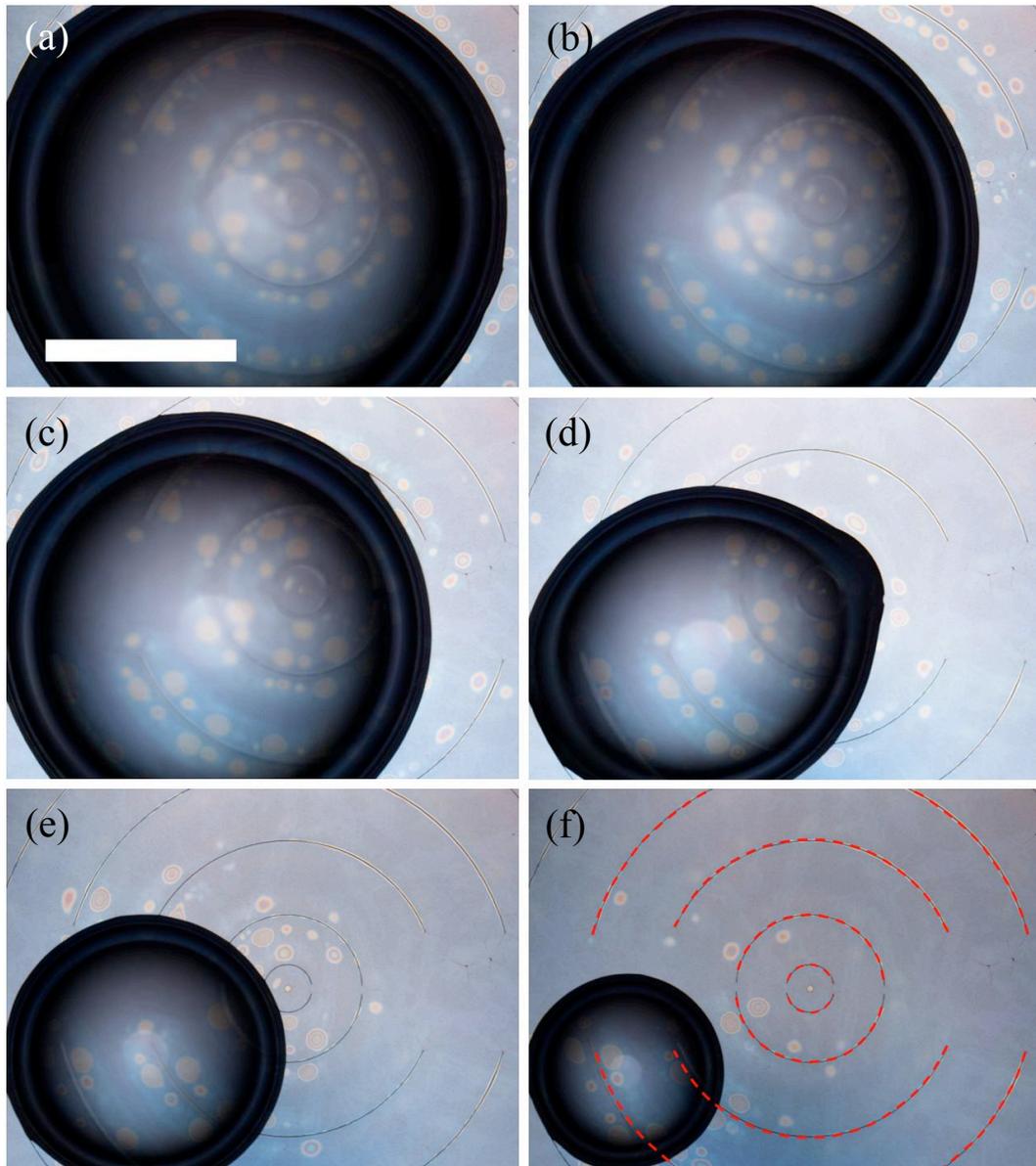


Figure 4-7 : Photos au microscope confocal d'une goutte s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts concentriques dont les ouvertures sont alignées d'un cercle à l'autre. Les pointillés rouges soulignent la géométrie du défaut. La goutte ne se décroche pas du plus grand cercle du côté gauche, opposé à une ouverture. La goutte saute alors les autres cercles plus petits sans s'y piéger, en les abordant par leur ouverture. La goutte ne termine ainsi pas son évaporation centrée sur le défaut. Barre d'échelle = 500 μm

c) Spirales

Les défauts en spirale doivent permettre l'évaporation d'une goutte dont la ligne de contact se piège sur le sillon d'un défaut (Figure 4-8). La ligne de contact de la goutte quitte ce sillon en deux points (ligne rouge sur la Figure 4-8(a)), et la goutte se déplace dans un contexte analogue à celui avec un défaut circulaire avec une ouverture, à la différence qu'ici, la goutte ne quitte pas des défauts par des sauts successifs, mais reste sur un seul en même sillon tout au long de son évaporation.

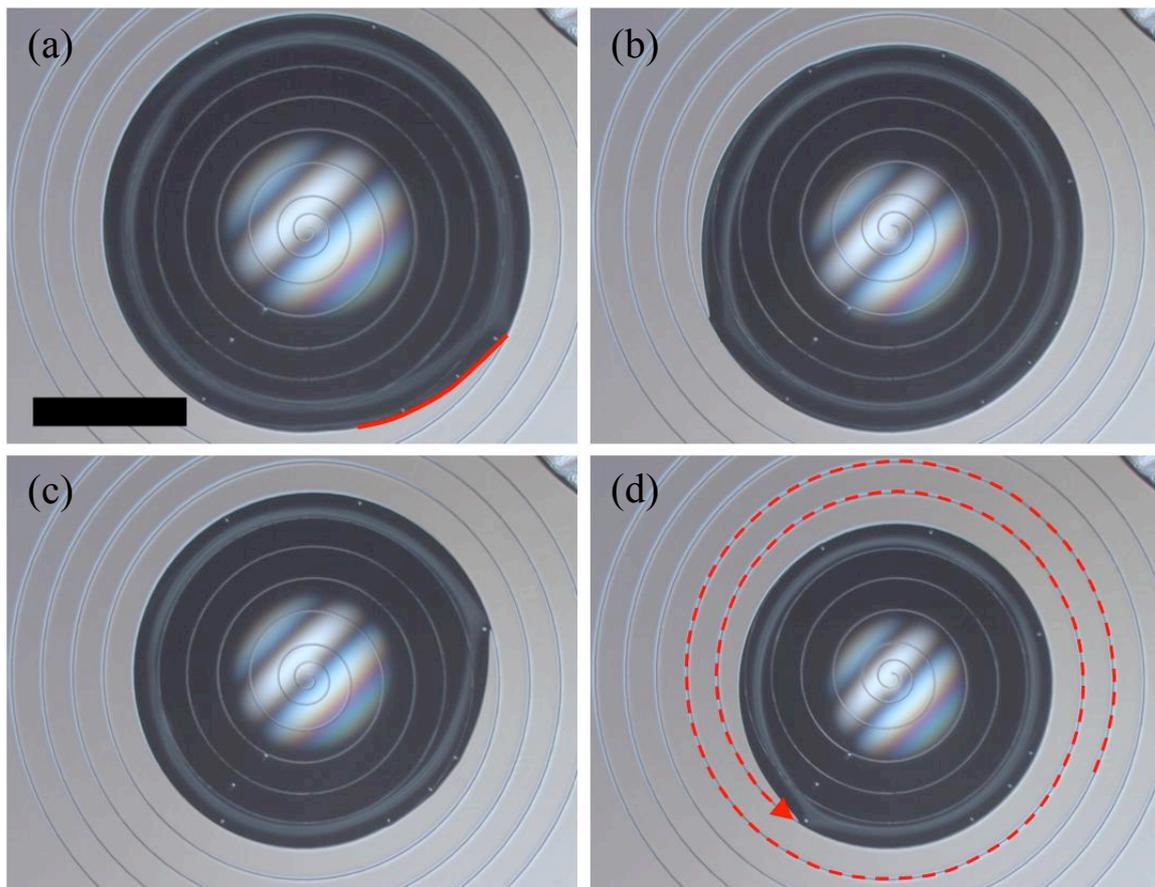


Figure 4-8 : Photos au microscope confocal d'une goutte s'évaporant sur une surface de SU-8 avec un défaut en spirale avec un pas de $100\ \mu\text{m}$. La ligne de contact de la goutte suit le sillon du défaut au cours de l'évaporation (pointillés rouges). La ligne continue rouge souligne la partie de la ligne de contact qui n'est pas piégée par le sillon. Barre d'échelle = $500\ \mu\text{m}$

3) Résultats statistiques

a) Cercles concentriques fermés

Pour les mesures effectuées avec de l'eau DI et de l'eau DI comportant des microbilles de PMMA et de latex, quelle qu'en soit la concentration, toutes les gouttes se sont centrées sur les défauts concentriques fermés, et ce quelle que soit la valeur du paramètre D .

b) Cercles concentriques avec une ouverture

De la même manière que pour les cercles concentriques fermés, pour les mesures effectuées avec de l'eau DI et de l'eau DI comportant des microbilles de PMMA à une concentration de $22,4\ \mu\text{L}^{-1}$, toutes les gouttes se sont centrées sur les défauts concentriques avec une ouverture, et ce quelle que soient les valeurs des paramètres D et G .

En revanche, les mesures effectuées en utilisant de l'eau DI comportant des microbilles de latex montrent que la probabilité de centrer une goutte décroît à mesure qu'augmentent les valeurs des paramètres D et G (Tableau 4-1).

		Distance D entre les cercles (μm)			
		50	100	150	200
Taille G de l'ouverture (μm)	0	1	1	1	1
	20	1	1	1	0.83
	50	1	1	0.83	0.67
	100	1	0.83	0.67	0.5
	200	1	0.67	0.5	0.5
	300	0.83	0.33	0.33	0.17

Tableau 4-1 : Probabilité de centrage d'une goutte d'eau DI avec des billes de latex à une concentration de $22,4\mu\text{L}^{-1}$ sur un défaut en fonction des paramètres D et G . La probabilité est calculée en effectuant la moyenne de 6 mesures.

Ces résultats permettent également de constater que la présence de microbilles dans une goutte peut également avoir une influence sur sa probabilité de centrage sur un défaut. En effet, si les microbilles se piègent sur la surface servant de support à la goutte, elles deviennent des défauts sur cette surface, et peuvent perturber l'action des défauts microtexturés que nous avons introduits. Le fait que cette perturbation par des microbilles ne soit notable qu'avec les microbilles de latex et pas celles de PMMA semble être imputable au fait que les microbilles de latex ont une affinité plus importante avec la surface de SU-8. Ceci se trouve confirmé dans la suite des résultats exprimés dans la partie IV (Centrage de microbilles) de ce chapitre. Nous n'avons pas tenté de comprendre si c'était le changement de matériau ou de diamètre qui provoquait cette différence de fixation entre les microbilles de latex et de PMMA.

c) Spirales

Pour les mesures effectuées avec de l'eau DI et de l'eau DI comportant des microbilles de PMMA à une concentration de $22,4\mu\text{L}^{-1}$, sur les défauts en spirales, toutes les gouttes se sont centrées quelle que soit la valeur du pas P .

Les mesures effectuées en utilisant de l'eau DI comportant des microbilles de latex à une concentration de $22,4\mu\text{L}^{-1}$ montrent que la probabilité de centrer une goutte décroît à mesure qu'augmente la valeur de P (Tableau 4-2).

Pas P de la spirale (μm)	100	200	400	600
Probabilité de centrage	1	1	0.5	0.33

Tableau 4-2 : Probabilité de centrage d'une goutte d'eau DI avec des billes de latex à une concentration de $22,4\mu\text{L}^{-1}$ sur un défaut en spirale, en fonction du pas P de la spirale. La probabilité est calculée en effectuant la moyenne de 6 mesures.

4) Conclusion

De ces résultats nous pouvons déduire que pour augmenter la probabilité de centrage d'une goutte sur un défaut, il est nécessaire que la ligne de contact de la goutte soit piégée sur le plus de longueur possible, et le plus souvent possible tout au long de son évaporation. Ceci permet de centrer constamment la goutte sur le point central du défaut, quel que soit le diamètre de la goutte.

IV. Centrage de microbilles

Nous étudions à présent le comportement des microbilles introduites dans une goutte. Différentes géométries de défauts sont étudiées pour évaluer leur aptitude à focaliser en leur centre les microbilles en suspension dans la goutte.

1) Description du protocole de mesure

De même que précédemment, les mesures ont été effectuées en salle blanche. Les deux solutions contenant des microbilles de latex de 10 μm de diamètre et des microbilles de PMMA de 20 μm de diamètre utilisées précédemment ont été réemployées. La concentration en microbilles dans les solutions est toujours de $22,4\mu\text{L}^{-1}\pm 6,2$.

Comme pour les tests de centrage de goutte, 2 μl de solution sont positionnés manuellement sur le défaut, de manière excentrée. Quand l'évaporation est achevée, la position et le nombre de microbilles sont relevés. Les billes positionnées à moins de 200 μm du centre du motif testé sont considérées comme centrées. Les autres sont considérées comme non centrées. Chaque motif est testé 5 fois. Entre chaque test, la surface est rincée à l'eau déionisée et séchée sous flux d'azote. Pour un même motif, le rapport du nombre de billes centrées par le nombre total de billes initialement dans la goutte reflète la probabilité de centrage des billes pour ce motif.

2) Résultats statistiques

a) Cercles concentriques fermés

Nous avons vu précédemment que les cercles concentriques fermés permettent de bien centrer des gouttes d'eau. En revanche nous constatons que les billes se centrent très mal sur ces motifs, quelle que soit la valeur D de l'espacement entre les cercles d'un même motif.

La Figure 4-9 montre l'évaporation d'une goutte avec des billes de latex sur des cercles concentriques fermés espacés d'une distance $D = 50 \mu\text{m}$. Initialement la ligne de contact de la goutte est piégée sur un cercle (Figure 4-9(a)), et son angle de contact diminue alors (Figure 4-9(b)). Les microbilles sont repoussées sur la périphérie de la goutte à mesure que son angle de contact devient plus petit (Figure 4-9(c) et (e)). Ceci est causé par les flux présents dans la goutte, dus à l'effet « tâche de café » [Deegan *et al.*, 1997]. Dans une goutte s'évaporant, cet

effet est responsable de la poussée vers la périphérie de la goutte de particules en suspension (cf. p. 43). Le flux dû à cet effet est d'autant plus fort que l'angle de contact d'une goutte est petit [Petsi & Burganos, 2006].

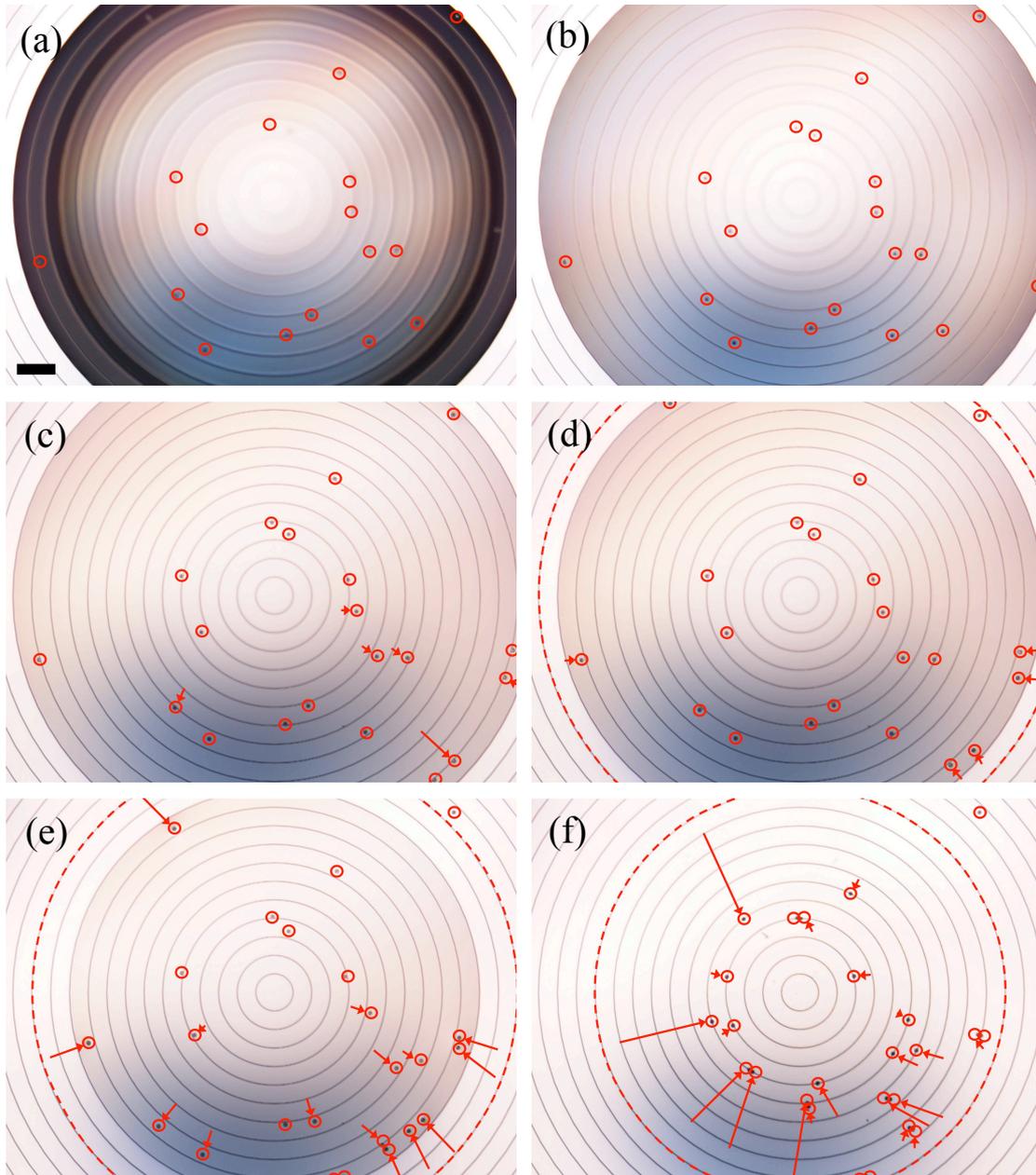


Figure 4-9 : Photos au microscope confocal d'une goutte d'eau contenant des billes de latex de $10\ \mu\text{m}$ s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts concentriques fermés espacés d'une distance $D = 50\ \mu\text{m}$. Les billes sont cerclées de rouge afin de les distinguer sur la surface. Les flèches rouges figurent le déplacement des billes par rapport à la photo précédente. Les cercles en pointillés figurent le périmètre de la goutte sur la photo précédente. (a) La goutte se piège sur un défaut. (b) Son angle de contact commence à diminuer et (c) l'effet « tache de café » [Deegan *et al.*, 1997] commence à avoir une influence sur les billes qui sont déplacées vers la périphérie de la goutte. (d) La goutte se rétracte et se piège sur un cercle plus petit ; certaines billes restent piégées sur la surface. (e) L'épaisseur de la goutte tend à ramener les billes les plus en périphérie vers le centre de la goutte, tandis que l'effet « tâche de café » déplace les autres vers la périphérie. (f) position finale des billes après évaporation totale de la goutte. Barre d'échelle = $100\ \mu\text{m}$

Lorsque l'épaisseur de la périphérie de la goutte s'approche de la valeur du diamètre des billes en présence dans la goutte, l'effet de poussée des billes vers l'extérieur de la goutte s'inverse, et nous constatons alors une brève poussée des billes vers l'intérieur de la goutte (Figure 4-9(d) et (e)). Ce mouvement peut cesser si les billes s'immobilisent sur la surface. L'angle de contact de la goutte ayant atteint la valeur de l'angle de contact θ_r^* pour lequel la goutte se décroche du défaut (cf. chapitre 2), la goutte se rétracte brusquement, laissant les billes immobilisées sur la surface derrière elle (Figure 4-9(d)(e) et (f)). Cette séquence se répète à chaque défaut circulaire rencontré par la ligne de contact de la goutte, causant l'immobilisation de façon excentrée par rapport au motif, de la plupart des billes en suspension (Figure 4-9(f)).

Ainsi, nous avons constaté une probabilité de centrage moyenne des billes de 0,135 sur ce type de motif, quel que soit le type de bille employé ou la valeur du paramètre D .

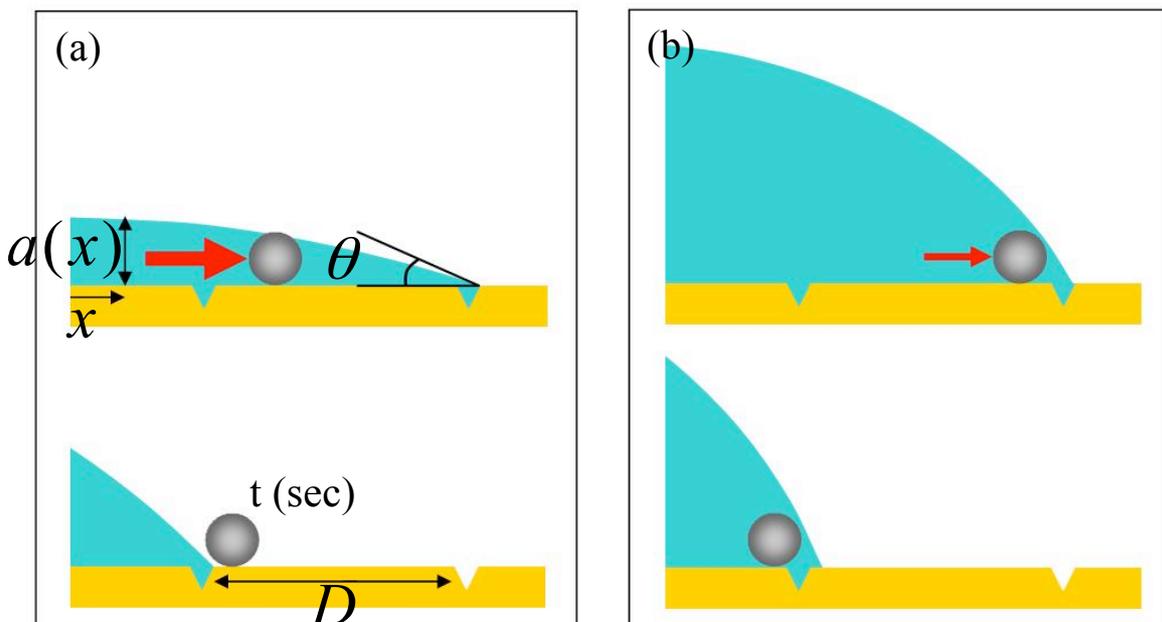


Figure 4-10 : Schéma explicatif de l'entraînement d'une bille par une goutte s'évaporant sur une surface avec des défauts espacés d'une distance D . Les flèches rouges illustrent l'effet « tâche de café » poussant les billes vers la périphérie de la goutte. (a) Si un défaut piège une goutte qui doit adopter un angle de contact faible pour s'en décrocher, une bille se trouve poussée de façon importante vers la périphérie de la goutte. Lorsque la goutte se décroche, la bille est entraînée avec difficulté par le ménisque de la goutte, se trouve piégée sur la surface au niveau du défaut suivant, et se retrouve hors de la goutte. (b) Si la goutte adopte un angle de contact plus grand pour se décrocher du défaut alors une bille est moins poussée vers la périphérie de la goutte et est mieux entraînée par la goutte lorsque celle-ci se décroche du défaut.

Nous pouvons expliquer le piégeage des billes sur la surface lorsque l'angle de contact de la goutte diminue par la Figure 4-10.

- Si l'angle de contact est faible (Figure 4-10(a)), une bille déplacée par l'effet « tâche de café » se retrouve poussée en bordure de la goutte, jusqu'au niveau où son diamètre est égal à l'épaisseur de la goutte. L'angle de contact de la goutte diminuant encore, la bille se trouve « pressée » entre le ménisque de la goutte et la surface qui exerce une pression plus importante sur la bille. La bille peut se retrouver poussée vers le centre de la goutte par le ménisque à mesure que l'angle continue de diminuer, mais si la surface sur laquelle elle est « pressée » n'est pas sans défaut, elle s'immobilise. Lorsque la goutte se décroche du défaut et rétracte sa ligne de contact jusqu'au défaut suivant, la bille se trouve piégée sur la surface et ne peut se maintenir dans la goutte qui se déplace d'autant plus rapidement que son angle de contact a diminué.

- Si l'angle de contact est élevé (Figure 4-10(b)), une bille se trouvera moins facilement déplacée en bordure de la goutte par l'effet « tâche de café ». D'autre part, une bille en bordure de la goutte ne se trouve plus « pressée » entre le ménisque de la goutte et la surface. Enfin la goutte se rétracte moins brusquement que dans le cas précédent. Ces trois paramètres concourent à mieux maintenir les billes dans une goutte.

Nous pouvons calculer l'épaisseur $a(x)$ d'une goutte à une distance x du centre de la goutte :

$$a(x) = \frac{r}{\sin \theta} \sin \left[\arccos \left(\frac{x \sin \theta}{r} \right) \right] - \frac{r \cos \theta}{\sin \theta} \quad [4.1]$$

Avec r le rayon de la goutte et θ son angle de contact. Les détails du calcul sont détaillés en annexe (p. 194).

A partir de cette équation, nous pouvons calculer l'épaisseur d'une goutte au niveau d'une bille située en périphérie de la goutte, avant que celle-ci ne se décroche d'un défaut. La Figure 4-11 présente justement une goutte en phase de décrochage d'un défaut. Son angle de contact sur la Figure 4-11(b) doit donc être de $5,6^\circ$ (cf. Tableau 2-2, p. 78). Nous nous intéressons aux billes situées en périphérie de la goutte et avançant vers le centre de la goutte (zoom en insert Figure 4-11(b)). Le diamètre de la goutte est de $600 \mu\text{m}$. Nous cherchons l'épaisseur $a(x)$ d'une goutte à une distance $x = 500 \mu\text{m}$ du centre. Nous obtenons $a(x) = 9 \mu\text{m}$. Les billes font $10 \mu\text{m}$ de diamètre. Elles se trouvent donc bloquées sur la surface sans pouvoir passer le défaut de $500 \mu\text{m}$ de rayon. Nous pouvons aussi conclure que pour une valeur de D inférieure à $100 \mu\text{m}$, avant qu'une goutte ne se décroche d'un défaut, les billes en périphérie ne peuvent passer le défaut suivant et se trouvent bloquées sur la surface.

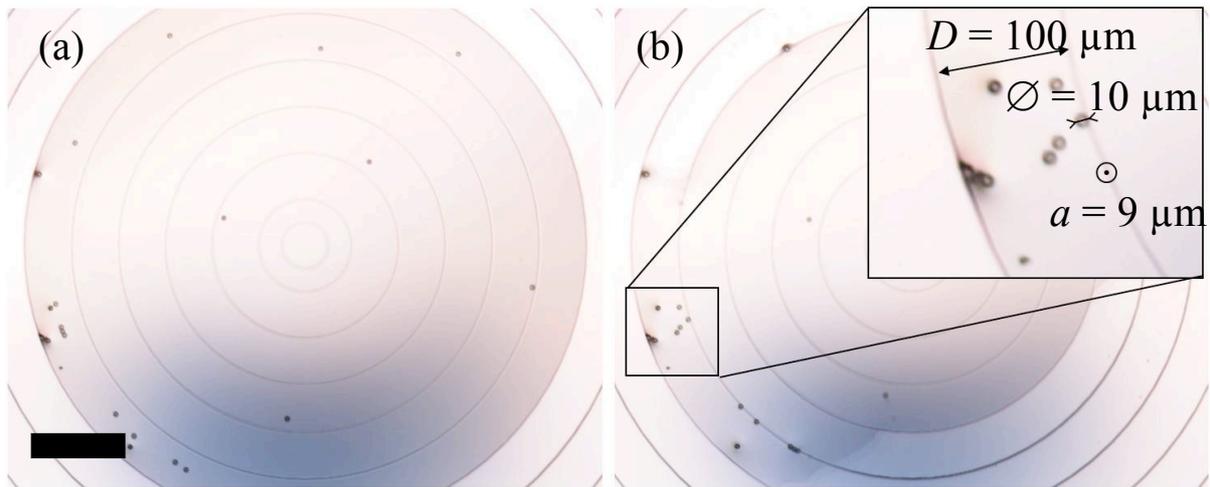


Figure 4-11 : Photos au microscope confocal d'une goutte contenant des billes de latex de $10\ \mu\text{m}$, s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts circulaires fermés avec $D = 100\ \mu\text{m}$. (a) Avant que la goutte ne se décroche d'un défaut. (b) Au moment où la goutte se décroche du défaut. L'insert donne le diamètre d'une bille et la hauteur de la goutte à $100\ \mu\text{m}$ de sa ligne de contact. Barre d'échelle = $200\ \mu\text{m}$

Sur la Figure 4-9 par exemple, les billes ne sont pas à moins de $50\ \mu\text{m}$ de la ligne de contact de la goutte, c'est-à-dire au niveau du défaut suivant. Pour des billes de PMMA de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre, la distance nécessaire des billes par rapport à la ligne de contact doit être d'environ $300\ \mu\text{m}$ pour que les billes ne se retrouvent pas immobilisées sur la surface. Les billes ne parviennent pas à parcourir cette distance et le ménisque de la goutte se trouve déformé par la présence de la bille qui lui impose une épaisseur de $20\ \mu\text{m}$, plus importante. La déformation de la goutte autour des billes est visible sur la Figure 4-12 (a), sous forme d'une zone plus sombre. Les billes dès lors ne peuvent se déplacer et restent fixées sur la surface quand la goutte s'est rétractée (Figure 4-12 (b)).

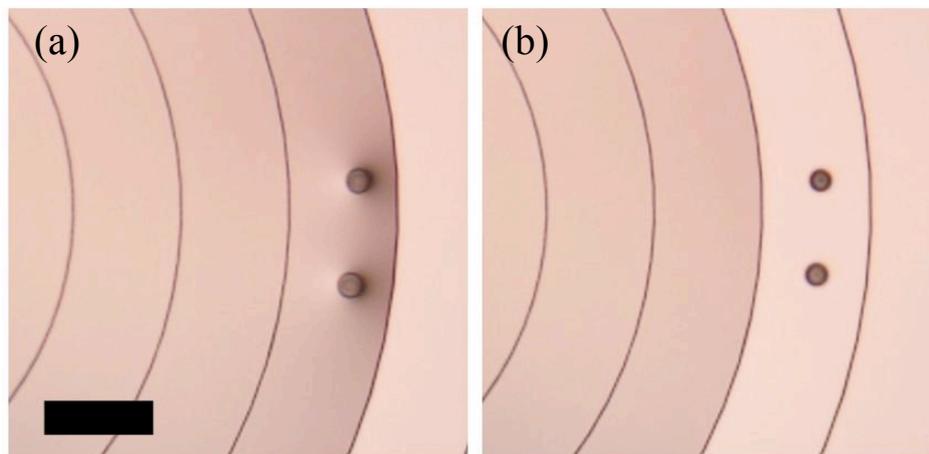


Figure 4-12 : Photos au microscope confocal d'une goutte contenant des billes de PMMA de $20\ \mu\text{m}$, s'évaporant sur des défauts concentriques espacés de $100\ \mu\text{m}$. (a) la goutte dont l'angle de contact a diminué se retrouve déformée par la présence des billes. (b) Cette déformation ne permet plus aux billes de progresser vers le centre de la goutte. Les billes se retrouvent hors de la goutte lorsque celle-ci se rétracte. Barre d'échelle = $100\ \mu\text{m}$

b) Cercles concentriques avec une ouverture

Nous constatons ici que l'introduction d'une ouverture sur les défauts circulaires modifie grandement la probabilité de centrage des billes. La Figure 4-13 montre les courbes de probabilité de centrage des billes en fonction de G et D , pour les billes de latex (Figure 4-13(a)) et de PMMA (Figure 4-13(b)). Pour ces deux figures nous constatons un maximum de probabilité de centrage pour une valeur de l'ouverture $G = 100 \mu\text{m}$ et une valeur de la distance D minimale ($50 \mu\text{m}$ ici).

Nous pouvons distinguer deux zones aux comportements distincts pour les courbes tracées :

- Une première zone pour $G < 100 \mu\text{m}$, où la diminution du paramètre D semble préjudiciable au centrage des billes. Nous avons constaté dans le chapitre précédent que dans cette zone l'angle de contact de la goutte diminue rapidement (Figure 3-20, p. 118). En diminuant G de $200 \mu\text{m}$ à $100 \mu\text{m}$ nous constatons une diminution de l'angle de contact de $2,48^\circ$ (soit de 2,48 %), tandis que de $100 \mu\text{m}$ à $50 \mu\text{m}$, l'angle de contact diminue de $2,83^\circ$ (soit de 5,66 %). De $50 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$, l'angle de contact chute de $12,38^\circ$ (soit une baisse de 41,3 %). Cette diminution de l'angle de contact fait que les billes sont plus soumises à l'action des flux dus à l'effet « tâche de café », et que la goutte se décroche de façon plus brusque d'un défaut.

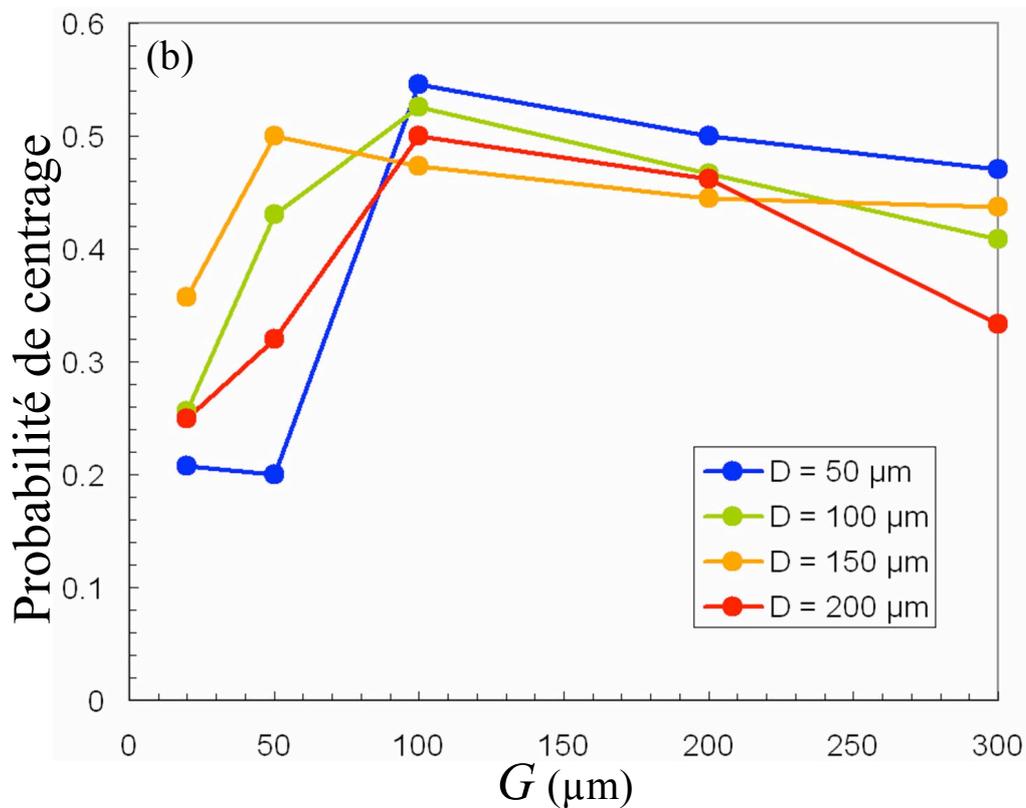
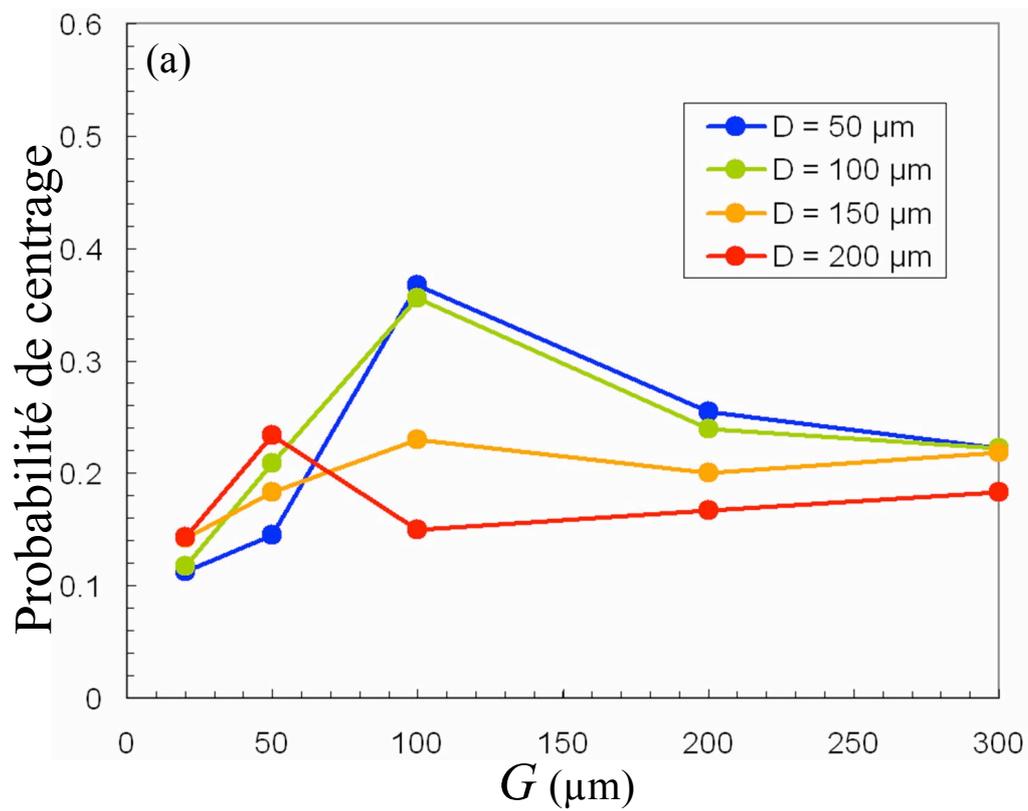


Figure 4-13 : Courbes des probabilités de centrage des billes sur des défauts circulaires avec une ouverture, en fonction des paramètres G et D . (a) Pour des billes de latex de $10 \mu\text{m}$ de diamètre. (b) Pour des billes de PMMA de $20 \mu\text{m}$ de diamètre.

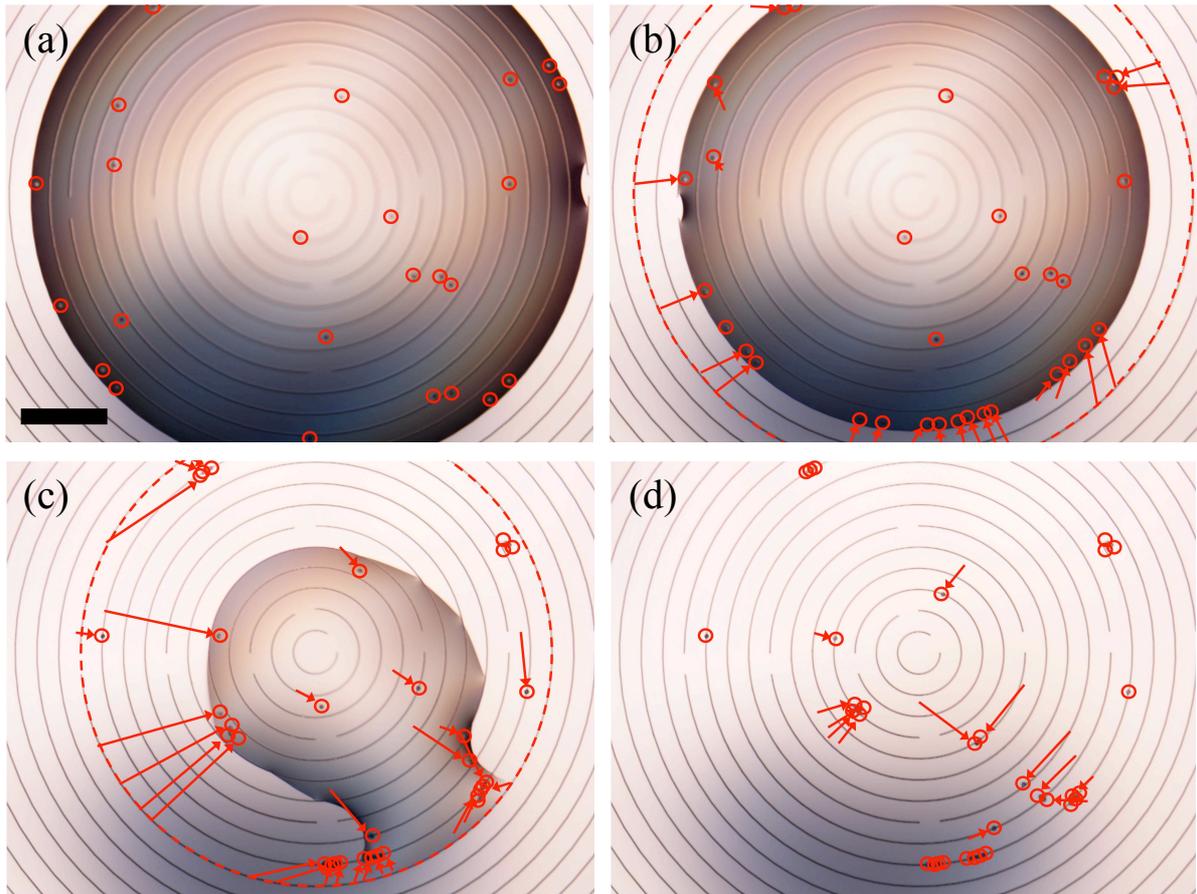


Figure 4-14 : Photos au microscope confocal d'une goutte contenant des billes de latex de $10\ \mu\text{m}$, s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts concentriques avec $G = 50\ \mu\text{m}$ et $D = 50\ \mu\text{m}$. Les billes sont cerclées de rouge afin de les distinguer sur la surface. Les flèches rouges figurent le déplacement des billes par rapport à la photo précédente. Les cercles en pointillés figurent le périmètre de la goutte sur la photo précédente. (a) La goutte se piège sur un défaut et les flux poussent les billes vers la périphérie de la goutte. (b) et (c) La goutte se décroche des défauts successifs en entraînant une partie des billes et en perdant une partie quand les billes se fixent sur la surface. (d) position finale des billes après évaporation totale de la goutte. Barre d'échelle = $200\ \mu\text{m}$

La Figure 4-14 montre l'évaporation d'une goutte contenant des billes de latex sur des cercles concentriques avec les paramètres $G = 50\ \mu\text{m}$ et $D = 50\ \mu\text{m}$. La goutte se piège sur un premier cercle concentrique. Les mêmes effets qu'avec des cercles fermés sont constatés sur les billes. L'épaisseur de la goutte diminue et dans un premier temps les billes sont poussées vers la périphérie de la goutte (Figure 4-14(a)). Ensuite les billes en périphérie sont repoussées vers le centre de la goutte et s'immobilisent sur un défaut (Figure 4-14(b)). Lorsque la goutte se décroche du cercle sur lequel elle est piégée, sa ligne de contact se rétracte rapidement, en sautant parfois quelques défauts circulaires (Figure 4-14(c)), et se trouve piégée à nouveau sur un cercle. Pour une même valeur de G , en diminuant la valeur du paramètre D , nous multiplions le nombre de cercles concentriques, et nous présentons plus de défauts sur la surface. Ces défauts tendent à donner à la goutte un angle de contact faible, et à empêcher le maintien des billes à l'intérieur de la goutte.

- Une seconde zone pour $G \geq 100 \mu\text{m}$, où la diminution de D semble au contraire améliorer le centrage des billes. Ici, l'augmentation du paramètre G a peu d'influence sur l'angle de contact d'une goutte. En revanche, l'augmentation de G diminue la longueur du défaut circulaire, qui a donc un effet moindre sur l'action de centrage d'une goutte. Comme nous l'avons vu, la probabilité de centrage d'une goutte diminue lorsque G est plus important. Donc dans cette zone, c'est un manque de défauts permettant de centrer une goutte qui est la cause de la diminution de la probabilité de centrage des billes. En augmentant G ou D , nous réduisons ainsi la probabilité de centrage des billes. La Figure 4-15 montre l'évaporation d'une goutte contenant des billes de PMMA sur un défaut avec $G = 300 \mu\text{m}$ et $D = 100 \mu\text{m}$. Les billes sont bien entraînées par la goutte (Figure 4-15(a)(b)) mais celle-ci n'est plus focalisée sur les derniers défauts circulaires, alors que les billes forment un défaut qui piège la goutte, qui finit excentrée (Figure 4-15(c)).

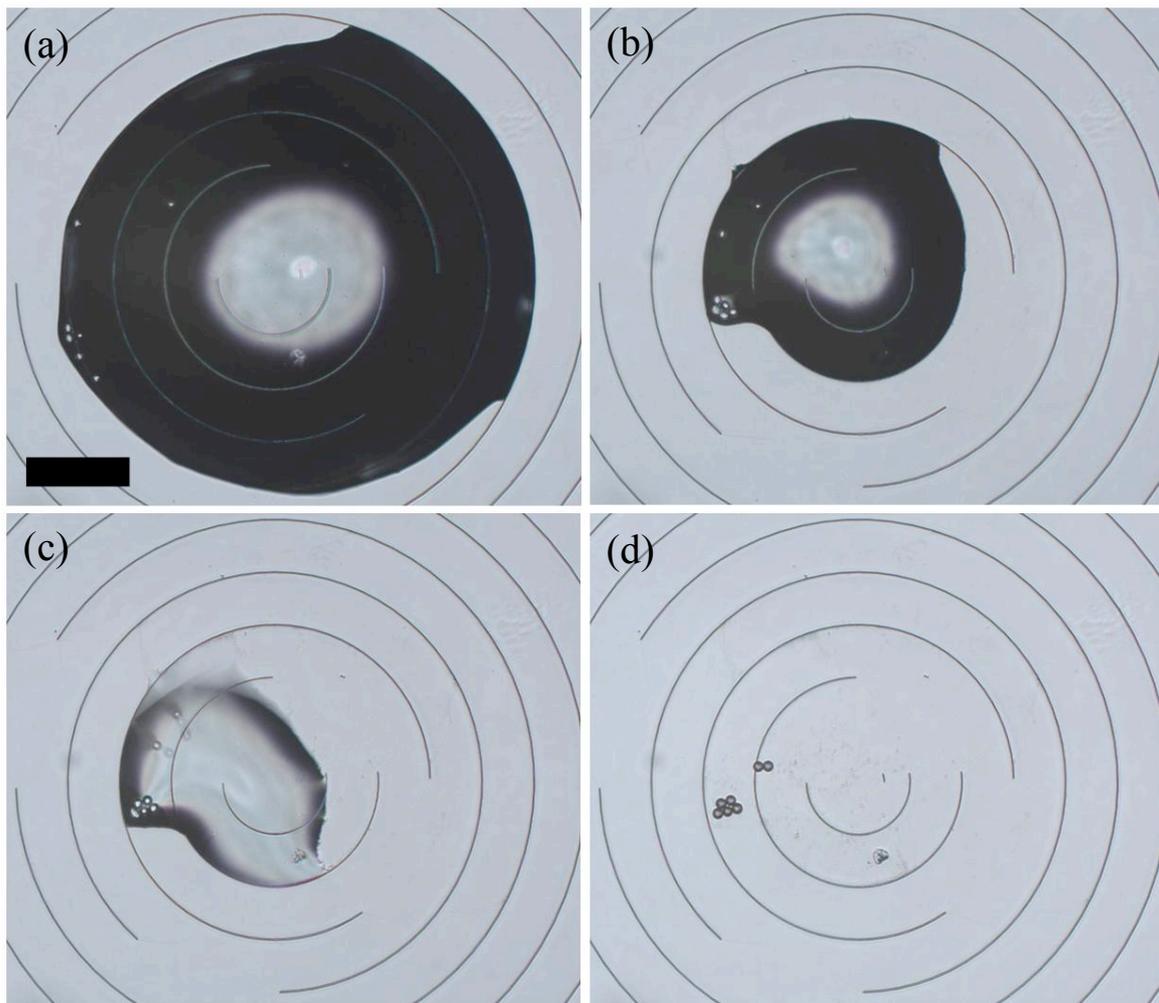


Figure 4-15 : Photos au microscope confocal d'une goutte contenant des billes de PMMA de $20 \mu\text{m}$, s'évaporant sur une surface de SU-8 avec des défauts concentriques avec $G = 300 \mu\text{m}$ et $D = 100 \mu\text{m}$. Barre d'échelle = $200 \mu\text{m}$

c) Spirales

Les résultats obtenus avec des spirales montrent que le centrage des billes est favorisé pour un pas P petit (Figure 4-16), quel que soit le type de bille employé. Toutefois la probabilité de centrage des billes de PMMA de 20 μm est encore ici supérieure à celle des billes de latex de 10 μm . De plus, les maximums de ces deux probabilités de centrage (0,41 pour le latex et 0,57 pour le PMMA) sont tous deux supérieurs à ceux obtenus avec les défauts concentriques.

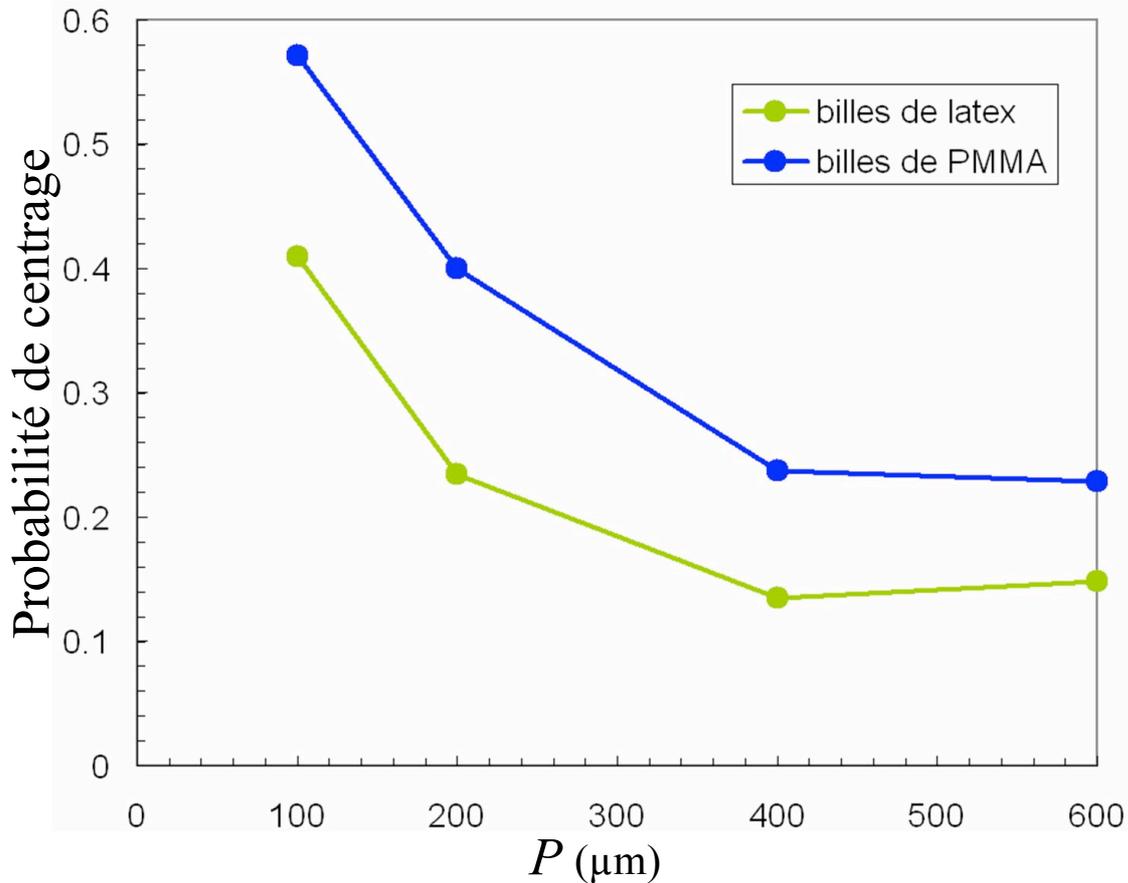


Figure 4-16 : Courbes des probabilités de centrage des billes de latex de 10 μm (en vert) et de PMMA de 20 μm (en bleu), sur des défauts en spirale, en fonction du paramètre P .

Nous pouvons néanmoins faire une analogie entre ces motifs en spirale et les cercles concentriques avec une ouverture. Sur un défaut en spirale, la ligne de contact d'une goutte se piège sur un sillon (Figure 4-17(a)), à l'exception d'une portion de ligne de contact G^* qui relie le sillon de part et d'autre (lignes en pointillés rouges). Cette portion de ligne de contact G^* est plus grande que le pas P de la spirale, la ligne de contact d'une goutte tendant à adopter une forme circulaire. Sur la Figure 4-17(a), avec un pas de 100 μm , G^* fait 340 μm . L'angle de contact de la goutte sur un tel défaut est égal à celui de cette goutte piégée sur un défaut circulaire avec une ouverture G de 340 μm . Ainsi, comme nous l'avons montré dans

le chapitre 3, avec une telle valeur de G , la goutte ne diminue quasiment pas son angle de contact pour se décrocher du défaut. Mais à la différence d'un défaut circulaire avec une ouverture importante, le sillon de la spirale piège tout le temps la ligne de contact de la goutte. La goutte ne « saute » pas entre des défauts, et la portion de ligne de contact piégée reste importante tout au long de son évaporation. En effet, la longueur de G^* diminue à mesure que la ligne de contact de la goutte devient plus courte. Dans la Figure 4-17(b), G^* fait 260 μm , et dans la Figure 4-17(c), 180 μm . Ceci permet d'expliquer les valeurs maximales des probabilités de centrage plus importantes que pour des défauts circulaires.

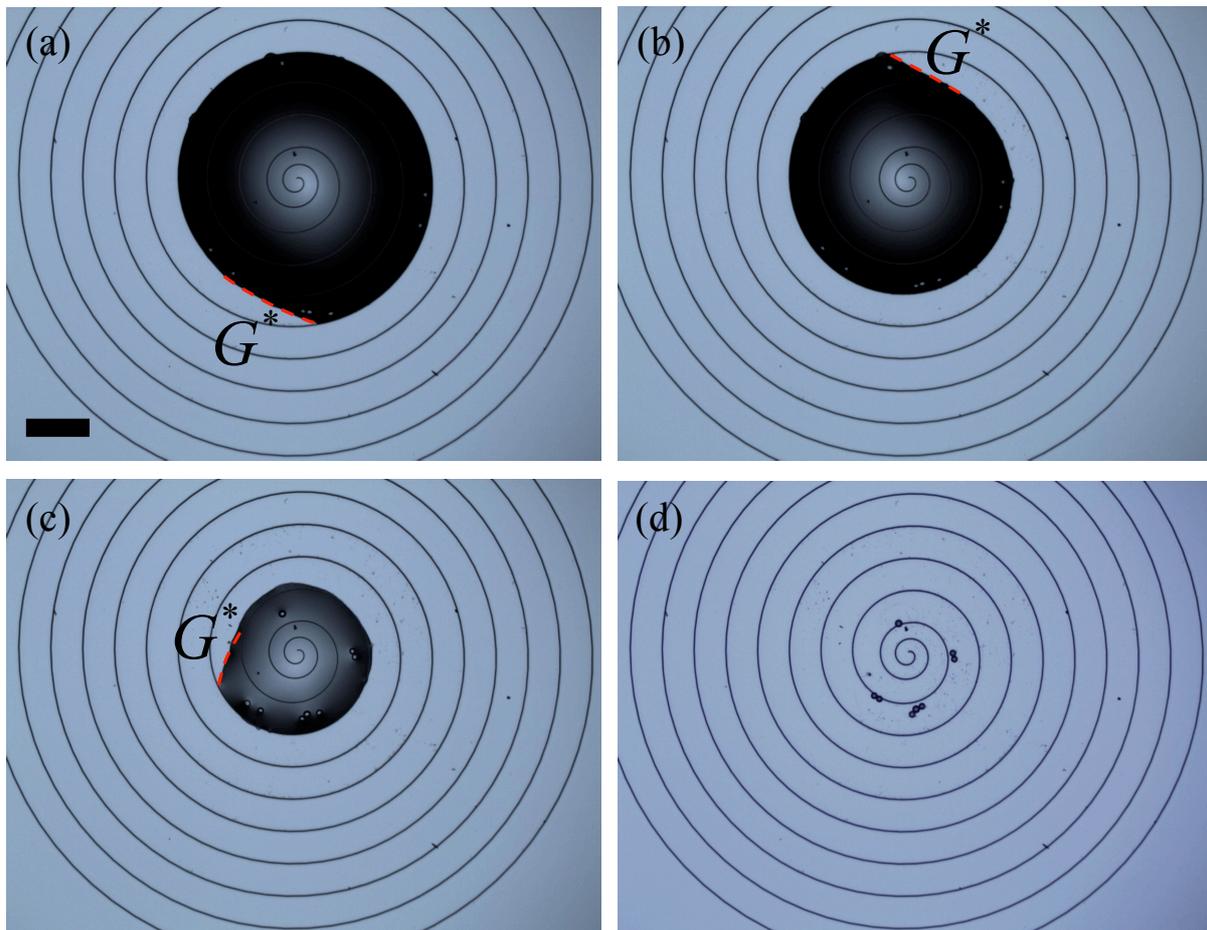


Figure 4-17 : Photos au microscope confocal d'une goutte contenant des billes de PMMA de 20 μm , s'évaporant sur une surface de SU-8 avec un défaut en spirale avec $P = 100 \mu\text{m}$. Les pointillés rouges soulignent la portion de ligne de contact non piégée sur chaque photo. Barre d'échelle = 200 μm

d) Effet de la mouillabilité de la surface

Les mêmes défauts sont maintenant testés après avoir recouvert la surface de SU-8 avec une fine couche (100 nm) de fluorocarbure afin de la rendre plus hydrophobe. Une goutte se décroche donc d'un défaut avec un angle de contact θ_r^* plus élevé. Ceci permet

donc de diminuer l'effet « tâche de café ». La Figure 4-18 permet de comparer les probabilités de centrage de billes de latex de 10 μm avec des défauts circulaires avec $D = 100 \mu\text{m}$ et une ouverture G variable, sur une surface de SU-8 (courbe verte), et sur une surface recouverte de FC (courbe bleue). La probabilité de centrage est largement augmentée pour une surface plus hydrophobe.

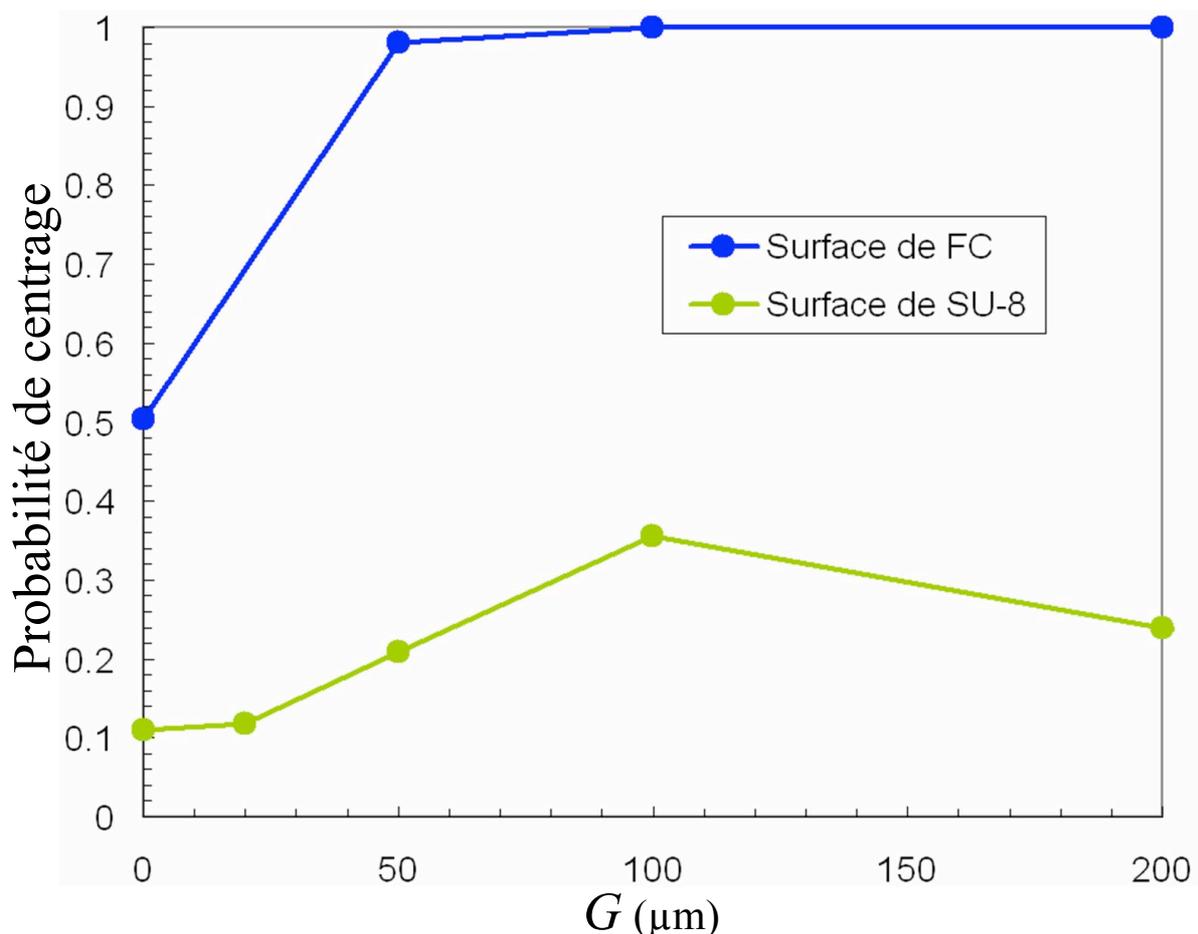


Figure 4-18 : Courbes des probabilités de centrage de billes de latex de 10 μm , sur des défauts concentriques avec $D = 100 \mu\text{m}$, en fonction du paramètre G , sur une surface de SU-8 (en vert) et recouverte de FC (en bleu).

Toutefois l'augmentation de l'angle de contact pour lequel la goutte se décroche d'un défaut ne permet pas d'en déduire que la force qui ramasse la goutte sur elle-même est moins grande. D'après l'équation [3.6] (p. 114), c'est la différence entre le cosinus de l'angle de contact de reculée de la goutte sur une surface sans défaut ($\cos\theta_r$) et sur une surface avec défaut ($\cos\theta_r^*$) qui détermine cette force. Avec un défaut circulaire fermé, sur une surface de SU-8, cette différence est $(\cos(62,2^\circ) - \cos(5,6^\circ))$ 0,53, tandis que sur une surface de FC, cette différence est $(\cos(97,9) - \cos(34,6))$ 0,96. Dans ce cas, la force qui ramasse la goutte est

donc plus importante sur une surface de FC que sur une surface de SU-8. L'amélioration de la probabilité de centrage des billes sur les surfaces de FC s'explique par un meilleur entraînement des billes par la goutte lorsque l'angle de contact est plus important, comme illustré dans la Figure 4-10.

e) Influence du nombre de billes dans la goutte

Comme nous avons pu l'observer dans certaines figures de ce chapitre (Figure 4-14, Figure 4-15), des amas de billes peuvent se former, et en se fixant sur la surface, peuvent être assimilées à des défauts non désirables. Nous avons constaté en effet que les billes tendent à rester groupées quand elles se touchent. Ainsi, plus les billes sont nombreuses dans une goutte, et plus elles ont de chance de former des amas entre elles, qui peuvent perturber le centrage des gouttes et ainsi des autres billes. Nous ne disposons pas dans cette étude des valeurs du potentiel zéta des microparticules utilisées ici. En jouant sur la solution dans laquelle reposent les billes, il aurait été possible d'éviter la formation d'amas. Nous nous restreignons ici à analyser l'influence du nombre de billes.

La Figure 4-19 montre un défaut composé de cercles concentriques avec une ouverture ($G = 200 \mu\text{m}$ et $D = 50 \mu\text{m}$), testé plusieurs fois avec des gouttes comportant des concentrations différentes de billes de PMMA. Lorsque le nombre de billes est faible, le centrage des billes est bien plus évident qu'avec un nombre de billes important. Les billes formant des amas sont plus difficiles à déplacer pour la goutte, et se fixent donc sur la surface plus facilement que des billes isolées. Ces amas piègent à leur tour la ligne de contact de la goutte, entraînant un mauvais centrage des autres billes.

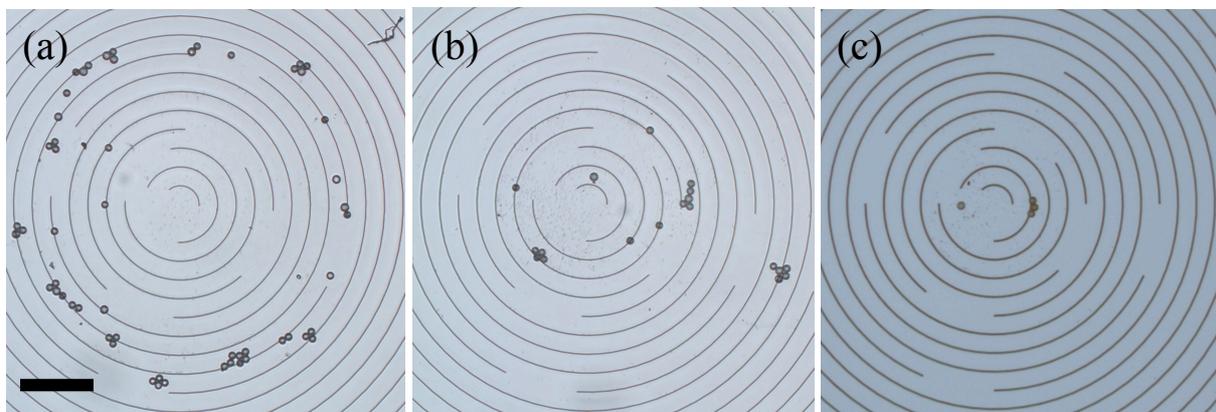


Figure 4-19 : Photos au microscope confocal d'une surface de SU-8 avec des cercles concentriques avec $G = 200 \mu\text{m}$ et $D = 50 \mu\text{m}$. Les photos sont prises après l'évaporation de gouttes comportant (a) 55 billes, (b) 19 billes, et (c) 4 billes. Barre d'échelle = $200 \mu\text{m}$.

V. Conclusion

Nous concluons ce chapitre en soulignant que la résine SU-8 présente des intérêts certains pour microtexturer une surface pour des applications microfluidiques. La photolithographie de SU-8 permet de réaliser des défauts tout en préservant l'uniformité du matériau en surface. Ces défauts permettent de piéger la ligne de contact d'une goutte. Correctement optimisés, ces défauts peuvent être exploités pour des applications consistant à positionner des gouttes, et positionner et immobiliser des particules présentes dans la goutte.

Lors de l'évaporation d'une goutte sur des défauts, le piégeage et le dépiégeage de la ligne de contact, ainsi que la mouillabilité de la surface sont des paramètres importants.

Nous concluons de l'étude menée dans ce chapitre que le recentrage d'une goutte est meilleur lorsque la ligne de contact de la goutte est piégée sur un maximum de sa longueur. A ce titre des défauts circulaires fermés offrent un piégeage de la ligne de contact ainsi qu'un centrage de goutte optimaux.

La focalisation de microbilles dans la goutte est optimale si (i) la goutte conserve un angle de contact important sur la surface, (ii) les microbilles sont hydrophiles, (iii) la formation d'amas de microbilles peut être évitée ou si la concentration en microbilles est faible, (iv) la surface du dispositif présente le moins de défauts parasites possible, tant micro que nanométriques, Nous avons ainsi pu optimiser des défauts de surface microtexturés pour à la fois centrer sur les défauts une goutte d'eau s'évaporant, et concentrer en une zone les microbilles dans la goutte.

Bien que les dispositifs décrits n'aient pas été complètement optimisés, ils peuvent s'avérer utiles et exploitables dans le cadre de manipulations et d'études de cellules vivantes isolées.

Références

- De Gennes P. G., *Wetting: statics and dynamics*, Reviews of Modern Physics, 57, 827-863 (1985).
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*, Nature, 389, 827-829 (1997).
- Ho C.C., Khew M.C., *Surface Free Energy Analysis of Natural and Modified Natural Rubber Latex Films by Contact Angle Method*, Langmuir 16, 1407-1414 (2000).
- Joanny J. F., De Gennes P. G., *A model for contact angle hysteresis*, Journal of Chemical Physics, 81, 552-562 (1984).
- Li Q., Zhu Y.T., Kinloch I.A., Windle A.H., *Self-Organization of Carbon Nanotubes in Evaporating Droplets*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 13926-13930 (2006).
- Petsi A.J., Burganos V.N., *Evaporation-induced flow in an inviscid liquid line at any contact angle*, Physical Review E, 73, 0412011-0412019 (2006).
- Schwabe D., Möller U., Schneider J., Scharmann A., *Instabilities of shallow dynamic thermocapillary liquid layers*, Physics of Fluids A, 4, 2368-2381 (1992).
- Syms R.R.A., Yeatman E.M., Bright V.M., Whitesides G.M., *Surface Tension-Powered Self-Assembly of Microstructures-The State-of-the-Art*, Journal of microelectromechanical systems, 12, 387-417 (2003).
- Thom R., Marchandise H., Colinet E., *The Certification of Monodisperse Latex Spheres in Aqueous Suspensions with Nominal Diameter 2.0 μm , 4.8 μm and 9.6 μm* , Report EUR-9662-EN (1985).

Chapitre 5: Vers un dispositif de
caractérisation électrique de
microparticules uniques.

I. Introduction, Bibliographie

L'étude de microparticules par caractérisation électrique est une technique très utilisée dans l'étude de particules biologiques [Ehret et al., 1997, Gómez-Sjöberg et al., 2005, Ding et al., 2007]. Elle présente l'avantage d'être intégrable sur une puce et facile d'utilisation.

L'étude de cellule unique présente de nombreux avantages que nous avons présentés dans le chapitre 1. La membrane plasmique en particulier est le siège d'échanges chimiques entre le milieu intra-cellulaire (le cytoplasme) et extra-cellulaire, dont on ne connaît pas encore tous les processus [Cau & Seïte, 2002]. Cette membrane présente une surface lipidique, donc diélectrique. Plusieurs méthodes de caractérisation électrique de cellules existent déjà [Markx & Davey, 1999].

Nous cherchons à caractériser localement une membrane cellulaire par spectroscopie diélectrique, en vue de mieux comprendre les interactions entre des molécules et leurs récepteurs situés sur la membrane cellulaire [Han & Frazier, 2006].

Deux approches de ce problème sont possibles. (i) Le capteur peut être mobile, et amené sur une particule à caractériser. Ce dispositif permet à un opérateur de visualiser le site de mesure. Il évite également d'avoir à manipuler une microparticule. Mais la réalisation du capteur est complexe et sa manipulation doit être précise. (ii) Le capteur peut être intégré à une surface sur laquelle doit être positionnée la particule à caractériser. La réalisation d'un tel dispositif est plus simple, mais nécessite de manipuler une microparticule.

Nous exposons dans ce chapitre les techniques de fabrication de 2 dispositifs. Un premier dispositif de mesure 4 points manipulable par un bras d'AFM (Atomic Force Microscope) permet d'effectuer des mesures locales sur des microparticules. Un second dispositif consiste en un peigne interdigité dans un puits, sur lequel est positionnée une microparticule. Dans ce dernier cas, le positionnement de microparticule s'effectue à l'aide des outils développés dans le chapitre 4.

II. Mesure 4 points sur une micropoutre

1) Principe du dispositif

a) Utilisation d'un AFM

Nous nous intéressons à la réalisation d'un dispositif de mesure électrique 4 points. Ce dispositif doit permettre d'effectuer des mesures locales sur des cellules immobilisées. Il s'agit ici de positionner des électrodes sur la surface d'une cellule. En disposant des électrodes sur un bras de microscope AFM (Atomic Force Microscope) nous bénéficions de la précision de placement des pointes AFM. Cette précision de quelques dizaines de micromètres permet de positionner localement des électrodes sur un objet micrométrique [Fasching *et al.*, 2006]. Pour cela nous tentons de réaliser des électrodes nanométriques sur la pointe d'une poutre d'AFM (Figure 5-1).

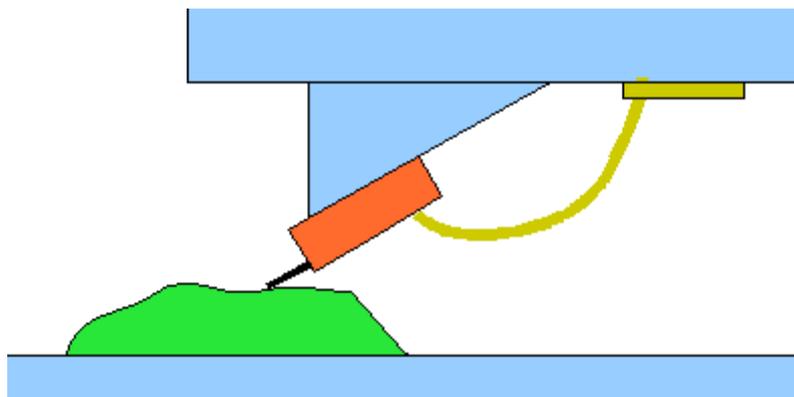


Figure 5-1 : Schéma présentant le dispositif auquel nous voulons aboutir. La cellule à caractériser (en vert) repose sur une surface. Une sonde (en rouge) est approchée de la cellule à l'aide d'un bras d'AFM (en bleu). Des connexions électriques sont disponibles sur le bras d'AFM (en jaune) pour relier les électrodes à un banc de mesure.

b) La mesure 4 points

Les dispositifs de mesure 4 points consistent en quatre électrodes alignées, espacées régulièrement. Un courant est envoyé entre les électrodes périphériques, et une différence de potentiel est mesurée entre les électrodes centrales (Figure 5-2). Ce dispositif permet de s'affranchir de la résistance du dispositif électrique, aucun courant ne circulant entre les pointes centrales. Lors d'une mesure sur une membrane de cellule, ne sont mesurées que la résistance électrique de l'échantillon et les capacités d'interface entre les électrodes, dues à un effet double couche entre les électrodes et la membrane [Borkholder, 1998].

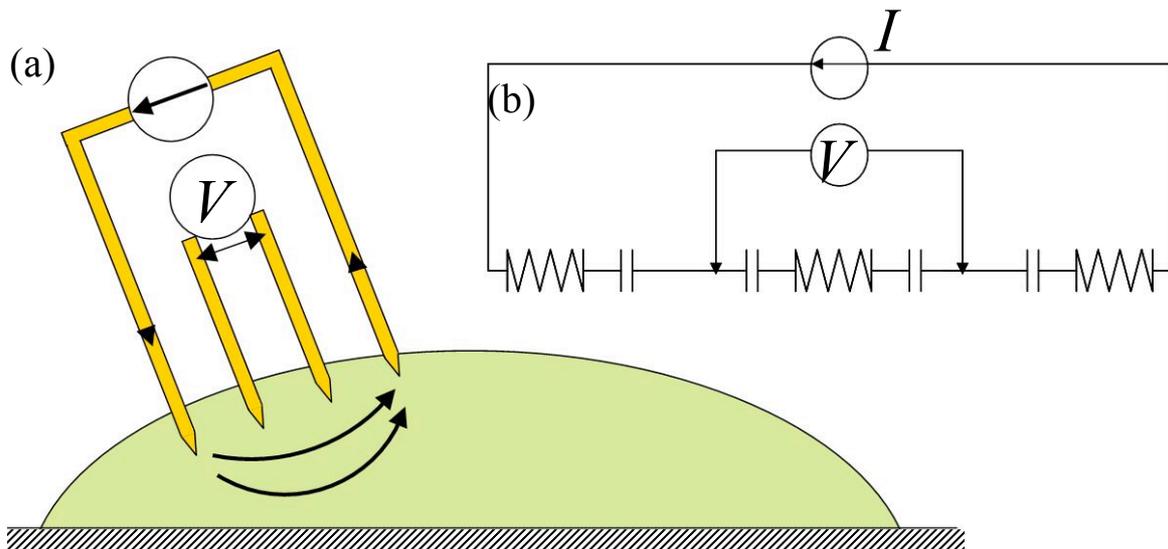


Figure 5-2 : Schéma du principe d'une mesure 4 points. (a) Les 4 électrodes sont appliquées sur l'échantillon à caractériser. Un courant est envoyé entre les électrodes périphériques et l'apparition d'une tension est observée entre les électrodes centrales. (b) Circuit équivalent à une mesure 4 points sur une membrane de cellule. Les résistances et les capacités extérieures représentent l'impédance des lignes. La mesure 4 points permet de s'affranchir de cette impédance. La résistance centrale représente la résistance de l'échantillon. Les capacités centrales représentent les capacités d'interface entre les électrodes.

2) Réalisation du dispositif

a) Présentation du banc de mesure, contraintes

Une poutre d'AFM se présente sur une puce de $1,6 \times 3,4 \mu\text{m}^2$ (Figure 5-3(a)). Cette puce se place sur un support de pointe adapté pour se fixer sur le bras d'un AFM (Figure 5-3(b) et (c)). Des connectiques sont présentes sur le support de pointe et sur le bras, permettant de connecter électriquement la puce sur laquelle est réalisée la pointe.

Nous désirons réaliser une puce à fixer sur un support de pointe. Sur cette puce doit être réalisée une poutre, faisant office de pointe d'AFM, au bout de laquelle 4 électrodes permettent de sonder la surface d'une cellule.

Une cellule vivante nécessitant en général d'être dans un milieu liquide, la poutre supportant les électrodes doit être conçue pour pouvoir être plongée dans un milieu liquide, potentiellement conducteur. Il est donc nécessaire d'encapsuler les lignes dans un diélectrique, et de ne laisser apparente que la partie des électrodes en contact avec la surface de la cellule à sonder.

La membrane d'une cellule étant diélectrique, l'espacement entre les électrodes doit de plus être suffisamment faible pour qu'un courant conséquent puisse circuler entre les électrodes périphériques. Nous fixons comme contrainte un espacement inter-électrodes de 100 nm. La fabrication d'électrodes sur un bras d'AFM n'est pas un domaine nouveau [Petersen *et al.*,

2002, Nagase *et al.*, 2004, Nagase *et al.*, 2005]. Toutefois la taille des électrodes et leur encapsulation présente une originalité par rapport aux précédents travaux.

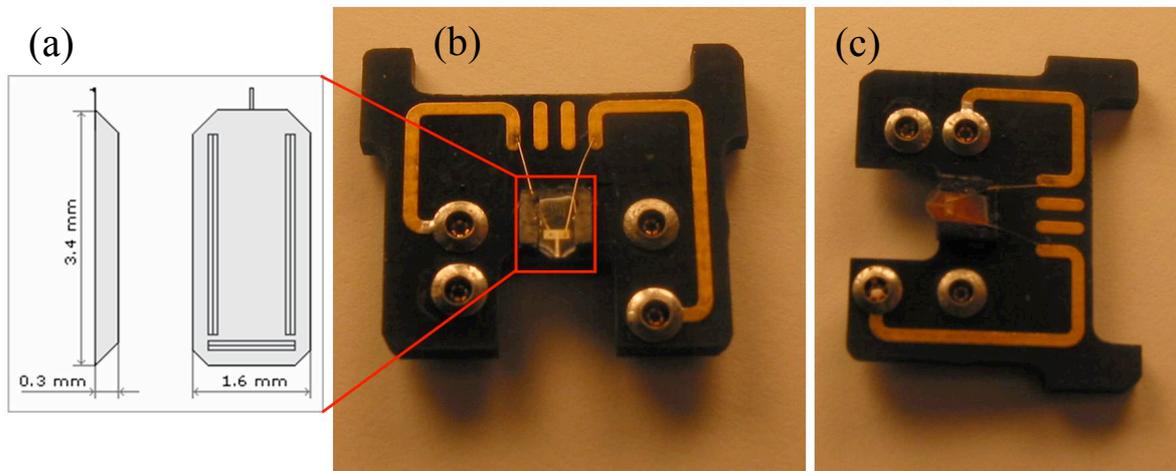


Figure 5-3 : Présentation d'un support de pointe d'AFM. (a) Schéma illustrant une puce comprenant une poutre et une pointe à son extrémité. (b, c) Photographies du support sur lequel vient se coller la puce. Des fils d'or soudés entre la puce et son support permettent de relier électriquement des électrodes sur la puce à l'AFM. 4 connectiques circulaires sont présentes sur ce support mais seules 2 sont connectées électriquement par des pistes à la puce. D'autres supports avec 4 connexions électriques sont disponibles.

b) Procédé de fabrication

Nous travaillons ici sur des galettes de silicium intrinsèques, orientées 100, et polies en double face. Nous réalisons en premier lieu la face supérieure de la puce, comportant la poutre et les électrodes. En second lieu s'effectue la gravure arrière permettant de libérer la puce de la galette et de donner sa forme à la poutre.

- En premier lieu, une couche d'arrêt de 400 nm de SiO₂ (Low Temperature Oxide, LTO) LPCVD est réalisée sur la surface de silicium. Par-dessus sont déposés 2 μm de polysilicium LPCVD qui vont définir l'épaisseur de la poutre. Enfin sont redéposés 100 nm de nitrure de silicium LPCVD servant de diélectrique pour isoler les électrodes les unes des autres. Le détail des dépôts est donné en annexes (p. 196).

- Les dépôts effectués étant déposés sur les 2 faces de la galette, nous gravons les dépôts de la face arrière (Figure 5-4(a)). Cette gravure est réalisée par plasma :

-Gravure du nitrure au CHF₃/CF₄ 23/23 sccm, 200W, 100mTorr, 8minutes environ.

-Gravure des 2μm de polySi au SF₆/CF₄ 20/10sccm, 200W, 100mTorr, 12minutes environ

-Gravure du LTO au CHF₃/CF₄ 20/20 sccm, 200W, 100mTorr, 5minutes environ

- La surface de nitrure en face avant étant plutôt hydrophobe, la galette est plongée 5 minutes dans un mélange H₂SO₄/H₂O₂ (2/1) (aussi appelé « piranha »). Cette attaque légère du nitrure permet de le rendre hydrophile et que la résine y adhère mieux.

- La galette est rincée à l'EDI puis déshydratée sur une plaque chauffante à 200°C pendant 10 minutes.
- Les électrodes sont réalisées par photolithographie de résine PMMA, écriture électronique, métallisation et lift-off. Une étape de métallisation de 50 Å de Titane servant de couche d'accroche, puis 300 Å d'or permettent de définir les électrodes. Le détail de cette étape est en annexe, p. 197.
- Des lignes métalliques plus importantes sont réalisées par photolithographie optique pour connecter électriquement les électrodes définies dans l'étape précédente. Cette étape est détaillée en annexes, p. 198.
- Une couche d'oxyde PECVD de 200 nm est déposée à 300°C (pour ne pas abîmer les lignes métalliques) sur la surface pour encapsuler les lignes (Figure 5-4(c)).
- La face avant est résinée avec la résine AZ9260 diluée. Les paramètres d'étalement sont : $v = 4000 \text{ rpm}$, $a = 1500 \text{ rpm.s}^{-1}$, et $t = 15 \text{ s}$ à capot fermé, puis $v = 1500 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm.s}^{-1}$, et $t = 15 \text{ s}$ à capot ouvert. La résine est chauffée sur plaque chauffante à 110°C pendant 1 minutes, puis insolée sous UV 365 nm pendant 14 s avec une puissance de $8,7 \text{ mW.cm}^{-2}$. La résine est enfin révélée 90 s dans un mélange AZ400K/EDI (1/4) et rincée à l'EDI. Nous définissons ainsi un masque d'environ $2,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur permettant de graver la face avant de la galette.
- Une gravure dans un bâti de gravure ionique permet dans un premier temps d'ouvrir le nitrure PECVD au dessus des contacts électriques permettant le raccord des électrodes avec l'AFM (Figure 5-4(d)). Paramètres de la gravure : CHF₃/CF₄, 20/20 sccm, 75W, 50mTorr, 15 minutes.
- La galette est nettoyée à l'acétone et à l'IPA pour retirer le masque de résine.
- Un nouveau masque est réalisé à l'AZ9260 diluée en utilisant les mêmes paramètres que ci-dessus. Ce masque est défini pour graver la face avant du dispositif et définir la poutre et la puce AFM.
- Plusieurs gravures successives sont nécessaires pour graver les différentes couches de la face avant (Figure 5-4(e)) :
 - Une gravure plasma pour graver les 200nm de nitrure PECVD : CHF₃/CF₄ 20/20 sccm, 75W, 50mTorr, 15 minutes.
 - Une gravure ionique anisotropique pour graver les 350 nm des électrodes métalliques, 2 fois 2 minutes., la galette positionnée à 90° par rapport au canon à ions.

-Une gravure plasma pour graver les 100nm de nitrure LPCVD : CHF₃/CF₄ 20/20 sccm, 75W, 50mTorr, 15 minutes.

-Une gravure plasma pour graver les 2µm de polySilicium : SF₆/CF₄ 20/10sccm, 150W, 100mTorr, 15minutes.

-Une gravure plasma pour graver les 400 nm de LTO : CHF₃/CF₄ 20/20 sccm, 150W, 100mTorr, 8 minutes.

- La galette est ensuite dérésinée dans du remover PG chauffé à 65°C.
- La face avant est à nouveau résinée pour qu'elle soit protégée. Résinage à l'AZ1512, $v = 3500 \text{ rpm}$, $a = 2000 \text{ rpm.s}^{-1}$, $t = 10 \text{ s}$, capot fermé, et recuit sur plaque chauffante 1minute à 110°C
- La face arrière de la galette est résinée à l'AZ9260. Les paramètres d'étalement sont : $v = 2000 \text{ rpm}$, $a = 2000 \text{ rpm.s}^{-1}$, et $t = 60 \text{ s}$ à capot ouvert, puis $v = 1500 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm.s}^{-1}$, et $t = 6 \text{ s}$ à capot fermé. La résine est chauffée sur plaque chauffante à 110°C pendant 160 s, puis insolée sous UV 365 nm pendant 130 s avec une puissance de 11,5 mW.cm⁻². La résine est enfin révélée 180 s dans un mélange AZ400K/EDI (1/4) et rincée à l'EDI. Nous définissons ainsi un masque d'environ 11 µm d'épaisseur permettant de graver la face arrière de la galette.
- La galette de silisium est gravée en face arrière selon le procédé bosch par étapes de 15 minutes pendant 60 minutes environ, sur toute l'épaisseur de la galette (380 µm) (Figure 5-4(f)).
- Libération dans acétone/alcool, pour enlever la résine en face avant et décoller la galette de celle qui la protège pour le bâti STS
- Cassage à l'aide d'un scalpel des morceaux de Si qui maintiennent les dispositifs sur le substrat (Figure 5-4(g)).

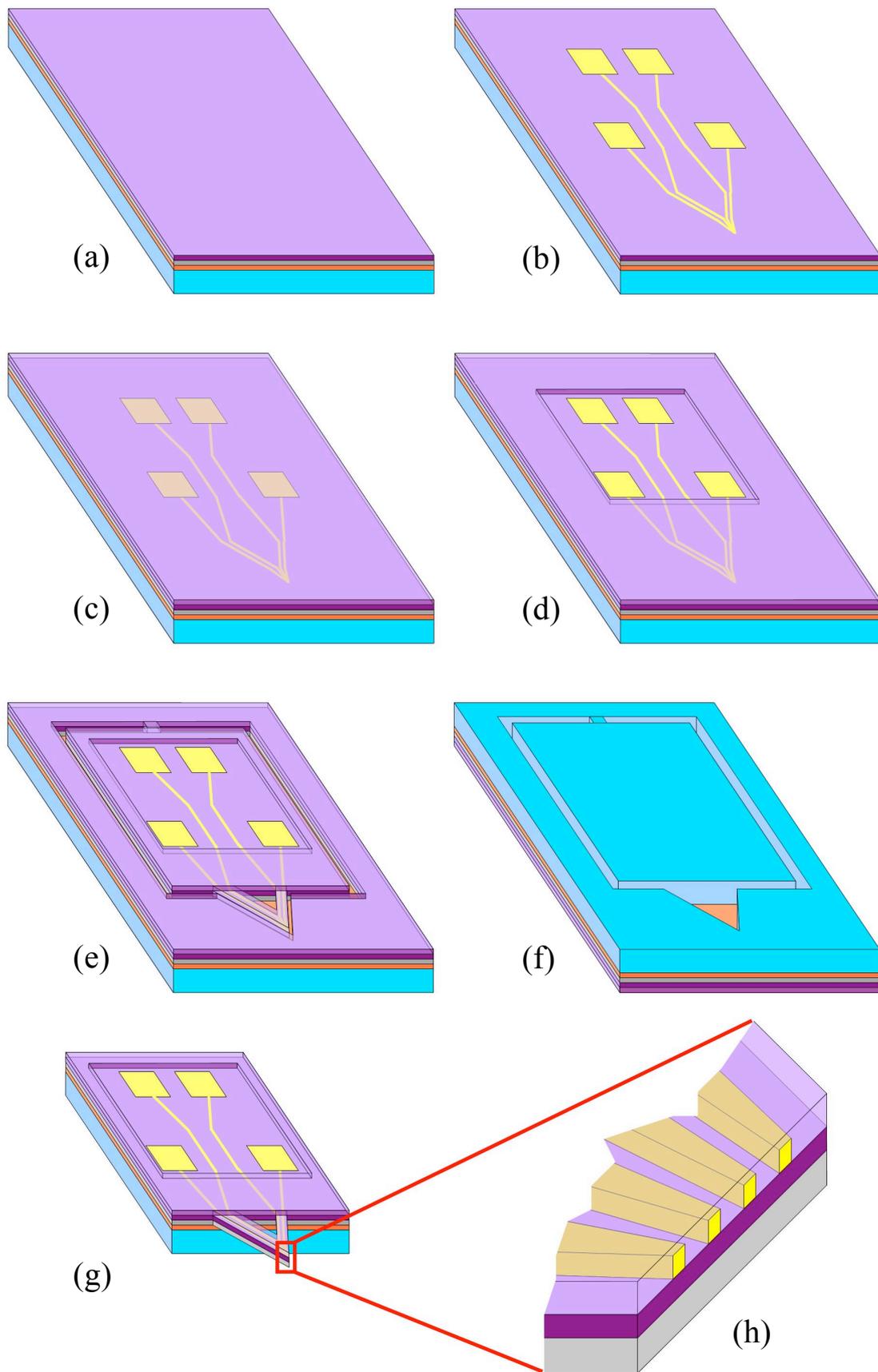


Figure 5-4 : Schémas des étapes principales de la fabrication d'électrodes sur une puce AFM. (a) Dépôt d'une couche de SiO_2 (orange), de polySi (gris), et de nitrure de Si (violet foncé), en face avant d'une gallette de Si (bleu). (b) Réalisation des électrodes et des lignes métalliques en face avant par une lithographie électronique et

une lithographie optique. (c) Recouvrement de la surface par une couche de nitrure PECVD (violet clair). (d) Gravure du nitrure PECVD au niveau des connectiques métalliques. (e) Gravure face avant du nitrure PECVD, des électrodes métalliques, du nitrure LPCVD, et du polysilicium. (f) Gravure face arrière de la galette de Si et du SiO₂. (g) Schéma du dispositif terminé, après sa séparation du reste du substrat. (h) Zoom sur l'extrémité de la poutre, où une section des électrodes est accessible, le reste étant encapsulé dans le nitrure.

3) Résultats, problèmes rencontrés

a) Réalisation des électrodes

Les électrodes consistent en 4 lignes longues de 9,5 μm , larges de 50 nm espacées de 100 nm (Figure 5-5). Le procédé de métallisation (p. 197) ayant été bien optimisé, la réalisation des électrodes ne pose pas de problème

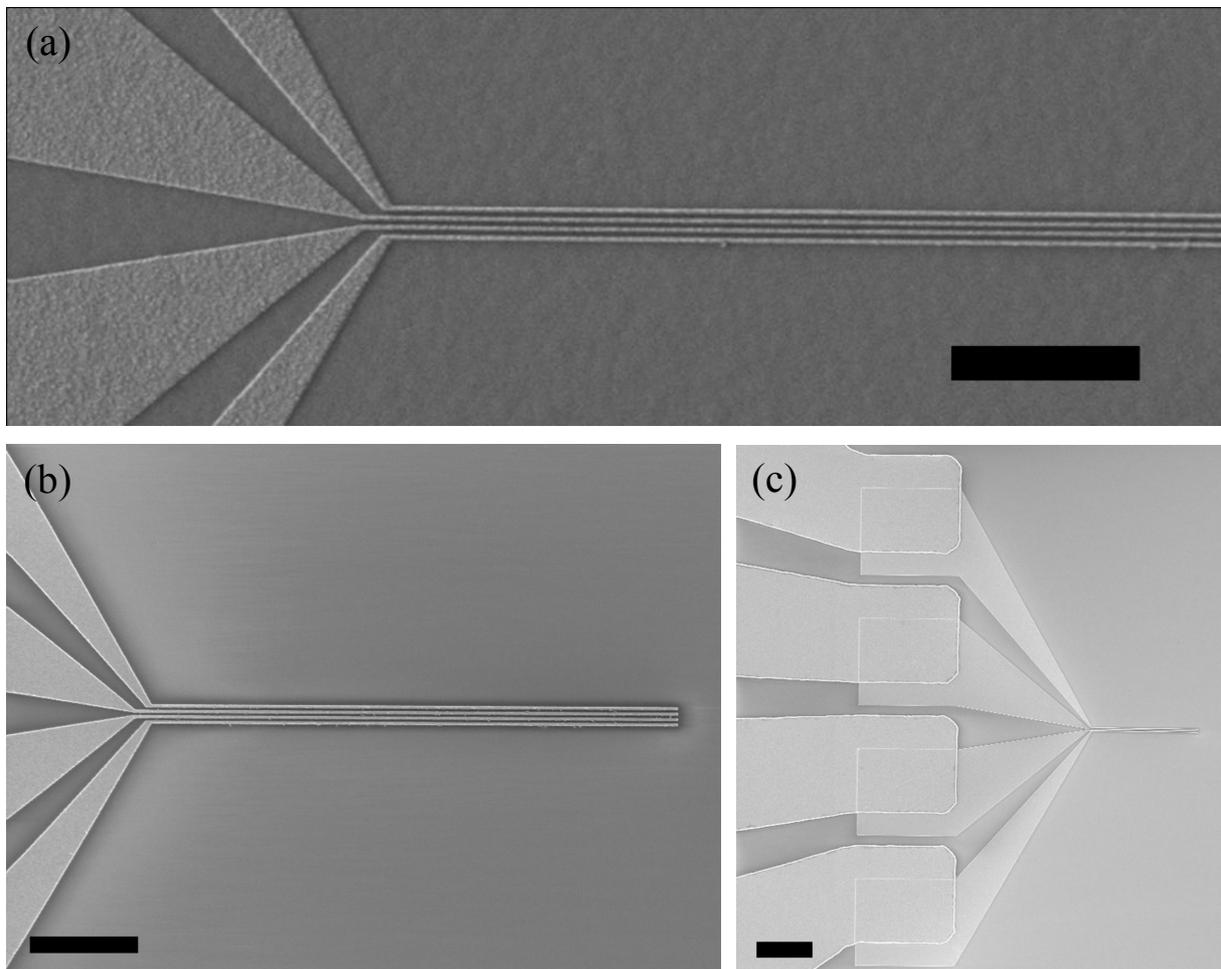


Figure 5-5 : Images MEB des électrodes réalisées. (a) (b) 4 lignes de 9,5 μm de long, réalisées par lithographie électronique, sont reliées à des lignes qui s'épaississent. (c) Ces lignes sont reliées aux lignes réalisées par lithographie optique. (a) et (b) Barre d'échelle = 2 μm . (c) Barre d'échelle = 5 μm .

b) Première gravure face avant

Cette étape n'a pas posé de problème majeur, l'ouverture du nitrure s'effectuant jusqu'à la couche métallique, aucun phénomène de sur-gravure n'est à craindre (Figure 5-6).

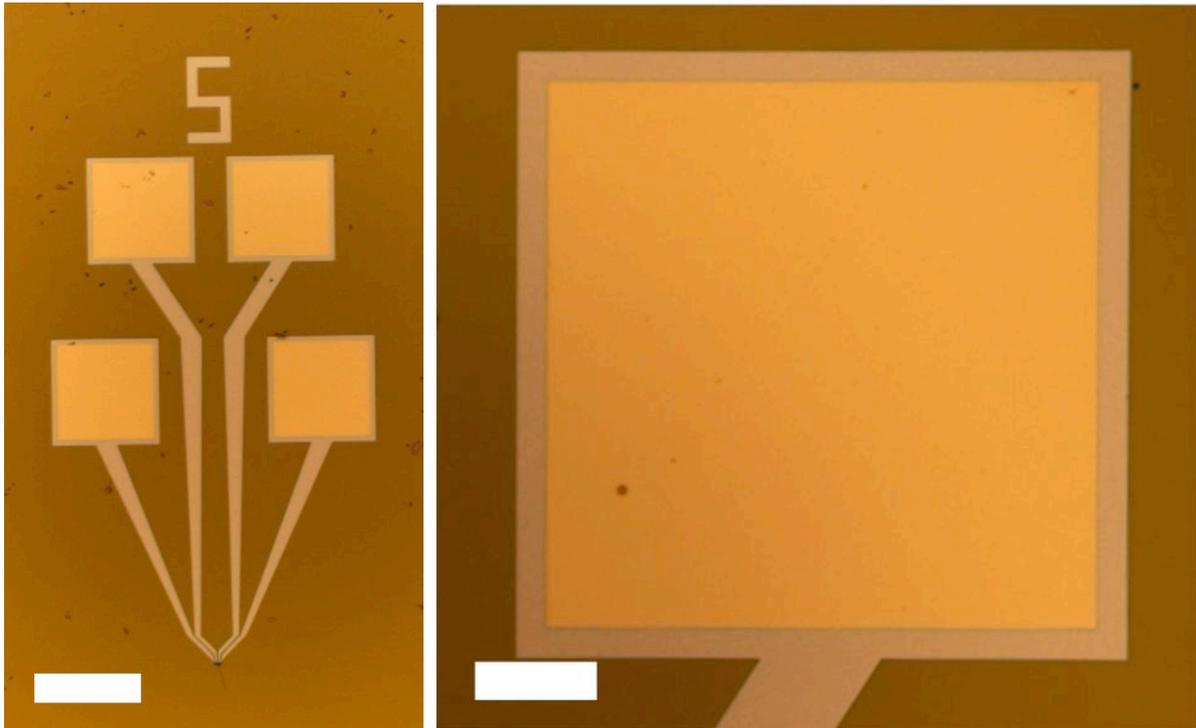


Figure 5-6 : Photos au microscope confocal d'un dispositif après dépôt de nitrure PECVD et son ouverture au dessus des plots de contact. (a) Les 4 plots de contact et les lignes conduisant aux électrodes. Barre d'échelle = 500 μm . (b) Un plot de contact avec le nitrure ouvert sur le métal. Barre d'échelle = 100 μm .

c) Seconde gravure face avant

Nous avons déjà détaillé les différentes étapes de gravure de cette opération. Nous constatons ici des problèmes difficiles à palier, et d'autres difficiles à analyser.

-Tout d'abord le masque de résine optique présente aux angles des irrégularités. Ceci est dû aux phénomènes de diffraction qui à partir d'une certaine échelle ($<1 \mu\text{m}$) complique la formation d'angles (Figure 5-7). D'autres résines permettent une meilleure résolution, mais ne permettent pas d'obtenir une épaisseur aussi importante. Une solution a été trouvée en utilisant un masque en chrome, et en élargissant l'extrémité de la poutre (Figure 5-8). L'épaisseur du masque peut alors être plus fine (200 nm), le chrome étant moins attaqué par les différentes gravures. La photolithographie permettant le dépôt du masque de chrome peut elle aussi être réalisée avec une épaisseur de résine plus faible (1 μm). Ainsi les phénomènes de diffraction s'en retrouvent diminués (Figure 5-8(a)).

-Ensuite, le temps d'attaque du nitrure PECVD doit être bien calibré. Une sur-gravure attaque le nitrure LPCVD, tandis que les lignes métalliques des électrodes font office de masque qui protègent le nitrure LPCVD en dessous (Figure 5-9). Ce décalage quand il est important est compliqué à rattraper dans les autres étapes de gravure. L'utilisation d'une interférométrie laser lors de la gravure permet de visualiser facilement la fin de l'attaque du nitrure PECVD.

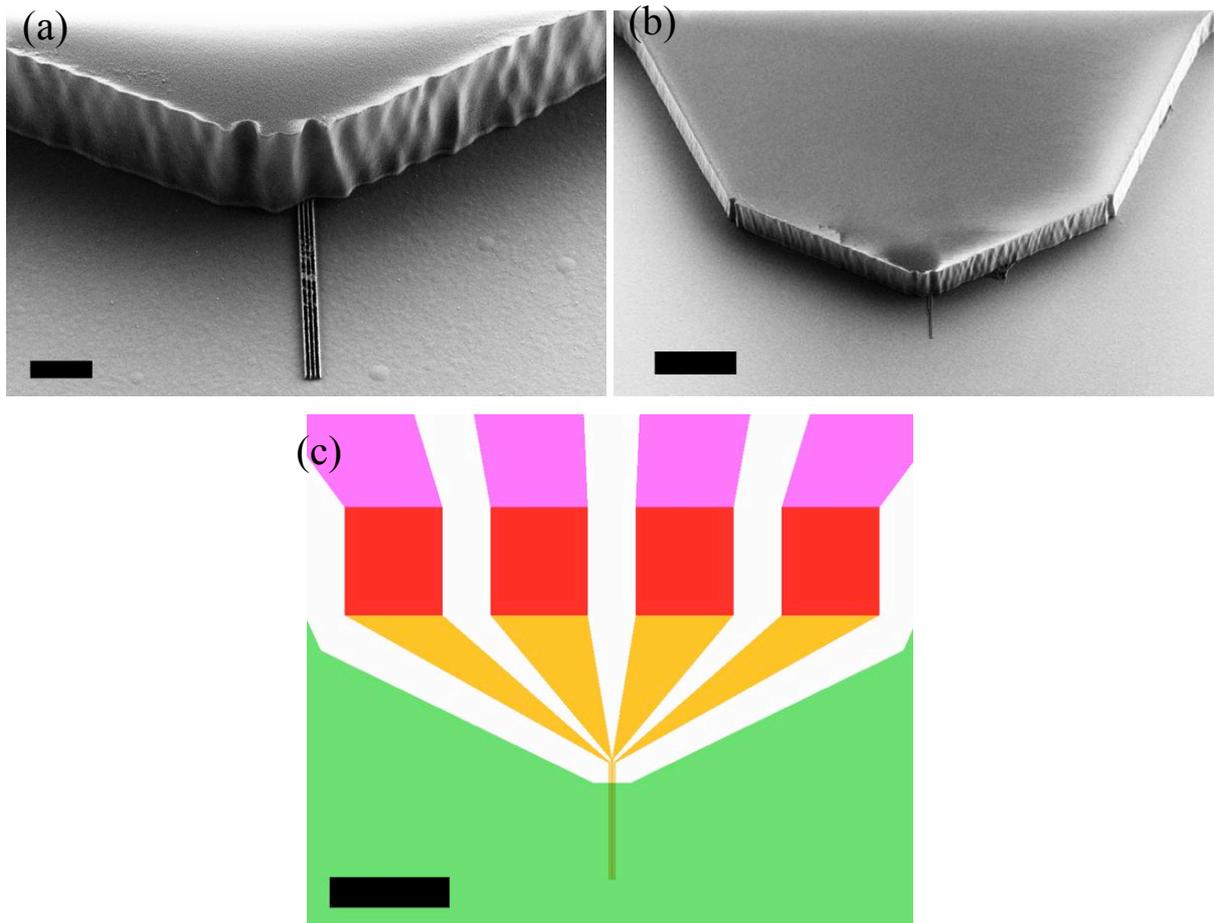


Figure 5-7 : (a) (b) Images MEB du profil de la résine AZ9260 diluée pour la gravure de la face avant. Les irrégularités dues à la diffraction au niveau des angles, sont particulièrement marquées. (c) Image du fichier dessiné pour la réalisation des masques. Les électrodes sont en orange, les lignes en rose, leur juxtaposition correspond à la zone rouge, et la gravure est effectuée dans la zone verte. (a) Barre d'échelle = 2 μm . (b) (c) Barre d'échelle = 10 μm .

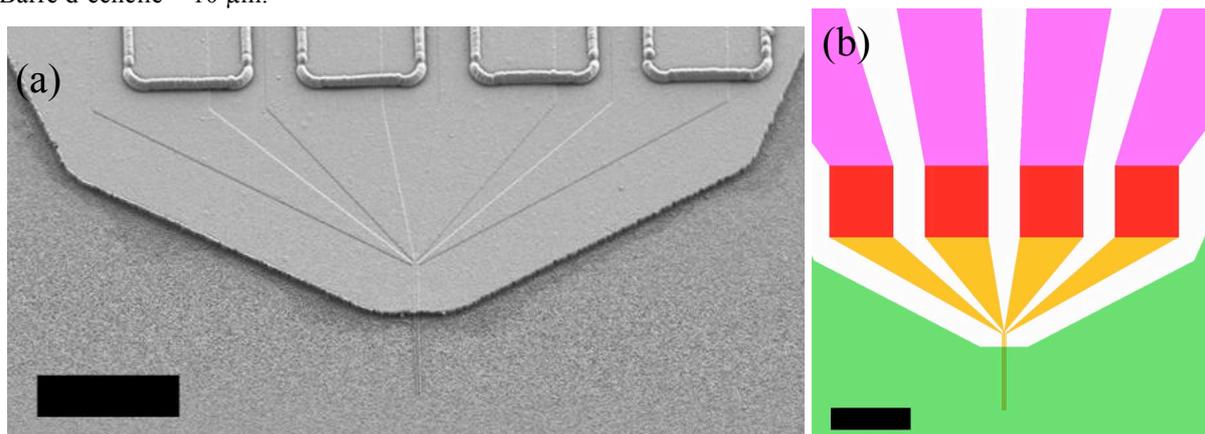


Figure 5-8 : (a) Image MEB d'une poutre avec les électrodes et un masquage de chrome. Les irrégularités aux angles ne sont plus visibles. (b) Image du fichier dessiné pour la réalisation des masques. Les électrodes sont en orange, les lignes en rose, leur juxtaposition correspond à la zone rouge, et la gravure est effectuée dans la zone verte. La pointe de la poutre a été élargie par rapport à celle utilisée précédemment (Figure 5-7(c)). Barre d'échelle = 10 μm .

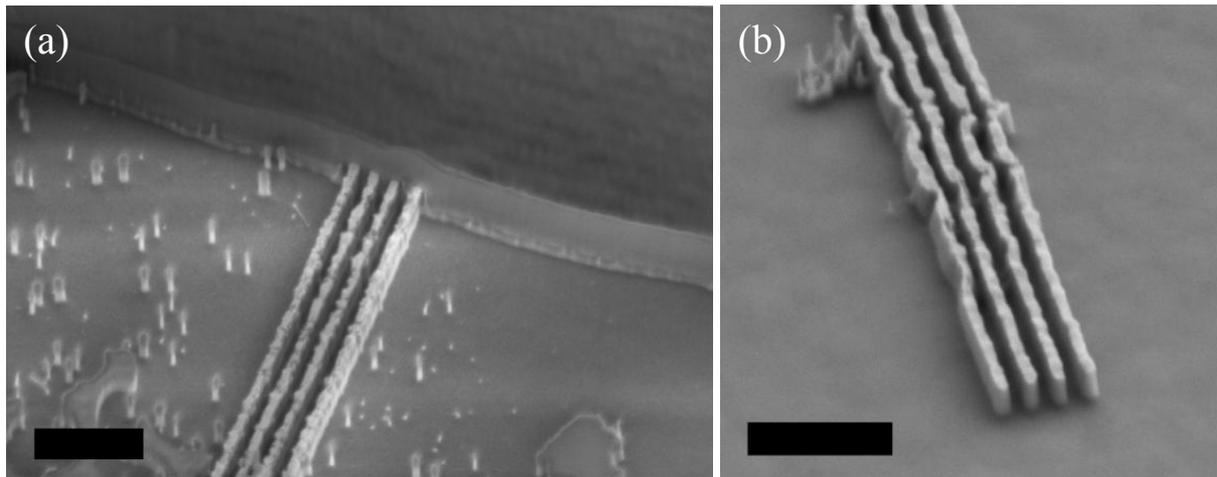


Figure 5-9 : Images MEB des électrodes après gravure de la couche de nitrure PECVD. Une sur-gravure a gravé également la couche de nitrure LPCVD, en laissant le nitrure masqué par les électrodes. Barre d'échelle = 500 nm.

-L'autre risque d'un mauvais calibrage des étapes de gravure plasma est une gravure chimique en dessous des masques. Une coupe de la galette révèle un phénomène de sous gravure du polysilicium d'environ 500 nm, dû à la gravure plasma, qui n'est pas complètement anisotropique (Figure 5-10(a)). Cette sous gravure permet un affinage de l'extrémité de la poutre AFM. Toutefois si le plasma n'est pas correctement réglé, cette sous gravure peut devenir importante (Figure 5-10(b)) et entraîner la destruction du dispositif.

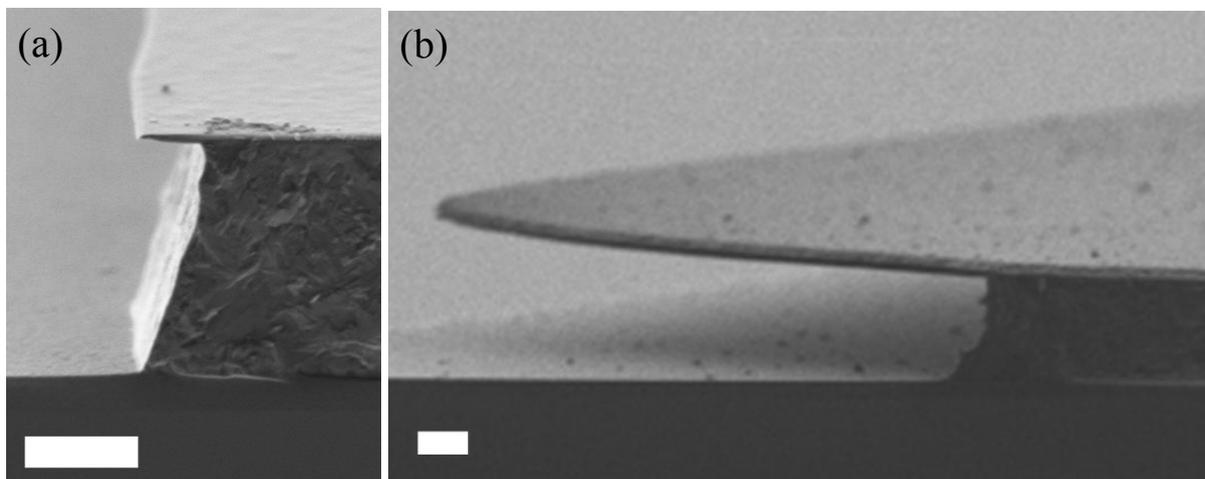


Figure 5-10 : Images MEB de coupes de galettes nettoyées après la gravure plasma du polysilicium. Sont visibles la couche de nitrure (PECVD et LPCVD) formant la casquette, le polysilicium, la couche d'arrêt de LTO, et le support de silicium. (a) Un paramétrage correct du plasma permet une sous gravure du polysilicium d'environ 500 nm. (b) Un mauvais paramétrage entraîne une sous gravure du polysilicium importante de 10 μm . Barre d'échelle = 1 μm .

-Enfin après dérésinage et nettoyage de la galette, des dépôts sont apparus, qui résistent aux étapes classiques de nettoyage, et rendent le dispositif non utilisable (Figure 5-11). Ces dépôts

peuvent être dus aux particules soulevées par la gravure, notamment lors de l'étape de gravure ionique, et qui retombent sur la surface. Il est possible aussi que les dépôts observés au niveau des contours de la résine soient en partie dus à un réchauffement de la résine, qui résiste alors aux attaques de nettoyage classiques (removers, acétone...). Une attaque chimique au mélange « piranha » ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, 1/2), plus agressive, permet de s'affranchir de ces résidus, mais présente l'inconvénient d'attaquer les lignes exposées. Un nettoyage efficace nécessite de plonger le dispositif plus de 7 minutes dans un « piranha » (Figure 5-12(a) (b) (c)). Les électrodes de taille nanométrique ne résistent pas à cette attaque ((d) (e) (f)).

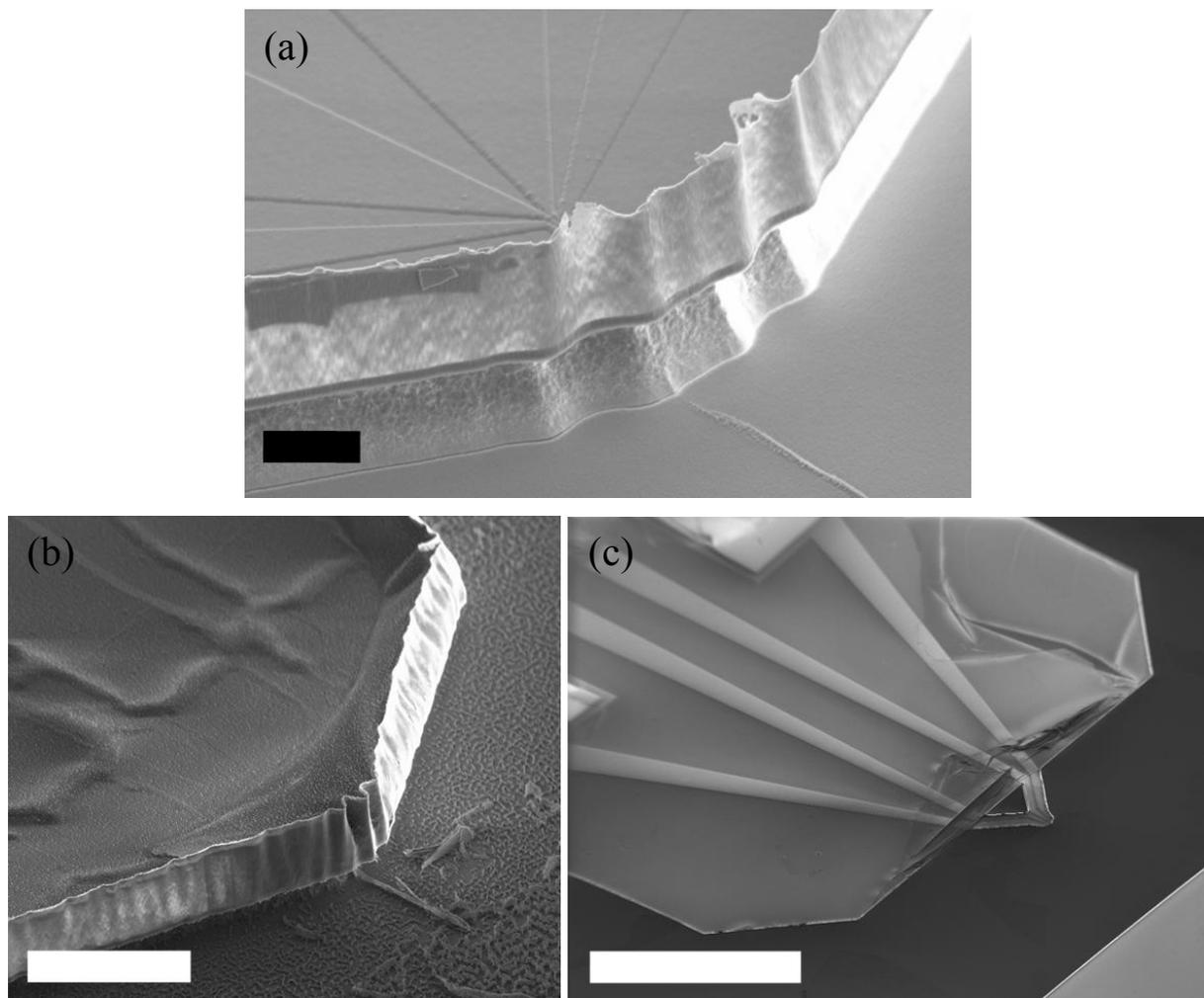


Figure 5-11 : Images MEB des surfaces après nettoyage de la résine dans du remover PG chauffé à 70°C. (a) Surface d'une poutre propre mais il subsiste une couronne sur le rebord de la gravure. Barre d'échelle = 2 μm . (b) surface d'une poutre avec une couronne subsistant sur le rebord et un « voile », accroché au bord de la couronne, et déposé sur la surface. Barre d'échelle = 10 μm . (c) Image d'un dispositif, où on distingue ce voile déposé sur la surface par endroits. Barre d'échelle = 500 μm .

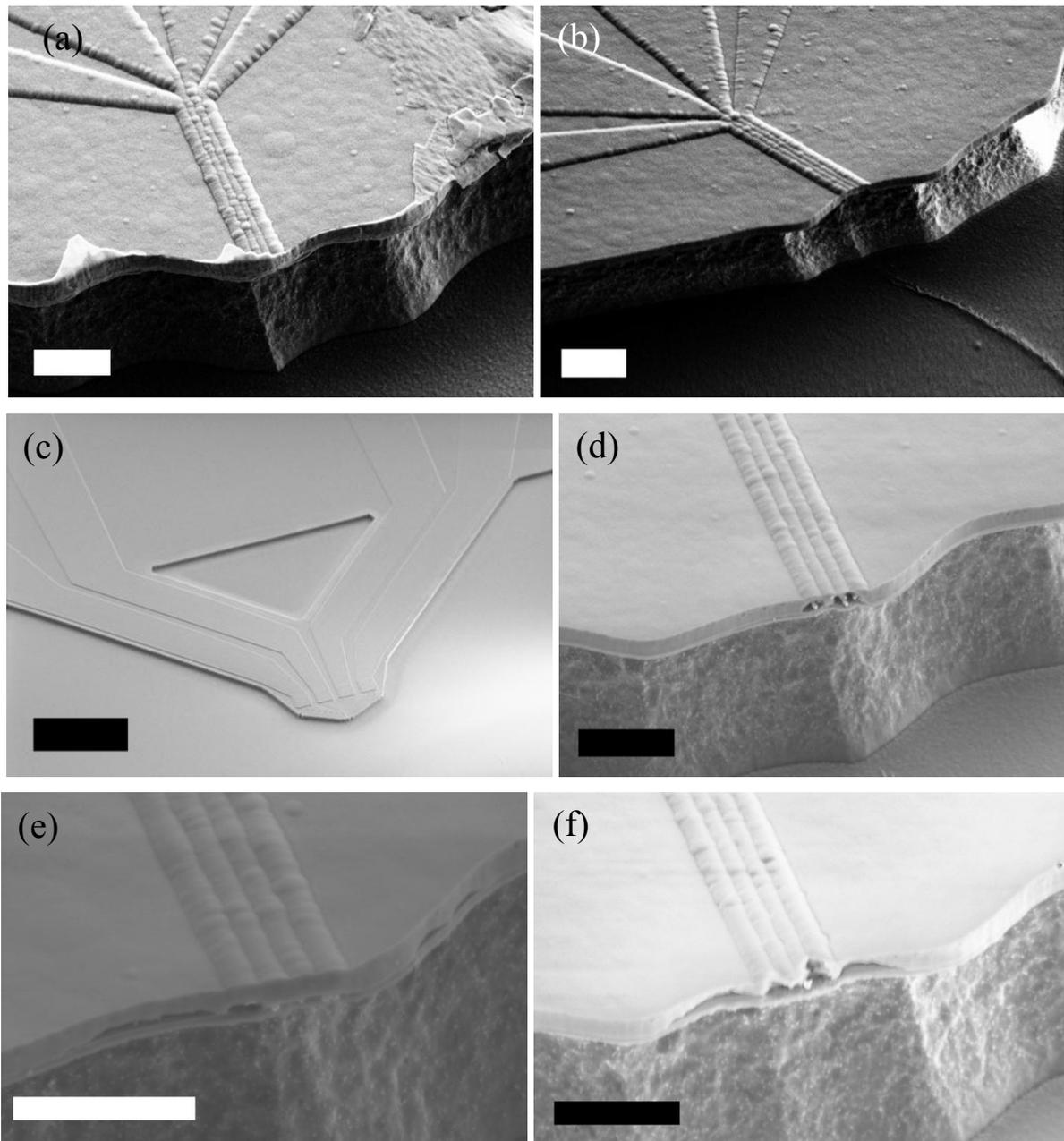


Figure 5-12 : Images MEB de surfaces après un nettoyage au piranha. (a) Après 330 s de piranha, les résidus sont encore présents. (b) (c) Après 450 s de piranha, la surface est propre. (d) (e) (f) Les électrodes sont néanmoins trop abîmées pour être utilisées. (a) (b) (d) (e) (f) Barre d'échelle = 1 μm . (c) Barre d'échelle = 50 μm .

L'utilisation d'un masque de chrome ne permet pas de supprimer ce problème, mais le minimise : lors de l'attaque chimique du masque de chrome, les résidus semblent moins importants et la surface plus propre. Des résidus sont encore présents sur certains motifs, mais en quantité faible et uniquement sur les flans de gravure. L'attaque du chrome en fin de gravure permet d'obtenir des surfaces propres, en enlevant les dépôts sur le chrome (Figure 5-13(a)(c)). Les sections des électrodes sont alors visibles si les dépôts sur les flans ne sont pas trop importants (Figure 5-13(b)(d)). Nous n'avons pas encore trouvé d'explication suffisante à ces phénomènes, pas plus que de solution entièrement satisfaisante.

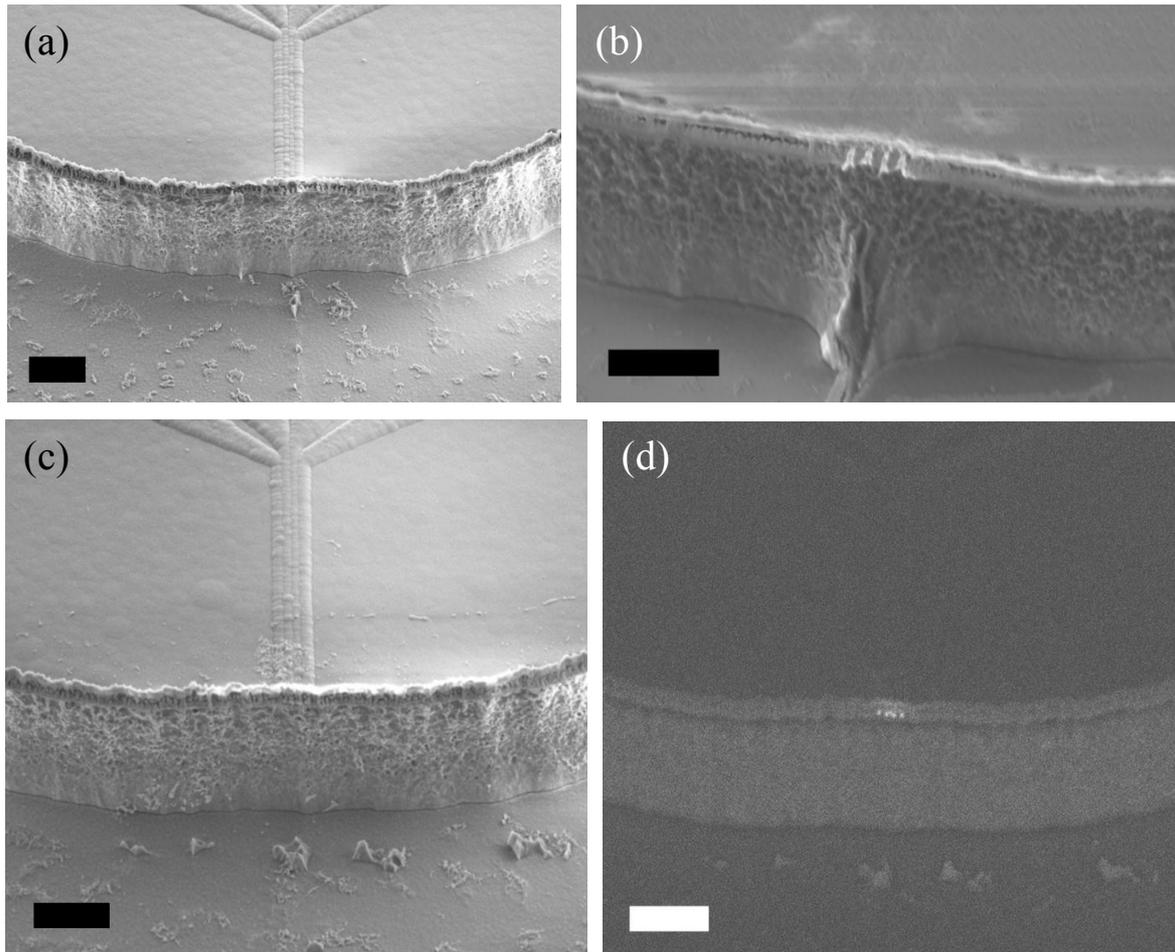


Figure 5-13 : Images MEB de surfaces nettoyées, où la gravure en face avant a été réalisée avec un masque de chrome. (a) Image d'une poutre, où la surface est propre, mais des résidus sont visibles sur les flans de gravure. (b) Zoom sur des électrodes. Le métal apparaît en surbrillance, et révèle que les électrodes sont visibles et accessibles. (c) (d) Images d'un flan de gravure où les dépôts sont visibles mais où les électrodes sont tout de même visibles. Barre d'échelle = 1 μm

d) Gravure face arrière

Cette étape se réalise facilement, dès lors que les temps de gravure et les paramètres sont bien calculés (Figure 5-14). Nous obtenons alors une gravure au flan presque droit (nous mesurons environ 30 μm de décalage sur près de 300 μm de gravure).

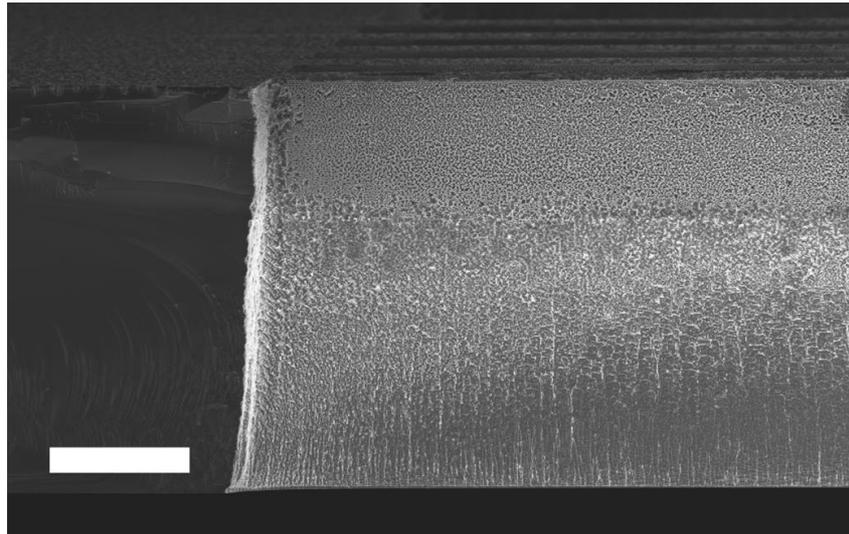


Figure 5-14 : Image MEB d'une coupe d'une galette après une gravure en face arrière. Barre d'échelle = 100 μm .

4) Conclusion partielle

Nous ne présentons pas dans cette partie de dispositif achevé. La réalisation d'un tel dispositif s'avère complexe. Certaines étapes ne sont pas encore optimisées et conduisent à une mauvaise définition du dispositif ou à sa destruction. Les problèmes rencontrés notamment lors de la gravure en face avant nous ont fait perdre beaucoup de temps. La définition d'un procédé permettant d'aboutir à un dispositif fonctionnel n'est donc pas terminée. De plus, la conception d'un banc de mesure pour calibrer les électrodes et les tester nécessite encore beaucoup d'investissement.

Face à ce constat, nous nous penchons à présent sur une réalisation plus simple. La sonde est intégrée à un substrat. Les cellules à caractériser sont manipulées et placées sur la sonde.

III. Peignes interdigités dans un micropuits

1) Principe du dispositif

Nous souhaitons réaliser des électrodes sur lesquelles placer une cellule biologique. L'immobilisation d'une cellule par un puits apporte une solution efficace et facile à réaliser [Rettig & Folch, 2005]. Pour déplacer une cellule dans un puits, nous nous servons des dispositifs étudiés dans le chapitre 3. Nous pouvons ainsi obtenir un dispositif déplaçant des cellules, les immobilisant et permettant de les caractériser (Figure 5-15).

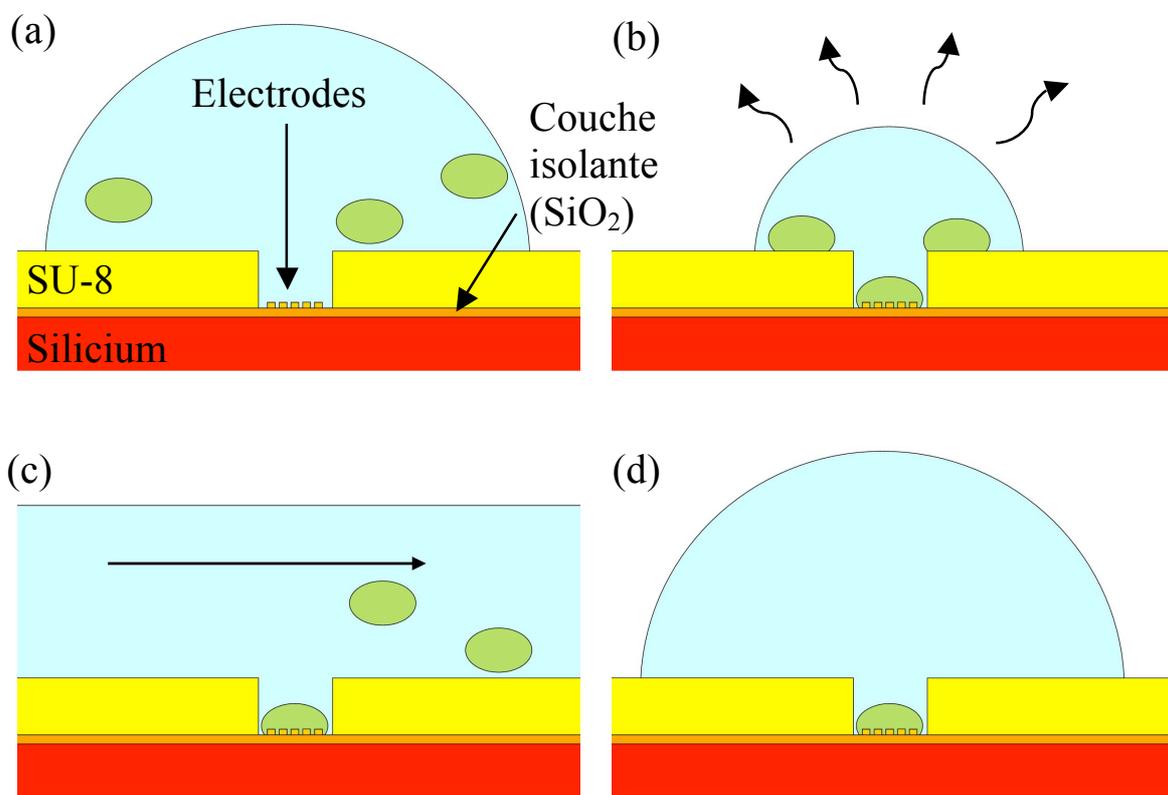


Figure 5-15 : Illustration du principe de manipulation et de piégeage d'une cellule. (a) Une goutte d'eau contenant des cellules (en vert) est placée sur le dispositif. (b) La goutte en s'évaporant concentre les cellules autour du puits. Une cellule tombe dedans. (c) La surface est rincée pour enlever les cellules non piégées. (d) Une nouvelle goutte peut être remplacée sur la cellule. La caractérisation électrique de la cellule isolée peut être réalisée.

2) Procédé de fabrication

a) Présentation du banc de mesure, contraintes

Nous ne disposons pas de cellules biologiques pour réaliser des mesures dans notre laboratoire. Dans un premier temps les mesures sont effectuées avec les billes de latex (de 10

μm de diamètre) et de PMMA (de $20 \mu\text{m}$ de diamètre) utilisées dans le chapitre 4. Leur taille est comparable à celle de nombreuses cellules de mammifères. La taille des puits est imposée par le diamètre des microparticules. Nous désirons ainsi définir sur la surface des puits cylindriques de $24 \mu\text{m}$ de diamètre en plus des défauts concentriques définis dans les chapitres précédents.

Les électrodes consistent en un peigne de 2 électrodes interdigitées. Ce peigne d'électrodes doit recouvrir le fond du puits (Figure 5-16). Le peigne est donc défini sur une surface de $28 \times 28 \mu\text{m}^2$. En effet, le matériel du laboratoire nous permet une précision en lithographie optique de l'ordre du micromètre. Ainsi, aligner des motifs de $24 \mu\text{m}$ de diamètre sur des motifs de $28 \mu\text{m}$ nous permet une marge d'erreur de 2 microns. Enfin, nous désirons sonder une cellule sur une profondeur de quelques centaines de nanomètres. Pour cela la distance entre les doigts du peigne permet de définir la profondeur de sondage. Nous fixons cette distance à 100 nm , l'épaisseur de la membrane cellulaire faisant entre 4 et 10 nm [Markx & Davey, 1999]. L'épaisseur des doigts est fixée à 50 nm .

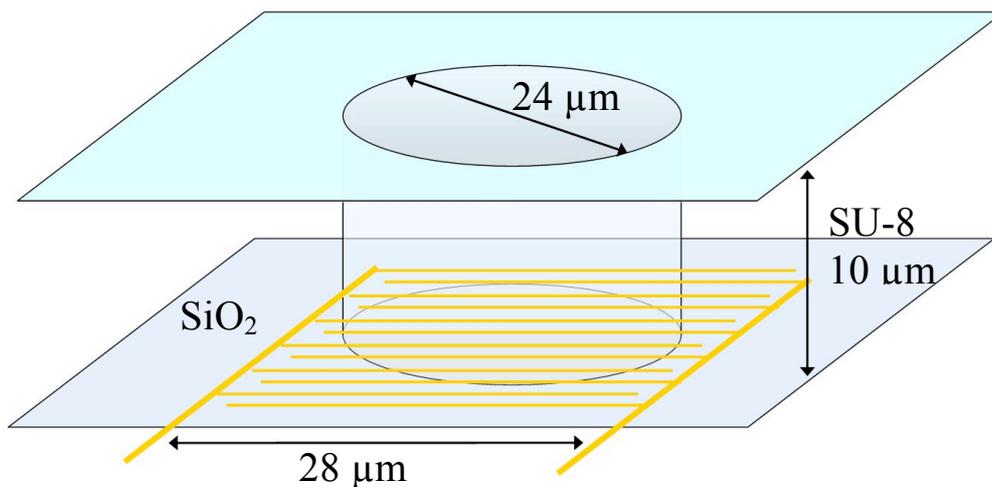


Figure 5-16 : Schéma illustrant les dimensions du dispositif que nous désirons concevoir. Il se compose d'un peigne d'électrodes interdigitées, et d'un puits dans un volume de SU-8.

b) Réalisation des électrodes

Les électrodes ont pour support une galette de silicium intrinsèque de 3 pouces. Tout d'abord, une croissance LPCVD de 300 nm d'oxyde thermique sec de silicium est réalisée sur la surface, afin d'obtenir une couche isolante sur laquelle réaliser les électrodes. La réalisation des électrodes passe par les mêmes procédés que ceux utilisés pour la pointe AFM. Cette réalisation est détaillée en annexes p. 197. Elle se découpe en deux étapes. En premier lieu sont définis les motifs de taille nanométrique, soient les peignes interdigités, par lithographie électronique. En second lieu sont définis les lignes micrométriques par

lithographie optique. Ces lignes micrométriques permettent de connecter électriquement les peignes à un impédancemètre.

c) Réalisation des puits

Nous désirons réaliser les puits dans de la résine SU-8. Cette étape peut se faire un même temps que sont définis les défauts concentriques étudiés dans les chapitres précédents. Une couche de résine SU-8 de 10 μm est déposée sur la surface et photolithographiée, avec les mêmes paramètres que ceux exposés dans le chapitre 2 (p. 72).

Lors de l'insolation de la résine, le masquage permettant de définir les puits est plus important que le masquage de 1 μm de large servant à définir les défauts concentriques. Ce masquage permet ainsi, lors de l'étape de révélation, une ouverture des puits dans la SU-8 sur toute l'épaisseur de la résine. (Figure 5-17).

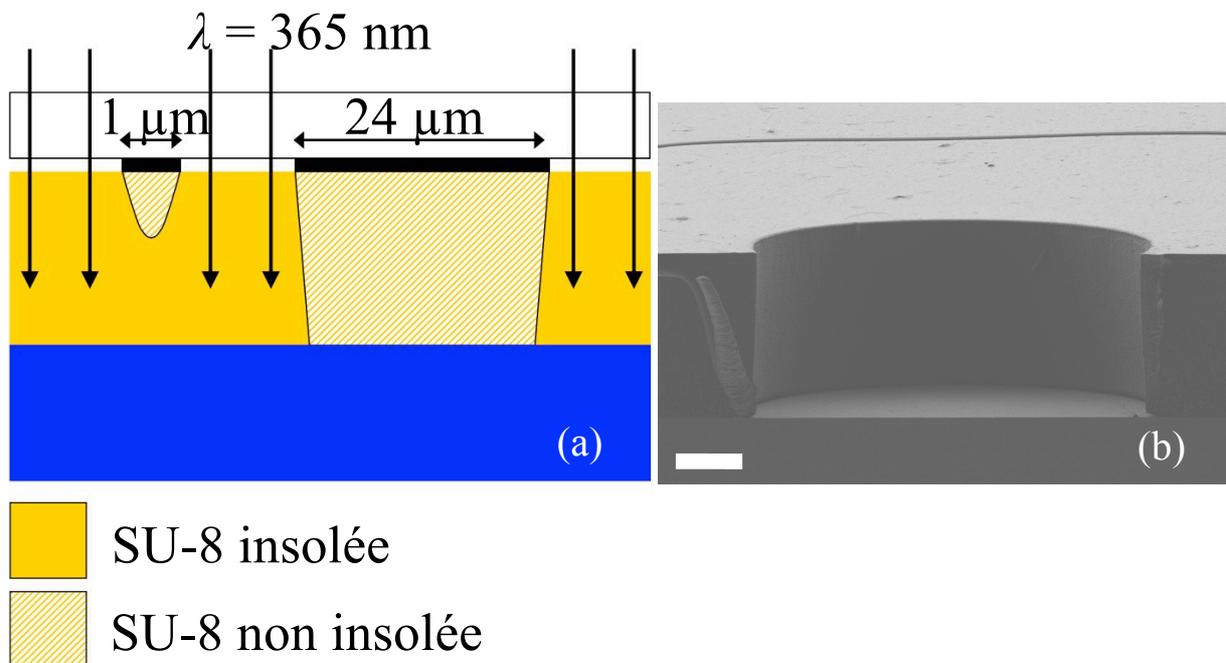


Figure 5-17 : Insolation de 10 μm d'épaisseur de résine SU-8 : (a) Schéma expliquant le principe permettant d'obtenir une ouverture de la SU-8 superficielle (à gauche) ou sur toute son épaisseur (à droite). Les zones noires représentent le masquage en chrome sur le support en verre servant de masque. (b) Image MEB du résultat final de la photolithographie au niveau d'un puits. Barre d'échelle = 4 μm .

3) Résultats

a) Réalisation des peignes d'électrodes interdigitées

La Figure 5-18 montre les peignes interdigités obtenus sur différentes galettes de silicium. Les doigts sont en moyenne larges de 50 nm et espacés les uns des autres de 100 nm.

La Figure 5-19 montre une vue d'ensemble d'une électrode réalisée. Les doigts des peignes sont reliés d'un côté ou de l'autre à des lignes plus larges.

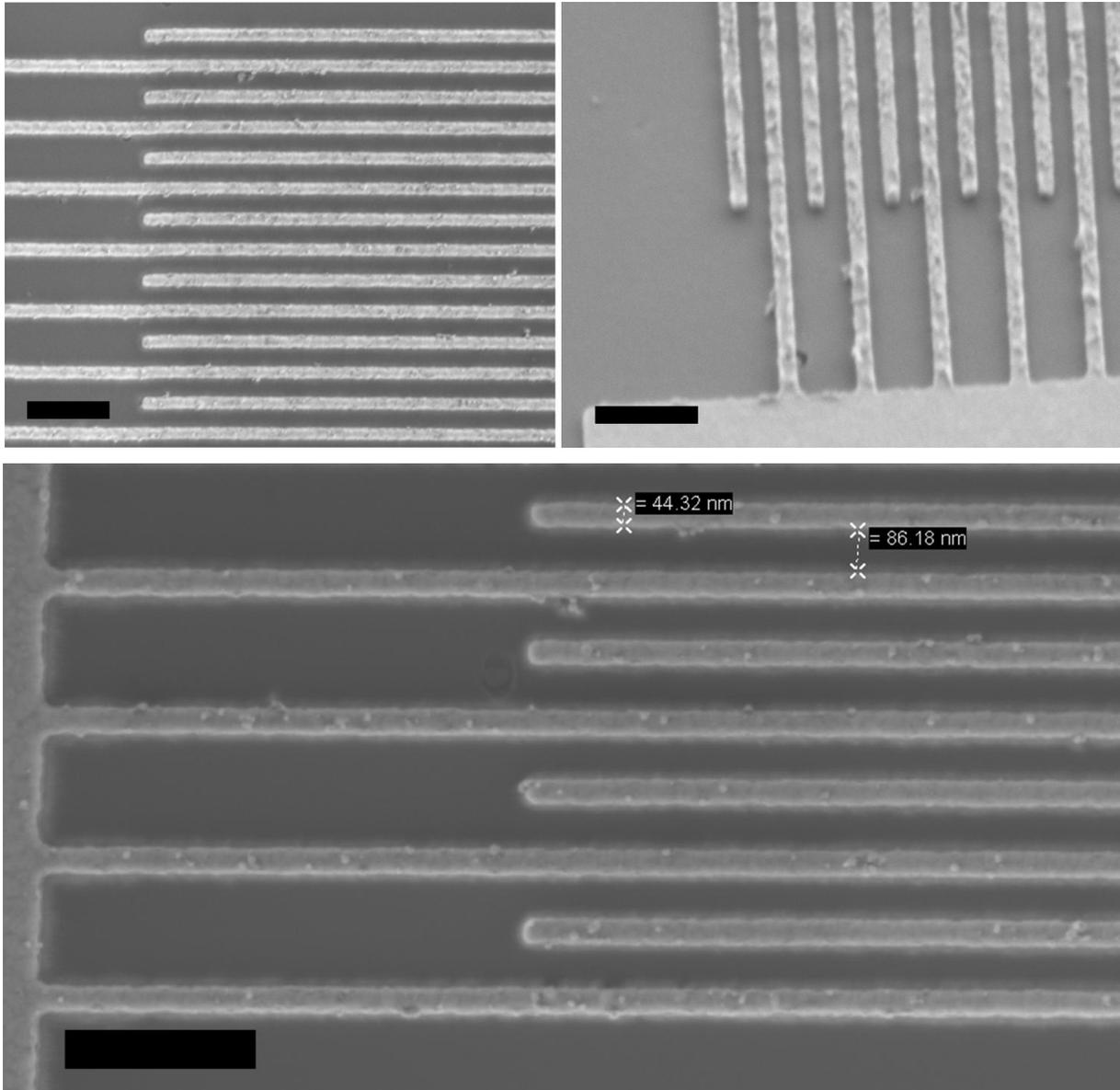


Figure 5-18 : Images MEB des électrodes réalisées, prises sur différentes gallettes de silicium. Barre d'échelle = 400 nm.

Ces lignes s'étendent sur plusieurs centaines de μm et sont recouvertes par les lignes plus épaisses réalisées par photolithographie optique. La Figure 5-20 montre la jonction entre les lignes réalisées par lithographie électronique (les lignes fines au centre) et celles réalisées par lithographie optique (plus grosses à gauche et à droite). Les peignes interdigités sont discernables au centre de l'image.

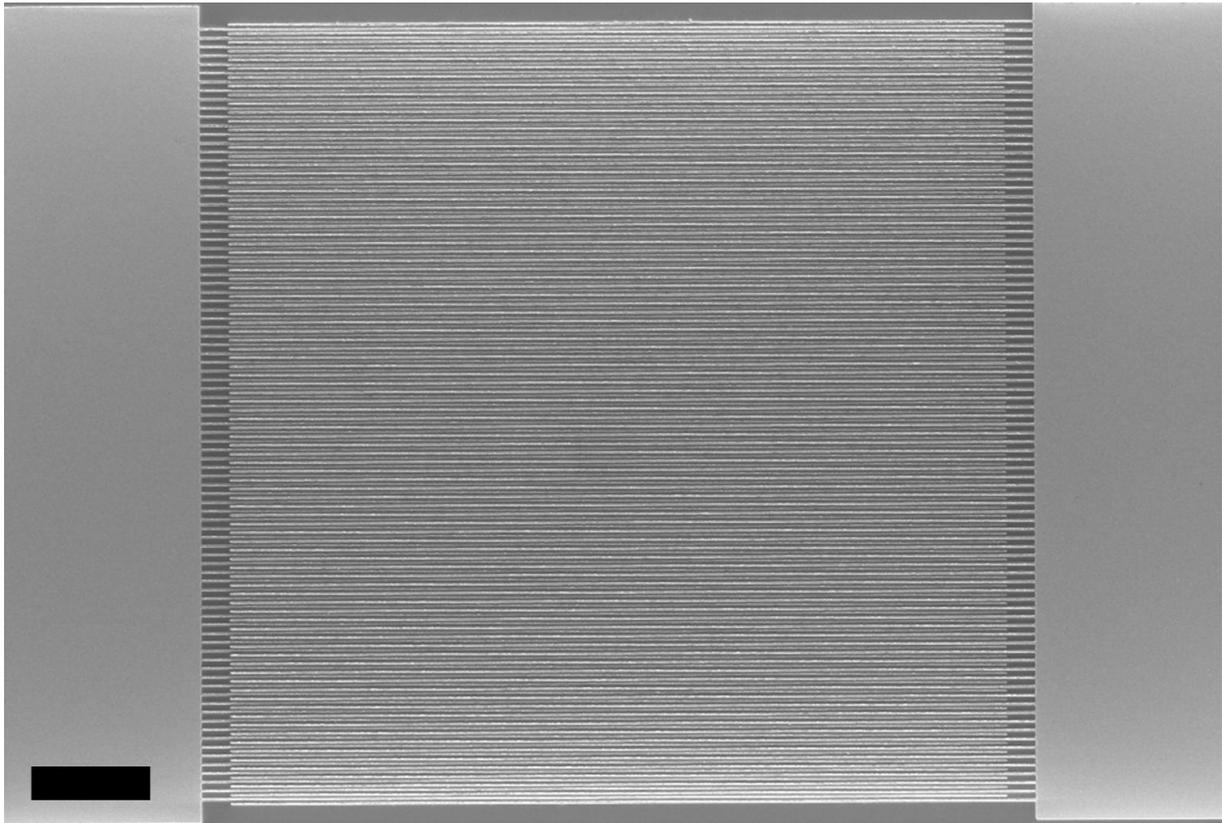


Figure 5-19 : Image MEB des électrodes interdigitées réalisées par lithographie électronique. Barre d'échelle = 4 μm .

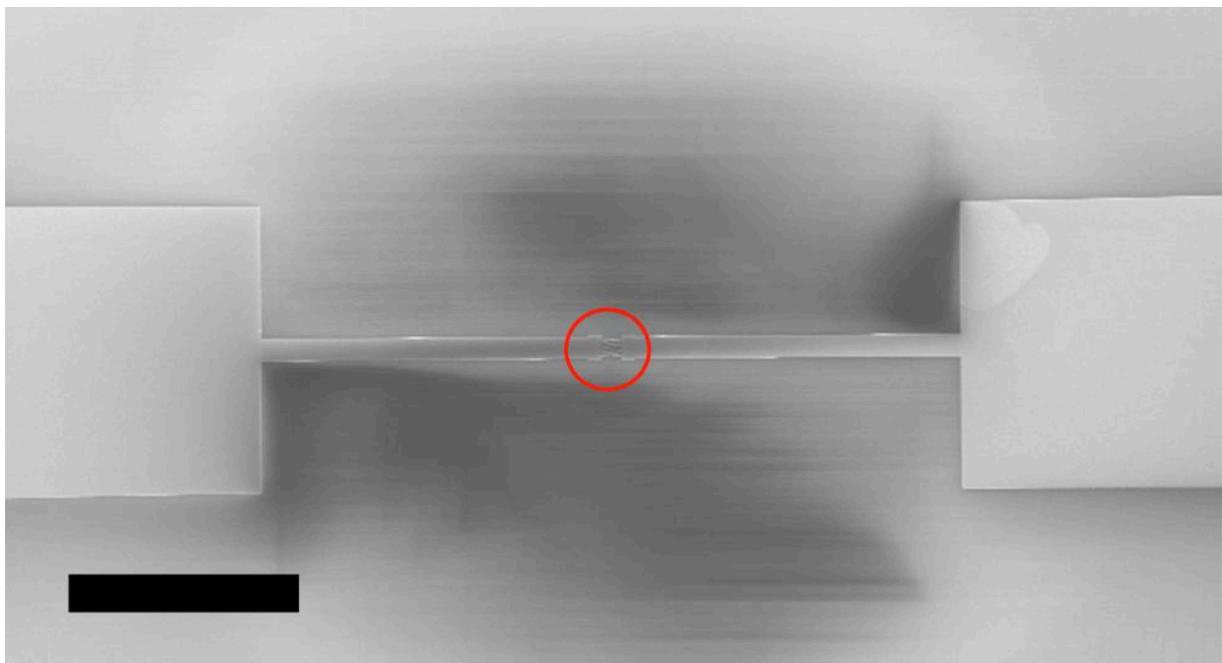


Figure 5-20 : Image MEB de la jonction entre les lignes réalisées par lithographie électronique et celles réalisées par lithographie optique. La zone cerclée indique l'emplacement du peigne d'électrodes. Barre d'échelle = 200 μm .

Enfin, sur une même galette de silicium sont réalisées plusieurs électrodes, toutes reliées électriquement à des plots permettant d'y poser des pointes de mesure. La Figure 5-21 montre la photographie d'une galette avec les électrodes, les lignes et les plots métalliques permettant leur contact. Les métallisations définies par photolithographie optique y sont bien visibles. En revanche les lignes réalisées par photolithographie électronique ne sont pas visibles.

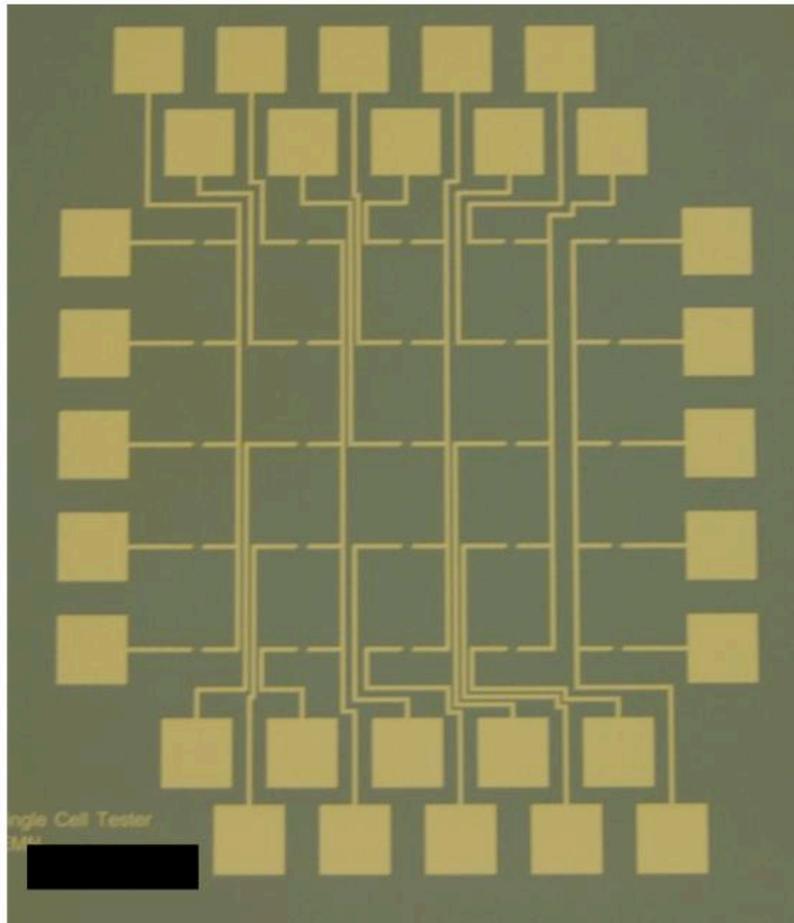


Figure 5-21 : Photographie d'une galette de silicium après la définition des motifs nanométriques et micrométriques. Barre d'échelle = 10 mm

b) Réalisation des puits de SU-8

Une fois les électrodes définies, nous pouvons réaliser la photolithographie de résine SU-8 par-dessus. Il faut penser à pratiquer une ouverture dans la SU-8 au dessus des plots métalliques permettant la connexion des électrodes à un appareil de mesure.

Nous disposons d'une marge d'erreur de 2 μm pour aligner les électrodes interdigitées avec les puits. La Figure 5-22 montre des résultats de puits cylindriques de SU-8 avec des électrodes interdigitées au fond.

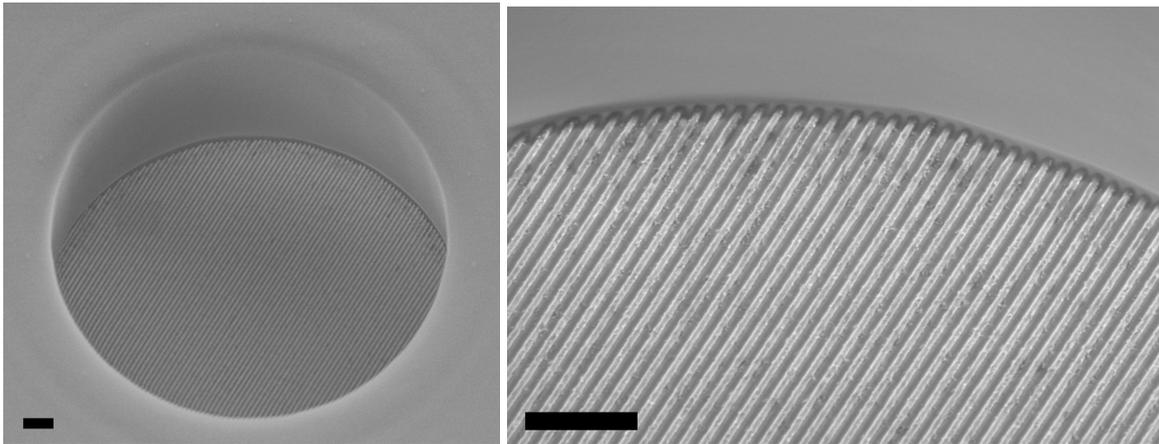


Figure 5-22 : Images MEB de puits de SU-8 sur des peignes interdigités. Barre d'échelle = 1 μm .

Des défauts circulaires définis sur la surface de SU-8 et encadrant un puits garni d'électrode permettent de déposer une goutte d'eau contenant des particules et de centrer cette goutte par rapport aux défauts. La Figure 5-23 montre un dispositif achevé sur une galette de silicium, comprenant des électrodes dans un puits de SU-8, des défauts concentriques sur la SU-8, sur lesquels ont été déposées des gouttes d'eau DI.

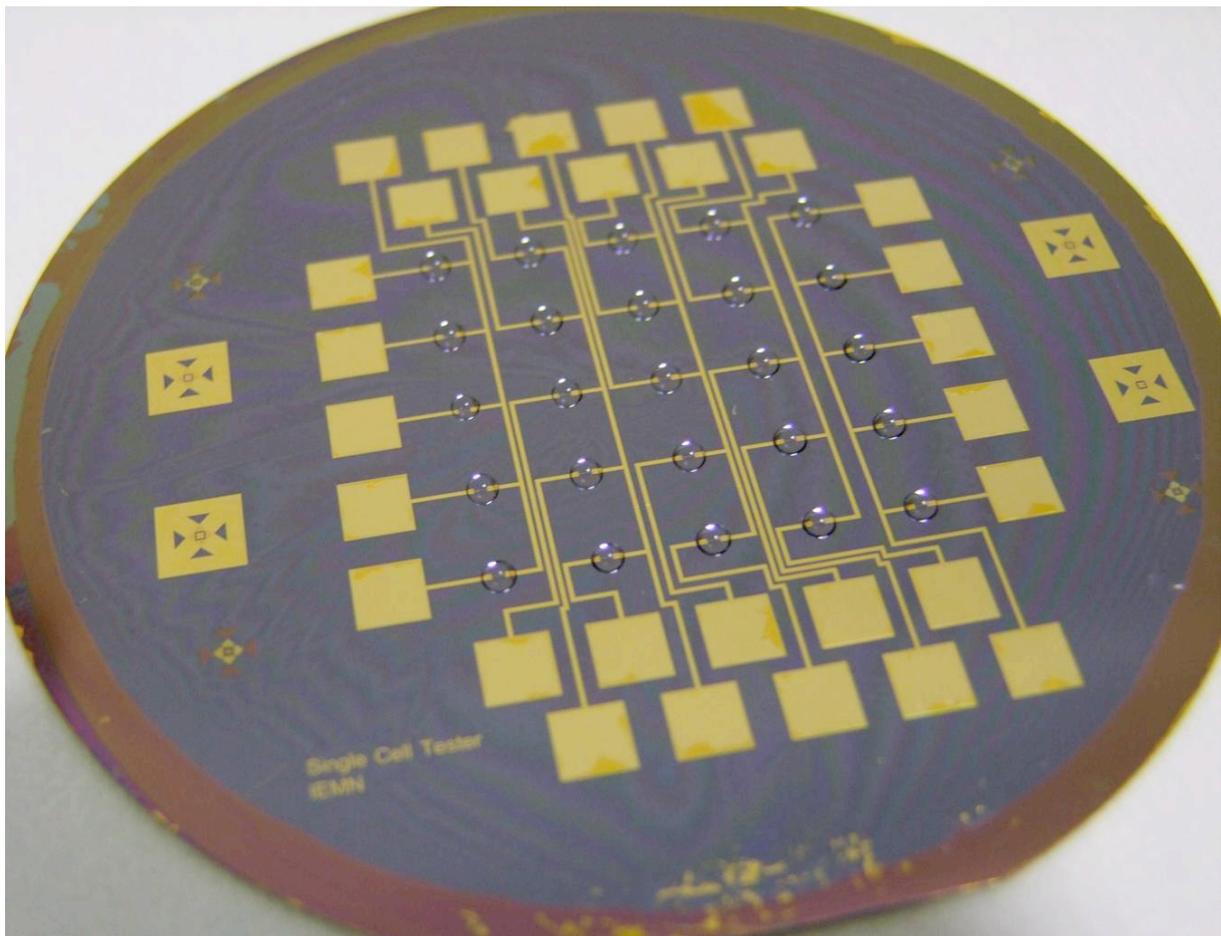


Figure 5-23 : Photographie d'une galette de 3 pouces comprenant 25 électrodes interdigitées, et des puits de SU-8 les recouvrant. Des gouttes d'eau DI ont été déposées sur chaque électrode.

4) Problèmes rencontrés

- La finesse des motifs réalisés lors de la photolithographie électronique de la résine PMMA nécessite une manipulation délicate de la galette de silicium à chaque étape du procédé de fabrication. Il peut arriver que la révélation de la résine laisse des impuretés sur les zones ouvertes. Ceci provoque des ouvertures au niveau des doigts interdigités. Une partie de ceux-ci ne sont ainsi plus reliés électriquement. La Figure 5-24 montre des images de doigts cassés. Ceux-ci ressortent nettement de façon plus sombre sur les images MEB (Figure 5-24(c)), puisqu'ils se chargent et ne sont pas reliés aux autres lignes pour évacuer ces charges.
- La définition des doigts des peignes est délicate et des bavures sont possibles lors du lift-off (Figure 5-25). L'épaisseur de résine pour le lift off des motifs nanométriques est critique, et en raison de l'absence de casquette sur la résine, lors de la métallisation, des bavures entre le métal sur la résine et le métal sur la surface de SiO_2 sont possibles. Si elles sont trop importantes, ces bavures peuvent, en contactant des doigts contigus, créer des courts-circuits, et rendre les électrodes inutilisables.
- Toujours à cause de ces bavures, lors de l'étape du lift-off, les surfaces métallisées sur la résine peuvent rester fixées à celles sur le SiO_2 et s'enlever difficilement. Pour éviter cela, la galette de silicium étant plongée dans du remover PG chauffé, une pipette est remplie de remover et du liquide est pulsé avec la pipette sur les zones où se trouvent des électrodes. Ceci suffit le plus souvent à briser les bavures restantes. Lorsque ça n'est pas suffisant, les doigts des électrodes se retrouvent tous court-circuités, comme le montre la Figure 5-26.
- Les résidus du lift-off peuvent également se redéposer sur la surface, et des bandes métalliques court-circuitent à nouveau les électrodes (Figure 5-27).
- Enfin, le fait de pulser du remover sur les électrodes lors du lift-off peut arracher des doigts aux peignes. Ces doigts en se décrochant partiellement de la surface peuvent se plier, et alors toucher les doigts proches. Ceci est à nouveau une cause de courts-circuits (Figure 5-28). A noter qu'une mauvaise adhérence du métal à la surface peut également avoir les mêmes effets.



Figure 5-24 : Images MEB de doigts de peignes cassés. (a) (b) Barre d'échelle = 400 nm. (c) Barre d'échelle = 2 μ m.

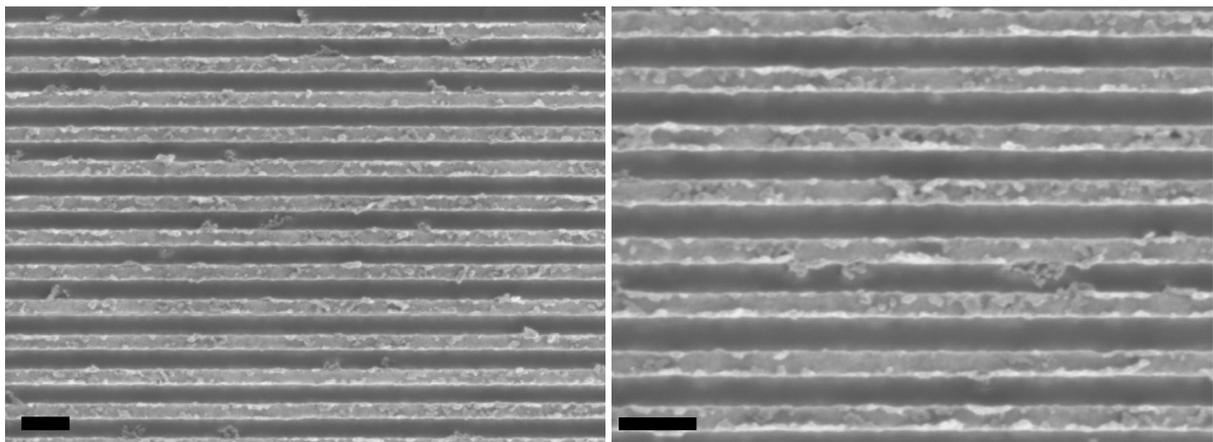


Figure 5-25 : Images MEB de doigts de peignes interdigités présentant des bavures. Barre d'échelle = 200 nm

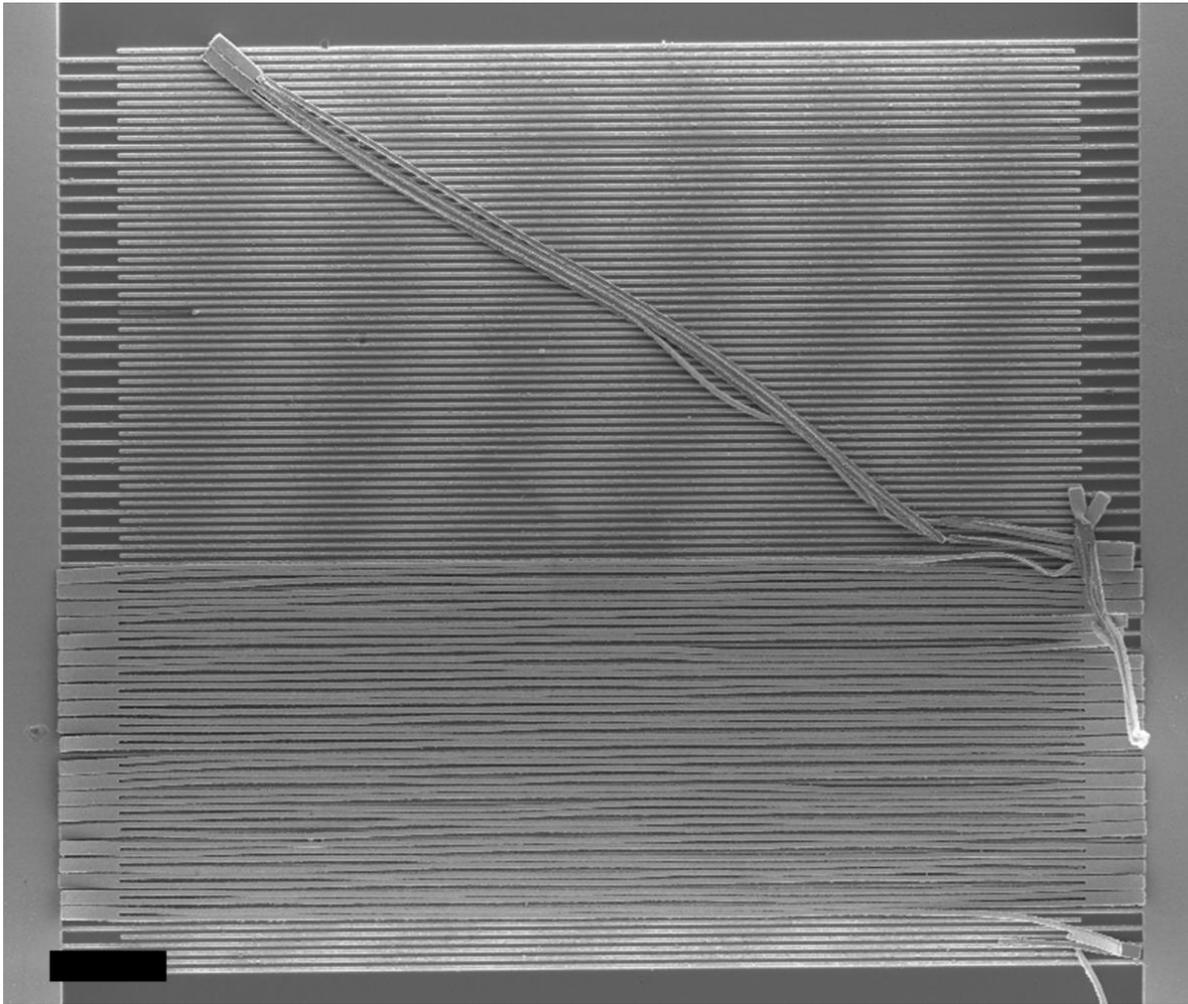


Figure 5-26 : Image MEB de peignes interdigités où l'étape de lift-off n'a pas réussi à enlever les zones métallisées sur la résine. Barre d'échelle = 2 μm .

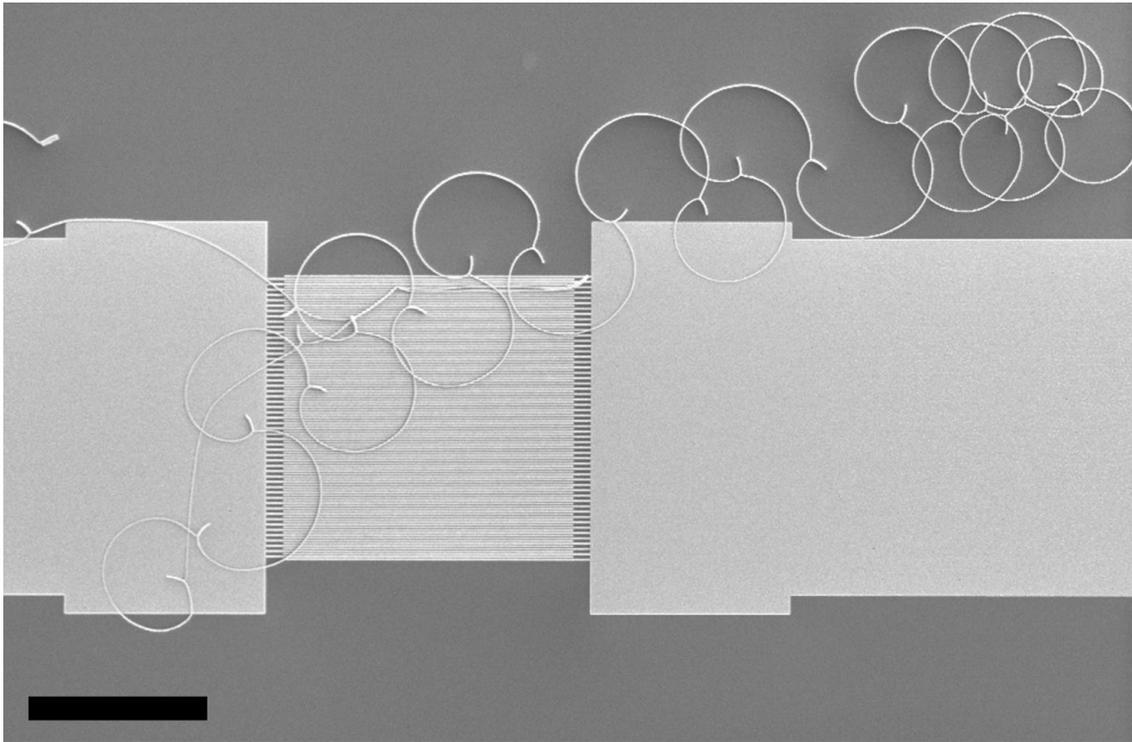


Figure 5-27 : Image MEB de résidus du lift-off s'étant redéposés sur la surface. En séchant, les lignes métalliques indésirables se soudent à la surface qu'elles recouvrent introduisant des courts-circuits Barre d'échelle = 10 μm .

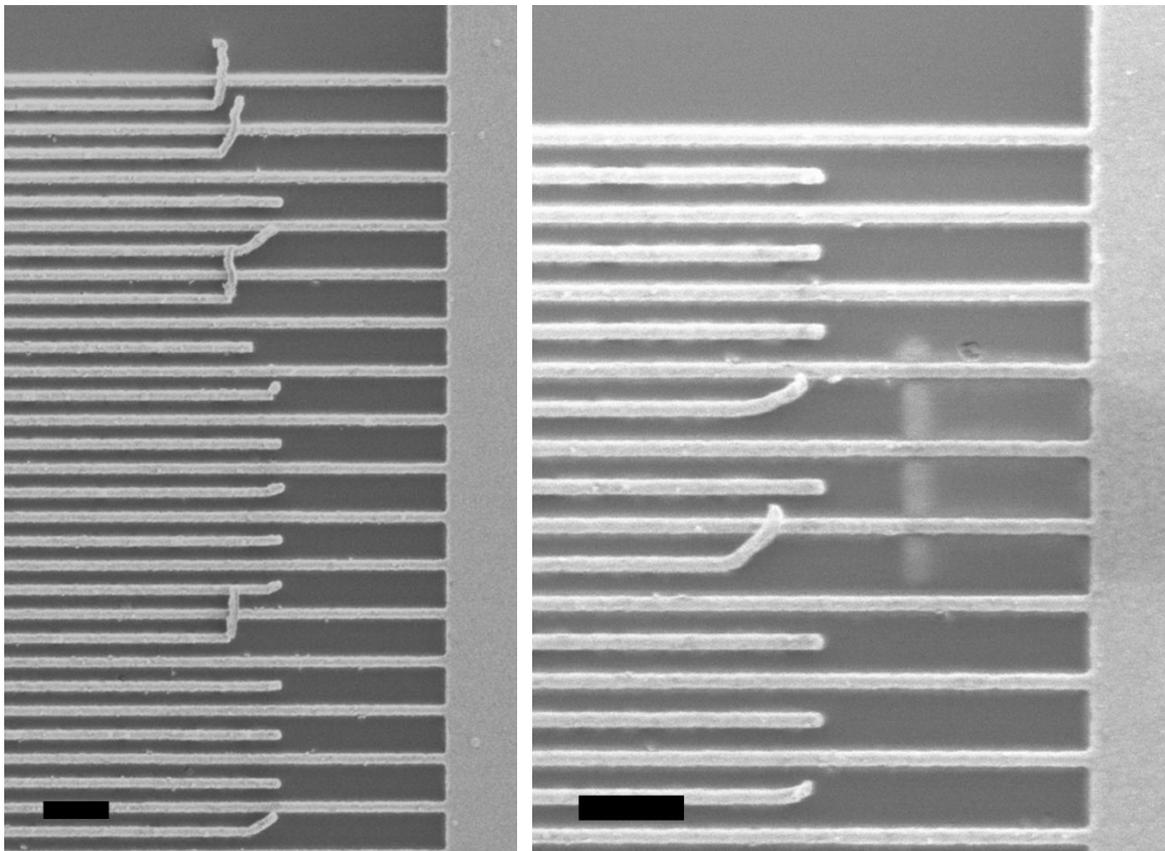


Figure 5-28 : Images MEB de doigts s'étant décollés de la surface lors de l'étape du lift-off. Barre d'échelle = 400 nm.

Pour conclure brièvement sur ce point, les difficultés rencontrées lors de la réalisation de telles électrodes sont d'autant plus présentes que la surface recouverte par les électrodes est importante.

Enfin, de manière plus générale, il est à souligner que la définition de lignes nanométriques sous forme de peigne présente une difficulté supplémentaire par rapport à la réalisation d'une ligne nanométrique isolée. Lors de l'écriture au faisceau d'électrons sur la résine, l'insolation d'une ligne influence l'insolation des lignes adjacentes. De nombreux essais de doses sont nécessaires pour parvenir à un résultat satisfaisant [Finot *et al.*, 2003].

5) Conclusion partielle

Nous avons assemblé ici dans un même dispositif

- un dispositif de centrage de goutte et de microparticules en une zone,
- un système d'immobilisation et d'isolation de microparticule
- une sonde pour caractériser électriquement une microparticule.

La réalisation de ce dispositif est rapide et peu coûteuse (seuls 2 masques sont nécessaires). De plus les problèmes de réalisation rencontrés ont tous pu être résolus.

Ce type de dispositif bien qu'aboutit n'a pas été testé électriquement. La conception d'un banc de test ainsi que le calibrage des électrodes restent à faire. La conception d'un banc de test sera toutefois plus facile à mettre en place qu'avec une pointe d'AFM. En effet elle ne nécessite pas de positionner la sonde et le positionnement d'une particule sur les électrodes est automatique à travers l'action des défauts circulaires.

IV. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux dispositifs différents pour caractériser une cellule biologique. Le premier consiste en un dispositif de mesure 4 points manipulé par un bras d'AFM. Le principe est de venir appliquer des électrodes nanométriques sur la surface d'une cellule. Nous en avons exposé les différentes étapes de fabrication, ainsi que les problèmes rencontrés. Tous ces problèmes n'ont pas pu être résolus. En particulier des dépôts dont nous ne comprenons pas l'origine viennent polluer la surface du dispositif lors des étapes de gravure de la face avant. Ainsi ce premier dispositif présenté n'a pas été achevé. Le second dispositif propose une approche différente pour l'étude d'une cellule. Deux électrodes sous forme de peignes interdigités sont réalisés sur une surface. La cellule à étudier est amenée sur les électrodes à travers l'évaporation d'une goutte sur des défauts circulaires. Ce principe repose sur les résultats du chapitre 4. Un puits au niveau des électrodes permet d'immobiliser la cellule. Toutes les étapes de réalisation de ce dispositif ont été menées à bien. Il n'a toutefois pas encore été testé par manque de temps.

Bien que moins abouti, le dispositif sur un bras d'AFM devrait permettre toutefois à un opérateur de sonder une surface de cellule de manière plus fine que le second dispositif. De plus, il permet de choisir le site de la mesure par une approche des électrodes par le dessus de la cellule, ce que ne permet pas le second dispositif. La technologie planaire du second dispositif permet en revanche une simplicité de réalisation. De plus son utilisation est simplifiée par le peu de manipulations à effectuer. Un opérateur n'a qu'à déposer une goutte de liquide contenant des cellules, et mener les mesures électriques. Les étapes de manipulation et d'immobilisation d'une cellule sont automatiques.

Références

- Andersson H., van den Berg A., *Single cells or large populations?*, Lab on a Chip, 7, 544–546 (2007).
- Borkholder D.A. thesis, *Cell Based Biosensors using Microelectrodes* (1998).
- Cau P., Seïte R., *Cours de biologie cellulaire*, troisième édition, Ellipses édition (2002).
- Chen C.S., Jiang X., Whitesides G.M., *Microengineering the Environment of Mammalian Cells in Culture*, MRS Bulletin, 30, 194-201 (2005).
- Ding L., Du D., Wu J., Ju H., *A disposable impedance sensor for electrochemical study and monitoring of adhesion and proliferation of K562 leukaemia cells*, Electrochemistry Communications, 9, 953-958 (2007).
- Ehret R., Baumann W., Brischwein M., Schwinde A., Stegbauer K., Wolf B., *Monitoring of cellular behaviour by impedance measurements on interdigitated electrode structures*, Biosensors & Bioelectronics, 12, 29-41 (1997).
- Fasching R.J., Bai S.J., Fabian T., Prinz F.B., *Nanoscale electrochemical probes for single cell analysis*, Microelectronic Engineering, 83, 1638-1641 (2006).
- Finot E., Bourillot E., Meunier-Prest R., Lacroute Y., Legay G., Cherkaoui-Malki M., Latruffe N., Siri O., Braunstein P., Dereux A., *Performance of interdigitated nanoelectrodes for electrochemical DNA biosensor*, Ultramicroscopy, 97, 441-449 (2003).
- Gómez-Sjöberg R., Morissette D.T., Bashir R., *Impedance Microbiology-on-a-Chip: Microfluidic Bioprocessor for Rapid Detection of Bacterial Metabolism*, Journal of Microelectromechanical Systems, 14, 829-238 (2005).
- Han A., Frazier A.B., *Ion channel characterization using single cell impedance spectroscopy*, Lab on a Chip, 6, 1412-1414 (2006).
- Linderholm P., Braschler T., Vannod J., Barrandon Y., Brouard M., Renaud P., *Two-dimensional impedance imaging of cell migration and epithelial stratification*, Lab on a Chip, 6, 1155-1162 (2006).
- Markx G.H., Davey C.L., *The dielectric properties of biological cells at radiofrequencies: Applications in biotechnology*, Enzyme and Microbial Technology, 25, 161-171 (1999).

- Nagase M., Namatsu H., *A Method for Assembling Nano-Electromechanical Devices on Microcantilevers Using Focused Ion Beam Technology*, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 4624-4628 (2004).
- Nagase M., Nakamatsu K., Matsui S., Namatsu H., *Carbon Multiprobes with Nanosprings Integrated on Si Cantilever Using Focused-Ion-Beam Technology*, Japanese Journal of Applied Physics, 44, 5409-5412 (2005).
- Nilsson J., Evander M., Hammarström B., Laurell T., *Review of cell and particle trapping in microfluidic systems*, Analytica Chimica Acta, 649 141-157 (2009).
- Petersen C.L., Hansen T.M., Boggil P., Boisen A., Hansen O., Hassenkam T., Grey F., *Scanning microscopic four-point conductivity probes*, Sensors and Actuators A, 96, 53-58 (2002).
- Rettig J.R., Folch A., *Large-Scale Single-Cell Trapping And Imaging Using Microwell Arrays*, Analytical Chemistry, 77, 5628-5634 (2005).
- Sun Y., Walker G.C., *Two-Dimensional Self-Assembly of Latex Particles in Wetting Films on Patterned Polymer Surfaces*, Journal of Physical Chemistry B, 106, 2217-2223 (2002).

Conclusion

Cette thèse, a pour objectif principal de développer un outil permettant de déplacer, d'isoler et de caractériser des cellules uniques.

Dans le premier chapitre, nous avons montré l'intérêt de la microfluidique et des laboratoires sur puce pour l'étude de microparticules, et en particulier pour l'étude cellulaire. L'état de l'art des outils de manipulation de microparticules nous a orienté vers la conception d'un dispositif en microfluidique discrète utilisant la texturation de surface pour manipuler des gouttes et des microparticules de façon passive. Nous avons détaillé certaines lois de microfluidique nécessaires au développement d'outils de manipulation de gouttes et de microparticules.

Dans le second chapitre de cette thèse, nous avons développé un modèle géométrique original permettant de prévoir l'hystérésis de l'angle de contact d'un liquide sur un défaut circulaire régulier et homogène, en fonction du profil du défaut. Nous avons considéré le déplacement du ménisque d'une goutte à l'approche d'un défaut surfacique. L'hystérésis de l'angle de contact d'une goutte piégée sur un défaut augmente. Lorsque le ménisque de la goutte devient tangent à un point du défaut, alors la goutte se décroche du défaut. Nous avons ainsi pu établir une relation entre les angles de contact de reculée et d'avancée d'un liquide sur une surface lisse et les angles de reculée et d'avancée d'un liquide sur une surface présentant un défaut circulaire.

Nous avons réalisé des défauts circulaires par photolithographie de résine SU-8 permettant de valider notre modèle. Les mesures expérimentales que nous avons menées sur les angles de reculée des liquides se sont avérées être en accord avec le modèle développé. En revanche, le mode opératoire pour les mesures des angles d'avancée est à modifier. Nous n'avons pas pu corréler notre modèle théorique avec les résultats obtenus sur les angles d'avancée. Les résultats de ce chapitre sont actuellement en attente de publication, et disponibles sur Arxiv [Debuisson D., Dufour R, Senez V., Arscott S., *Wetting on smooth micropatterned defects*, Arxiv.org (2011)].

Dans un troisième chapitre, nous avons réalisé des défauts circulaires au profil similaire des précédents. Nous avons pratiqué une ouverture dans les défauts circulaires et étudié l'influence de la taille de cette ouverture sur l'angle de reculée d'une goutte piégée sur ces défauts. Nous avons pu déterminer que plus l'ouverture est grande et plus l'influence du défaut sur l'angle de contact de la goutte diminue. En revanche, si l'ouverture est plus petite, alors la valeur de l'angle de reculée sur le défaut est faible. En deça d'une certaine taille

d'ouverture, l'angle de reculée atteint la valeur d'angle prédite par le modèle du chapitre 2 et ne diminue pas plus.

Le modèle développé dans ce chapitre s'ajuste parfaitement aux valeurs expérimentales. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Applied Physics Letter* [Debuisson *et al.*, 2011 (1)].

Les modèles développés, nous ont permis de définir des défauts surfaciques dans le but de centrer une goutte d'eau sur une zone définie, et de la maintenir focalisée sur cette zone tout au long de son évaporation. Nous avons pu constater que le centrage d'une goutte est plus efficace si une plus grande portion de sa ligne de contact est piégée. Ainsi les défauts centrants le mieux une goutte sont des défauts circulaires sans ouverture.

Dans un second temps nous avons introduit des microparticules dans une goutte d'eau et étudié l'influence des défauts surfaciques pour focaliser les microparticules en une zone définie. Nous avons constaté que la focalisation des particules était optimale dans une goutte conservant un angle de contact important, avec des particules hydrophiles et formant peu d'amas. Des défauts en spirale sur des surfaces de fluorocarbure ont apporté les meilleurs résultats.

Nous disposons ainsi d'un outil simple, facile à réaliser, peu coûteux et sans besoin énergétique permettant de déplacer des particules/cellules. Ces résultats ont été publiés dans *Journal of Micromechanics and Microengineering* [Debuisson *et al.*, 2011 (2)] et ont fait l'objet d'un poster dans une conférence internationale [Debuisson *et al.*, 2010].

Enfin nous avons présenté la réalisation de 2 dispositifs pour la caractérisation électrique de cellules uniques.

Le premier consiste en un dispositif nanométrique de mesure 4 points intégré dans un bras d'AFM. Sa réalisation technologique s'est avérée compliquée en raison de problèmes multiples. Aucun dispositif abouti n'a pu être réalisé.

Le second dispositif consiste en des peignes d'électrodes interdigités dans un puits de SU-8 permettant de piéger une cellule. La combinaison de ce dispositif avec les défauts surfaciques focalisant des particules a permis d'aboutir à un dispositif achevé. Ce dispositif permet ainsi la manipulation passive de cellules, leur immobilisation dans les puits et leur caractérisation à l'aide des électrodes.

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses. Tout d'abord les dispositifs présentés, par leur réalisation simple peuvent être intégrés à un LOC plus complexe intégrant d'autres fonctions. Il est possible ainsi d'imaginer un couplage entre de la microfluidique continue et discrète sur une même puce, afin de profiter des intérêts offerts par chacun de ces outils.

D'autre part, le dispositif auquel nous avons abouti n'a pas été testé. Un banc de mesure est à concevoir pour cela. Les électrodes réalisées sont à tester électriquement et à calibrer. Une mesure pourra ensuite être menée sur du matériel biologique.

Le dispositif de focalisation de microparticules peut être encore amélioré par la conception d'autres types de défauts surfaciques. La réalisation d'électrodes nanométriques n'est pas exempte de défauts. Là encore des améliorations peuvent être apportées, comme pour la suppression de bavures lors de l'étape de lift-off.

Enfin, au niveau des modèles développés, les courbes de l'évolution de l'angle de contact et du rayon d'une goutte présentés dans le chapitre 3 ne sont pas modélisées. La dynamique d'une goutte lorsqu'elle se décroche d'un défaut n'a pas été encore étudiée. L'ensemble de l'évolution de l'évaporation d'une goutte pourrait alors être prédit, depuis son dépôt sur une surface jusqu'à la fin de son évaporation. Le modèle développé dans le chapitre 2 est restreint à un type de défaut bien particulier. Il serait intéressant de pouvoir développer un modèle similaire pour l'étude d'un défaut quelconque.

Références

- Debuisson D, Arscott S., Senez V., *Micropatterned SU-8 surfaces for automatic droplet focusing and microparticle immobilization*, Biosensors (2010).
- Debuisson D, Senez V., Arscott S., *Tunable contact angle hysteresis by micropatterning surfaces*, Applied Physics Letters, 98, 1841011-1841013 (2011) (1).
- Debuisson D, Senez V., Arscott S., *SU-8 micropatterning for microfluidic droplet and microparticle focusing*, Journal Of Micromechanics And Microengineering, 21, 1-9 (2011) (2).
- Di Carlo D., Aghdam N., Lee L.P., *Single-Cell Enzyme Concentrations, Kinetics, and Inhibition Analysis Using High-Density Hydrodynamic Cell Isolation Arrays*, Analytical Chemistry, 78, 4925-4930 (2006).
- Han A., Frazier A.B., *Ion channel characterization using single cell impedance spectroscopy*, Lab on a Chip, 6, 1412-1414 (2006).
- Rettig J.R., Folch A., *Large-Scale Single-Cell Trapping And Imaging Using Microwell Arrays*, Analytical Chemistry, 77, 5628-5634 (2005).

Annexes

I. Calculs annexes

1) Calcul de la tension de surface et de la densité de dilutions d'IPA (p. 78)

Liquide	Tension de surface γ (mJ.m ⁻²)	Densité ρ (kg.m ⁻³)	Longueur capillaire $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$ (mm)
H ₂ O	72.9	998.2	2.73
C ₂ H ₆ O ₂	47.7	1096.8	2.1
IPA/H ₂ O (2.5/97.5)	71.6	992.9	2.7
IPA/H ₂ O (5/95)	70.3	987.6	2.68
IPA/H ₂ O (10/90)	67.8	977	2.66

Tableau 0-1 : Propriétés des liquides utilisés (tension de surface et densité) trouvées dans la littérature (Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91^e édition, (2010)), permettant de calculer leur longueur capillaire, soit le diamètre maximal d'une goutte avant que la force de gravité ne devienne prépondérante.

Liquide	IPA	H ₂ O	IPA/H ₂ O (2.5/97.5)	IPA/H ₂ O (5/95)	IPA/H ₂ O (10/90)
Tension de surface γ (mJ m ⁻²)	21.7	72.9	$\gamma = 0.025\gamma_{IPA}$ $+ 0.975\gamma_{H_2O}$ $= 71.6$	$\gamma = 0.05\gamma_{IPA}$ $+ 0.95\gamma_{H_2O}$ $= 70.3$	$\gamma = 0.1\gamma_{IPA}$ $+ 0.90\gamma_{H_2O}$ $= 67.8$
Densité ρ (kg m ⁻³)	1113	998.2	$\rho = 0.025\rho_{IPA}$ $+ 0.975\rho_{H_2O}$ $= 992.9$	$\rho = 0.05\rho_{IPA}$ $+ 0.95\rho_{H_2O}$ $= 987.6$	$\rho = 0.1\rho_{IPA}$ $+ 0.9\rho_{H_2O}$ $= 977$

Tableau 0-2 : Calculs de la tension de surface et de la densité des dilutions d'IPA à partir des propriétés de l'IPA et de l'eau DI trouvées dans la littérature (Haynes W.M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 91^e édition, (2010)).

2) Force exercée par un défaut sur la ligne de contact d'un liquide (p. 110)

Considérons le profil d'une goutte de liquide sur une surface parfaite, présentant un angle de contact θ_1 . Considérons ensuite un défaut local sur cette surface. Lorsque la ligne triple de la goutte arrive sur le défaut, celui-ci provoque une modification locale de l'angle de contact de la goutte afin que la loi de Young-Dupré (cf. p. 35) soit respectée. Si le défaut est moins mouillant que la surface, l'angle de contact va augmenter et la ligne triple se rétracter. Si le défaut est plus mouillant, l'angle de contact va diminuer et la ligne triple avancer.

a) Ligne de contact reculant sur un défaut plus mouillant

Au contact d'un défaut plus mouillant, la ligne de contact du liquide reculant sur la surface va localement se déformer pour prendre un angle de contact sur le défaut $\theta_2 < \theta_1$ (Figure 0-1(a)). Au moment où la ligne de contact de la goutte se décroche du défaut, la différence d'angle de contact avec le reste de la goutte provoque une force par unité de longueur f perpendiculaire à la ligne de contact (Figure 0-1(b)), telle que :

$$f = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma \cos(\theta_2)$$

Or $\gamma_{SL} - \gamma_{SG} = -\gamma \cos(\theta_1)$ sur la surface considérée, d'après la loi de Young- Dupré.

Ainsi :

$$f = \gamma(\cos(\theta_2) - \cos(\theta_1))$$

Si le défaut est d'une longueur L , la force F totale résultante sera égale à :

$$F = Lf = L\gamma(\cos(\theta_2) - \cos(\theta_1))$$

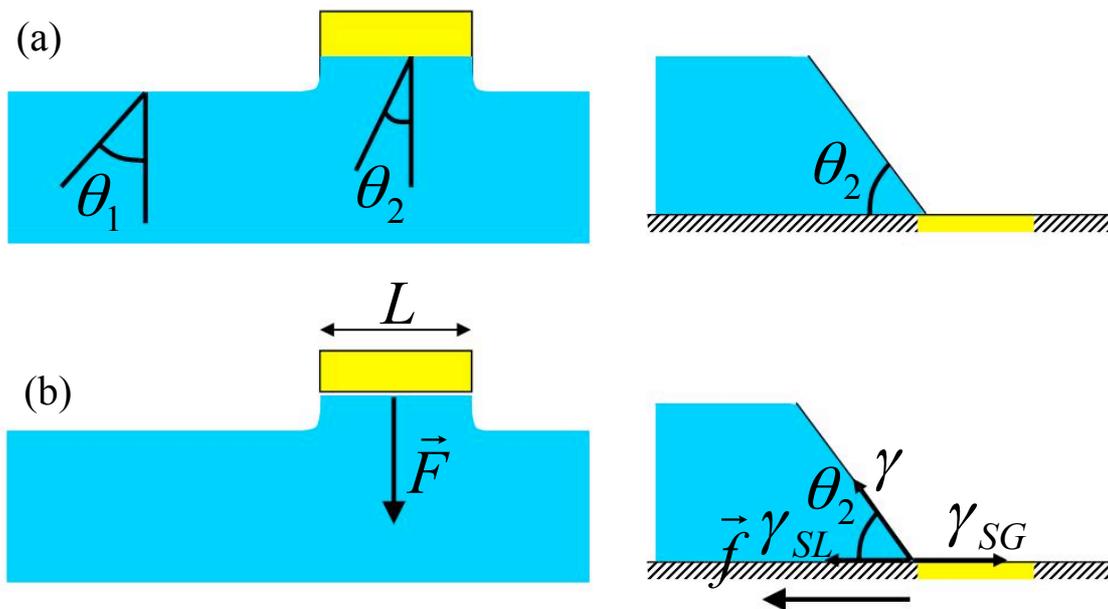


Figure 0-1 : Schéma d'une ligne de contact vue de dessus et de profil (en bleu), au contact d'un défaut hydrophile (en jaune). (a) La ligne de contact se déforme localement au niveau du motif pour adopter un angle de contact $\theta_2 < \theta_1$. La goutte est alors à l'équilibre. (b) La ligne de contact se détache du défaut, entraînant l'apparition d'une force \vec{f} par unité de longueur tendant à ramasser le liquide sur lui-même. La force totale résultante est une force \vec{F} .

b) Ligne de contact avançant sur un défaut moins mouillant

De la même manière que précédemment, au contact d'un défaut moins mouillant, la ligne de contact du liquide va localement se déformer pour prendre un angle de contact avec la surface égal $\theta_2 > \theta_1$ (Figure 0-2(a)). Au moment où la ligne de contact de la goutte se

décroche du défaut, la différence d'angle de contact avec le reste de la goutte provoque une force par unité de longueur f perpendiculaire à la ligne de contact (Figure 0-2(b)), telle que :

$$f = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma \cos(\theta_2)$$

En raisonnant de la même façon que pour un défaut plus mouillant de longueur L , nous obtenons la force totale F résultante :

$$F = L\gamma(\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2))$$

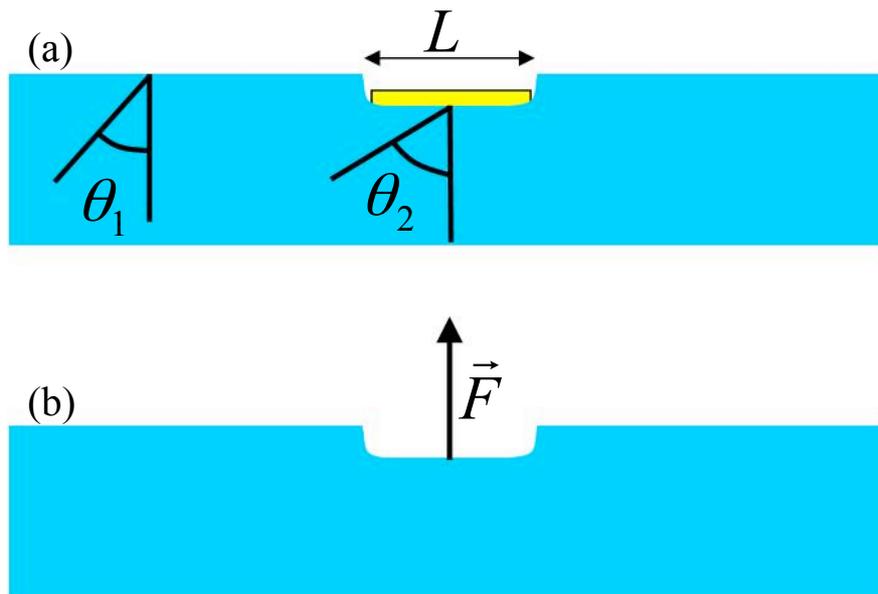


Figure 0-2 : Schéma d'une ligne de contact vue de dessus (en bleu), au contact d'un défaut moins mouillant (en jaune). (a) La ligne de contact se déforme localement au niveau du motif pour adopter un angle de contact $\theta_2 > \theta_1$. (b) La ligne de contact se détache du défaut, entraînant l'apparition d'une force \vec{F} tendant à ramasser le liquide sur lui-même.

c) Bilan

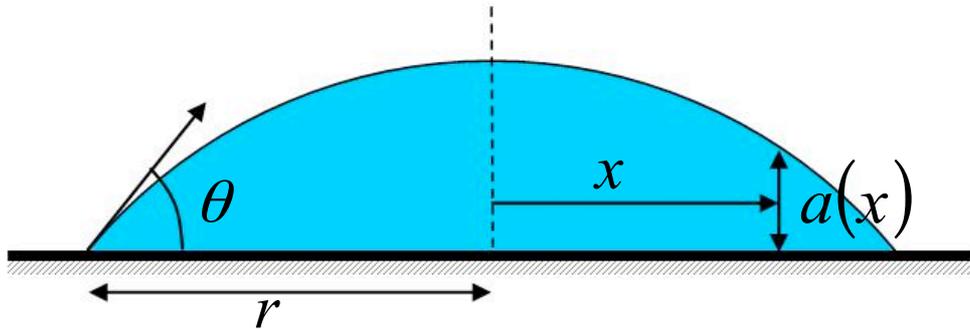
Nous pouvons déduire une équation générale de l'expression de la force F s'exerçant sur la ligne de contact d'une goutte d'eau écartée de sa position à l'équilibre sur une longueur L :

$$F = L\gamma|\cos(\theta_1) - \cos(\theta_2)|$$

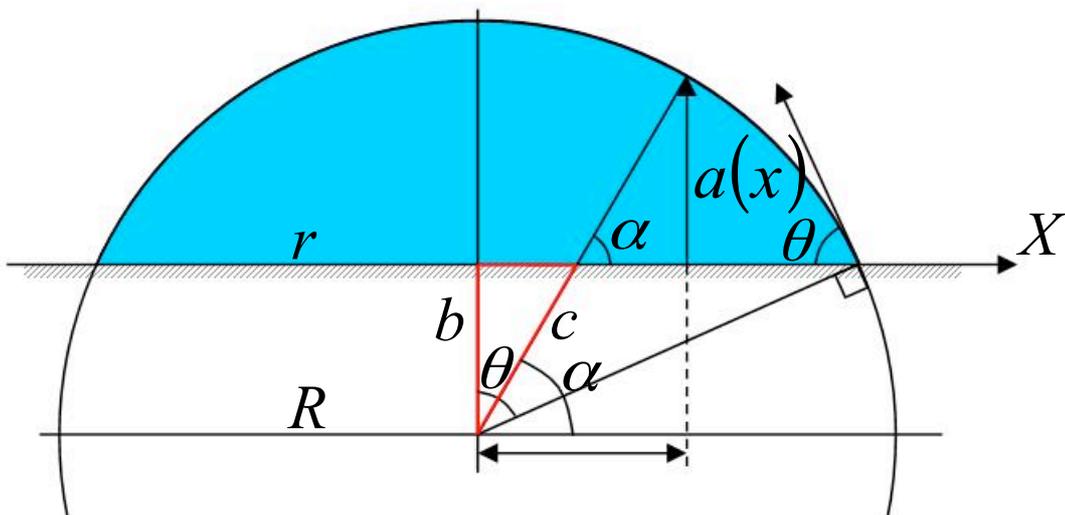
3) Calcul de l'épaisseur d'une goutte (p. 138)

Nous cherchons à connaître la hauteur a d'une goutte sur une surface en un point donné. Ceci afin d'anticiper le comportement d'une bille dans cette goutte. Nous tentons ainsi d'exprimer

la hauteur a en fonction du rayon r de la goutte, de son angle de contact θ , et de la distance x considérée par rapport au centre de la goutte.



Pour cela, nous considérons une goutte d'eau de forme sphérique et de rayon de courbure R constant. Le centre de la goutte d'eau sert de point d'origine à l'axe X . Nous introduisons les longueurs b et c , et l'angle α tels que définis dans la figure suivante :



La hauteur $a(x)$ nous est donnée par la relation :

$$a(x) = (R - c) \sin(\alpha)$$

Nous pouvons également lier les paramètres b , c , R et α avec θ et r :

$$R = \frac{r}{\sin(\theta)} \quad \text{et} \quad \alpha = \arccos\left(\frac{x}{R}\right) = \arccos\left(\frac{x \sin(\theta)}{r}\right)$$

$$b = R \cos(\theta) = r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)} \quad \text{et} \quad c = \frac{b}{\sin(\alpha)} = r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta) \sin\left(\arccos\left(\frac{x \sin(\theta)}{r}\right)\right)}$$

Nous avons ainsi d'après la première relation :

$$a(x) = \left(\frac{r}{\sin(\theta)} - r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta) \sin\left(\arccos\left(\frac{x \sin(\theta)}{r}\right)\right)} \right) \sin\left(\arccos\left(\frac{x \sin(\theta)}{r}\right)\right)$$

Et en développant :

$$a(x) = \frac{r}{\sin(\theta)} \sin\left[\arccos\left(\frac{x \sin(\theta)}{r}\right)\right] - r \frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)}$$

II. Détails de procédés

1) Procédé détaillé du dépôt LPCVD sur la galette de silicium (p. 157)

- Dépôt de 400 nm de Low Temperature Oxide (LTO):
 - temps: 19 min
 - T° = 420 °C
 - P = 150 mTorr
 - débit O2: 150 sccm
 - débit SiH4: 70 sccm
 - débit N2: 25 sccm
 - épaisseur effective: 600nm. L'épaisseur de dépôt est difficilement contrôlable car faible

- Dépôt de polySilicium non dopé :
 - temps: 7h05min
 - T° = 585 °C
 - P = 200 mTorr
 - débit SiH4: 80 sccm
 - épaisseur: 2µm

- dépôt de nitrure de silicium :

- temps: 66 min
- $T^\circ = 800 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P = 100 \text{ mTorr}$
- débit NH_3 : 10 sccm
- débit SiH_2Cl_2 : 20sccm
- épaisseur: 200 nm

- recuit:
 - temps: 1h
 - $T^\circ = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$
 - débit N_2 : 2,5 sccm

2) Procédé de réalisation détaillé de lignes métalliques (p. 157 et p. 170)

La Figure 0-3 illustre la métallisation d'un substrat pour la réalisation de peignes interdigités tels que définis p. 170. Les étapes de réalisation d'électrodes pour une mesure 4 points (p. 157) sont exactement les mêmes.

a) Motifs nanométriques

Les motifs métalliques nanométriques sont réalisés par métallisation et lift-off avec une résine électronique, et une écriture directe. Les motifs sur la résine sont réalisés sans « casquette ». Le lift-off pour être efficace exige une résine avec des flans les plus verticaux possibles et une épaisseur de résine de trois fois l'épaisseur de métallisation.

- Tout d'abord, la surface doit présenter une surface isolante (Figure 0-3(a))
- Un promoteur d'adhérence, l'hexamethyldisilazane (HMDS) est déposée avec une tournette, capot fermé, sur la surface. Les paramètres utilisés sont : $v = 4000 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm/s}$, $t = 12 \text{ s}$. Cette couche permet à la résine photosensible d'adhérer parfaitement à la surface.
- Une couche de résine PMMA 4% 950K est étalée sur la galette de silicium (Figure 0-3(b)) avec une tournette, capot fermé. Les paramètres d'étalement sont : $v = 4000 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm/s}$, et $t = 12 \text{ s}$.

- La galette est ensuite chauffée en étuve à 190°C pendant 15 minutes, sous flux d'azote. L'épaisseur de résine mesurée est comprise entre 1100 Å et 1400 Å.
- Une couche de 5 nm d'or est déposée sur la résine par pulvérisation. Cette couche conductrice sert à évacuer les charges lors de l'écriture des motifs sur la résine avec un canon à électrons.
- Le profil des électrodes interdigitées est défini sur la surface avec un canon à électrons qui va insoler la couche de résine (Figure 0-3(c)). Le dosage utilisé est de 355 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et la tension de 100 KeV.
- La fine couche d'or servant à évacuer les charges est retirée en plongeant la galette de silicium dans un bain d'attaque chimique d'or pendant 5 secondes. La galette est rincée puis séchée à l'azote.
- La résine est ensuite révélée dans un mélange de MIBK/IPA (1/2), pendant 1 minute, sans agitation (Figure 0-3(d)).
- La surface est plongée dans de l'IPA pendant 15 secondes pour stopper la révélation, et enfin séchée sous flux d'azote léger.
- La surface est métallisée par pulvérisation : 50 Å de Titane servant de couche d'accroche, puis 300 Å d'or (Figure 0-3(e)).
- Enfin la résine est retirée de la surface dans un bain de remover PG chauffé à 65°C (Figure 0-3(f)).

b) Motifs micrométriques

Les motifs métalliques micrométriques sont réalisés par métallisation et lift-off avec une résine UV.

- La surface est recouverte de HMDS pour promouvoir l'adhérence de la résine. A la tournette, avec le capot fermé. $v = 1000 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm/s}$, $t = 10 \text{ s}$
- Une couche de résine LOR10A est étalée à la tournette. D'abord à capot ouvert, $v = 2500 \text{ rpm}$, $a = 3000 \text{ rpm/s}$, $t = 12 \text{ s}$, puis à capot fermé, $v = 1500 \text{ rpm}$, $a = 1000 \text{ rpm/s}$, $t = 8 \text{ s}$.
- La galette est recuite sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 4 minutes.
- La galette est laissée à température ambiante durant 5 minutes.
- Une couche de résine S1805 est étalée à la tournette, capot fermé. $v = 3700 \text{ rpm}$, $a = 2000 \text{ rpm/s}$, $t = 10 \text{ s}$.
- La galette est à nouveau recuite sur une plaque chauffante à 110 °C pendant 1 minute. L'épaisseur totale de résine mesurée est en moyenne de 1500 nm (Figure 0-3(g)).

- La résine est insolée sous UV 365 nm, pendant 1,8 s avec une puissance $P = 7,4 \text{ mW/cm}^2$. Le masque en mode « hard contact » avec la surface permet d'insoler avec précision les deux couches de résine où elles seront ouvertes (Figure 0-3(h)).
- La galette est recuite 1 minute à 120 °C.
- Les deux couches de résine sont révélées au MIF 319 pendant 1 minute. La résine LOR, plus solvable que la S1805, se retrouve révélée de façon plus importante, réalisant un profil « casquette » (Figure 0-3(i)). La galette est ensuite rincée à l'eau DI et séchée sous flux d'azote.
- La surface est métallisée par pulvérisation : 50 nm de Titane servant de couche d'accroche, puis 200 nm d'or (Figure 0-3(j)).
- Toute la résine est enfin retirée dans un bain de remover PG chauffé à 65°C (Figure 0-3(k)).

Le masque optique a été défini afin que les motifs micrométriques se superposent à une partie des motifs nanométriques. Nous avons ainsi une connexion électrique au niveau des électrodes nanométriques, à travers les lignes micrométriques, plus accessibles à des appareils de mesure.

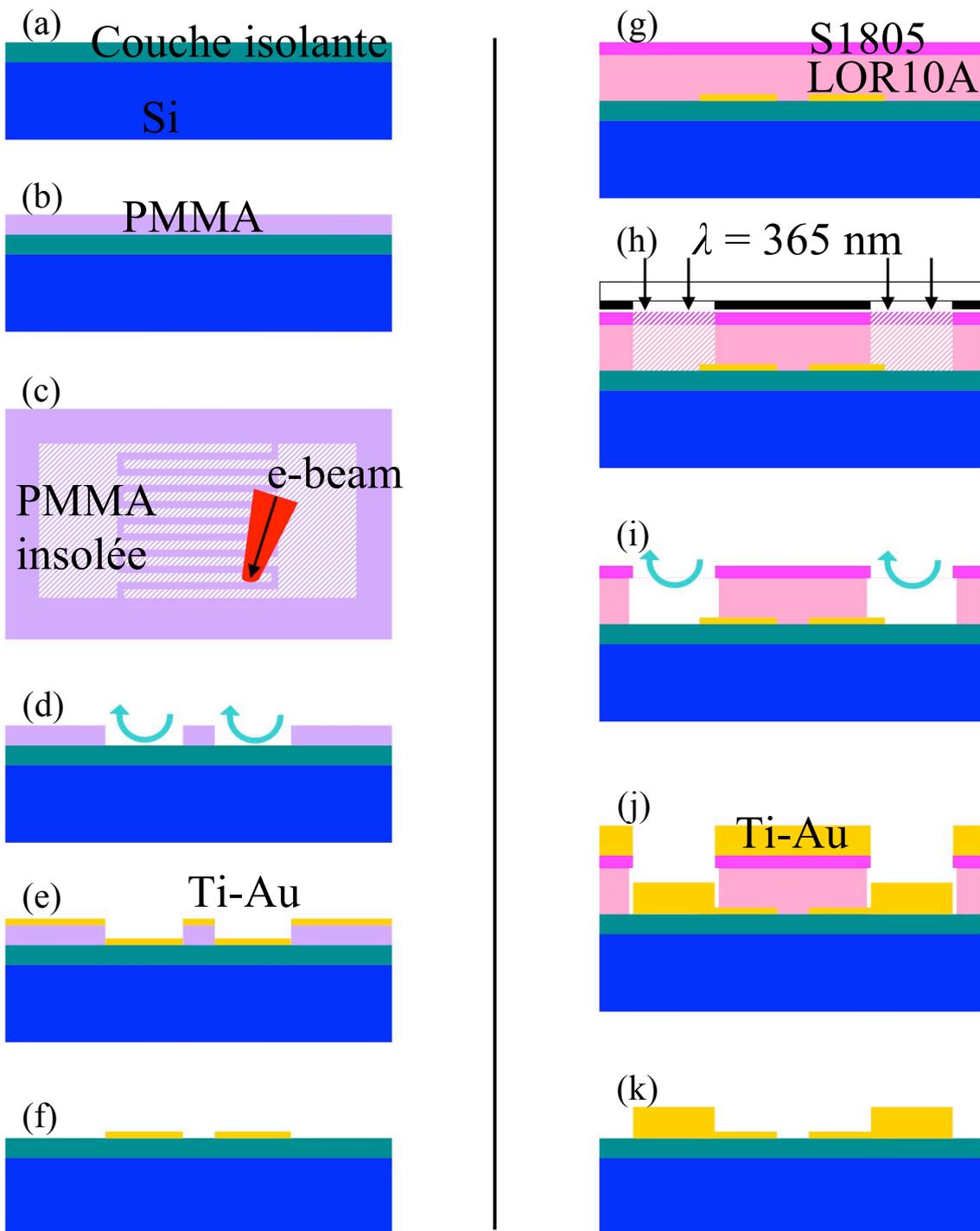


Figure 0-3 : Schéma des étapes principales de fabrication d'électrodes pour la réalisation de peignes interdigités (p. 169). (a) Croissance d'une couche de 300 nm de SiO₂ thermique sec LPCVD. (b) Dépôt d'une couche de résine électronique PMMA de 1300 Å. (c) Schéma de la surface vue de dessus, pendant l'écriture directe des motifs au faisceau d'électrons (d) Révélation de la résine dans une solution de MIBK/IPA (1/2). (e) Métallisation de la surface avec une couche d'accroche de titane de 50 Å et une couche de 300 Å d'or. (f) Nettoyage de la surface et retrait de la résine. A ce stade les motifs nanométriques sont réalisés. (g) Dépôt bicouche de 1500 nm, de résine optique LOR10A et S1805. (h) Insolation de la résine à travers un masque chromé. (i) Révélation de la résine dans du MIF 319. (j) Métallisation de la surface avec une couche d'accroche de titane de 50 nm et une couche de 200 nm d'or. (k) Nettoyage de la surface et retrait de la résine. Les motifs micrométriques sont maintenant définis et se juxtaposent aux motifs nanométriques qui y sont donc raccordés électriquement.

Titre : Etude de l'interaction d'une goutte avec une surface microtexturée : Application au positionnement de microparticules

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le contexte du développement d'outils microfluidiques intégrables pour un laboratoire sur puce. L'objectif est de pouvoir opérer des mesures impédancemétriques locales sur des cellules vivantes isolées. Pour cela, deux opérations sont à mener : 1) Isoler et immobiliser une cellule unique et 2) réaliser une nano-sonde pour la mesure sur la cellule. La première opération peut s'opérer à l'aide d'outils microfluidiques. La seconde à l'aide des outils de réalisation microtechnologiques.

Nous présentons tout d'abord dans ce manuscrit une étude théorique et expérimentale de l'hystérésis de l'angle de contact apparent d'une goutte sur une surface microtexturée par photolithographie. Nous introduisons une solution innovante et simple consistant en une résolution géométrique, avec une ligne tangente.

Nous étudions ensuite le comportement d'une microgoutte s'évaporant sur différentes surfaces texturées par photolithographie. La compréhension des mécanismes physiques ainsi acquise permet de concevoir des outils passifs de manipulation et de positionnement de particules de la taille d'une cellule biologique (entre 10 et 20 μm de diamètre) en suspension dans la goutte.

Enfin, nous présentons la réalisation d'un capteur couplé à l'outil de manipulation constituant un dispositif complet de placement et de caractérisation électrique de particules micrométriques.

Mots-clés : Microfluidique discrète, goutte, angle de contact, hystérésis accordable, évaporation, cellule unique, microparticule, nano-électrodes.

Title : Study of the interaction between a droplet and a microtextured surface: Application with microparticle positioning.

Abstract

This work is in the context of the development of microfluidic tools for integration into lab-on-chip systems. The aim is to perform local impedance measurements on biological single cells. For this, two main operations have to be studied: 1) Isolate and trap a single cell, and 2) realise a nano probe for the cell measurement. The first operation can be performed with microfluidic tools. The second operation can be performed with microtechnology tools.

We first present a theoretical and applied study of the apparent contact angle hysteresis of a droplet on a surface microtextured with photolithography. We introduce an innovating and simple geometric approach that involves a tangent line solution.

Next, we study the behaviour of a droplet evaporating on various surfaces microtextured with photolithography. An understanding of the physical mechanisms leads to the conception of passive tools that allows manipulation and positioning of microparticles of a cell size (between 10 and 20 μm diameter) in suspension in a droplet.

Finally, we present the fabrication of a sensor enclosed with the manipulation tool, which forms a finished device for microparticles placement and electrical characterisation.

Keywords : Discrete microfluidic, droplet, contact angle, tunable hysteresis, evaporation, single cell, microparticle, nano-electrode.